Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерство освіти і науки України Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

КАРБОВНИК ІВАН ДМИТРОВИЧ

УДК 535.37, 538.911, 538.958, 538.975

ДИСЕРТАЦІЯ

Механізми формування нанофаз та електронні процеси в шаруватих кристалічних та гібридних функціональних матеріалах

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело І.Д. Карбовник

Науковий консультант Болеста Іван Михайлович доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2019

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 розв'язується фізики актуальна сучасної задача напівпровідників і діелектриків, яка стосується пошуку та дослідження матеріалів із новими функціональними характеристиками для їхнього використання у сучасних приладах і системах мікро- та наноелектроніки. Розглядаються декілька напрямків такого пошуку. Перший 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. Другий стосується створення гібридних наноструктур «метал –діелектрик» чи «метал – напівпровідник» різного типу, встановлення їхніх властивостей та розробки способів керування ними. 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.

Метою роботи є з'ясування механізмів формування кристалічних, композитних і гібридних наноструктур та встановлення особливостей перебігу електронних процесів у таких структурах. Предметом вивчення є зв'язок електронних процесів з оптичними та електричними властивостями кристалічних і гібридних наноструктур за умов впливу фізичних полів.

Для встановлення механізму росту наноструктур, які виникають на поверхні шаруватих кристалів CdI₂, було детально досліджено часову еволюцію їхнього формування. З цією метою 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 CdI₂. 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 нано-структур. Зародки нанокластерів на новосколотій поверхні кристала з'являються у місцях найбільшої дефектності поверхні – нанопорах. 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.

Вивчено вплив катіонної та аніонної підсистем на формування поверхневих наноструктур у шаруватих кристалах CdI₂. З цією метою було досліджено часову динаміку формування наноутворень на поверхні кристалів CdBr₂, в яких присутній тільки катіон Cd, та кристалів PbI₂, що характеризуються наявністю аніона I. Показано, що швидкість формування наноструктур зростає у ряді PbI₂ \rightarrow CdI₂ \rightarrow CdBr₂.

У кристалах CdI₂ з відхиленням від формульного складу встановлено граничну концентрацію надстехіометричних атомів кадмію, за якої змінюється морфологія наноструктур, сформованих в об'ємі кристалів. У випадку перевищення цієї концентрації на свіжосколотих поверхнях кристалів виявлено нанокластери з латеральними розмірами близько 70 нм та нанострічки, ширина яких становить біля 80 нм, висота не перевищує 1 нм, а довжина досягає 2 мкм.

Кристали CdI₂ з концентрацією нестехіметричних атомів кадмію меншою за 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.

Вивчено утворення нанофаз у шаруватих кристалах, легованих неізоморфною домішкою вісмуту. Досліджено пори різної дисперсії, сформовані у кристалах CdI₂-BiI₃. Механізм формування пор пов'язаний із коагуляцією вакансій кадмію, які виникають під час заміщення йоном Bi³⁺ іона Cd²⁺ у регулярних вузлах кристалічної гратки для компенсації надлишкового заряду. Виявлено формування порожнистих мікротрубок прямокутного перерізу на стінках мікропор в об'ємі кристалів CdI₂-BiI₃. Довжина мікротрубок досягає 100 мкм, а товщина стінок становить близько 100 нм. Утворення трубок пов'язане із нестійкістю шарів I-Cd-I з домішкою Ві відносно деформації згину. Домішкові мікрофази BiI₃, сформовані в кристалах CdI₂-BiI₃, зумовлюють люмінесценцію кристалів в ділянці при 1,25 eB, а їхнє формування пов'язується із взаємодією іонів Bi³⁺, локалізованих на дислокаціях CdI₂, з аніонною підсистемою кристалу. Одержано нові гібридні наноструктури методом контрольованого термічно-вакуумного осадження на діелектричні поверхні, а також представлено результати досліджень електронних явищ у таких 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. 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.

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.

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.

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. Модель враховує ефект тунельної провідності, який відіграє важливу роль у електричних взаємодіях між нанорозмірними об'єктами.

Комп'ютерні експерименти з дослідження системи «діелектрична матриця – нанотрубки» 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 – одностінкові вуглецеві нанотрубки» та «полімер – багатостінкові вуглецеві нанотрубки». Показано, що агрегація нанотрубок усередині полімеру більше властива композитам на основі багатостінкових нанотрубок. Проведено комплексне дослідження змін електричного опору одержаних нанокомпозитних 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.

Сукупність одержаних в дисертації результатів розв'язує задачу встановлення механізмів формування нанофаз у кристалічних та гібридних матеріалах функціональної електроніки та відкриває нові шляхи для практичного застосування таких матеріалів.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science

 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень методами вимірювання поляризованої люмінесценції, флуоресцентної мікроскопії, а також інтерпретація одержаних результатів.

 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 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень фотостимульованого осадження наноструктурованих плівок та інтерпретація одержаних результатів.

3. Morphology and optical properties of nanostructures formed in nonstoichiometric CdI₂ 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

Особистий внесок здобувача: результати експериментальних вимірювань інфрачервоних спектрів, опрацювання цих спектрів, а також інтерпретація одержаних результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, методика формування наноструктурованих орієнтованих шарів органічних люмінесцентних молекул, аналіз та інтерпретація одержаних результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень електричного опору наноструктурованих полімерних шарів з нанотрубками та інтерпретація одержаних результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень спектрів випромінювання наноструктурованих плівок, спектрів збудження люмінесценції цих плівок та інтерпретація одержаних результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, напрацювання методики вимірювання імпедансу матеріалів з наноструктурованими фазами, результати експериментальних досліджень у рамках цієї методики та їхня інтерпретація.

8. Cathodoluminescence characterization of polystyrene-BaZrO₃ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, апробація методики вимірювання люмінесцентних властивостей полімерних композитів, що можуть бути використані як матриці для впровадження нанонаповнювача.

Long-term evolution of luminescent properties in CdI₂ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень часової еволюції люмінесцентних властивостей шаруватих кристалів йодистого кадмію, а також інтерпретація одержаних результатів і обговорення відповідних моделей.

Influence of CsCl addition on the nanostructured voids and optical properties of 80GeS₂-20Ga₂S₃ 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

Особистий внесок здобувача: апробація методики вимірювання температурних залежностей інфрачервоних спектрів матеріалів з наноструктурованими фазами, методика опрацювання таких спектрів та їхня інтерпретація.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень спектрів поглинання наноструктурованих композитних плівок в атмосферах різних газів, а також інтерпретація одержаних результатів.

Formation and optical properties of CdI₂ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результат оптикоспектральних досліджень властивостей наноструктур у кристалах йодистого кадмію, а також інтерпретація одержаних даних. 13. On the mechanism of nanostructure growth on the surface of CdI₂ 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. 11431149.

DOI: 10.15407/ujpe60.11.1143

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати досліджень поверхневих наноструктур, що формуються у кристалах йодистого кадмію та обговорення відповідної моделі росту.

14. Studies of CdI₂–Bi₃ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень оптичного поглинання, ідея вакансійної моделі та інтерпретація одержаних результатів у комплексі.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати оптичних досліджень поверхневих гібридних наноструктур, розробка стратегії моделювання сферичних наночастинок та обговорення результатів.

16. Time dependence of the luminescence intensity in CdBr₂: AgCl,PbBr₂ crystals under N₂-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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень часової люмінесцентних властивостей кристалів під лазерним збудженням, а також інтерпретація одержаних результатів і обговорення відповідних моделей.

17. Formation of microtubes in CdI₂ crystals doped with BiI₃ / I. Bolesta,
I. Rovetskii, I. Karbovnyk, M. Partyka // Technical Physics Letters. – 2013.– Vol.
39, No 5. – P. 463-465.

DOI: 10.1134/S1063785013050180

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати аналізу зображень одержаних мікро- та наноструктур та інтерпретація результатів.

BiI₃ nanoclusters in melt-grown CdI₂ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень оптичного поглинання нанокластерів у шаруватих матрицях та інтерпретація одержаних результатів.

19. Formation of nanostructures on the VdW-surface of CdI₂ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати оптичних та мікроскопічних досліджень поверхневих наноструктур у шаруватих кристалах та обговорення результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень люмінесценції нестехіометричних кристалів йотистого кадмію як функції часу, а також інтерпретація одержаних результатів.

21. Influence of silver clusters on the light absorption in CdBr₂-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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, напрацювання методики вимірювання інфрачервоних спектрів поглинання та комбінаційного розсіяння матералів з наноструктурованими фазами, методика опрацювання таких спектрів та їхня інтерпретація.

22. CsPbCl₃ 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

Особистий внесок здобувача: апробація методики експериментальних вимірювань коливних спектрів нанокристалів при низьких температурах, а також інтерпретація одержаних результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, вивчення морфології наноматеріалів методом скануючої електронної мікроскопії, а також інтерпретація одержаних результатів. 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень нанотрубок методами скануючої електронної мікроскопії, рентгенолюмінесценції, а також інтерпретація одержаних результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, планування та реалізація експерименту з дослідження інфрачервоних спектрів системи AgI-CdI у низькотемпературному діапазоні, співставлення результатів експерименту та теоретичних розрахунків, а також інтерпретація одержаних результатів.

26. Microstructure of Ag₂BI₄ (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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, планування та реалізація експерименту з дослідження мікроструктури системи AgI-CdI, розрахунок фрактальної розмірності на основі зображень, отриманих на скануючому електронному мікроскопі, а також інтерпретація одержаних результатів.

Статті у реферованих виданнях

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.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розробка моделі перколяції нанотрубок у діелектричній матриці, а також інтерпретація одержаних результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення числельних розрахунків параметрів перколяції нанотрубок у непровідній матриці, а також пояснення одержаних результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: методологічний алгоритм опрацювання даних вимірювання спектрів люмінесценції, а також інтерпретація одержаних результатів.

Спектри поглинання CdBr₂–Ag / І. Болеста, С. Вельгош, Р. Гамерник,
 I. Карбовник, І. Колич, С. Мартинів // Вісник Львівського університету [Серія фізична]. – 2010. – Вип. 45. – С. 31-40.

Особистий внесок здобувача: постановка експерименту з вимірювання спектрів оптичного поглинання, а також інтерпретація одержаних результатів.

Патенти України

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. – № и 2014 04744; заявл. 5.05.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.

32. Пат. № 92956 Україна. МПК С03С 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. – № и 2014 03900; заявл. 14.04.2014; опубл. 10.09.2014, Бюл. №17.

Матеріали конференцій, індексовані SCOPUS та/або Web of Science

33. Simulation of tunneling conductivity and controlled percolation in 3D nanotubeinsulator 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.

Тези доповідей на конференціях

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 nanotubesbased 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 ²⁶⁶Ra 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 I. Болеста, C. Вельгош, I. Карбовник, B. 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 CdI₂ 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 CdI₂ / І. Болеста, І. Ровецький, **І. Карбовник**, С. Вельгош // VII Українсько-польська науковопрактична 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 CdI₂ 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 CdI₂ 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 CdBr₂ / 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 CdI₂ 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 CdI₂ 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 CdI₂ 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 CdI₂-Me (Me=In, Sb, Sn) для біомедичної електроніки / I. Болеста, С. Вельгош, **I. Карбовник**, А. Попов, I. Ровецький, Т. Булана // З-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, **I. Карбовник**, А. Попов, I. 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 CdBr₂ 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 CdBr₂-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 ВіІ₃ в шаруватих кристалах CdI₂ / 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.

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 thesis addresses an actual problem of modern physics of semiconductors and dielectrics which is related with the search and investigation of materials with new functional characteristics for their use in novel devices and micro/nanoelectonic systems. Several areas of such search are being considered. The first one is associated with layered crystals, surfaces of which are characterized by long atomicsmooth regions with low density of broken bonds. This feature determines their use as substrates for the formation of molecular, organic and metallic nanostructures natural standards of nanoprofiles in metrology of nano-objects. The second one is aimed at the creation of hybrid metal-dielectric or metal-semiconductor nanostructures of various types, establishing their properties and developing ways to control them. Another approach involves the aggregation of nanofillers in stable structures with defined geometry, paving the way for the creation of hybrid nanostructured materials with improved performance. The purpose of this work is to find out the mechanisms of formation of crystalline, composite and hybrid nanostructures and to determine the peculiarities of the flow of electronic processes in such structures. The subject of the study is the relation of electronic processes to the optical and electrical properties of crystalline and hybrid nanostructures under the influence of physical fields.

To establish the growth mechanism of nanostructures on the surface of layered CdI₂ crystals, time evolution of their formation was investigated in detail. For this purpose, the dynamics of morphological changes of the same area of the surface of a fresh-cut crystal grown from the melt was analyzed during aging in the air atmosphere. From this analysis, three stages of the formation of surface nanostructures were identified. The first stage of formation is the creation of nanopores that arise from the dissolution of the matrix at the exits of screw dislocations or other structural defects of the lattice. The pores have round, close to hexagonal shape, characteristic of hexagonal dense stacking of CdI₂ atoms. The profile of the formed nanopores indicates that their depth does not exceed a few nanometers and the diameter is approximately 200 nm. During the second stage, the formation of a cone-shaped surface nanocluster begins in the created nanopores. The third stage is basically the aggregation of formed nano-structures. The inception of the nanoclusters on the freshly cleaved surface of the crystal occurs at the sites of the largest surface defects (nanopores). From the nucleation nanoclusters continue their further growth by the mechanism of counter diffusion of components to the reaction zone: oxygen, water and carbon dioxide molecules come from the atmosphere (presented in order of decreasing their content in the air and the probable participation in the formation of nanophases), and cadmium ions come from the side of the bulk. During the growth of nanoclusters, the diffusion coefficient of cadmium ions and the area of the reaction zone almost don't change, so the rate of such growth will be determined by the time change in the gradient of the concentration of cadmium ions in the reaction zone.

The effect of cationic and anionic subsystems on the formation of surface nanostructures in layered CdI_2 crystals was studied. For this purpose, the time dynamics of the formation of nanoforms on the surface of $CdBr_2$ crystals containing only Cd cation and PbI₂ crystals characterized by the presence of I anion was investigated. It is shown that the rate of the formation of nanostructures increases in the PbI₂ \rightarrow CdI₂ \rightarrow CdBr₂ series.

For CdI_2 crystals with a deviation from the formula composition, a limit concentration of overstoichiometric cadmium atoms is established at which the morphology of nanostructures formed in the volume of crystals undergoes dramatic change. When this concentration is exceeded, nanoclusters with lateral sizes of about 70 nm and nanoribbons having width about 80 nm, height that does not exceed 1 nm and length up to 2 microns are found on the freshly cleaved crystal surfaces.

CdI₂ crystals with a concentration of excess cadmium atoms of less than 0.1 mol% exhibit additional luminescence band with a maximum at 670 nm. It is ascribed to the luminescence centers formed by overstoichiometric cadmium atoms localized in octahedral cavities of cadmium iodide crystals. It is shown that this emission is sensitive to the effect of band-to-band irradiation. An empirical model and a scheme of electronic processes are proposed to explain the time dependence of the luminescence intensity.

The formation of nanophases in layered crystals doped with a non-isomorphic bismuth impurity was studied. The pores of different size distribution, formed in CdI₂-BiI₃ crystals were investigated. The pore formation mechanism is associated with the coagulation of cadmium vacancies that occurs when Bi³⁺ ion is replaced by the Cd²⁺ ion at regular lattice site to compensate for excess charge. The formation of hollow microtubes of rectangular cross section on the walls of micropores in the volume of CdI₂-BiI₃ crystals was detected. The length of the microtubes reaches 100 µm and the wall thickness is about 100 nm. Tube formation is associated with of Bi doping related instability of I-Cd-I layers.

New hybrid nanostructures were obtained by the method of controlled thermal-vacuum deposition on dielectric surfaces, and the results of the studies of electronic phenomena in such structures were presented. Prospects of their application are discussed.

The computational approach to the modeling of the surface aggregation during deposition is presented. Using this approach, the morphology of nanostructured silver films was reconstructed. The parameters of such films were estimated using statistical algorithms and compared with real structures obtained experimentally.

The solution of the Maxwell equations by the finite-difference method in the time domain showed that the formed nanostructured silver films exhibit a pronounced local effect, which consists in the emergence of so-called "hot spots" resulting from resonant enhancement of the field.

It has been demonstrated that the combination of specific substrate materials with different organic fluorescent molecules allows one to observe the simultaneous emission of light with different wavelengths, which opens the way to the creation of structures that emit white light. The possibility of influencing the multicolor luminescence parameters of the obtained structures by changing the excitation energy is shown.

The influence of the external electric field on the ordering of luminescent liquid crystal molecules in the process of thermal vacuum deposition has been studied. The orientation of the molecules on the surface was confirmed and nanostructures with linearly polarized luminescence were formed for which the corresponding degrees of polarization were determined.

The formation of nanostructured fluorescent thin films with thermal vacuum deposition of dipolar molecules in the presence of polarized laser radiation from outside the absorption range is investigated. It is shown that irradiation of molecules with non-resonant polarized light during deposition significantly reduces the probability of the aggregated molecules formation.

The results of thr studies of hybrid functional nanocomposites formed by the addition of nanosized filling elements to the dielectric matrix are presented.

The system for numerical modeling of nanotubes in a dielectric medium is proposed, which allows the parameterization of properties and the visualization of results using various formalisms for describing electrical conductivity. The model takes into account the effect of tunneling conductivity, which plays an important role in the electrical interactions between nanoscale objects.

Computer experiments on the study of the "dielectric matrix - nanotubes" system taking into account the limiting angles showed that the probability of forming a conductive path depends significantly on the orientation of the nanotubes. The simulations demonstrate the ability to control the orientation of nanotubes in hybrid composites by using external fields, thus indicating the ability to dynamically alter their electrical properties.

According to the calculations in the model that considers bending nanotubes and the ratio of length to diameter equal to 120, the volume fraction of nanotubes at which conductive path appears is 0.31%.

Composite hybrid nanostructures conmbining polymer and single-walled carbon nanotubes or polymer and multi-walled carbon nanotubes were fabricated for experiments and practical evaluations. It has been shown that the aggregation of nanotubes within the polymer is more characteristic for composites based on multiwalled nanotubes. Complex study of the changes in the electrical resistance of the obtained nanocomposite structures depending on temperature, frequency of the applied AC voltage and the dose of absorbed beta and gamma radiation was carried out. The addition of nanotubes to the polymer has been shown to increase electrical conductivity and also leads to better sensitivity to radiation. The effect of both nanocomposite subsystems resistance change under the action of beta and gamma radiation is revealed.

Summarizing, the results obtained in the dissertation solve the problem of establishing mechanisms of nanophase formation in crystalline and hybrid functional electronics materials and demonstrate new ways for practical application of such materials.

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

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	33 34
РОЗДІЛ 1. ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ	54
НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СУЧАСНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ	46
1.1. Властивості наноструктур, зумовлені квантово-розмірним	
ефектом	49
1.2. Особливості кристалічної будови наноструктур	52
1.3. Методи синтезу наноструктур	56
1.4. Самоорганізація наноструктур	61
1.5. Наноформування у кристалічних матеріалах із шаруватою	64
структурою	04
1.6. Нанокомпозитні структури	70
1.7. Гібридні наноструктури, сформовані на підкладках	82
Висновки до розділу 1	87
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ	00
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР	90
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР 2.1. Методика атомно-силової мікроскопії 2.1. Методика атомно-силової мікроскопії	90 90
РОЗДПЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР 2.1. Методика атомно-силової мікроскопії 2.2. Методики флуоресцентної мікроскопії та скануючої електронної	90 90
РОЗДПЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР 2.1. Методика атомно-силової мікроскопії. 2.2. Методика атомно-силової мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії.	90 90 94
РОЗДПЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР 2.1. Методика атомно-силової мікроскопії	90 90 94 98
РОЗДПЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР 2.1. Методика атомно-силової мікроскопії	90 90 94 98 102
 РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР	90 90 94 98 102 107
 РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР	90 90 94 98 102 107
 РОЗДПЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР	90 90 94 98 102 107 114
 РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР	90 90 94 98 102 107 114 123

3MICT

РОЗДІЛ З. ПРИРОДА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОФАЗ У	
КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ З ШАРУВАТОЮ	
СТРУКТУРОЮ	130
3.1. Базова характеризація одержаних кристалів CdI ₂	131
3.2. Формування нанорозмірних утворень на атомарно-гладкій поверхні	
шаруватих кристалів CdI ₂	137
3.3. Часова еволюція поверхневих наноструктур у CdI ₂	142
3.4. Оптичні властивості та фазовий склад наноструктур	151
3.5. Наноструктури у шаруватих кристалах з відхиленням від формульного	
складу	153
3.6. Об'ємні наноструктури у шаруватих кристалах CdI ₂ , легованих	158
домішкою	
Висновки до розділу 3	169
РОЗДІЛ 4. ГІБРИДНІ МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОРГАНІЧНО-	1 7 0
НЕОРГАНІЧНІ НАНОСТРУКТУРИ	172
4.1. Випромінювальні процеси у нанометричних метал-діелектричних	1.70
плівках	1/3
4.2. Мультиколірна люмінесценція у наноструктурованих органічних	100
плівках	188
4.3. Впорядкування молекул електричним полем	197
4.4. Фотоіндуковане впорядкування молекул	204
4.5. Формування люмінесцентних наноструктурованих плівок на	212
поверхні, модифікованій полімером	213
Висновки до розділу 4	222
РОЗДІЛ 5. ГІБРИДНІ КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ	225
ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК	223
5.1. Розрахункова модель нанокомпозитної системи	226

5.2. Розрахунок елекропровідності нанокомпозитної системи у рамках	•••
перколяційної моделі	239
5.3. Вплив геометричних параметрів та орієнтації нанотрубок на електричні	
властивості нанокомпозиту	243
5.4. Комп'ютерне моделювання ефекту перколяції у масивах вигнутих	- · -
нанотрубок	247
5.5. Експериментальні дослідження електричних властивостей	0.50
нанокомпозитних систем «полімер-вуглецеві нанотрубки»	253
5.6. Вивчення частотних характеристик нанокомпозитних систем за різних	262
температур	
5.7. Вплив радіаційного випромінювання на електричні властивості	267
нанокомпозитів	
Висновки до розділу 5	275
ВИСНОВКИ	278
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	281
ДОДАТКИ	316
Додаток А. Список публікацій за темою дисертації та відомості про	316
апробацію результатів дисертації	

32

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

- МОС металорганічні сполуки
- ВНТ вуглецеві нанотрубки
- ОСВНТ одностінкові вуглецеві нанотрубки
- БСВНТ багатостінкові вуглецеві нанотрубки
- ОСД органічний світлодіод
- НВЧ надвисокочастотні
- ВдВ Ван дер Ваальсівські
- ТЕМ трансмісійний електронний мікроскоп
- СЕМ скануючий електронний мікроскоп
- АСМ атомно-силовий мікроскоп (атомно-силова мікроскопія)
- УЗ ультразвук
- УФ ультрафіолет
- ІЧ інфрачервона
- КРС комбінаційне розсіяння світла
- ЯКР ядерний квадрупольний резонанс

ВСТУП

Актуальність теми. Станом на початок XXI століття електронні прилади еволюціонували від пристроїв з розмірами порядку міліметрів, до пристроїв розміром біля десяти нанометрів, а ступінь інтегрування сягнув мільярдів транзисторів на одному кристалі. Для реалізації функціональних вузлів безпосередньо використовується взаємодія між окремими атомами та молекулами на нанометровому рівні. Перехід на цей рівень досягається наноструктурованням, тобто формуванням нанооб'єктів з окремих складових частин (атомів чи молекул) шляхом їхньої агломерації (так звані технології «знизу-вгору»), або розкладом об'ємних речовин на окремі складові елементи (технології «зверху-вниз»).

Актуальною задачею сучасної фізики напівпровідників і діелектриків є дослідження наноструктур з метою пошуку матеріалів з новими функціональними характеристиками, які матимуть значний потенціал для використання у сучасних приладах і системах мікро- та наноелектроніки.

З цієї точки зору перспективними є шаруваті кристали, 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, для отримання гібридних структур, а також як природних еталонів нанорельєфу в метрології нанооб'єктів.

Створення гібридних наноструктур «метал-діелектрик» чи «металнапівпровідник» різного типу і з'ясування механізмів випромінювальних і безвипромінювальних процесів у них, знаходження шляхів підвищення інтенсивності випромінювальних процесів та розробка способів керування спектром випромінювання таких наноструктур шляхом легування різними домішками є важливими напрямками наноелектроніки. 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, отриманих за допомогою цих нанотехнологій.

Можливість агрегації нанонаповнювача у механічно стабільних структурах з визначеною геометрією відкриває шлях до створення гібридних наноструктурованих матеріалів з покращеними характеристиками, таких як сенсори, чи структури, що екранують небажане випромінювання. Прикладами можуть слугувати епоксидні смоли, зміцнені включенням вуглецевих нанотрубок, а також полімери з додаванням вуглецевих нанотрубок. Прогрес розвитку таких матеріалів гальмується низкою невирішених фізичних задач.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у створенні та дослідженні кристалічних, композитних і гібридних нанорозмірних структур, а також встановленні закономірностей та особливостей перебігу електронних процесів, які визначають оптичні і електричні властивості таких систем.

Як модельні об'єкти для вивчення вибрано нанофази на атомарно-гладких поверхнях шаруватих кристалів CdI₂ та наноформування в об'ємі цих кристалів, гібридні наноструктури на діелектричних чи напівпровідникових підкладках та гібридні нанокомпозити типу «діелектрична матриця – нанонаповнювач», перебіг електронних процесів та закономірності наноструктурування у яких охоплюють повну ієрархію структурної організації їх компонентів та відображають стрімкий еволюційний розвиток діелектричних та напівпровідникових матеріалів для функціональної електроніки.

Об'єктом дослідження є механізми формування наноструктур, які утворюються в об'ємі та на поверхні шаруватих кристалів CdI₂, 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 спектроскопії, спектроскопії комбінаційного інфрачервоної розсіяння, імпедансної спектроскопії, комп'ютерного моделювання у рамках теорії перколяції та розрахунків методом скінчених різниць у часовій області.

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

Щоб досягнути поставлену мету, передбачалося розв'язати такі завдання:

- розвинути методологічні підходи до синтезу, параметризації та характеризації наноструктур в об'ємі та на поверхні діелектричних/напівпровідникових матеріалів;
- дослідити природу електронних процесів у нанофазах, що формуються у шаруватих кристалах, шляхом вивчення спектрів випромінювання та поглинання модельних кристалів сімейства CdI₂;
- 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 наноструктур та можливостей їхньої модифікації через вплив зовнішніх факторів;
- одержати гібридні наноструктуровані плівкові матеріали з поляризованою люмінесценцією;
- вивчити та порівняти механізми орієнтування флуоресцентних органічних молекул, які формують нанометричні плівки на твердотільних підкладках, визначити ефективність поляризації орієнтованих наноструктурованих гібридних плівок.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі радіофізики та комп'ютерних технологій факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

Дисертаційна робота виконана у рамках міжнародного українськоамериканського проекту Фонду цивільних досліджень "Study And Application Of Functional Engineered Nanomaterials For Environmental Risks Evaluation And Protection" (SAFENANOTEC) у період з 2014 р. по 2015 р.; 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 (номер держреєстрації 0110U001378, фрактальних кластерів» 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 металдіелектричних 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.).

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що в дисертаційній роботі вперше:

1. Встановлено механізми формування нанорозмірних фаз на поверхні та в об'ємі шаруватих кристалах CdI₂, 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 CdI₂. 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 CdI₂, активованих BiI₃, 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. Отримані у роботі результати можуть бути використані при розробці інноваційних пристроїв електроніки, таких як сенсори іонізуючого випромінювання, органічні світлодіодні структури, 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 треба враховувати під час практичного використання цих сполук.

Зменшення інтенсивності свічення кристалів CdI₂-Cd (з концентрацією надстехіометричного кадмію меншою від 0,1 мол.%) при дії на кристали зовнішніх електромагнітних полів можна використати для візуалізації поля 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.

Особистий внесок автора. 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:

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 "Biophotonics 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 та об'єм роботи. 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.

РОЗДІЛ 1

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СУЧАСНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

Протягом другої половини XX та початку XXI століть, з метою збільшення ступеня інтеграції, розширення функціональних можливостей та зменшення споживання енергії, основний напрямок розвитку електроніки був пов'язаний із мініатюризацією. Як наслідок, електронні прилади, такі як, наприклад, транзистор, еволюціонували від пристроїв з розмірами порядку міліметрів, до пристроїв розміром порядку десятків нанометрів, а ступінь інтегрування сягає мільярдів транзисторів на одному кристалі. Станом на сьогоднішній день у приладах електроніки безпосередньо використовується взаємодія між окремими атомами та молекулами на нанометровому рівні, прикладом чого є квантові давачі. У зв'язку з цим, створення та дослідження кристалічних, плівкових та композитних наноструктур із заданими властивостями є критично важливими з точки зору подальшого прогресу фізичної електроніки [1-6].

Особливості структури шаруватих кристалів створюють передумови для локалізації домішок у різних кристалографічних позиціях та формування нанорозмірних фаз [7-9]. Наявність домішок у міжшаровому просторі суттєво впливає на структурні параметри кристала а також на електронну та фононну підсистеми [10]. Подальше формування домішкових комплексів має вплив на нелінійно-оптичні властивості матеріалу. Збільшується ангармонізм ґратки внаслідок виникнення додаткових силових констант, що проявляється у фононних спектрах [11]. Це дозволяє говорити про перспективи отримання та дослідження матеріалів з особливими властивостями для створення на їх основі приладів і систем мікро- та наноелектроніки. Ще один напрямок потенційного застосування шаруватих кристалів пов'язаний з існуванням на їхній поверхні атомарно-гладких ділянок з невеликою щільністю обірваних зв'язків, що створює умови для формування молекулярних, гібридних та металічних наноструктур [12-14].

В окремий унікальний клас можна виділити нанокомпозити унікальними матеріали з особливими фізичними, механічними та хімічними властивостями, які уже знаходять застосування у різноманітних науковотехнологічних застосуваннях [15]. Часто у нанокомпозитах полімерна основа поєднується із щонайменше одним типом нанорозмірного матеріалу [16]. Використання вуглецевих нанотрубок як такого наповнюючого матеріалу створило передумови отримання полімерних нанокомпозитів з підвищеною механічною міцністю та покращеними електричними властивостями [17]. Проте питання дисперсії наповнювача, впливу нанонаповнювачів на кінцеві властивості нанокомпозитів та інші залишаються лише частково дослідженими [18].

Гібридні композитні наноматеріали, у яких поєднано органічні та неорганічні компоненти широко застосовуються у різноманітних електронних та оптичних системах. Змінюючи певні властивості кожної з компонент, можна забезпечити потрібну характеристику композиту, або ж досягнути появи нового ефекту. Наноструктуровані композити, які формуються шляхом осадження органічних молекул на поверхню підкладки з неорганічного матеріалу відносяться до так званого класу шаруватих композитних структур [19].

Прогрес у мікро- наноелектроніці, оптиці та деяких інших галузях безпосередньо пов'язаний з розвитком тонкоплівкових технологій. Сучасний рівень розвитку технологій передбачає високі вимоги до якості плівок та використання їхніх специфічних властивостей. Структурні особливості, такі як провідність, якість поверхні, стабільність ключових властивостей в часі – все це відіграє важливу роль при визначенні тих чи інших параметрів досліджуваного зразка. Крім того, створення електронних станів на поверхнях і контроль їх прогнозованої поведінки має важливе для наноелектроніки розробки квантових електронних структур.

Контроль над орієнтацією та впорядкуванням органічних молекул на поверхні наноструктурованих плівок тривалий час є об'єктом зацікавлення науковців та технологів [20]. Перш за все, орієнтація молекул на достатньо значній поверхні, яка вільна від дефектів, дозволяє досягнути суттєвого зільшення електропровідності. Крім того, надзвичайно важливим є те, що люмінесцентні плівки з впорядкованою структурою молекул виявляють здатність випромінювати поляризоване світло. Це дозволяє їм виконувати функції активних елементів органічних світлодіодів без необхідності застосування додаткових поляризаторів, що збільшує загальну ефективність таких пристроїв [21].

Основною рисою, яка об'єднує гібридні функціональні середовища, є невпорядкованість ïχ атомної структури та невивченість процесів наноструктурування у контексті взаємозв'язку та співвідношення між атомно-дефіцитними підсистемами, атомними й які визначають ïχ функціональність. З огляду на це, концептуальну структуру дисертаційного дослідження можна представити схемою, зображеною на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Концепція вивчення механізмів формування наноструктур, об'єднаних парадигмою «знизу-вгору».

1.1. Властивості наноструктур, зумовлені квантово-розмірним ефектом

Важливим напрямком електроніки є використання фізичних явищ, які проявляються на нано- та субнанорозмірному рівнях структурної організації функціональних матеріалів і пов'язуються з реалізацією квантово-розмірних ефектів та величезних внутрішніх поверхонь. Перехід на ці рівні досягається наноструктурованням, тобто формуванням нанооб'єктів з окремих складових частин (атомів чи молекул) шляхом їх агломерації (так звані технології «знизувгору»), або дисоціацією масивних речовин на окремі складові елементи («технології зверху-вниз») [22].

При переході речовини від макророзмірів до розмірів, усього на одиндва порядки більших від молекулярних, різко змінюються її властивості. Це пов'язано з тим, що при зменшенні розмірів речовини у n разів її загальна площа поверхні S при заданому об'ємі V зростає в n разів [23]:

$$\frac{s}{v} \sim \frac{1}{r} \tag{1.1}$$

Таким чином розмірний ефект тісно пов'язаний з поверхневим. При збільшенні питомої поверхні, насамперед, різко зростає хімічна активність таких речовин та змінюються їх термодинамічні властивості: температура плавлення та температури структурних фазових переходів. В результаті того, що в поверхневих атомів, на відміну від об'ємних, задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами, в приповерхневому шарі (товщиною $d \sim 1 nm$) виникають сильні відхилення структури кристалічної ґратки і навіть може відбутися зміна її типу, а отже, і електронних властивостей, тобто змінюється весь спектр фізико-хімічних властивостей речовини [5].

Квантове обмеження виникає тоді, коли вільний рух електронів, по крайній мірі, в одному із напрямів виявляється обмеженим потенціальними бар'єрами, що утворюються в наноструктурі. Це вносить нові закономірності в спектр

дозволених енергетичних станів і транспорт носіїв заряду через наноструктуру [24].

Кінетична енергія вільного електрона, що рухається в тривимірній системі, у відповідності з просторовими компонентами його імпульсу *p_x*, *p_y*, *p_z* складає:

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

або в хвильовому зображенні:

$$E = \frac{\hbar}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$
(1.2)

де m – ефективна маса електрона, $h = \frac{\hbar}{2\pi}$, h – постійна Планка, k_x, k_y, k_z – просторові компоненти хвильового вектора [25].

У наноструктурі вільний рух електрона обмежено, щонайменше, в одному напрямі, наприклад вздовж осі z. У цьому напрямі, сили, які утримують електрон, можуть бути зображені нескінченно глибокою потенціальною ямою. При геометричній ширині ями a (рис. 1.2) вздовж осі z електрон має нульову потенціальну енергію в області 0 < z < a. Оскільки потенціальний бар'єр нескінченно високий, то електрон не може перебувати за межами цієї області.



Рис. 1.2. Потенціальна яма і хвильові функції електронів у ній.

Хвильова функція електрона у потенціальній ямі шириною a (рис. 1.2) коливатиметься за законом синуса і перетворюватиметься в нуль на границях потенціальної ями, тобто при z = 0 і z = a, та матиме вигляд [10]:

$$\Psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi z}{a} n.$$
(1.3)

Із співвідношення (1.3) випливає, що хвилі функції Ψ, які описуватимуть електронні стани, – це стоячі хвилі з довжиною, що визначається співвідношенням:

$$\lambda_n = \frac{2a}{n},\tag{1.4}$$

де *n*=1,2,..... Відповідні дозволені значення хвильового вектора дискретні, а їх величини складають:

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{\pi n}{a}.$$
 (1.5)

В результаті дозволені енергетичні стани електрона в ямі виявляються також дискретними. Спектр цих станів описується співвідношенням:

$$E = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}.$$
 (1.6)

Ціле *n* – це квантове число, яке позначає квантовий стан.

3 (1.6) видно, що електрон, поміщений в обмежену область простору, може займати тільки дискретні енергетичні рівні. Енергія найнижчого стану завжди більша нуля і рівна [25]:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}.\tag{1.7}$$

Ненульова мінімальна енергія — це та відмінність квантово-механічної системи від класичної, для якої енергія частинки, що знаходиться на дні потенціальної ями, тотожно рівна нулю. Крім того, дозволені значення енергії електрона виявляються квантованими пропорційно n^2 . Скінченне значення мінімальної енергії електронів та дискретність дозволених енергетичних станів для них у наноструктурі, що виникають внаслідок квантово-хвильової поведінки електрона в замкнутому просторі, називають ефектом квантового обмеження.

Таким чином, якщо рух електрона відбувається в обмеженій області, його енергія має повністю визначені дискретні значення.

Особливості електронних властивостей нанокристалів, пов'язані з квантово-розмірним ефектом, починають проявлятися при умові, коли розмір області локалізації вільних носіїв заряду (електронів) співмірний з довжиною хвилі де Бройля :

$$\lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2mE}},\tag{1.8}$$

де *т* – ефективна маса електронів, *Е* – енергія Фермі, *h* – постійна Планка.

Шляхом введення ефективної маси *m* враховується вплив атомів кристалічної структури на рух електрона. В металах ефективна маса електрона практично не відрізняється від його маси спокою ($m \approx m_0 = 9,1*10^{-31} \kappa c$). Проте в напівпровідниках цей параметр може змінюватися в достатньо значних межах (наприклад, для Si – $m = 0,92m_0$, а для GaAs – $m = 0,07m_0$).

Окрім ефективної маси, електрони, що рухаються в металах і напівпровідниках, суттєво відрізняються енергією. У металах електронний газ вироджений при температурах нижче температури плавлення, тому в перенесенні заряду беруть участь тільки електрони з енергіями, близькими до рівня Фермі ($E \approx 5$ eB). Для напівпровідників при кімнатній температурі $E \approx 0,026$ eB [24].

У результаті для металів отримаємо $\lambda_B = 0,1 \div 1 \ nm$, тобто вплив розміру стає помітним лише для дуже малих нанокристалів, а для напівпровідників – $\lambda_B = 10 \div 100 \ nm \ [24].$

1.2. Особливості кристалічної будови наноструктур

Часто зразки наноматеріалів є об'ємними, тобто характеризуються мікро або макророзмірами, однак їх властивості залишаються характерними для

нанокристалічного стану. З огляду на це існують нульмірні, одно (1D)-, дво (2D)і тримірні (3D) наночастинки (рис. 1.3) [3].

У нульмірних наноструктурах рух носіїв заряду обмежений (квантований) у всіх трьох напрямах. До них відносяться квантові точки, нанокластери, фулерени. Типові розміри квантових точок становлять 5÷15 нм.

Одномірними прийнято вважати наноструктури, два характеристичні розміри яких знаходяться у нанодіапазоні. Залежно від співвідношення геометричних розмірів у різних напрямах можна виділити наностержні, нанотрубки чи нанонитки.



Рис. 1.3. Типи нанокристалічних матеріалів: 0D – нульвимірні кластери (квантові точки); 1D – одновимірні кластери (нанотрубки та квантові нитки); 2D – двовимірні наноматеріали (плівки і шари); 3D – тривимірні структури (нанокомпозити) [3].

Наностержні (рис. 1.4, *a*) – це об'єкти, всі характеристичні розміри яких знаходяться у межах 1 ÷ 100 нм. Чіткої межі між наностержнями і нановолокнами не існує, однак до нановолокон за звичай відносять наностержні (а за відсутності інформації про внутрішню структуру - і нанотрубки) зі співвідношенням розмірів 10:1 і більше [3].

Нанотрубки – це порожнисті, циліндричні утворення з товщиною стінок на рівні одного атомного шару, закриті з торців напівсферичним або конічним каркасом. Найпоширенішими є вуглецеві нанотрубки, діаметр яких змінюється в межах 1 ... 100 нм. У зальному випадку, їх діаметр повинен залишатися в нанодіапазоні. Для прикладу, діаметр трубки оксиду ванадію, наведеної на рис.1.4, *б*, складає 25 нм. Довжина нанотрубок може сягати сотень мікрометрів [26].



Рис. 1.4. Одномірні наноструктури: наностержні з фосфіду індію (*a*), віскери оксиду стануму (б), нанотрубки оксиду ванадію (*в*), нанопластини оксиду молібдену (*г*), мезопори оксиду алюмінію (*в*).

До ниткоподібних наноструктур відносяться віскери (рис. 1.4, *в*) – ниткоподібні кристали товщиною 0,1 ÷ 1 мкм, діаметром 1 ÷ 10 мкм і відношенням довжини до товщини ~1000 [22].

До двомірних наноструктур відносять наноматеріали, в яких один характеристичний розмір знаходиться в нанодіапазоні – нанопластини, нанопори, тонкі плівки та гібридні структури.

Нанопластини (рис. 1.4, *г*) – це наноструктури, що мають форму напівкруглих дисків, товщина яких знаходиться у нанодіапазоні, а діаметр досягає мікронних розмірів (1-2 _{МКМ}). В наноплівках і нанопорах (рис. 1.2, *д*) лише товщина знаходиться у нанодіапазоні.

До класу тримірних структур відносять власне наночастинки, а також нанокомпозити, які можуть включати в себе нуль-, одно- і двомірні об'єкти.

Деякі з наноматеріалів завжди мають близький порядок розміщення атомів. Такими є добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві шкла). Технічні характеристики цих речовин значно змінені, що дозволяє створити, наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, яких не можна досягти в матеріалах з далеким порядком розміщення атомів.

Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що в таких речовинах дуже велике значення коефіцієнта відношення кількості атомів на поверхні до кількості атомів в об'ємі. Чим менший розмір нанокластера, тим більше вплив властивостей поверхні переважає над об'ємними властивостями [22].

У певному сенсі наноструктури дозволяють «трансформувати» властивості поверхні в об'ємні кристала властивості. Залежно від співвідношення поверхні кластерів до їх об'єму властивості тієї або іншої речовини в наноструктурованій формі виявляються досить різними. Тому, змінюючи розміри і форми нанокластерів, ці властивості можна цілеспрямовано змінювати. Крім того, істотно змінюється і структурний стан самого зерна нанокластера. Дефекти кристалічної структури, типові для монокристалів і великих (понад 100 мкм) кристаликів у полікристалах, такі як дислокації (які зазвичай мають густину близько 10^4 см⁻²), а також вакансії і дефекти пакування (з густиною 10^6 – 10^{10} см⁻³) у наноматеріалі часто не можуть утримуватись усередині зерна і виходять на поверхню, перетворюючи структуру зерна в майже бездефектну. Однак у масиві нанокластерів – нанокомпозиті – міжзеренні межі відрізняються нестабільністю структури, і тому для нанокристалічних об'ємних матеріалів характерна висока дифузійна рухливість атомів, що на 5-6 порядків вища, ніж звичайних полікристалічних матеріалів.

1.3. Методи синтезу наноструктур

Різноманітність наноматеріалів обумовлює і різноманітність технологій їх отримання, які можна поділити на дві великі групи: нанотехнології «зверхувниз» та нанотехнології «знизу-вгору» [3-5, 22].

Технологічний підхід "зверху-вниз" базується на зменшенні розмірів фізичних тіл практично до нанометричних розмірів. Типовим прикладом реалізації технологічного підходу "зверху-вниз" є створення електронних пристроїв на основі використання таких методів, як хімічне осадження з газової фази, молекулярно-променева епітаксія і електронно-променева літографія, що дозволяють надати напівпровідниковому зразку потрібну конфігурацію.

У наш час (на початку XXI ст.) сформувався технологічний підхід "знизувгору", який полягає в тому, що створення пристроїв відбувається шляхом їхнього складання безпосередньо з окремих атомів і молекул, а також елементарних атомно-молекулярних блоків чи структурних фрагментів біологічних клітин.

Технології "знизу-вверх" отримали свій розвиток завдяки використанню унікальних можливостей скануючих зондів маніпулювати атомами і молекулами, створюючи з них різні просторові конфігурації. Вперше це було реалізоване у лабораторії IBM, які зуміли викласти на поверхні монокристалу нікелю назву своєї фірми з 35 атомів ксенону [27].

Потрібно відзначити, що скануючі зонди забезпечили також суттєве просування технологій "зверху-вниз", зокрема завдяки їх стала можливою нанолокалізація хімічних процесів обробки матеріалів (нанолокальні окислення поверхні, осадження речовини з газової фази на поверхню) [28].

Кожний з цих двох підходів має свої переваги та недоліки. Наприклад, при створенні виробів електронної техніки широко використовуються, з однієї сторони процеси видалення матеріалу, різки, шліфування, травлення, які можна віднести до процесів «зверху-вниз», а з іншої сторони – процеси осадження, імплантації, легування, – що відносяться до процесів «знизу-вверх». Зазвичай сучасні нанотехнології об'єднують ці два підходи, а також різноманітні технології маніпуляції на субмікронному рівні.

Всі способи отримання систем, що містять нанорозмірні частинки, можна розділити на дві великі групи: методи диспергування і методи агрегації. В цих двох способах отримання ультрадисперсних частинок матеріалу спільним є великий надлишок поверхневої вільної енергії, що спричинює укрупнення наночастинок з втратою їх унікальних властивостей.

Є декілька способів, які дозволяють повністю або частково уникнути агрегації частинок. Наприклад, використання речовин – дисперсантів або матричної ізоляції наночастинок в пористих тілах.

До фізичних способів синтезу наночастинок прийнято відносити методи, які використовують низькотемпературну плазму, катодне розпилення, молекулярні пучки, сформовані різними джерелами нагріву, електровибух, механічне диспергування.

Принципово важливо, що структура наночастинок одних і тих же розмірів, отриманих шляхом диспергування і побудови з атомів (агрегації), може відрізнятися. При диспергуванні компактних матеріалів до нанорозмірів, в отриманих частинках, як правило, зберігається структура початкового зразка. Частинки, утворені шляхом агрегації атомів, можуть мати інший просторовий розподіл атомів, який впливає на їх електронну структуру.

Для отримання нанокристалічних порошків, зокрема металів, доволі часто використовують модифіковані методи осадження з парової фази. Для випаровування матеріалу застосовують іонно-плазмові, електронно-променеві, лазерні потоки енергії, термонагрівачі. Осаджений на підкладку матеріал збирається і компактується під високим тиском. Конденсація порошків може відбуватися у вакуумі або в середовищі інертного газу. Степінь дисперсності порошків залежить, перш за все, від температури підкладки. Зниження температури підкладки до азотних і нижчих температур перешкоджає агломерації порошків, підвищує степінь їх дисперсності [22].

На даний час, з метою підвищення дисперсності порошків та уникнення їх агломерацій хімічні методи застосовуються з одночасним використанням високоенергетичних фізичних впливів – НВЧ нагрів, обробка і імпульсним магнітним полем, ультразвуковий вплив [4].

Перспективним методом синтезу є хімічна конденсація з пари, в якому початкові реагенти випаровують і пари змішують. Вже у паровій фазі відбувається хімічна реакція, що супроводжується конденсацією цільової фази в високодисперсному стані [5].

Наноструктурні матеріали можуть бути отримані з аморфних сплавів або нестехіометричних металічних матеріалів з високою густиною дефектів внаслідок температурного відпалу.

У технологіях створення поверхневих наноструктур переважають епітаксійні методи – орієнтоване нарощування тонких плівок на монокристалічних підкладках. На даний час, найбільш поширеними способами їх отримання є молекулярно-променева епітаксія – процес випаровування і конденсації речовини з молекулярних чи атомних пучків в надвисокому вакуумі (до 10⁻⁷ Па) та методика осадження плівок з метал-органічних з'єднань. епітаксійний ріст тонких плівок напівпровідникових сполук є удосконаленням звичного способу напилення плівок шляхом випаровуванням у вакуумі і відбувається за рахунок реакцій між компонентами атомних або молекулярних пучків з поверхнею підкладки. Швидкість осадження речовини на підкладку за порядком величини зазвичай складає один моноатомний шар за секунду. Отримання якісних структур можливе у разі використання високочистих джерел компонентів і за умови точного контролю температур підкладки і джерел, що може бути реалізоване лише при комп'ютерному управлінні параметрами процесу росту.

Епітаксійний ріст у методі MBE (molecular-beam epitaxy) включає такі елементарні процеси:

- адсорбція (прилипання) падаючих на підкладку атомів або молекул, що становлять вирощувану сполуку;
- міграція (поверхнева дифузія) адсорбованих атомів поверхнею підкладки (їй може передувати дисоціація молекул вирощуваної сполуки):
- вбудовування атомів у кристалічні ґратки підкладки або у моноатомний шар гетероструктури, що росте;
- термічна десорбція атомів, що не вбудувалися в кристалічні ґратки;
- утворення і подальший ріст двовимірних зародків кристала на підкладці або на поверхні зростаючого шару;
- взаємна дифузія атомів, що вбудувалися в кристалічні ґратки.

Зону росту можна умовно розділити на три частини: першою зоною є кристалічна підкладка або черговий моноатомний шар, що виріс; другою – газова суміш компонентів у приповерхневій області; третьою – перехідний шар, геометрія і процеси в якому сильно залежать від вибору умов росту. Отже, для забезпечення епітаксійного росту потрібно мати можливість належним чином регулювати структуру і склад перехідного шару. Для вирощування кристалографічно досконалих структур слід так підбирати режим росту, щоб перехідний шар був максимально тонким, тобто моноатомним. Ця вимога може

бути виконана за умови, що потік падаючих на підкладку атомів є близький за об'ємом до потоку атомів, що випаровуються з підкладки. У цьому режимі ріст структури здійснюється шляхом утворення і подальшого росту двовимірних зародків на атомарно-гладкій поверхні.

із металоорганічних (МОС) Методика осадження плівок сполук (metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE), відома також як МОС-гідридна технологія, найістотніше відрізняється від методики МВЕ характером масоперенесення: атомні або молекулярні пучки без об'ємної дифузії в МВЕ і газовий потік суміші компонентів реакції з дифузією у напрямі фронту зростання в MOVPE. Було показано, що високою є ефективність методики MOVPE для різних напівпровідникових сполук у вигляді тонких плівок вирощування субмікронних розмірів. Загальна проблема, що виникає у випадку вирощування різних напівпровідникових структур, полягає В оптимальному виборі металоорганічних сполук для реакцій піролізу в процесі росту. МОС утворюють широкий клас речовин, що мають хімічні зв'язки "метал – вуглець" або "метал - кисень - вуглець", а також координаційні сполуки металів і органічних Сполуки, представляють інтерес для вирощування молекул. ЩО напівпровідникових структур за кімнатної температури, як правило, є рідинами, хоча деякі із сполук, які використовуються у методиці МОVPE, перебувають у твердому стані. Ці сполуки можуть бути легко перенесені в зону реакції в потоці газу-носія, наприклад, молекулярного водню, що проходить через рідке джерело або над поверхнею твердого джерела. Гідриди, вживані в напівпровідниковій технології, за кімнатної температури є газами і зазвичай використовуються у вигляді суміші з H₂. Металоорганічні і гідридні компоненти змішуються у газовій фазі і піддаються піролізу в потоці атмосфери H₂ через реактор відкритого типу, який функціонує за атмосферного або зниженого тиску. Температура піролізу звичайно складає від 600°С до 800°С. Енергія для розігрівання газової суміші підводиться від радіочастотного генератора або потужної лампи. Відбувається розігрівання графітного столика, на якому розміщуються монокристалічні підкладки. Газова суміш поблизу підкладок також нагрівається до високої температури, тоді як стінки камери реактора залишаються холодними, наприклад за рахунок водяного охолоджування. Такий режим забезпечує осадження продуктів реакції на підкладках і призводить до відносно малих втрат компонентів реакції на стінках камери. Кристалізація в процесі MOVPE виникає у момент проходженні газової суміші компонентів реакції в потоці газу-носія поблизу нагрітої підкладки і проходить в умовах, істотно ближчих до термодинамічної рівноваги, ніж при MBE.

1.4. Самоорганізація наноструктур

Однією з важливих проблем у нанотехнологіях є проблема впливу на процес групування наночастинок з метою отримання нових наноматеріалів з новими властивостями.

Важливим фактором при формуванні наноматеріалів є їх схильність до появи кластерів. Полегшення міграції кластерів уздовж поверхні і по межах розділу, а також наявність сил притягання між ними часто призводять до процесів самоорганізації острівцевих, стовпчастих і інших кластерних структур.

Результати досліджень [29, 30] показують, що внаслідок витримування на повітрі кристалів з низькою густиною обірваних зв'язків, на їх поверхні утворюються оксидні наночастинки (з адсорбованих із повітря атомів), які в процесі своєї самоорганізації формують оксидні наноструктури – наноплівки, нанотрубки. Такі структури можуть володіюти фрактальною геометрією, а в процесі агрегації можуть формуватися фрактальні кластери [31].

Існують дві моделі формування фрактальних кластерів: модель дифузійнолімітуючої агрегації («частинка – кластер») та кластер – кластер агрегації.

В моделі «частинка – кластер» ріст фрактального кластера відбувається за рахунок поступового прилипання частинок до утвореного початкового зародку. Модель «кластер – кластер» передбачає два етапи процесу утворення

фрактальних кластерів: на першій стадії утворюються менші фрактальні кластери, з яких, на наступній стадії, формуються більші фрактальні агрегати.

Що ж стосується механізмів формування тонких плівок на поверхні підкладки, то виділяють три механізми росту: Фольмера-Вебера, пов'язаний із утворенням зародків, пошаровий Франка-Ван-дер-Мерве та спіральний Странскі-Крастанова, які проілюстровані на рис. 1.5 [32].



Рис. 1.5. Механізми формування наноструктурованих плівок.

Механізм росту Фольмера-Вебера реалізується на атомно-гладких щільноупакованих площинах кристалу. В цьому випадку ріст плівок відбувається внаслідок початкового утворення двомірних або тримірних зародків, що розростаються в суцільну плівку на поверхні підкладки.

Ріст плівки за механізмом Фольмера-Вебера відбувається в декілька етапів. Адсорбовані атоми, взаємодіючи між собою, утворюють кластери – критичні зародки, які розростаються за рахунок сусідніх з ними адсорбованих атомів і перетворюються в острівці, форма і розміри яких залежать від властивостей підкладки, зародкової фази і умов росту. При об'єднанні острівців відбувається їх коалесценція (злиття) та утворюється сітка зародкової фази з порожнинами, в результаті заповнення яких виникає суцільна плівка осадженого матеріалу. Встановлення рівноваги між фізично адсорбованими атомами і первинною фазою відбувається достатньо швидко (протягом мікросекунд). Тому в реальних умовах ріст плівок контролюється або процесами перенесення маси в первинній фазі (під час кристалізації з рідкої фази і хімічному осадженні з газової фази) або поверхневою дифузією.

Пошаровий ріст (механізм Франка-Ван-дер-Мерве) реалізується за наявності на поверхні підкладки сходинок. В цьому випадку відсутня необхідність в утворенні зародків, тому процес росту плівки складається з декількох стадій, а саме: адсорбції частинок первинної фази на поверхні підкладки; поверхневої дифузії адсорбованих атомів до сходинки із закріпленням в її куті та поступового їх руху вздовж сходинки з кінцевим закріпленням на її зломі. В процесі осадження кожна сходинка на шорсткій поверхні підкладки послідовно забудовуються частинками з первинної фази, пропускаючи стадію утворення зародків.

Різновидом пошарового механізму є спіральний механізм росту, що реалізується на підкладках з гвинтовими дислокаціями. Вихід гвинтової дислокації створює на поверхні підкладки сходинку зі зломом, незникаючу в процесі її спіральної забудови. За наявності незникаючої сходинки ріст шарів не вимагає утворення зародків.

Механізм Странскі-Крастанова полягає в тому, що спочатку на поверхні відбувається ріст за пошаровим механізмом, потім після утворення змочуючого шару (товщиною в один чи декілька моноатомних шарів) відбувається перехід до острівкового механізму росту. Умовою реалізації такого механізму є значне неузгодження постійних ґратки осадженого матеріалу та матеріалу підкладки. При цьому, в змочуючому шарі виникають напруження: шар деформується так, щоб постійна його гратки відповідала постійній гратки підкладки. Якщо енергія деформації змочуючого шару нижча від поверхневої енергії, то очікується пошаровий ріст плівки. В протилежному випадку відбувається утворення тримірних острівців.

1.5. Наноформування у кристалічних матеріалах із шаруватою структурою

Відкриття графену [33] викликало нову хвилю інтересу до двовимірних шаруватих матеріалів, таких як нітрид бору (BN) чи дихалькогеніди перехідних металів [34]. Для цих сполук характерний сильний ковалентний зв'язок у кожному атомному шарі і слабкі взаємодії між окремими шарами. Двовимірні шаруваті матеріали легко виділяються або синтезуються у вигляді одно- або декілька атомних шарів, можуть поєднуватися для створення гетероструктур, хімічний склад і електронна структура яких керовані на атомарному рівні.

Поле халькогенідних матеріалів, останнім часом інтерес дослідників привертають також галогеніди металів (наприклад, PbI₂). Загалом, можна говорити про досить широкий клас галогенідів із шаруватою кристалічною структурою. Так, кристали йодистого кадмію належать до сімейства галогенідів типу MX₂ із шаруватою структурою, яка формується щільним гексагональним пакуванням атомів йоду (рис. 1.6), в половині октаедричних порожнин якого шарами розміщені атоми кадмію.

Взаємодія атомів кадмію, які володіють сильною поляризуючою здатністю, з атомами йоду, що легко поляризуються, приводить до утворення потрійних шарів I – Cd – I, в середині яких існують сильні іонно-ковалентні зв'язки, енергія яких, оцінена по енергії дисоціації Cd – I, становить 50 ккал/моль [7].

Сусідні потрійні шари зв'язані між собою слабкими ВдВ зв'язками, так що анізотропія сил зв'язку Cd – I/I – I становить ~ 125. Вона зумовлює різку анізотропію механічних властивостей CdI₂, яка проявляється у ідеальній спайності кристалу вздовж базисних площин (0001) [7].

СdI₂ є однією з політипних сполук, що кристалізуються лише в гексагональній модифікації. На даний час відомо приблизно 200 політипів

йодистого кадмію. У 2H-політипу CdI_2 параметри елементарної комірки становлять a=b=0,428 нм, c=0,686 нм.

Однак найпоширенішою є чотиришарова структура (4H-CdI₂), елементарна комірка якої містить два потрійні шари, а отже значення *с*параметра 4H-політипу вдвічі перевищує відповідне значення для 2Hструктури і становить 1,373 нм.

Слабкий зв'язок між атомами йоду сусідніх потрійних шарів спричинює існування в структурі CdI₂ BдB щілин, які формуються незаповненими октата тетраедричними порожнинами. Оскільки товщина шарового пакета I–Cd–I становить 0,342 нм, то, використовуючи значення *с*-параметра 2H-політипу, отримуємо, що ширина BдB щілини у CdI₂ становить 0,344 нм.



Рис.1.6. Структура шаруватого кристалу CdI₂ (4Н-політип).

Слабкий зв'язок між сусідніми шарами приводить до виникнення в шаруватих кристалах крайових і часткових дислокацій, які пов'язані зі зміщенням частини кристала за базисними площинами. З частковими дислокаціями зв'язані дефекти пакування, які є одним з основних типів дефектів у шаруватих сполуках. Дефект пакування полягає в зміщенні шару з правильного положення в структурі. Оскільки напрям зміщення є паралельним до шарів, то роль дефектів зводиться до порушення регулярності структури в напрямі, перпендикулярному до зміщення, який в шаруватих кристалах співпадає з *с*-віссю. Звідси випливає, що існування дефектів упаковки приводить до одномірного розупорядкування структури вздовж кристалографічної осі *с*.

Аналіз літературних даних із структурних досліджень одного з модельних представників сімейства шаруватих кристалів, йодистого камдію, показує, що значення *с*-параметру кристалічної ґратки є структурно-чутливим: його величина залежить від способу отримання кристалів та типу і концентрації домішок [35, 36]. Аналіз експериментальних даних дозволяє зробити висновок, що зміни с-параметру ґратки пов'язані, насамперед, з локалізацією домішок у ВдВ-щілинах (інтеркалювання кристалів) та/або виникненням хімічного зв'язку між інтекалянтом та аніонами ґратки (такзваних ковалентних мостиків). Додатково такі атоми впливають на фононні спектри (внаслідок виникнення додаткових силових констант) та нелінійнооптичні властивості (внаслідок збільшення ацентризму ґратки).

До піонерських досліджень наноструктур, сформованих у шаруватих кристалах, можна віднести роботи [37, 38], у яких продемонстровано, що під дією електронного променя в йодистому кадмії формуються нанокристали, форма яких є близькою до гексагональної. Вигляд таких наночастинок під різними кутами показано на рис. 1.7. Частинки володіють металічним ядром, яке формується внаслідок випаровування галогену під дією електронного пучка. Ці частинки є переважно металічними, оскільки у них відношення Cd до I становить 2 до 1, тоді як у стехіометричних сполуках це співвідношення рівне 1 до 1,5.



Рис. 1.7. Зображення гексагональних наночастинок у йодистому кадмії, отримані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) [37].

Нещодавно було синтезовано нанопластинки CdI_2 змінної товщини у діапазоні 5-220 нм, які вирощуються на підкладках SiO_2/Si з використанням одностадійного фізичного методу осадження з газової фази [39]. Отримані нанопластинки трикутної та гексагональної форми (рис. 1.8) з лінійними розмірами до 10 мкм. За структурою такі наноформування є монокристалами. Спектри комбінаційного розсіяння отриманих нанопластинок узгоджуються з характерними піками для об'ємного CdI_2 , а рентгенівські дослідження показують, що отримані нанорозмірні кристали, переважно орієнтовані вздовж напрямку [001].

Новий тип наноматеріалів для оптоелектронних застосувань запропоновано на основі ще одного типового представника матеріалів з вираженою шаруватою структурою – CdBr₂.



Рис. 1.8. Типові зображення нанопластинок CdI₂, вирощених на підкладці SiO₂/Si, що показують гексагональну і трикутну форму наноформувань. Зміна кольору відповідає зміні товщини. Вказівник масштабу відповідає розмірові 10 мкм [39].

Кристали CdBr₂, зокрема, леговані іонами срібла Ag⁺ та міді Cu⁺, володіють фотохромними властивостями, тому становлять інтерес з точки зору вивчення природи смуг поглинання та електронних процесів, які зумовлюють фотохромізм.

За допомогою оптико-люмінесцентних досліджень визначено, що в легованих міддю кристалах CdBr₂ іони Cu⁺ заміщують іони Cd²⁺ у регулярних вузлах кристалічної ґратки, а ефективний від'ємний заряд, який виникає при такому заміщенні, компенсується іоном Cu_i⁺, розміщеним у міжвузлових позиціях (всередині шару Br–Cd–Br або у BдB щілині між двома сусідніми аніонними шарами). Як наслідок, утворюються домішкові центри, які зумовлюють додаткові смуги поглинання і люмінесценцію.

Вважається, що ці домішкові смуги поглинання і люмінесцентні пов'язані з переходами електронів між рівнями електронних конфігурацій $3d10 \leftrightarrow 3d94s$. Водночас іон Cu_i⁺, який також має октаедричне оточення з боку аніонів, а отже, володіє такою ж системою рівнів, не розглядають як "активний" при оптико-люмінесцентних переходах.

Спектри поглинання CdBr₂ у цілому спектри поглинання можна описати як суму спектрів фрактальних агрегатів (з певною «ваговою функцією»), утворених кластерами (Ag)_n різних розмірів які динамічно взаємодіють між собою. Специфічні смуги у спектрах поглинання кристалів CdBr2–Ag в області 273 і 280 нм та більш довгохвильове неперервне поглинання, на фоні якого виділяється сходинка при 290...310 нм і слабкі смуги при 330 і 345 нм. Експериментальні дані пояснюються у рамках моделі, у якій домішкові іони Ag⁺ (та атоми Ag₀) разом з власними дефектами ґратки формують нанометричні кластери. Володіючи дискретним енергетичним спектром, деякі рівні кластерів потрапляють у заборонену зону CdBr₂, зумовлюючи появу смуги поглинання в області прозорості кристала (T = 77 K).

У [40] принципову можливість показано отримання тонких гексагональних монокристалічних шарів нанокристалів CdBr₂, що належать до політипу 6Н. Продемонстровано можливість зменшення товщини таких шарів до декількох нанометрів. Дослідження оптичного поглинання таких шарів чітко показують синій спектральний зсув для краю поглинання до 30 нм 3 рис. 1.9 можна чітко бачити, що при зменшенні товщини (рис. 1.9). наношарів CdBr₂ край поглинання зміщується у бік коротших довжин хвиль. Такий вид спектрального зсуву викликаний квантовими ефектами. При товщині шару вище 20 нм спектри краю поглинання практично не змінюються, що відповідає поведінці об'ємного кристалу, у якому квантові ефекти відсутні.



Рис. 1.9. Спектральна залежність поглинання для шарів CdBr₂ різної товщини [40].

Представлені у [40] дані однозначно вказують на те, що використання розщеплених кристалічних наношарів може бути ефективною та економічно доступною технологією для оптоелектроніки.

1.6. Нанокомпозитні структури

Вважається, що додавання наноструктурованих елементів у діелектричні, зокрема полімерні, матриці суттєво впливає на властивості отриманого нанокомпозиту [41]. Визначальним фактором є термодинаміка взаємодії нанонаповнювача з матеріалом матриці. Для випадку наночастинок у припускається, що відносні розміри наночастинки і хімічно подібних полімерних ланцюгів – ще критичний параметр, який визначає характер такої взаємодії. Ефективна термодинамічна взаємодія відбувається, коли ланцюги більші, ніж наночастинки.

Проте експериментально термодинаміка залишається не до кінця вивченою, оскільки початковий стан дисперсії або агрегації наночастинок, який впливає на кінцевий розподіл наночастинок у матриці після заключної фази синтезу, суттєво залежить від процесу підготовки зразків. Кількісна характеристика дисперсії та орієнтаційних станів наночастинок полімерної матриці є критичними для фундаментального розуміння структури та властивостей цього класу нанокомпозитів. Однак, отримання таких характеристик ускладнюється внаслідок полідисперсності та неоднорідності наночастинок та їх різноманіття. Як правило, структурна характеристика нанокомпозитних матеріалів отримується за допомогою силової, оптичної та електронної мікроскопії, рентгенівських досліджень, експериментів з розсіяння нейтронів, оптичної спектроскопії методи, а також електричних та діелектричних вимірювань [42].

З моменту першого спостереження перколяції у нанокомпозитах досліджено кілька десятків полімерних матриць, для яких нанонаповнювачем слугували вуглецеві нанотрубки [43]. ВНТ мають виняткові електричні і механічні властивості, такі як надзвичайно висока провідність і механічна міцність. Їхнє використання в нанокомпозитах як наповнючого матеріалу розглядатися як один з найбільш перспективних з точки зору практичних застосувань.

ВНТ – це циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох мікрометрів. Нанотрубки можуть мати різну атомну структуру, причому нанотрубки різної структури мають відмінні властивості [26, 44-46]. Розрізняють одно- та багатосінкові вуглецеві нанотрубки (ОСВНТ та БСВНТ). Слід зазначити, що ВНТ відзначаються високими показниками фізико-механічних властивостей. Наприклад, модуль Юнга для сталі (E = 0,21 ТПа) приблизно у 30000 разів

більший, ніж у гуми. При цьому модуль Юнга для ВНТ коливається від E = 1,28 ТПа до E = 1,80 ТПа [47]. Це означає, що ВНТ характеризуються підвищеною жорсткістю. Однак, вуглецеві кільця нанотрубок сформовані у вигляді правильних шестикутників і при згинанні можуть змінювати свою структуру. Зокрема, вуглець-вуглецеві зв'язки у ВНТ є *sp*2-гібридизовані. При згинанні вони можуть змінювати свою форму, що попереджує їх руйнування. За рахунок наведених вище властивостей вуглецеві ВНТ використовують у електронних приладах та у вигляді армуючих матеріалів для композитів, у тому числі і полімерних, з підвищеними експлуатаційними характеристиками [48- 50].

Додавання навіть відносно невеликої кількость провідних ВНТ до непровідної полімерної матриці веде до формування нанокомпозитів з кращою електропровідністю. Матриці, наповнені такими матеріалами, відзначаються поліпшеними фізико-механічними адгезійними, властивостями та експлуатаційними характеристиками цілому. При використанні В нанонаповнювачів постає завдання попередження агрегації та рівномірного розподілу наночасток за об'ємом. Одним із шляхів вирішення цього завдання застосування енергетичних полів. Серед останніх перспективним є € використання ультразвукової обробки композиту при оптимальних температурно-часових режимах перед додаванням затверджувача, ШО забезпечує активацію процесів структуроутворення на межі розділу фаз «нанонаповнювач – зв'язувач» і водночас покращує властивості композитних матеріалів.

Критичний вміст ВНТ, що відповідає різкому збільшенню провідності, зазвичай називають порогом перколяції. Класична теорія перколяції по суті розглядає формування провідних шляхів усередині полімерної матриці. Поняття перколяції пояснене на рис. 1.10 [51], де показана провідність полімерного нанокомпозита, як функція концентраціїї доданих нанотрубок.


Рис. 1.10. Ілюстрація порогу перколяції, пов'язаного із формуванням провідної мережі нанотрубок у діелектричній (полімерній) матриці [51].

Фізичні властивості матеріалів завжди нерозривно зв'язні з геометрією. Завдяки великій кількості об'єктів і розмірів кластерів геометричні властивості впливають на характеристики наносистем, які описуються цими властивостями. Тому подібні підходи можуть бути використаними для моделювання різноманітних середовищ, що зумовило широке використання теорії перколяції у комп'ютерному моделюванні багатьох явищ.

Для ВНТ вагомою є роль поверхні, що призводить до формування значних ділянок взаємодії між матрицею та ВНТ і, отже, ефективної зміни властивостей матриці завдяки нанонаповнювачу. Модифікація ВНТ (рис. 1.11) може забезпечити покращення дисперсії і, отже, електропровідності композитних систем [52].

Багатостінкові вуглецеві нанотрубки, незважаючи на високу механічну міцність, стійкі до критичних деформацій згинання, розтягування, стискання, які здійснюються за рахунок перебудови структури без порушення суцільності. Для них характерний телескопічний ефект, вони впливають на надмолекулярну структуру, а велика площа поверхні – на можливість реалізації більш ефективної передачі навантаження від матриці до наповнювача [53].



Рис. 1.11. Можливі функціональні модифікації ВНТ [52].

Нанонаповнювачі застосовують в нативному стані або піддавши їх різного характеру активації, наприклад функціоналізації, диспергуванню, опроміненню чи іншому впливу. Нативні форми наночастинок можуть значно впливати на властивості нанокомпозитів, навіть не утворюючи ковалентного зв'язку з матрицею.

Додавання ВНТ (1–2 %, а іноді навіть 0,1–0,3 %) збільшують модуль пружності та міцність на розрив в рази [47], при цьому підвищуються теплопровідність, електропровідність та діапазон робочих температур композитів, завдяки підвищенню температури переходу у склоподібний стан. Армування полімерів діоксидом кремнію та вуглецевими волокнами значно підвищує механічні характеристики, зокрема межу міцності, ударну в'язкість та стійкість до руйнування. Це пояснюють тим, що наночастинки впливають на формування надмолекулярної полімерної структури композитів, і тому так суттєво можуть покращувати властивості матеріалу.

Іншим результатом додавання наповнювачів до полімерної матриці є зміна реологічних властивостей [53]. Так, виявлено, що стан так званої «реологічної перколяції» реалізується разом з електричною перколяцією. Більшість авторів визначають «реологічну перколяцію» як достатньо різке збільшення модуля пружності зі зростаючим вмістом наповнювача в діапазоні концентрацій, при яких спостерігається електрична перколяція. Залежно від точності проведених вимірювань та їх інтерпретації, у літературі можна знайти різні результати щодо існування реологічного переходу.

У [55] виявлено, що для БСВНТ диспергованих у полікарбонаті існує реологічний поріг, який збігається з порогом перколяції електропровідності. Для аналогічної системи досліджується температурно-залежна реологічна перколяція, критичні концентрації для якої можуть бути нижчими або вищими відповідного значення для порогу електричної перколяції. До полімерів, які активно випробовуються як матриці для взаємодії з ВНТ, належать епоксидні смоли. Серед їхніх переваг – хороші механічні властивості, стійкість та термічні властивості [56-59].

Епоксидні смоли є термореактивними, їхнє затверджування відбувається в інтервалі температур від 5 до 150 °С. Додавання ВНТ впливає на реакцію затвердіння епоксидних смол. Показано, що ВНТ діють як сильний каталізатор і підвищують температуру затвердіння, а також покращують стійкість до термічної деградації через більш високу теплопровідність.

Вуглецеві нанотрубки важко диспергувати у полімері через сильні взаємодії притягання між окремими нанотрубками. ВНТ агрегуються, утворюючи так звані клубки (рис. 1.12), які важко розділити [60].



Рис. 1.12. Клубок нанотрубок у значному збільшенні на зображенні, одержаному на електронному скануючому мікроскопі [60].

Один з методів, що використовується для диспергування ВНТ у матриці – це змішування у розчині. Ця процедура включає диспергування ВНТ у розчиннику, найчастіше шляхом ультразвукової обробки. Дія ультразвуку на скупчення нанотрубок схематично проілюстрована на рис 1.13.



Рис. 1.13. Схематичне зображення руйнування клубка ВНТ у результаті дії ультразвукових хвиль: а) переламування однієї нанотрубки; б) руйнування агрегату з нанотрубок.

При обробці композиції ультразвуком необхідно враховувати два суперечливих фактори. З одного боку зростання потужності УЗ дозволяє більш ефективно розбивати агрегати частинок і рівномірно розподіляти частки в об'ємі, що позитивно позначається на характеристиках матеріалу. З іншого боку ультразвук впливає на структуру термореактивної матриці, і зростання його потужності, можливо, здатне призводити до деструкції окремих зв'язків. Для епоксидної композиції рекомендоване значення інтенсивності ультразвукових коливань складає 30 кВт/м².

Далі розчин ВНТ, у свою чергу, змішується з полімером і кінцевий композит отримується шляхом осадження на підкладку [52]. При змішуванні розчину виникає тенденція до агломерації ВНТ під час випаровування розчинника. Іншими способом диспергування є використання поверхневоактивних речовин а також високотемпературне змішування для диспергування у матрицях термопластичних полімерів. Також використовується полімеризація *in situ*, коли ВНТ спочатку диспергують у мономері з подальшою полімеризацією.

Багато дослідницьких зусиль направлені на виробництво полімерних композитів, наповнених ВНТ, проте навіть після років досліджень повною мірою потенціал використання ВНТ, як функціональної домішки, серйозно обмежений труднощами, пов'язаними з дисперсією ВНТ, які заплутались в процесі синтезу і поганої міжфазної взаємодії між ВНТ і полімерною матрицею. Внутрішня тенденція ВНТ до утворення агломератів, внаслідок їх ВдВ-взаємодії (0,5 еВ/нм) [61], значно обмежує реалізацію їх потенціалу, як нанорозмірних армуючих наповнювачів в різних матрицях.

Найбільш вивченими є механічні, електричні та термічні властивості композитів на основі ВНТ. Так, показано, що поріг перколяції поріг (концентрація нанонаповнювача, при якій у матриці формується провідна мережа) у композитах із структурою «ВНТ – епоксидна смола» значною мірою залежить від ступеня дисперсності нанотрубок [41,54]. Встановлено, що диспергування нековалентних функціоналізованих ВНТ у полістиролі або полікарбонаті може збільшити електропровідність на порядки у порівнянні з чистим полімером. Продемонстровано, що поріг перколяції є вищим для полікарбонату з додаванням 0,11 мас.% ВНТ, ніж для полістиролу з додаванням 0,045 мас.% ВНТ. Це показує, що поріг перколяції може залежати від властивостей матриці, а не лише від концентрації наповнювача. У [62] висловлено припущення, що для нанокомпозитів з ВНТ характерний стрибкоподібний механізмом провідності між сусідніми трубками.

У роботі [63] представлено результати дослідження частотних залежностей електропровідності на постійному струмі (σ_{dc}) дво- та трикомпонентних полімерних композитних матеріалів: двокомпонентної системи, де в якості наповнювача використовували різні види нановуглецю, й трикомпонентної системи, де в якості другого наповнювача використовували дисперсний нітрид бору (BN). Дослідження виконували в діапазоні частот від

10 до 10⁷ Гц за кімнатної температури Т = 293 К. Було показано, що додавання нітриду бору збільшує електропровідність композиту, як з графітовими нанопластинами, так і з ВНТ, а також зменшує величину перколяційного переходу на 0,004 об'ємних частки. Виявлено, що частотна залежність електропровідності σ_{ac} має три різні ділянки: (1) при низьких частотах σ_{ac} не залежить віл частоти; (2)при досягненні граничної частоти $f_{\rm rn}$ електропровідність описується степеневим законом $\sigma_{ac} \propto f_s$, де значення s варіюються від 0,6 до 1,0; (3) область насичення. Встановлено вплив морфології наповнювача на характер зміни електропровідних та перколяційних характеристик композиту нановуглець-полімер при додаванні дисперсного діелектричного наповнювача. Введення BN як другого діелектричного компонента в композит полімер-нановуглець призводить до зсуву порогу перколяції й збільшення загальної електропровідності композиту, але не змінює загальний вигляд залежности електропровідності від частоти $\sigma_{ac}(\omega)$, а також призводить до зниження критичної частоти. Це вказує на зниження ступеня агрегованості нановуглецевого наповнювача в композиті. Аналіз частотних залежностей електропровідності композиту полімер-нановуглець у межах моделі зміщення випадкових блукань показав, що при додаванні нітриду бору в композити з графітовими нанопластинами відбувається розупорядкування наповнювача, а в композитах з ВНТ упорядкування наповнювача.

Ще однією важливою проблемою, яка стосується полімерних нанокомпозитів є кінетика формування, яка визначає, як швидко і яким чином утворюються такі нанокомпозити. Кінетика формування полімерних нанокомпозитів є ще менш вивченою і зрозумілою, аніж термодинаміка таких матеріалів. Однак, процес формування повинен бути добре зрозумілий перед початком керованого синтезу і довготривалого використання полімеру. В останні кілька років з'явилася низка робіт які вивчають питання кінетики формування в стосунку до полімерних нанокомпозитів із застосуванням комп'ютерних симуляцій.

Розрахункові методи є одним з важливих інструментів для електричних, термічних механічних властивостей прогнозування та композитів з ВНТ. Моделювання методом Монте-Карло [43] показує, що поріг перколяції обернено пропорційний співвідношення «довжина/діаметр» нанонаповнювача. У цій же роботі розраховано критична об'ємна частка нанонаповнювача, при якій досягається перколяційний поріг. Така частка становить близько 0,01% для співвідношення «довжина/діаметр», яке рівне 2000. У [64] запропоновано аналітичну модель для прогнозування ефективної електропровідності ВНТ композитів не лише з урахуванням об'ємної частки нанонаповнювача, й беручи до уваги анізотропія і деформацію нанотрубок. При цьому виявлено, що кривизна ВНТ суттєво впливає на ефективну електропровідність композиту.

Взагалі кажучи, експериментально зафіксувати присутність ВНТ в полімерній матриці доволі складно. Деякі приклади зображень диспергованих ВНТ у полімерах, отримані за допомогою методик ТЕМ, СЕМ і АСМ, показані на рис. 1.14 [65].

Для синтезу нанокомпозитів важливими є діаметр (зокрема кількість шарів) та довжина ВНТ, кількість і якість агломератів, стан поверхні, присутність домішок. Якість наповнюючого матеріалу визначаються такими етапами його підготовки, як синтез, очистка від різного роду домішок, деагломерація та функціоналізація поверхні. На якість нанотрубок як матеріалу, в першу чергу, впливає метод їх синтезу.

Альтернативні методики, за якими синтезують ВНТ – це дуговий розряд, лазерна абляція і хімічне осадження парів. Метод дугового розряду, імовірно, найпростіший для синтезу БСВНТ, проте якість отриманих ВНТ і характер росту не найкращі у порівнянні з іншими методами [66]. Середній вихід продукту у діапазоні від 30 до 90%.



Рис. 1.14. Морфологія полімерних композитів з вуглецевими нанотрубками, отриманих різними методиками. *a,b,c,d* – ТЕМ зображення, *e,f,g,h* – СЕМ зображення [65].

Основною перевагою цього методу є економічне виробництво БВНТ каталізатора, а принциповим недоліком утворення коротких і забруднених

домішками ВНТ, яке вимагає очищення від домішок для створення ВНТ високої якості. Техніка лазерної абляції використовує лазер високої потужності, отримані БВНТ є основним продуктом та вони меншої довжини в порівнянні з нанотрубками, отриманими методом дугового розряду [67]. Типовий вихід цього процесу становить близько 70–80%, чистота отриманих нанотрубок значно вища.

Можливий контроль якості продукту, але висока вартість виробництва, викликана затратами для роботи з лазером є істотним недоліком. Хімічне осадження парів дозволяє синтезувати ВНТ в промислових масштабах, регулювати якість та контролювати розміри утворених нанотрубок. Вихід коливається від 20 до 100% з мінімальною потребою в очищенні синтезованих ВНТ від незначних слідів аморфного вуглецю. За допомогою цього підходу можна отримати дуже довгі вуглецеві нанотрубки. Недоліками цього методу є велика кількість структурних дефектів [68] і більша агломерованість в порівнянні з матеріалами, отриманими методами дугового розряду і лазерної абляції.

1.7. Гібридні наноструктури, сформовані на підкладках

Починаючи з піонерських робіт Тенга та Ван Слайка [69] та досліджень електролюмінесценції полімерів [70] вивчення поляризованої люмінесценції в органічних структурах швидко утвердилося як нова галузь прикладних досліджень. Синтез нових сполук дозволив отримати емісію в широкому діапазоні довжин хвиль і підвищити критичні характеристики пристроїв, зокрема яскравість, енергетичну ефективність та стабільність, тим самим дозволивши їх впровадження у промислове виробництво. Сучасний стан справ у цій, відносно новій, галузі, узагальнений у низці робіт, у тому числі у [71].

Однак, ринок пристроїв відображення інформації ринок є складним для будь-яких нових технологій, оскільки існує жорстка конкуренція між

домінуючими на сьогодні недорогими пристроями на основі рідких кристалів та інноваційними розробками, які, як очікується, будуть домінувати в майбутньому. Тому йде активний пошук застосувань для структур з поляризованою люмінесценцією, які зможуть співіснувати з технологіями дисплеїв на основі рідких кристалів. Таку можливість вперше широко 1995 було обговорювали V році, коли продемонстровано електролюмінесценцію у пристроях на основі впорядкованих полімерів. Стало зрозумілим, що такі пристрої будуть особливо ефективними як підсвітка для стандартних рідкокристалічних дисплеїв, оскільки дозволяють виключити з конструкції поляризатор, який вносить додаткові втрати, пов'язані з поглинанням світла.

Ключовим елементом лисплеїв нового покоління € органічні світлодіоди, структура яких показана на рис 1.15 [72]. Основою ОСД є флуоресцентний або фосфоресцентний органічний матеріал. Обидва процеси передбачають повторне випромінювання поглиненого світла на більшій довжині хвилі; у фосфоресценції квантово-механічні процеси, що призводять до повторного випромінювання, є більш складними, тому випромінювання триваліше. Світловипромінюючий матеріал формує тонку плівку, зазвичай товщиною 70-100 нм, яку технологічно розміщують між двома електродами. З них анод, як правило, прозорий, а катод виконує роль дзеркала, яке ідеально відбиває фотони назад у бік прозорої сторони.

Розрізняють декілька типових конструкцій ОСД. При електричному збудженні у ОСД флуоресцентного типу лише синглетним станам властиве загасання люмінесценції з наносекундним часом життя екситонів, що встановлює теоретичну межу внутрішньої квантової ефективності (IQE) на рівні 25%, як показано на малюнку 4а.

У триплетно-триплетному флуоресцентному ОСД два триплетні екситони можуть зливатися і утворювати один синглетний екситон через так

званий процес триплетного синтезу, що покращує теоретичну межу квантової ефективності до 62,5%.

У фосфоресцентному ОСД з додаванням атомів важких металів (наприклад, Ir та Pt) використовується сильне спін-орбітальне зчеплення, яке значно скорочує тривалість життя триплетів (до мікросекунд), що призводить до ефективної фосфоресцентної емісії. Для таких структур теоретично можливо досягти 100% квантової ефективності.

Безпосереднє використання поляризованого підсвічування без додаткових поляризаторів потребує високих ступенів поляризації: від 12 до 200, залежно від застосування [71]. Це робить актуальною проблему впорядкування оптично анізотропних випромінюючих елементів (органічних модекул) на поверхні-підкладці.

Існує низка методів, які можна використовувати для впорядкування люмінесцентних молекул органічних матеріалів:

- механічне вирівнювання;
- осадження Ленгмюра-Блоджетта;
- самоорганізація молекул;
- використання модифікованих поверхонь.

Ступінь впорядкування молекул матеріалу в теорії кількісно оцінюють за орієнтаційним «параметром порядку» *s*. Строго кажучи, термін «параметр порядку» походить з теорії фазових переходів Ландау і застосовується до анізотропних систем, які знаходяться в стані термодинамічної рівноваги [73].

Разом з тим, у рідких кристалах орієнтаційний параметр порядку визначається виключно геометричними факторами, тому багатьма авторами термін застосовується для опису для будь-якого орієнтованого стану анізотропної молекули. Він також був узагальнений на двовимірні випадки. Перехід між дво- та тривимірними моделями відбувається при товщинах плівок, співмірними з довжиною орієнтованого елемента, наприклад, довжини молекули полімеру.



Рис.1.15. Базова структура органічного світлодіода. ЕМL – емісійний шар, HTL – дірковий транспортний шар [72].

Полімерні плівки можуть орієнтуватися за допомогою механічних методів, таких як розтягування чи натирання. Так, пристрій з поляризованою

люмінесценцією [74] було створено на основі плівок полі (3- (4-октилфенил) - 2,2-бітіофену) на поліетилені, який розтягувався до подвоєної початкової довжини. Поляризовані спектри люмінесценції таких плівок показані на рис. 1.15.



Рис. 1.16. Поляризована люмінесценція у плівках на основі на основі полі (3-(4-октилфенил) -2,2-бітіофену), орієнтованих з допомогою розтягування поліетиленової підкладки.

Метод розтягування, однак, має певні недоліки. Процес орієнтування в цьому методі спирається спирається на здатність ланцюжків рідкого полімеру видовжуватися між зв'язуючими точками. Таким чином, щоб уникнути руйнування пристрою, плівки повинні бути в'язкопружними. Складнощі, що виникають при прямому визначенні структури гібридних плівок на основі рідкокристалічних молекул ініціювали дослідження, що спираються на модельний опис систем з порушеним трансляційним порядком. У термінах хоземанівської моделі паракристалу була розглянута структура основних рідкокристалічних фаз і проведена їхня класифікація за типом порушень трансляційного порядку [75]. Кластерну модель Фонка також можна розглядати як один з варіантів аналізу систем з порушеннями різного типу, де для опису локальних флуктуацій електронної густини вводиться кореляційна функція, що дозволяє (як і у випадку хоземановской моделі) оцінити розміри порушень ближнього (шорсткість) і далекого (довжина перекручувань) порядку. У термінах цієї моделі були інтерпретовані рентгенівські дані низки рідкокристалічних полімерів.

З точки зору практичного застосування, найважливішим параметром для ОСД є квантова ефективність електролюмінесценції, незалежно від спектрального складу випромінювання. Особливе значення має зовнішня квантова ефективність, який визначається відношенням кількості випромінюваних фотонів до кількості інжектованих зарядів [76]. Слід також враховувати, що ефективність люмінесценції органічних випромінюючих молекул в агрегованому стані загалом менша, аніж у розчині.

Висновки до розділу 1

Зроблено літературний огляд структури та властивостей наноструктур, які вважаються перспективними для подальшого розвитку мікро- та наноелектроніки.

прогрес Можна констатувати, ЩО електроніки пов'язаний i3 фізичних проявляються використанням явищ, які на нанота субнанорозмірному рівнях структурної організації функціональних матеріалів і пов'язуються з реалізацією квантово-розмірних ефектів.

За результатами огдяду ідентифіковано одну з ключових проблем – вивчення механізмів впливу на процес агрегації наноелементів з метою отримання нових з покращеними властивостями. Ця проблема потребує вирішення для широкого класу функціональних матеріалів електроніки, які синтезуються у рамках підходу «знизу–вгору».

Відзначено, що шаруваті кристали, для яких характерний сильний ковалентний зв'язок у кожному атомному шарі і слабкі Ван-дер-Ваальсові взаємодії між окремими шарами, мають значний потенціал для створення структур, хімічний склад і електронна структура яких керовані на атомарному рівні.

Шляхом аналізу альтернативних шляхів структурної організації наноелементів показано перспективу додавання нанорозмірних наповнювачів, таких як наночастинки, нанотрубки чи наностержні у діелектричну матрицю. Приведено конкретні приклади синтезованих гібридних матеріалів такого типу з істотно покращеними фізичними властивостями та ідентифіковано невирішені задачі пов'язані із їхнім дослідженням.

Інтенсивний розвиток в області розробки нових електропровідних полімерних композицій з використанням нанодисперсних вуглецевих наповнювачів (нанотрубки, ультрадисперні форми графіту, вуглецеві волокна та нитки) зумовлений широкими можливостями використання цих матеріалів. Не зважаючи на значний об'єм досліджень в даній 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.

Можна підсумувати, 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.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ НАНОСТРУКТУР

Вичерпна характеристика фізичних властивостей наноструктурованих матеріалів отримується за допомогою силової, оптичної та електронної мікроскопії, рентгенівських досліджень, експериментів з розсіяння нейтронів, методів оптичної спектроскопії, а також електричних та діелектричних вимірювань. З урахуванням того, синтез зразків наноструктур – це часто складний і пов'язаний з експериментальними труднощами процес, велике значення має прогнозування їхніх властивостей з допомогою комп'ютерних експериментів.

2.1. Методика атомно-силової мікроскопії

Одним із видів скануючої зондової мікроскопії є атомно-силова мікроскопія – потужний комплекс методів дослідження морфології і локальних властивостей поверхні твердого тіла з високим просторовим розділенням. У дисертаційному досліджені використовувалися атомно-силові мікроскопи Solver P47-PRO та Bruker Multi Mode.

Основними функціональними блоками Solver P47 PRO (рис. 2.1) є:

- платформа з віброізолюючою системою, на яку встановлюється блок підведення зразків (рис. 2.1, *a*);
- змінний сканер (п'єзокерамічна трубка) (рис. 2.1, б);
- зондовий давач (зонд) (рис. 2.1, в);
- захисний ковпак;
- система керування (система зворотнього зв'язку);



Рис. 2.1. Будова атомно-силового мікроскопа Solver P47-PRO: а – блок підведення зразків, встановлений на віброізолюючу платформу; б – змінний сканер; в – зонд.

В АСМ-методах за допомогою зондового давача сканується поверхня зразка і реєструється зміна сили взаємодії вістря (голки) зонда з досліджуваною поверхнею. Голка розміщена на кінці пружної балки – кантилевера, закріпленого на кремнієвій основі – чіпі зонда.

Під час досліджень було використано контактні та напівконтактні зондові давачі з прямокутними кантилеверами жорсткістю 0,03 та 11,8 Н/м відповідно. Радіус заокруглення вістря зонда не перевищував 10 нм. Роздільна здатність приладу по висоті становить 0,1 нм.

Найменша деформація кантилевера детектується з допомогою оптичної щоб випромінювання системи, яка юстується таким чином, напівпровідникового лазера фокусувалось на кантилевері зондового давача, а відбитий пучок потрапляв точно центр фоточутливої області В чотирисекційного напів-провідникового фотодіода. Оптична система та зондовий давач містяться у вимірювальній головці мікроскопа.

Процес сканування відбувається з допомогою сканера (рис. 2.1, б) під дією пилкоподібної напруги, що формується цифро–аналоговими перетворювачами. Максимальне поле сканування змінного сканера, що використовувався в роботі, становить 100 х 100 мкм, а максимальний перепад висот – 1,5 мкм.

Зонд рухається вздовж визначеної лінії (рядка), при цьому в пам'ять комп'ютера записується величина сигналу на сканері, пропорційна рельєфу поверхні. Після того, як зонд повернувся у вихідну точку, він переходить на наступний рядок сканування (кадрова розгортка).

Інформація, отримана з допомогою системи зворотнього зв'язку мікроскопа зберігається у вигляді АСМ–кадру – двовимірного масиву цілих чисел а_{іј} (матриці). Як правило АСМ–кадри – це квадратні матриці, які мають розмір 2ⁿ (256х256 або 512х512 елементів). Кожному значенню пари індексів і, ј відповідає визначена точка поверхні в межах поля сканування. Візуалізація АСМ – кадрів відбувається засобами комп'ютерної графіки у вигляді тривимірних (3D) та двовимірних (2D) зображень.

Під час АСМ-вимірювань морфології мікро- та наноструктур використовувалися контактний та напівконтактний режими роботи мікроскопа, тому коротко розглянемо їх.

В контактному режимі кінець вістря зонда знаходиться в неперервному контакті з досліджуваною поверхнею. Внаслідок взаємодії атомів вершини вістря зонда і поверхневих атомів зразка, між ними виникають сили відштовхування, зрівноважені капілярними силами (при вимірюванні на повітрі) та силою пружності кантилевера. Цей метод базується на використанні методів постійної сили та латеральних сил [77].

В методі постійної сили в процесі сканування поверхні зразка величина вигину ΔZ кантилевера, а отже і величина сили між зондом і поверхнею, підтримується постійною і рівною величині ΔZ_0 з допомогою системи зворотного зв'язку та п'єзокерамічної трубки. При цьому, керуюча напруга в колі зворотнього зв'язку, яка подається на Z – електрод сканера, буде пропорційною рельєфу поверхні зразка Z = f(x, y). Силу взаємодії *F* зонда з поверхнею можна оцінити наступним чином [77]:

$$F = k\Delta Z, \tag{2.1}$$

де k – жорсткість кантилевера; ΔZ – величина, яка характеризує його вигин.

Метод латеральних сил дозволяє розрізняти області з різними коефіцієнтами тертя, а також підкреслювати особливості рельєфу поверхні. В методі латеральних сил використовується торсійний вигин зонда. Для малих відхилень кут закручування пропорційній поперечній (латеральній) силі. При скануванні гладкої поверхні з ділянками, що володіють різними коефіцієнтами тертя, кут закручування зонда змінюється на кожній ділянці. Це дозволяє проводити вимірювання локальної сили тертя.

В напівконтактному режимі (перервного контакту) кантилевер під дією п'єзовібратора здійснює вимушені механічні коливання поблизу поверхні з амплітудою 10 - 100 нм і частотою, близькою до резонансної. В цьому режимі сканування, на відміну від контактного, вістря зонда торкається поверхні зразка лише в нижній точці коливань. А це означає, що лише протягом короткої частини періоду коливань зонд "відчуває" контактні відштовхувальні сили. В цьому випадку система зворотнього зв'язку з допомогою системи зворотнього зв'язку та п'єзокерамічної трубки забезпечує задану амплітуду коливань ΔA_0 [77].

Коли в процесі коливань вершина голки зонда торкається поверхні зразка, він "відчуває" не лише сили відштовхування, але й адгезивні, капілярні сили. В результаті такої взаємодії відбувається зсув не тільки частоти, але й фази коливань кантилевера відносно вимушуючих коливань п'єзовібратора. Якщо поверхня зразка є неоднорідною по своїх властивостях, відповідним буде і фазовий зсув. В цьому методі, який отримав назву методу відображення фази, розподіл фазового зсуву по поверхні відображає розподіл характеристик (електричних, магнітних) матеріалу зразка [77]. 2.2. Методики флуоресцентної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії

Для того, щоб зрозуміти природу фаз, а також ідентифікуфати домішки було застосовано флуоресцентну мікроскопію [78]. та вкраплення Флуоресцентна мікроскопія є методом отримання збільшеного зображення, проте ґрунтується на використанні стимульованого свічення атомів та молекул на поверхні, які збуджуються зовнішім світлом. У флуоресцентному мікроскопі поверхня зразка опромінювалася світлом із меншою довжиною хвилі (використано систему освітлення Lumen 200 Fluorescence Illumination System), а зображення отримувалося на іншій, більшій довжині хвилі. Це обумовлювало використання оптичного фільтра на довжину хвилі 420 нм, що не пропускає нижчі довжини хвиль. У експериментах було задіяно об'єктив Nikon LU Plan Fluor.

Для аналізу зразків з достатньою електропровідністю поверхні використовувалася скануюча електронна мікроскопія [78–80].

Робота скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) грунтується на скануванні поверхні досліджуваного зразка строго сфокусованим променем електронів – електронним зондом та детектуванні виникаючого при цьому широкого спектру частинок і випромінювань [79].

Унаслідок взаємодії електронів зі зразком генерується низка сигналів (рис. 2.2, а). При взаємодії електронів (1) з поверхнею досліджуваного зразка (2) ініціалізується низка складних процесів, що приводять до появи випромінювань різної природи: потоку відбитих (3), вторинних (4) поглинутих (6) електронів; потоку електронів, які пройшли крізь зразок (7); катодолюмінесцентного (8) та рентгенівського (9) випромінювань.



Рис. 2.2. Взаємодія електронного зонда зі зразком (а) та просторовий розподіл згенерованих ним сигналів (б).

Для формування картини поверхні використовують відбиті та вторинні електрони. Створювані ними сигнали після реєстрації підсилюються, а потім використовуються для модуляції яскравості зображення на елекроннопроменевій трубці, розгортка якої синхронна зі зміщенням електронного зонда. Таким чином, кожній точці на поверхні зразка ставиться у відповідність точка на екрані електронно-променевої трубки. Яскравість зображення точки пропорційна інтенсивності сигналу від відповідної точки на досліджуваній поверхні [80].

Роздільна здатність СЕМ визначається: діаметром зонда, який для використаного у дослідженнях JSM-T220A становить 5 нм; контрастом, що утворюється зразком і детекторною системою; областю генерації сигналу в зразку.

Формування контрасту в СЕМ визначається різницею інтенсивностей детектованих сигналів від сусідніх ділянок зразка: що вона більша, то вищий контраст зображення. Ця різниця залежить від морфології (нерівностей) поверхні, хімічного складу зразка, поверхневих локальних магнітних та електричних полів та кристалографічної орієнтації елементів структури. Після проникнення первинних електронів у зразок, вони розсіюються у всіх напрямах, тому всередині зразка відбувається розширення пучка електронів. Ділянка зразка, в якій первинні електрони гальмуються до нульової енергії, має грушоподібну форму. Бокове розширення електронного пучка в зразку може досягати від 1 до 2 мкм навіть при діаметрі зонда 10 нм. Розсіяння електронів призводить до того, що площа виходу електронів на поверхню зразка буде більшою за площу фокуса електронного пучка.

Первинні електрони, що проникають в зразок, взаємодіють з електронами зовнішніх оболонок атомів об'єкта, передаючи їм частину своєї енергії. Відбувається іонізація атомів зразка та вивільнення вторинних електронів, що характеризуються дуже малою енергією до 50 еВ, а тому електрони виходять з ділянок зразка дуже близьких до поверхні (рис. 2.2, б). Глибина шару, що генерує вторинні електрони, становить 1...10 нм. Вторинні електрони забезпечують максимальну в порівнянні з іншими сигналами роздільну здатність. З метою збільшення емісії вторинних електронів часто зразок встановлюють під кутом до осі зонда, однак при цьому погіршується різкість зображення та виникає розмитість зображення на краях.

Сигнал, сформований відбитими електронами дає інформацію про шар зразка товщиною 1...2 мкм і діаметром суттєво більшим зони падіння електронного променя. Зображення поверхні отримується з не дуже великим розділенням, однак відрізняється сильним чорно-білим контрастом.

Важливою особливістю емісії відбитих електронів – це її залежність від атомного номера елементів. Якщо атомний номер атомів матеріалу в точці падіння первинного пучка електронів малий (легкі атоми), то утворюється менша кількість відбитих електронів з малим запасом енергії. В областях зразка, які містять високу концентрацію атомів з великим атомним номером (важкі атоми), більша кількість електронів відбивається від цих атомів і на меншій глибині в зразку, тому втрати енергії в зразку при їх русі до поверхні менші. Ці закономірності використовуються при вивченні фазового складу.

Для отримання СЕМ зображень ультрависокої роздільності У дисертаційному дослідженні застосовувався скануючий електронний мікроскоп ZEISS Ultra Plus, що дозволяє працювати в широкому діапазоні енергій електронів – від 20 еВ до 30 кеВ (рис. 2.3). Надвисока роздільна здатність пристрою дозволила отримати чіткі зображення одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок у полімері (див. розділ 5). Крім того, СЕМ зображення дозволяють точніше оцінити розміри дефектів на ВдВ поверхнях шаруватих кристалів, побачити дефекти дислокаційного типу, а також визначити середній лінійний розмір нановключень з використанням програмного забезпечення мікроскопа.



Рис. 2.3. Скануючий електронний мікроскоп ZEISS Ultra Plus з додатковим устаткуванням для елементного аналізу.

Із застосуванням надбудови Bruker EDS (система Quantax 400 та ультрашвидкий деетектор електронів) до скануючого електронного мікроскопа ZEISS Ultra Plus є можливість проводити мікроелементний аналіз.

2.3. Методи оптичної спектроскопії у видимому діапазоні

Маючи розміри співмірні з довжинами світлових хвиль, наноструктури виявляють характерну взаємодію з електромагнітним випромінюванням видимого діапазону. При дослідженні оптичні явищ у наноструктурах [81,82] передбачається, що на зразок падає зовнішнє світлове електромагнітне випромінювання, яке характеризується довжиною хвилі λ та інтенсивністю $I_{\text{пад}}(\lambda)$. Дослідженням інтенсивності відбитого світла $I_{\text{від}}(\lambda)$ та світла, що пройшло через зразок $I_{\text{пр}}(\lambda)$ можна вивчати перебіг процесів у зразку під дією на нього світла, що падає.

Дослідження спектрів поглинання у температурному діапазоні 77–300 К проводилися на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23. Джерелом світла слугувала галогенна лампа розжарювання, а приймачем був фотоелектронний помножувач ФЕП-79, який був спряжений з персональним комп'ютером і працював у режимі ліку квантів, що забезпечувало лінійність реєстрації сигналу в широкому діапазоні.

Фотолюмінесценція – це вторинне випромінювання, що виникає за рахунок збудження речовини світлом і пояснюється квантових переходами атомів або іонів зі збудженого стану в основний чи менш збуджений [83]. Під час поглинання світла у напівпровідниках утворюються пари вільних електронів та дірок. Ці вільні носії перебувають у збудженому стані лише певний час τ (час життя), а далі електрон і дірка зазвичай рекомбінують. Енергія, яка віддається під час рекомбінації, може виділитися у вигляді фотона – це і є явище фотолюмінесценції. Основна умова виникнення вторинного випромінювання: система не повинна бути у рівновазі. Для відхилення від рівноваги потрібна одна із форм збудження. Люмінесценція, що відбувається

лише під час збудження, називається флуоресценцією, а та, що продовжується деякий час після закінчення збудження – фосфоресценцією. Розрізняють механізми фотолюмінесценції. Спонтанна специфічні люмінесценція спостерігається тоді, коли спочатку виникає безвипромінювальний перехід із збудженого рівня на енергетичний рівень, з якого далі відбувається випромінювання. Саме такий тип люмінесценції характерний для домішкових станів у твердих тілах. Вимушена люмінесценція визначається процесами, що відбуваються після поглинання енергії, тобто переходом на проміжний (метастабільний) рівень, з якого в результаті додаткового поглинання системою коливної енергії, або поглинання додаткового світла (скажімо, інфрачервоного) відбувається перехід рівень випромінювання. на Рекомбінаційна люмінесценція відбувається результаті з'єднання частинок, які розділилися під час поглинання збуджуючої енергії. Рекомбінаційна люмінесценція характерна для напівпровідників і виникає у разі зона-зонних переходів, люменесценції екситонів, дефектних або домішкових центрів. Люмінесценція відноситься до нерівноважних оптичних явищ, які характерні напівпровідникових i знайшли для кристалів застосування В напівпровідниковому приладобудуванні.

Дослідження спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції проводилося на установці, змонтованій на базі КСВУ-2 (рис. 2.4).

Для вимірювання спектрів збудження монохроматичне світло від ксенонової лампи ДКСШ–100 після монохроматора МУМ–2 потрапляло на досліджуваний об'єкт, який розміщувався у кріостаті. Люмінесцентне свічення через фільтр, який виділяв необхідну смугу, реєструвалося з допомогою спряженого з персональним комп'ютером фотопомножувача ФЕП-79.



Рис. 2.4. Блок-схема установки для дослідження спектрів поглинання, люмінесценції та збудження люмінесценції.

Для збудження люмінесценції використовувався лазер ЛГИ–21 $(\lambda = 337,1 \text{ нм})$, який працював у імпульсному режимі з частотою 100 імп/с, або монохроматичне світло ксенонової лампи. Люмінесцентне свічення попадало на монохроматор МДР-23, робоча ділянка спектра якого становить 350–1000 нм. (лінійна дисперсія 1,3 нм/мм), і реєструвалося фотоелектронним помножувачем ФЕП-79. Сканування по довжині хвилі здійснювалося поворотом дифракційної ґратки кроковим двигуном, який входить у комплект КСВУ–2.

Після фотопомножувача сигнал поступав на блок спряження з ЕОМ, у склад якого входив вольтметр та АЦП на основі мікроконтролера ATMega8535 (рис. 2.5).

Мікроконтролер перетворював неперервний сигнал на дискретний, який у подальшому оброблявся в ЕОМ.



Рис. 2.5. Блок спряження фотопомножувача з ЕОМ з використанням мікропроцесорної системи.

люмінесценції та збудження люмінесценції плівкових Спектри наноструктур вимірювалися на спектрофлуориметрі СМ2203 (Solar, Білорусь). Джерелом збуджуючого світла служила УФ лампа, а детектором – Діапазон вимірювань даного спектрофлуориметра фотопомножувач. становить $\lambda = 220...820$ нм, а енергія збудженя може змінюватися в широких використанням поляризаторів оптичній межах. 3 В схемі цього записувалися спектрофлуориметра також спектри поляризованої люмінесценції для матеріалів з орієнтованими структурними елементами (див. схему на рис. 2.6).



Рис. 2.6. Схематичне пояснення до вимірювань поляризованої люмінесценції.

Математична обробка спектрів полягала в апроксимації їх методом найменших квадратів гаусовими функціями з використанням пакету OriginLab Origin 2018. Спектральні характеристики смуг поглинання, а саме – спектральне положення максимумів, інтенсивність та півширина, отримувались як значення відповідних параметрів гаусових кривих.

2.4. Методика вимірювань коливних спектрів

У твердих тілах спостерігається поглинання світла кристалічною решіткою – так зване фононне поглинання. Воно проявляється у далекій інфрачервоній області спектра та накладається на інші види поглинання. Фононне поглинання зумовлене поглинанням енергії світлової хвилі коливаннями атомів кристалічної решітки і утворенням у ґратці нових фононів [84,85]. Фононні спектри матеріалів досліджувалися методами Фур'є – спектроскопії та комбінаційного розсіяння світла за методикою, описаною у [86-89].

Для аналізу вивчення внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних взаємодій у інфрачервоній області електромагнітного випромінювання було застосовано спектроскопію інфрачервоного відбивання.

Нормальна мода коливань кристалу буде активною в інфрачервоному світлі, якщо атомні зміщення, що їй відповідають, приводять до виникнення електричного дипольного моменту **M**. Взаємодія електромагнітної хвилі **E** та моменту **M** виражається скалярним добутком (**M**,**E**). Якщо такий добуток відмінний від нуля, а частоти нормальної моди та світлової хвилі близькі, то спостерігають резонансне поглинання IЧ випромінювання.

Узагальнений вираз (2.1) описує властивості кристала в ІЧ діапазоні [88]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{k} \frac{S_{k} \omega_{k}^{2}}{(\omega_{k}^{2} - \omega^{2}) - i\Gamma_{k} \omega'}$$
(2.2)

де S_k – безрозмірна сила осциляторів моди k, яка визначає вклад цієї моди в статичну діелектричну проникність при ω =0:

$$\sum_{k} S_{k} = \varepsilon_{\infty} - \varepsilon(0). \tag{2.3}$$

У рамках факторизованої моделі діелектрична проникність ε(ω) представляється у формі:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{i} \frac{\omega_{i\text{LO}}^{2} - \omega^{2} + j\Gamma_{i\text{LO}}\omega}{\omega_{i\text{TO}}^{2} - \omega^{2} + j\Gamma_{i\text{TO}}\omega}, \qquad (2.4)$$

де ω_{LO}, ω_{TO} – частоти повздовжніх та поперечних коливань, Γ_{LO}, Γ_{TO} – фактори (коефіцієнти) загасання відповідних мод.

Із співвідношення (2.4) випливає, що для моделювання експериментального спектру потрібно визначити чотири параметри для кожного осцилятора. Отже, за наявності п'яти смуг, при фіксованій температурі спектр описується двадцятьма параметрами.

Експериментально фіксується частотна залежність коефіцієнту відбивання $R(\omega)$, який у фундаментальній області спектру є комплексною величиною [89]

$$R(\omega) = |R(\omega)|e^{\theta(\omega)} = \left(\frac{n-1-i\kappa}{n+1-i\kappa}\right)^2 = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1}\right)^2$$
(2.5)

Вимірювання спектрів відбивання та лалекій поглинання В інфрачервоній області проводили на установці SINBAD підрозділу Daphne-Light національної лабораторії Фраскаті (Італія) [88,89]. У якості джерела інтенсивний інфрачервоний використовувався пучок синхротронного випромінювання відведений від прискорювача електронів Daphne (струм *I*>5 A, енергія 0,51 ГеВ). Для вимірювання пропускання та відбивання у $50-600 \text{ cm}^{-1}$ 600–4000 см⁻¹ діапазонах та установка обладнана автоматизованим Фур'є-спектрометром Bruker Equinox, модифікованим для роботи в умовах низького вакууму. Інтерферометр забезпечує роздільну здатність 0,5 см⁻¹. Додатковим устаткуванням є інфрачервоний мікроскоп Bruker орієнтований на роботу в області 600-4000 см⁻¹. Вимірювання у далекій інфрачервоній області (50-600 см-1) проводили у вакуумі у діапазоні температур 10-420 К. Як детектор випромінювання застосовували болометр, охолоджений до температури 4,2 К.

Керування експериментом та запис даних здійснювався за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення для ІЧ спектроскопії OPUS.

Спектри відбивання отримували в режимі нагрівання, починаючи від температури 10 К. На першому етапі експерименту вимірювалася інтенсивність відбивання від полірованої поверхні досліджуваного зразка $I_{3p}(\omega)$. Після закінчення серії вимірювань із досліджуваним зразком, аналогічні вимірювання при тих самих температурах повторювали для дзеркальної

поверхні, покритої золотом, отримуючи набір опорних спектрів I_{on}(ω). На основі отриманих даних розраховувалися спектри відбивання, тобто залежності

$$R(\omega) = \frac{I_{\rm 3p}(\omega)}{I_{\rm out}(\omega)}.$$
(2.6)

Обробка даних в реальному часі з допомогою програми OPUS дозволяла усереднювати до 300 спектрів протягом п'яти хвилин при заданій температурі.

Враховуючи взаємозв'язок між коефіцієнтом відбивання та діелектричною проникністю матеріалів, із спектрів відбивання можна розрахувати діелектричні функції, які, у свою чергу, є необхідними для встановлення частотної залежності провідності.

Зазвичай, залежності діелектричних функцій $\text{Re}(\varepsilon)$ та $\text{Im}(\varepsilon)$ у інфрачервоному діапазоні є більш зручними для інтерпретації, аніж спектр $\text{R}(\omega)$. При невеликому затуханні піки $\text{Im}(\varepsilon)$ відповідають частотам поперечних оптичних мод. Ширина смуги, що відповідає певній моді визначається загасанням. За правилом суми, сила осцилятора є пропорційною до інтегральної провідності, отже коли загасання для певного осцилятора стає суттєвим, слід брати до уваги можливі неточності у визначенні частот відповідних мод.

Спектри комбінаційного розсіювання вимірювалися на установці, змонтованій на базі монохроматора ДФС-52М (рис. 2.7), (кафедра оптоелектроніки та інформаційних технологій).

Робочий діапазон спектрометра становив 400–830 нм і забезпечувався набором дифракційних ґраток з 1800 штрих/мм та 1200 штрих/мм з розділенням по частоті $\Delta v = 1-4$ см⁻¹. Джерелом світла слугував гелій-кадмієвий лазер "Модерн", довжина хвилі генерації якого $\lambda = 441,5$ нм.

Розсіяне випромінювання реєструвалось фотоелектричним помножувачем ФЕП-79, який працював у режимі ліку фотонів. Діапазон

швидкості лічби – 0..10⁶ с⁻¹. Для зменшення впливу шумів проводилось накопичення сигналу у діапазоні 1..10 с у кожній точці спектра.



Рис. 2.6. Функціональна блок-схема установки для вимірювання спектрів КРС.

2.5. Методика опрацювання зображень та розрахунку фрактальної розмірності

При обробці зображень, одержаних за допомогою різних видів мікроскопії часто необхідно виділити області, що відповідають тим чи іншим елементам структури. Для цього використовувався пороговий метод, який коректно виділяє елементи структури, що лежать на ідеально рівній поверхні.

Оскільки, реальні поверхні часто мають локальні нерівності, то застосування порогового методу не є ефективним. У цьому випадку використовують метод вододілу. Основою методу вододілу є заповнення рельєфу поверхні гіпотетичною "рідиною" та визначення межі водного розділу [90, 91]. Цей підхід дозволяє усунути повільні зміни рельєфу поверхні та виділити різкі об'єкти на цій поверхні.

В подальшому визначалися числові характеристики виділених об'єктів, які розглядалася як сферичні Ефективний радіус частинки $r_{e\phi}$. визначається з площі області *S*, що відповідає частинці: $r_{e\phi} = \sqrt{\frac{s}{\pi}}$. Положення центру частинки визначається як центр мас частинки

$$x_{\text{II.}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i, \, y_{\text{II.}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} y_i, \quad (2.7)$$

а відстань між частинками визначається як відстань від центра частинки до центра найближчого сусіда.

Для аналізу морфометричних характеристик наноструктур було створено прикладну програму мовою Matlab. Аналіз статистичних характеристик здійснювався на основі алгоритму Хошена-Копельмана, який застосовується до бінаризованого цифрового ACM-зображення. Усунення шуму на цифрових ACM-зображеннях забезпечувалося з допомогою лінійного фільтра Гауса та нелінійного медіанного фільтру [91].

Опишемо детальніше цей алгоритм. Якщо певний піксель має індекси (i, j), то його сусідами вважатимемо пікселі, який мають індекси (i - 1, j) (i + 1, j) (i, j - 1) (i, j + 1). Введемо лічильник номеру кластера, початкове

значення якого рівне одиниці. Будемо рухатись від нижнього лівого до верхнього правого кута цієї матриці по її рядках, перебираючи послідовно всі її елементи. При цьому кожному пікселю, через який проходимо, будемо присвоювати певне ціле число. Якщо при проходженні зустрічається незайнятий кластером елемент, то його позначають нулем. Якщо ж елемент є зайнятий, то залежно від значень двох його сусідів (які вже сканувалися при вибраному напрямі проходження – сусіди знизу і зліва), здійснюємо наступні дії:

- якщо обидва сусіди рівні нулю, то присвоюємо поточному елементу номер лічильника і збільшуємо лічильник на одиницю;
- якщо лише один з сусідів є ненульовим, то позначаємо поточний елемент його міткою;
- якщо обидва сусіди ненульові і їхні мітки однакові, то присвоюємо поточному елементу цю ж мітку;
- якщо обидва сусіди ненульові і їхні значення різні присвоюємо елементу значення одного з сусідів і робимо запис про еквівалентність міток (оскільки два кластери злилися).

Після цього проходимо по елементах матриці ще раз заміняючи мітки відповідно до зроблених записів щодо їх еквівалентності.

Таким чином можна обчислити радіус кластерів (кластери приблизно вважалися кругами) та відстань до найближчого сусіда для кожного з кластерів. Ця відстань вимірювалась, як найменша дистанція від центру поточного кластера до центру іншого кластера, а координати центру кластера розраховувались за формулами (2.5), де сумування проводиться по всіх пікселях, які складають кластер, N – кількість елементів в кластері, x_i, y_i – координати пікселя в кластері.

Зображення у цифровому представленні є матрицею значень. Кожен елемент матриці називають пікселем, який відображається на екрані однією точкою і є найменшим елементом зображення. Якщо обробляються кольорове
зображення деякого розміру $n \times m$, тоді воно представляється масивом трійок чисел, вказаного розміру. Числа із кожної трійки відображають три складові кольору пікселя: R – червоний, G – зелений, B – синій, а різні комбінації цих трьох чисел дають увесь спектр кольорів. Зазвичай ці три елементи набувають 256 різних значень відповідно від 0 до 255, таким чином отримуємо 16777216 різних кольорів. Такий формат підтримується стандартним типом зображення BMP.

Часто аналізуються чорно-білі зображення. Кожен елемент такого зображення є лише одним числом, зазвичай воно лежить у межах від 0 до 255 і його називають яскравістю. При цьому 0 відповідає чорний колір, а 255 – білий колір, решта значень є сірими кольорами, які змінюються відповідно від чорного до білого. Таким чином у такому представленні зображення отримуємо 256 градацій кольору. Зазвичай такої кількості кольорів достатньо для передачі зображень, які отримують у дослідженнях. Такий формат також підтримується стандартним типом зображення ВМР.

При аналізі зображень часто буває корисною побудова гістограм. Гістограмою зображення, яке має 256 можливих значень яскравості, є сукупність прямокутників, кожен з яких відповідає деякому значенню яскравості, а висота рівна кількості пікселів з відповідною яскравістю у зображенні.

Гістограма дозволяє побачити загальні закономірності, щодо співвідношення елементів з різними яскравостями у зображенні. Так, наприклад, якщо ми маємо зображення на якому переважають об'єкти певного кольору на фоні іншого кольору, тоді на гістограмі будуть два яскраво виражені максимуми: перший з яких буде відповідати фону, а другий – зображенням кругів.

Маючи гістограму, можна проводити фільтрацію зображення за яскравістю. Ця операція полягає у виборі деякого діапазону значень яскравостей пікселів. Після вибору діапазону аналізуємо значення яскравості

кожного пікселя зображення. Якщо значення яскравості лежить в заданому діапазоні, то даному пікселю приписуємо білий колір, а якщо поза ним – чорний. Описана операція може бути корисною у випадках, коли потрібно дослідити певні об'єкти на зображенні. Зокрема вона використовується при кластеризації зображень, а саме при векторизації.

Частковим випадком фільтрації за яскравістю є процес бінаризації зображення [91]. Він полягає у тому, що зображення, яке є градаціями сірого, переформатовується у зображення з елементами, що мають тільки білий або чорний колір. Для проведення бінаризації потрібно задати поріг бінаризації. Під порогом розуміють певне значення яскравості. Тоді усі пікселі, яскравість яких меншою від порогової, вважаються чорними, а пікселі, яскравість яких є більшою від порогової – білими. Оскільки ця операція є частковим випадком фільтрації за яскравістю, то її використання так само дає можливість виділити деталі об'єктів зображення.

Операція згортки є базовою для багатьох інших операцій і перетворень зображення [91]. Для її реалізації необхідно сформувати дві матриці, матрицю елементів зображення та матрицю, яку називають ядром згортки. При перемноженні цих матриць отримуємо третю матрицю, розмір якої може бути різним залежно від конкретної реалізації алгоритму.

Нехай маємо матрицю *I*, яка відповідає зображенню, котре обробляється і ядро згортки *K*, розмір якої зазвичай значно менший, ніж розмір матриці зображення. Будемо переміщати ядро по елементах матриці зображення, починаючи з лівого верхнього кута і закінчуючи нижнім правим. Кожній позиції ядра буде відповідати одне результуюче значення пікселя, яке отримується множенням значень відповідних пікселів на значення елементів ядра і кінцевим їх сумуванням. При цьому ядро згортки переміщається лише по тих пікселях, для яких воно повністю лежить в межах зображення. Тому, зазвичай, в результаті отримуємо матриці менших розмірів, ніж початкова матриця зображення. Математично згортка записується у вигляді:

$$O_{i,j} = \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{n} I_{i+k-1,j+l-1} K_{k,l},$$
(2.8)

де *О* – результуюча матриця зображення, *I* і *K* – відповідно початкове зображення і ядро згортки.

Однією з операцій, яка застосовується при обробці зображень є розмиття зображення. Така операція може виконуватись шляхом усереднення значення кожного пікселя по сусідніх елементах або шляхом згортки зображення з іншим ядром, вигляд якого описується нижче.

Ядро, яке використовується при проведенні розмиття має однакову кількість рядків і стовбців, тобто є квадратним, (зазвичай кількість рядків (стовбців) вибирають непарною). Значення його елементів розраховуються виходячи з двовимірного гаусового розподілу наступним чином. Якщо увести нумерацію матриці ядра так, щоб центральний елемент мав індексацію (0,0), тоді кожен з елементів матриці розраховується за формулою:

$$K_{i,j} = G(i,j),$$
 (2.9)

де $K_{i,j}$ – елемент матриці ядра, G(i,j) – функція гаусового розподілу, яка рівна:

$$G(i,j) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{i^2 + j^2}{2\sigma^2}},$$
(2.10)

де *σ* – середньоквадратичне відхилення.

Якщо згортаємо зображення розміру $N \times N$ з ядром $m \times m$ нам потрібно при згортці виконати кількість операцій пропорційну до N^2m^2 . Розділивши цю згортку на дві з ядрами-стовбцями (рядками) довжини m потрібно виконати число дій пропорційне до N^2m . Як видно, розділення згортки дійсно суттєво зменшує кількість виконаних операцій і час розрахунку результату.

Важливою особливістю наноматеріалів є поява у них кластерів. Міграції груп атомів вздовж поверхні та на границях розділу, а також наявність сил притягання між ними, часто приводять до самоорганізації острівкових, стовбчастих та інших кластерних структур на підкладці [92,93].

Під фрактальним кластером розуміють агрегат, що складається з сукупності первинних кластерів та володіє властивістю самоподібності.

Основна властивість фрактального кластера пов'язана із зменшенням середньої густини речовини в об'ємі, обмеженому кластером. Якщо мінімальний розмір первинного кластера позначити через R_0 , тоді можна записати співвідношення для кількості частинок N (первинних кластерів), які містяться в об'ємі фрактального кластера з лінійними розмірами R:

$$N(r) \sim \left(\frac{R}{R_0}\right)^D,\tag{2.11}$$

де *D* – фрактальна розмірність.

Визначення розмірності Хаусдорфа-Безіковіча D і тим самим фрактальної розмірності множини точок вимагає, щоб діаметр δ покриваючих множин прямував до нуля. Фізичні системи володіють характерним мінімальним лінійним розміром, наприклад, радіус R_0 атома або молекули. Стосовно вище описаних ідей, це означає, що математичну лінію необхідно замінити лінійним ланцюжком «молекул» або мономерів. Двовимірну множину точок замінюємо плоским набором мономерів, а об'єм – деякою упаковкою сфер.

Число мономерів в ланцюзі завдовжки *L*=2*R* рівне:

$$N = \left(\frac{R}{R_0}\right)^1$$
 (2.12)

Для набору мономерів, що утворюють круглий диск, отримуємо:

$$N = \rho(\frac{R}{R_0})^2$$
 (2.13)

Густина числа мономерів ρ для щільно упакованих сфер складає $\pi/2\sqrt{3}$. Співвідношення (2.10) та (2.11) застосовні тільки в граничному випадку при $\frac{R}{R_0} \gg 1$, оскільки і периметр круглого диска, і сферичну поверхню кулі, можна покрити мономерами тільки приблизно. В таких випадках можна вказати асимптотичну форму для співвідношення між числом частинок і розміром "кластера", який оцінюється по радіусу *R* найменшої сфери, що містить кластер усередині себе:

$$N = \rho(\frac{R}{R_0})^D, \quad N \to \infty$$
 (2.14)

Величину D y співвідношенні "число частинок – радіус" називають розмірністю кластера. Оскільки маса всіх мономерів є однаковою, число частинок N часто інтерпретують як масу, ρ – як густину маси, а розмірність кластера називають розмірністю маси.

Густина ρ залежить від того, як упаковані мономери. Наприклад, якщо сфери упаковані в об'ємі випадковим чином, то густина $\rho = \pi/3\sqrt{2} = 0,7405$ знижується до 0,637. Для інших різновидів кластерів вираз для густини ρ містить множники, що враховують форму кластера.

В той же час розмірність кластера *D* не залежить від форми кластера або від того, чи є упаковка мономерів щільною або шпаруватою, чи з рівномірним розподілом дір.

Важливо знати, що розмірність *D*, яка визначається співвідношенням (2.12), може бути не цілою, тобто фрактальною. Щоб пояснити цю обставину, звернемося до тріадної кривої Кох. Побудова тріадної кривої Кох (рис. 2.7) складається з повторного застосування створюючого елемента, який розбиває прямолінійні відрізки на більш дрібні відрізки.

Альтернативна точка зору полягає в тому, щоб розглядати кожний передфрактал як деяку конструкцію з мономерів: один мономер відповідає одному створюючому елементу. На рис.2.8, показаний саме такий підхід до побудови фракталів.



Рис.2.8. Тріадні кластери Кох.

Радіус мономера, тобто створюючого елемента, рівний $R_0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$, якщо створюючий елемент, як завжди, покриває одиничний відрізок. Сам створюючий елемент є найменшим кластером або початкове покоління в процесі зростання кластера. Перше покоління містить N=4 мономери і має радіус $R=3R_0$. В наступному поколінні число мономерів зростає до $N=4^2=16$, а радіус кластера – до $R=3^2R_0$. В *n*-му поколінні одержуємо $N=4^n$ і $R=3^nR_0$. Відзначимо, що тріадні "кластери" Кох задовольняють співвідношенню число частинок – радіус (1.16) з розмірністю кластера, рівною фрактальній розмірності $D = \frac{ln 4}{ln 3}$ тріадної кривої Кох.

2.6. Методика електричних досліджень наноструктурованих матеріалів

Експериментальні методи вимірювання електричних властивостей, умовно можна розділити на три типи: постійнострумові, ті, що дозволяють вимірювати складові імпедансу чи провідності на одній фіксованій частоті у даний момент часу та методи, які дозволяють отримувати інформацію на кількох частотах одночасно. До частотних відносяться мостові методи та прямі вимірювання фази і амплітуди, а також фазове детектування та аналіз частотної характеристики за допомогою кореляції гармонічних сигналів [94-102].

Принцип роботи установки (рис. 2.9), на якій проводилися електричні вимірювання нанокомпозитних матеріалів (див. розділ 5), ґрунтується на тому, що відгук досліджуваної лінійної системи на гармонічне збудження в загальному випадку можна представити, як суму деякого постійного зміщення I_0 , основної гармоніки з амплітудою I_1 , вищих гармонік з амплітудами I_i (i=1, 2, ...) та шумової компоненти I_w :

$$I = I_0 + I_1 \sin(\omega \cdot t + \phi_1) + I_2 \sin(2\omega \cdot t + \phi_2) + \dots + I_{III}.$$
 (2.15)

Перемножування реакції системи *I* (як правило, у експерименті фіксується струм, що протікає через досліджуваний об'єкт) на опорний, а також зсунутий на 90° по фазі сигнали, та наступне апаратне інтегрування результатів перемноження з допомогою фільтрів низької частоти, дозволяє відкинути всі складові сигналу (2.13), крім компоненти, що відповідає основній частоті. З компоненти, що залишилася, можна виділити дійсний (синфазний) та уявний (квадратурний) складники. Остаточно, для повного комплексного опору маємо:

$$\dot{Z} = \frac{U_m}{\sqrt{(Re\,I_1)^2 + (Im\,I_1)^2}} exp\{\,\omega t - j\,arctan(\frac{Im\,I_1}{Re\,I_1})\}.$$
(2.16)



Рис. 2.9. Використання принципу кореляції гармонічних сигналів для виділення дійсного та уявного складників імпедансу.

Вимірювання за наведеним принципом проводили з використанням двох приладів: вимірювача RLC E7-20 та аналізатора імпедансу Keysight E4990A.

Вимірювач Е4990А (рис. 2.10) забезпечує вимірювання модуля імпедансу |z| у межах від 0,1 Ом до 1 ГОм з похибкою, яка не перевищує 1% від абсолютного значення.



Рис. 2.10. Багатофункціональний вимірювач-аналізатор імпедансу Keysight Е4990А та його характеристики (залежність часу вимірювання від частоти).

Крім того, Е4990А дозволяє вимірювання фазового зсуву з точністю до долей градуса на робочих частотах від 20 Гц до 120 МГц. Роздільна здатність

по частоті при цьому становить 1 мкГц. Параметри експерименту задавалися за допомогою вбудованого програмного забезпечення аналізатора E4990A. Кожен відлік був усередненим результатом багаторазових вимірювань. Під час запису даних використовувався програмний алгоритм автоматичного вибору діапазонів вимірювання струму.

Вимірювач RLC E7-20 забезпечує вимірювання модуля імпедансу |Z| у межах від 10 Ом до 10 МОм з похибкою, яка не перевищує 3% від абсолютного значення, та вимірювання фазового зсуву з точністю до 1 градуса на робочих частотах від сотень Герц до 1 МГц. Додатково, можна фіксувати температурні залежності діелектричних втрат, а також активного та реактивного складників електропровідності на фіксованій частоті. Для підвищення точності вимірювань були впроваджені елементи автоматизації базових схем вимірювань електропровідності та діелектричних функцій.

Система контролю і регулювання температури на базі персональної ЕОМ дозволяла реалізовувати нагрів та охолодження за лінійним законом та контролювати поточну температуру з точністю, не меншою за 1 К. Вимірювання за допомогою RLC-метра проводилися в автоматичному режимі.

Для вимірювань досліджувані поміщалися зразки y двохелектродну комірку із неблокуючими електродами, які формувалися на протилежних гранях досліджуваних зразків. Формування електричних контактів лля підготовки мембран до вимірювань проводилося 3 використанням мідних провідників та струмопровідного клею («Контактол») на срібній основі (порошок срібла проби 999). Даний клей має малов'язку композицію, у якій як зв'язуючі елементи використовуються різноманітні синтетичні смоли. Після ретельного перемішування клей наносився на зразки для фіксації мідних провідників та просушувався на повітрі.

Технічні характеристики використаного струмопровідного клею: питомий обємний опір = 0,01 Ом×см³, опір: від 0,0 до 0,1 Ом×мм при товщині

покриття від 0,2 мм, максимальна температура навколишнього середовища, яка не впливає на опір – 110 °C.

Для стабілізації заданої температури використовувався температурний контролер. З метою підвищення точності вимірювань температури було використано дві термопари, одна з яких розташовувалася в об'ємі термокомірки, а інша – безпосередньо на поверхні зразка.

Керування усіма приладами здійснювалося за допомогою персонального комп'ютера. Параметри експерименту задавалися за допомогою програмного забезпечення. Кожен відлік є усередненим результатом багаторазових вимірювань. Під час запису даних використовувався програмний алгоритм автоматичного вибору діапазонів вимірювання струму.

Апробація вимірювальних методик була проведені на схемах, складених із резисторів та конденсаторів із відомими номіналами, а також у вимірюваннях зразків наноструктурованої кераміки [94].

Нелінійна апроксимація експериментальних результатів вимірювання імпедансу здійснювалася методом найменших квадратів. Моделювання частотних залежностей (спектрів імпедансу) еквівалентними схемами проводили за допомогою програмного пакету графоаналітичних обчислень ZView (Scribner Associates) (рис. 2.11) [103].

Суть нелінійної апроксимації полягала у мінімізації цільової функції

$$Q = \sum_{i=1}^{m} [Re\{Z_i - f(\omega_i, \mathbf{x})\}]^2 + [Im\{Z_i - f(\omega_i, \mathbf{x})\}]^2, \qquad (2.15)$$

тобто суми квадратів комплексних відхилень імпедансів Z_i , виміряних на частотах ω_i , від значень імпедансу еквівалентної схеми $f(\omega_i, x)$, що задається вектором параметрів $x = \{x_1, x_2, ..., x_r\}$. Величина *m* у формулі (2.15) вказує на число експериментально отриманих на різних частотах значень *Z*.



Рис. 2.11. Робоче вікно програми моделювання імпедансу методом еквівалентних кіл.

У загальному випадку, спектр імпедансу реальних нанокомпозитів не може бути задовільно змодельований еквівалентними схемами, що складаються із з'єднань лише конденсаторів та опорів. Для опису реальних

119

фізичних особливостей нанокомпозитів у схеми заміщення включають так звані елементи з розподіленими параметрами. До таких елементів відносяться, зокрема елемент постійної фази (*CPE*) та елемент Варбурга (*W*). Імпеданс елемента *CPE* визначається як

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^N},\tag{2.16}$$

де A – параметр, що визначає ємнісні властивості елемента *СРЕ*, N – коефіцієнт, що може змінюватися в межах від 0 до 1. При N=1 елемент *СРЕ* вироджується в активний опір, а при N=0 – у конденсатор. На рис. 2.12, a зображено годограф,, який відповідає елементові постійної фази із різними значеннями параметру N. Елемент Варбурга, імпеданс якого за означенням рівний

$$Z_W = R \frac{tanh\{(IT\omega)^P\}}{(IT\omega)^P}$$
(2.17)

використовується для моделювання виражених дифузійних процесів. Годограф, побудований згідно (2.17), показано на рис. 2.12, *б*.

Типові еквівалентні схеми, які використовуються для моделювання виміряних спектрів імпедансу, містять паралельні та послідовні з'єднання як класичних елементів (опори, ємності) так і нелінійних елементів, у тому числі, описаних формулами (2.16) та (2.17).

Важливим інструментом для дослідження фізичних властивостей наноструктурованиз матеріалів вольтамперометричні 3 € методи вольтамперометрія лінійною розгорткою потенціалу, 3 імпульсна вольтамперометрія та інші. Аналіз кривих струм-потенціал, отриманих за інформацію експерименту, певних умов дає про процеси електронного/іонного транспорту в об'ємі досліджуваних об'єктів, а також на межі розділу «електрод-наноструктура».



Рис. 2.12. Годограф, побудований за співвідношенням (2.16) для $A=10^{-10}$ та різних значень N (*a*); годограф, побудований згідно рівняння (2.17) для R=1000, T=0,1 та різних значень P (*б*).

Класична двохелектродна схема реєстрації кривих «струм-потенціал» має низку недоліків. Основний з них полягає у тому, що результати вимірювань за такою схемою містять похибку, яка росте при великому опорі об'єкта вимірювання та великому омічному спаді напруги на ньому. Це

спостерігаємо у випадку досліджень композитних наноструктур зі значним опором при кімнатній температурі. З метою усунути таку похибку криві реєстрували, використовуючи операційний підсилювач за схемою на рис. 2.13.



Рис. 2.13. Схема побудови автоматизованої системи вольтамперометричних досліджень.

Застосована компенсаційна схема [99], показана на рис. 2.13 "віртуальної землі". Операційний використовує принцип підсилювач забезпечує рівність потенціалів у точках А і В. Використовуючи цю властивість підсилювача, можна реєструвати струм через об'єкт, під'єднавши один електрод від об'єкта до інвертуючого входу і підтримуючи потенціал другого електрода таким, що дорівнює нулю. Величина струму пов'язана з напругою в точці С простим співвідношенням *i*= -U/R. Якщо вимірювані струми малі, можна використовувати двокаскадне підсилення, включивши додатково у схему після точки С інвертуючий підсилювач напруги. Ще однією з переваг застосованої схеми є те, що увімкнувши паралельно до опору R ємність С, отримаємо змогу фіксувати заряд, який накопичується за час Т на межах розділу електрод–твердий електроліт: $q = \int_0^T i dt$. Калібрування

вимірювальної схеми здійснювалося шляхом знімання ВАХ резистора номіналом 10 МОм.

2.7. Методика позитронної анігіляційної спектроскопії для вивчення наноструктурування в кристалах

Для дослідження особливостей наноструктурування у шаруватих кристалах, а також вивчення ефектів впливу модифікаторів на утворення наноструктур, використано методи позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС) [100-102]. Відомо, що дані методи є одними з найбільш ефективних для визначення розмірів нанооб'єктів (вакансій, вакансійних кластерів), вільних пустот, пор [103-106].

Сьогодні найпоширенішими експериментальними методами спостереження анігіляції позитронів в речовинах є вимірювання часів життя позитронів, спостереження кутової кореляції анігіляційних гама-квантів, визначення швидкості анігіляції позитронів, а також вимірювання енергетичного спектра анігіляційного випромінювання, співвідношення вимірювання часів життя позитронів та кутової кореляції анігіляційних гамаквантів (комбінований метод), тощо [107,108]. Для дослідження дефектів, топології внутрішніх нанопустот процесів внутрішнього та наноструктурування в твердих тілах [109,110] використовуються методи анігіляції часів життя позитронів, які полягають у вимірюванні часових параметрів спектрів.

В традиційній техніці ПАС використовуються пучки моноенергетичних швидких позитронів, які утворюються при реакції бета+-розпаду радіоактивних ізотопів ²²Na, ⁵⁸Co, ⁶⁴Cu та ін. [111]. Однак, як джерело позитронів найчастіше використовується ізотоп ²²Na, де майже 90 % радіоактивних ізотопів розпадаються при емісії на позитрон та нейтрино з переходом до збудженого стану ²²Ne [112]. Цей процес закінчується випромінюванням одного гама-кванта з енергією 1,27 MeB. Ймовірність інших

процесів захоплення позитрону, а також перехід до стану ²²Ne, є досить низькими.

Оскільки повна тривалість реакції бета+-розпаду становить приблизно 3,7 пс, то можна вважати, що гама-кванти з енергією 1,27 МеВ випромінюються одночасно з позитронами, тобто можуть бути використані як стартові сигнали в наступних вимірюваннях. Пронизуючи об'єм зразка, позитрони швидко термалізуються, втрачають енергію до рівня теплової енергії. Нарешті, вони захоплюються пастками, причому в результаті цього процесу випромінюється два гама-кванти з енергією 0,511 МеВ.

Позитрони, в основному, захоплюються вакансіями, вакансійними кластерами, преципітатами, дефектами, які формуються на межах зерен та дрібними нанопустотами. В пустотах більшого розміру відбувається розпад атомів *o-Ps*, здебільшого, через так званий процес "pick-off".

Експериментально, анігіляція часів життя позитронів дозволяє визначити як електронну структуру кристалів, так і різні неоднорідності в твердих тілах та поруватих системах (до 100 нм), а також вільні об'єми до 1 нм³. Крім цього, існує дві групи методів ПАС. В першій групі використовуються повільні позитрони, які дозволяють досліджувати приповерхневі шари на незначних глибинах. У другій групі використовуються швидкі позитрони, які проникають в досліджувані об'єкти на глибину приблизно 50 мкм та дають інформацію про тип, концентрацію та розподіл дефектів і нанопустот у всьому об'ємі твердого тіла. Саме метод швидких електронів був застосований в даній роботі для аналізу особливостей наноструктурування в в кристалах шаруватою структурою.

У схемі експериментальної установки для одержання спектрів ПАС сигнал початкового гама-кванта з енергією 1,27 МеВ, який реєструється сцинтилятором, перетворюється в аналоговий електричний імпульс, який реєструється фотопомножувачем. Сигнал є базовим для конвертора часових імпульсів.

Другий сцинтилятор реєструє один з двох гама-квантів з енергією 0,511 MeB. Відповідний сигнал з аноду фотопомножувача порівнюється в конверторі часових імпульсів з сигналом від диноду цього фотопомножувача, попередньо опрацьованого підсилювачем сигналу, підсилювачем та одноканальним аналізатором. При зміні електричних параметрів лінії затримки, вибирається початкове нульове для часу положення виміряного спектру.

Одержана з конвертора амплітуда вихідного сигналу пропорційна до різниці між виникненням початкового та кінцевого гама-квантів або часу життя позитрона.

Аналого-цифровий сигнал записується в пам'яті багатоканального аналізатора, дані подаються на персональний комп'ютер. Таким чином для досліджуваних зразків одержується повний спектр часів життя позитронів (залежність кількості каналів або кількості злічень від часів життя позитронів).

Проведення високо-статистичних досліджень здійснювалося на модернізованій апаратурі з використанням додаткового цифро-аналогового конвертора КС/А та багатоканального (8000 каналів) аналізатора амплітуди WAA. Це дало можливість здійснювати одночасну реєстрацію двох анігіляційних спектрів: (1) до 50 нс з роздільною здатністю 6,15 пс та (2) до 500 нс з роздільною здатністю 61,5 пс. Такі дослідження дають можливість одержати більш точну інформацію при розкладі спектру на три (х3) та чотири (х4) компонент, особливо для матеріалу з вираженим наноструктуруванням.

Опрацювання спектрів часів життя позитронів програмою LT проводилося відповідно до теоретичної моделі з врахуванням форми теоретичного спектру на основі описаних нижче припущень. Спектр складається з суми кількох компонент:

$$C_d = \frac{I}{\tau \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)},\tag{2.18}$$

що залежать від двох модельних параметрів – інтенсивності I та часу життя τ , та:

$$C_{cont} = \int_{0}^{\infty} L_n(\lambda) d\lambda \cdot I \cdot \lambda \cdot \exp(-\lambda t), \qquad (2.19)$$

одержаних з неперервних сум кривих (2.9), взятих з логарифмічно нормального розподілу:

$$L_n(\lambda)d\lambda = (2\pi)^{-\frac{1}{2}}\sigma^{-1} \cdot \exp\left\{-\left[\ln(\lambda) - \ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right)\right]^2 / (2\sigma^2)\right\}\lambda^{-1}d\lambda$$
(2.20)

Компонента (2.19) залежить від трьох модельних параметрів: інтенсивності I, середнього часу життя τ_{av} .

$$\tau_{av.} = \int_{0}^{\infty} L_{n}(\lambda) d\lambda \cdot \lambda^{-1} = \tau_{0} \left(\exp\left(\frac{\sigma^{2}}{2}\right) \right)$$
(2.21)

Середньоквадратичне відхилення від середнього часу життя σ_{γ} становить:

$$\sigma_{\gamma}^{2} = \int_{0}^{\infty} L_{n}(\lambda) d\lambda \cdot (\lambda^{-1} - \tau)^{2} = \tau^{2} \cdot (\exp(\sigma^{2}) - 1)$$
(2.22)

Кожна компонента (дискретна або неперервна) пов'язана з функцією спектрометра. Для наближення реальної форми цієї функції використовувалися дві її моделі: гаусова сума та експоненціальна гаусова функція.

В першому випадку рішення визначається сумою трьох складових:

$$R = f_0 G(t; FWHM_0, 0) + f_1 G(t; FWHM_1, \Delta_1) + f_2 G(t; FWHM_2, \Delta_2), \quad (2.23)$$

де $G(t; FWHM, \Delta)$ – Гаусова функція часу, центрована в Δ , FWHM – повна ширина на половині максимуму, f_i – відносна частка *i*-го члена.

Альтернативно, функція рішення апроксимується експоненціальною Гаусовою функцією, тобто, гаусовою згорткою \otimes з двома експоненціальними функціями:

$$R = G(FWHM) \otimes \exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right) \otimes \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \qquad (2.24)$$

де τ_l , τ_r – константи.

Реальна форма дискретної компоненти залежить від типу функції рішення. У випадку функції рішення, представленої рівнянням (2.24), дискретна компонента перетвориться у:

$$M(t_k) = I[f_0 F(t_k; \tau, s_0) + f_1 F(t_k - \Delta_1; \tau, s_1) + f_2 G(t_k - \Delta_2; \tau, s_2), \qquad (2.25)$$

де *t*_{*k*} – час, пов'язаний з *k*-тим каналом,

$$F(t_{k};\tau,s) = \frac{1}{2} [Y(t_{k};\tau,s) - Y(t_{k+1};\tau,s) + \Phi\left(\frac{t_{k}}{s}\right) - \Phi\left(\frac{t_{k+1}}{s}\right)], \qquad (2.26)$$

$$Y(t;\tau,s) = \exp\left(\frac{s^2}{4\tau^2}\right) \Phi\left(\frac{s}{2\tau} - \frac{t}{s}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$
(2.27)

де $s = \frac{1}{2} (ln 2)^{-1/2} \cdot FWHM$ та $\Phi(x) = 1 - erf(x)$.

Альтернативно, дискретну компоненту модифікованої функції рішення можна виразити рівнянням:

$$M'(t_k) = I[\alpha F(t_k;\tau,s) + \alpha_l F(-t_k;\tau_l,s) + \alpha_r F(t_k;\tau_r,s)], \quad (2.28)$$

де

$$\alpha = \tau^2 / [(\tau + \tau_l)(\tau + \tau_r)],$$

$$\alpha_l = \tau_l^2 / [(\tau + \tau_l)(\tau_r + \tau_l)],$$

$$\alpha_r = \tau_r^2 / [(\tau_r - \tau)(\tau_r + \tau_l)].$$

Неперервна компонента, одержується з інтегрування *M*(*t_k*) з логарифмічно нормальним розподілом:

$$M_{cont}(t_k) = \int_{0}^{\infty} L_n(\lambda) d\lambda M(t_k)$$
(2.29)

Неперервна компонента обчислюється з інтегралу:

$$M_{cont}^{\prime}(t_k) = \int_{0}^{\infty} L_n(\lambda) d\lambda M^{\prime}(t_k)$$
(2.21)

Час життя спектру містить *n* компонент і описується рівнянням:

$$N(t_k) = N_0 \sum M_j(t_k) + B, \ j = 1...n,$$
(2.22)

де N_0 – загальна кількість злічень в спектрі, B – кількість злічень фону, M_j – спектри компонент типів: M, M', M_{cont} та M'_{cont} .

Для досліджуваних пар зразків використовувались три виміри спектру ПАС, які відрізнялися загальною кількістю простих анігіляційних подій, що коливалися від 800000 до 1200000. Кожен спектр багатократно опрацьовувався завдяки незначним змінам кількості завершальних каналів, фону анігіляції та часу зміни спектру. Кращі результати відбиралися на основі припасування, визначеного як найменше середньоквадратичне відхилення між експериментальними точками та теоретичною кривою.

Висновки до розділу 2

Розглянуто фізичні принципи атомно-силової мікроскопії та алгоритми для обробки цифрових зображень. Пояснено алгоритми, використані для розрахунку розмірів нанокластерів на основі даних скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії.

Обговорено методики дослідження спектрів поглинання, люмінесценції, поляризованої люмінесценції та збудження люмінесценції кристалів та описане відповідне експериментальне обладнання. Розглянуто аспекти методики Фур'є спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіяння світла та відповідні установки.

Описано медодологію, а також програмно-апаратне забезпечення для електричної характеризації наноструктур.

Розглянуто принципи вимірювання та математичного опрацювання спектрів позитронної анігіляції, які дозволяють отримати важливу інформацію про наноструктурування досліджуваних зразків.

Проаналізовано специфіку постановки експериментів методами імпедансної спектроскопії підходи до опрацювання одержаних спектрів в

рамках різних алгоритмів, процедуру відбору та аналізу кращих результатів, специфіку моделювання методами еквівалентних кіл.

РОЗДІЛ З

ПРИРОДА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОФАЗ У КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ З ШАРУВАТОЮ СТРУКТУРОЮ

Кристали з шаруватою структурою привертають увагу вчених завдяки специфічним фізико-хімічним властивостям, закладеним у їхню природу. Ключовою особливістю, що визначає перебіг електронних процесів у таких матеріалах є можливість так званого інтеркалювання, тобто впровадження у ВдВ щілини надстехіометричних атомів або домішок [113-115]. Сьогодні інтенсивно досліджують формування та властивості нанорозмірних структур у шаруватих кристалах групи $A_{III}B_{VI}$: GaSe, InSe та сплавів In_xSe_{1-x}, однак подібні дослідження для широкозонних галогенідів типу MX₂ з шаруватою структурою практично відсутні.

Водночас, саме кристали йодистого кадмію CdI_2 вважаються модельними представниками такого класу [116]. З практичної точки зору вони цікаві, перш за все, як матеріали з короткими (порядку наносекунд) часами висвічування та фотохромні матеріали для реєстрації ультрафіолетового випромінювання. Але як показує низка досліджень, особливості структури шаруватих кристалів йодистого кадмію (а також кристалів, що мають схожу структуру, наприклад CdBr₂) відкриває багато можливостей для локалізації домішок у різних кристалографічних позиціях та формування нанорозмірних фаз. Концентрація домішок між шарами структури кристала змінює електронну підсистему та, відповідно, оптико-люмінесцентні властивості матеріалу. Можливе формування складних комплексів за участю домішок, що підсилює також нелінійно-оптичні властивості кристалів. Пов'язаний із комплексами ангармонізм проявляється у інфрачервоних та Раманівських спектрах, що свідчить і про вплив на фононну підсистему.

З точки зору експерименту, вибір йодистого кадмію як модельного кристалу обґрунтований тим, що ширина забороненої зони CdI₂ дозволяє

ефективно використовувати оптичні методи для вивчення перебігу електронних процесів у сформованих наноструктурах.

З урахуванням сказаного вище, актуальною задачею є модифікація кристалічних з матеріалів з шаруватою структурою з метою отримання нанорозмірних фаз, які формуються, зокрема, на поверхні при витримуванні в атмосфері, чи при легуванні та інтеркалюванні у кристалах CdI₂ з порушеною стехіометрією та структурах зі схожими морфологічними та структурними особливостями. Розуміння перебігу електронних процесів у таких структурах є першим кроком до створення на їх основі приладів і систем мікро- та наноелектроніки.

3.1. Базова характеризація одержаних кристалів CdI2

У дисертації досліджувалися монокристали йодистого кадмію, вирощені з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера. Застосовувалося додаткове очищення сировини методом вертикальної зонної плавки. Зразки для досліджень сколювалися з вирощених блоків по площинах спайності. Розміри зразків становили приблизно 5 на 10 мм, а товщина – 0,2...0,5 мм.

Існування градієнту температури в ампулі при вирощуванні кристалів супроводжувалося ростом кристалів на холодному кінці за механізмом газова фаза – тверда фаза. В результаті отримувалися кристалічні пластинки з поперечними розмірами ~ 5–8 мм, товщина яких становила ~ 0,02–0,05 мм. Такі зразки не піддавалися додатковій обробці при вимірюваннях.

Для проведення досліджень було вирощено кристали з контрольованим відхиленням від стехіометричного складу шляхом уведення в розплав металічного кадмію з концентрацією 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , $6 \cdot 10^{-1}$ мол. % та йоду з концентрацією 10^{-1} мол. %. Вказаним молярним концентраціям відповідають концентрації надстехіометричних атомів кадмію $N_i = 10^{17}$, 10^{18} , 10^{19} та $6 \cdot 10^{19}$ см⁻³, відповідно. Концентрація атомів у матриці CdI₂ оцінювалася із співвідношення

$$N = \rho N_{\rm A} M \tag{3.1}$$

де ρ – 5,6 г/см³ – густина CdI₂; N_A – число Авогадро; M – молярна маса CdI₂. Порахована таким чином концентрація становить ~10²² см⁻³.

Дифрактограми зразків, одержаних з розплаву та газової фази, підтверджують інтенсивні дифракційні відбивання від базисних площин (001), (002), (003), (004), (005), (006) гексагональної гратки монокристала CdI₂. Значення міжплощинних відстаней було використано для розрахунку параметра гратки *с*. Точне значення параметра знаходилося методом графічної екстраполяції за допомогою функції Нельсона- Райлі $f(\theta) = \cos(\theta) \operatorname{ctg}(\theta)$. У таблиці 3.1 наведені значення параметра *с* досліджуваних зразків в залежності від методу отримання.

Зразок	<i>c,</i> Å
CdI ₂ (0,01 Cd)	6,846
CdI ₂ (0,1 Cd)	6,853
CdI ₂ (г.ф. ⁽¹⁾)	6,841
CdI ₂ (г.ф. ⁽²⁾)	6,853

Таблиця 3.1. Параметр гратки *с* кристалів CdI₂.

Аналіз результатів, приведених в таблиці вказує, що величина *с* параметру залежить, як від домішкового складу, так і від способу отримання кристалів. Ймовірна причина цього явища може бути пов'язана із впровадженням надстехіометричних атомів та домішок у ВдВ щілини шаруватих кристалів.

Спектри збудження світіння та люмінесценцію кристалів номінально чистих і, для порівняння, легованих атомами металів (In, Sb, Sn) кристалів йодистого кадмію досліджували при T = 10 К.

Незалежно від енергії збудження, люмінесценція чистих та активованих кристалів простежується в широкій ділянці спектра (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Спектри люмінесценції номінально чистого кристала CdI₂ та легованих домішками кристалів CdI₂:Sb, CdI₂:In i CdI₂:Sn. Штриховою лінією зображено розклад на гаусові складові.

В інтервалі 3,0–3,5 eB (див. рис. 3.1, спектр номінально чистого кристала) реєструють власне світіння кристалів. Інтенсивність світіння в цій ділянці є максимальною в номінально чистих кристалах і різко зменшується в разі введення домішок [117].

У більш довгохвильовій ділянці реєструють смуги з максимумами при ~2,4, ~2,0 eB та сходинку при ~1,7 eB. Домішкові атоми впливають на відносну інтенсивність компонент, які реєструють у спектрах чистих

кристалів. Наприклад, у кристалах CdI_2 :Sb та CdI_2 :In реєструють, головним чином, смугу при 2,46 eB, тоді як у спектрах CdI_2 :Sn домінує довгохвильове світіння (~1,7 eB) (див. відповідні спектри на рис. 3.1).

Люмінесценцію CdI₂ при ~2,16 (Y-смуга), ~2,5 eB (G-смуга) та УФсмугу при ~3,35 eB спостерігали також в інших працях [118-120]. Природу цих смуг пов'язують з анігіляцією автолокалізованих екситонів у молекулярному комплексі [Cd²⁺I₆⁻]⁴⁻, що має октаедричну симетрію D_{3d} .

У низькоенергетичній ділянці спектра збудження інтегрального світіння CdI₂ спостерігають смуги при 3,5, 5,9, ~ 8 eB; складні смуги при 9–11 та ~ 12 eB, а також малоінтенсивні смуги при 15–16 eB.

Смуга при 3,5 еВ сформована непрямими переходами між валентною зоною та зоною провідності кристала CdI₂. У цій смузі при 3,7 еВ простежена сходинка, пов'язана з прямими переходами. Беручи до уваги розрахунки енергетичної структури кристала CdI₂, зазначимо, що верх валентної зони CdI₂ формується, переважно, 5*p*-станами йоду з незначною домішкою 5*s*-станів кадмію. Дно зони провідності, відповідно, утворене *s*-станами кадмію, гібридизованими з *s*- і *p*-станами йоду, що свідчить про суттєву іонність зв'язку Cd - I.

За енергій, понад 20 еВ у спектрах збудження люмінесценції спостерігають ряд смуг, однак, згідно з умовами експерименту, у цій ділянці спектра значну роль відіграє розсіяння світла, тому інтерпретація походження цих смуг неоднозначна. Ця частина енергетичного спектра CdI_2 утворена локалізованими станами 4s(Cd) та 4p(I).

Вимірювання спектрів відбивання кристалів в далекій ІЧ області (діапазон хвильових чисел 30...250 см⁻¹) у температурному діапазоні 10...300 К проводили на установці SINBAD (див. розділ 2). На рис. 3.2 наведені ІЧ спектри CdI₂, виміряні при різних температурах.



Рис. 3.2. Спектри поглинання йодистого кадмію в далекій ІЧ області при різних температурах.

На дослідженій ділянці видно існування однієї складної смуги в області $80...100 \text{ см}^{-1}$, що відповідає деформаційним коливанням зв'язків Cd–I та Cd– Cd. У більш довгохвильовій області (до 650 см⁻¹) в спектрах CdI₂ не реєструються фононні моди, що добре узгоджується з даними попередніх досліджень. З пониженням температури максимум складної смуги зміщується у ділянку більших хвильових чисел.

На рис. 3.3 наведені результати розрахунку дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності CdI₂ у далекій IU області.



Рис. 3.3. Дійсна і уявна частини діелектричної проникності кристалу CdI₂ на далекій ІЧ ділянці.

На основі залежностей, показаних на рис.3.3, своєю чергою, розраховано спектр відбивання кристала $R(\lambda)$ (рис. 3.4) із застосуванням методики, описаної у роботах [84,85,121]. Обчислення модельного спектру проводили з використанням спеціалізованого програмного забезпечення Focus Optical Functions Calculation.

Задовільне співпадіння теоретично розрахованого та експериментального спектрів свідчить про коректність визначення оптичних констант йодистого кадмію у цьому спектральному діапазоні. При вимірюванні поляризованих спектрів КРС кристалів йодистого кадмію на ділянці низьких хвильових чисел спостерігається коливання з максимумом при 16 см⁻¹, яке зв'язане з коливанням шарів І–Сd–І один відносно одного.



Рис. 3.4. Розрахований з даних рис. 3.3 спектр відбивання CdI₂ у порівнянні з експериментально виміряним спектром IЧ відбивання.

Присутність ідентичних смуг у поляризованих та неполяризованих спектрах КРС свідчить про порушення правил відбору внаслідок ангармонізму вібрацій ґратки йодистого кадмію за кімнатної температурі та слабкою взаємодією між сусідніми шарами. Це дозволяє розглядати кристали CdI₂ як прийнятну модель двомірних систем.

3.2. Формування нанорозмірних утворень на атомарно-гладкій поверхні шаруватих кристалів CdI₂

При зміщенні шарових пакетів I - Cd - I один відносно одного у кристалі утворюються дефекти укладання. Оскільки напрям зміщення є паралельний шарам, то роль дефектів зводиться до порушення регулярності структури, в напрямі перпендикулярному зміщенню, тобто це приводить до одномірного розупорядкування структури вздовж кристалографічної осі *с*.

Найбільш типовими дефектами в кристалах CdI₂ є крайові та гвинтові дислокації, пов'язані із зсувом базисних площин шаруватого кристалу. Взаємодія крайових дислокацій приводить до виникнення вертикальних та нахилених дислокаційних стінок, дислокаційних петель. Між дислокаційними стінками завжди виникає розупорядкування, в результаті чого формуються пори. Чисельний аналіз розмірів утворених нанопор вказує на те, що їх глибина змінюється в межах 2 ... 4 нм, а діаметр – в межах 100 ... 300 нм.

У результаті проведених досліджень мікроструктури кристалів йодистого кадмію [122,123] було виявлено, що характерною ознакою морфології свіжосколотих кристалів CdI₂, є наявність в їх об'ємі атомарногладких ділянок – терас, розмежованих лінійними сходинками (рис. 3.5). Цей факт було підтверджено ACM вимірюваннями свіжосколотих кристалів CdI₂, вирощених з розплаву, так отриманих з газової фази, що не піддавалися попередній механічній обробці.

Лінійні сходинки формують протяжні канали-западини. Висоти сходинок не є однаковими і змінюються в межах 7...10 нм. Це може свідчити про те, що відбувається одночасне сколювання різного числа потрійних шарів I-Cd-I.

Формування нанопор на певній ділянці веде до зростання шорсткості поверхні цієї ділянки, яка досягає значення 0,8...0,9 нм, тоді як для свіжосколотої поверхні кристалу йодистого кадмію значення цього параметру не перевищує 0,4 нм.

Очевидно, що крайові та гвинтові дислокації утворюються в процесі росту шаруватих кристалів. Для прикладу, в процесі вирощування кристалу йодистого кадмію, його плоска поверхня, яка знаходиться в контакті з парою, частково покривається іншим шаром атомів чи іонів, так що утворюється сходинка – крайова дислокація.



Рис. 3.5. Рис. 3. АСМ-зображення атомарно гладких ділянок на поверхні CdI₂, розділених сходинкою, накладене на графік профіля висоти сходинки.

Ріст кристалічної площини здійснюється шляхом приєднання атомів в найбільш енергетично вигідних місцях — на сходинці, оскільки в цих положеннях адсорбовані атоми взаємодіють з найбільшим числом структурних одиниць кристалу. При цьому, сходинка рухається до його краю і, завершивши кристалічну поверхню, зникає.

Продовження росту відбувається тільки в тому випадку, якщо виникають нові сходинки. Для цього необхідно, щоб утворилися двомірні зародки – острівці атомів з розмірами, більшими за критичний. Межі цих острівців будуть утворювати необхідні для росту кристалів сходинки. Таким чином, ріст кристалу відбувається за рахунок просування сходинки. Однак сходинка, обумовлена гвинтовою дислокацією, залишається фіксованою в точці виходу дислокації на поверхні кристалу, і тому вона може пересуватися тільки шляхом обертання навколо осі дислокації.

Після одного повороту товщина кристалу збільшується на один мономолекулярний шар, а сходинка залишається у початковому положенні. Реально ж, кожна точка на прямій сходинки просувається з однаковою швидкістю, а сходинки поблизу виходу дислокації здійснюватиме більшу кількість поворотів за деякий проміжок часу, внаслідок чого відбувається її закручування в спіраль росту.

Таким чином, перша стадія формування поверхневих наноструктур у шаруватих кристалах пов'язана з утворенням нанопор, які виникають внаслідок розчинення матриці на виходах гвинтових дислокацій або інших структурних дефектах ґратки. На другій стадії в утворених нанопорах починається зародження поверхневого нанокластера у вигляді конуса, що показано на рис. 3.6. Діаметр нанокластера у цей момент росту не перевищує 150 нм, а висота становить приблизно 1-2 нм. На третій стадії спостерігається агрегатизація наноструктур.

Оскільки с-параметр гратки CdI₂ становить 0,687 нм, сходинки складаються з 10–15 потрійних шарів I–Cd–I. Висоти наноструктур, сформованих на BдB–поверхні кристалів CdI₂, вирощених з газової фази, є суттєво меншими за відповідні висоти наноструктур, сформованих на BдB поверхні кристалів CdI₂, вирощених з розплаву (рис. 3.6). Структурною ознакою сходинок є те, що вони можуть перетинатися під кутом, кратним 60 градусів, що відповідає гексагональній щільній укладці атомів шаруватого кристалу.



Рис. 3.6. 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.

Для глибшого вивчення механізму формування поверхневих наноструктур у кристалах із шаруватою структурою було проведено дослідження кінетики росту цих наноутворень на протязі тривалого витримування в атмосфері повітря.

3.3. Часова еволюція поверхневих наноструктур у CdI₂

Фазовий склад наноструктур та, відповідно, властивості наноструктур, що формуються на поверхні та в об'ємі номінально чистих шаруватих кристалах та у кристалах з порушеною стехіометрією чи домішками залежать від низки факторів. Для розуміння механізму росту наноструктур на поверхні шаруватих кристалів було проаналізовано досліджено часову еволюцію формування таких структур. З цією метою вимірювалася морфологія однієї і тієї ж ділянки поверхні свіжосколотого кристалу під час його витримування в атмосфері повітря упродовж 7 діб [124].

У базовому експерименті для встановлення механізму росту наноструктур вивчалися часові залежності розмірів та агрегації нанокластерів, які формуються на поверхні CdI₂ під час витримування кристалів у повітрі упродовж різного часу (до 168 год).

Статистичні характеристики наноструктур та поверхні отримано в результаті обробки цифрових зображень отриманих на атомно-силовому мікроскопі за допомогою програмного модуля National Instruments Vision, який входить до складу середовища інженерного програмування National Instruments LabVIEW. Окремі елементи обробки зображень було реалізовано засобами пакету Matlab.

На рис. 3.7 показано типові зміни морфології свіжосколотої поверхні CdI₂ після витримування кристалів у атмосфері повітря упродовж витримування від моменту утворення сколу до початку вимірювання. Зображення на рис. 3.7 отримані за методикою ACM.

На основі опрацювання АСМ-зображень було проведено порівняння часової динаміки числа кластерів та їхніх розмірів. випливає, що упродовж часу спостережень швидкість появи нових наноутворень перевищує швидкість росту їхніх морфологічних характеристик: мінімального та максимального радіусів і висоти [125].



Рис. 3.7. Часова еволюція формування наноструктур на поверхні кристалів CdI₂, вирощених з розплаву, при різнотривалому витримуванні в сколотих зразків у атмосфері повітря (1 година, 24 години, 168 год).

Залежність кількості кластерів від часу витримування показана на рис. 3.8. Детальні результати вивчення динаміки формування кластерів приведені у таблиці 3. 2.



Рис. 3.8. Часові залежності кількості нанокластерів, які формуються на поверхні CdI₂ під час витримування кристалів у повітрі (на основі зображень отриманих методами ACM).

Аналіз показує, що упродовж часу спостережень швидкість появи нових швидкість їхнього наноутворень перевищує подальшого росту. Цe часові зміни співвідношень між мінімальними, підтверджують максимальними та середніми розмірами наноструктур. Якщо мінімальний радіус наноутворень в часі майже не змінюється, максимальний радіус дещо коливається навколо деякого значення, а середній радіус демонструє чітку тенденцію до зменшення, то це можна пояснити тільки тим, що кількість нових наноутворень різко зростає.

Як видно з рис. 3.8, спостерігається цікава закономірність – протягом перших 54 годин кількість наноутворень зростає приблизно лінійно, тоді як при
більш тривалому витримуванні в атмосфері відбувається виражене нелінійне зростання кількості кластерів.

Таблиця 3.2. Чисельна оцінка еволюції наноструктур, які формуються на поверхні CdI₂ у процесі витримування в атмосфері повітря.

Nº	Характеристика	Час витримування, год								
з/п	кластерів	8	24	32	48	54	120	144	168	
1	Кількість	20	37	82	81	109	143	175	344	
2	Мінімальний радіус, нм	38	31	31	31	31	31	31	31	
3	Максимальний радіус, нм	238	253	275	240	241	234	236	258	
4	Середній радіус, нм	92	81	79	66	58	51	49	48	
5	Мінімальна	12	4	4	9	8	8	6	6	
6	Максимальна	14	1	-	0.1	60	-		0	
7	висота, нм Середня	34	45	57	64	62	78	11	82	
8	висота, нм Середня відстань	23	20	18	23	21	23	20	18	
	між сусідніми кластерами, нм	922	721	474	507	434	342	309	242	

Припасування модельної кривої методом найменших квадратів за алгоритмом Левенберга-Марквардта показує, что таке зростання відбувається за законом

$$N(t) = 114e^{0.05t}.$$
 (3.2)

Середній радіус наноутворень, як показано демонструє чітку тенденцію до зменшення. Це можна простежити на рис. 3.9.



Рис. 3.9. Середній розмір нанокластерів на поверхні кристалів йодистого кадмію (овали) та середня відстань між сусідніми кластерами (квадрати) як функції часу витримування кристалів в атмосфері.

Схожий характер має залежність середньої відстані між кластерами від часу витримування (квадрати). Такі часові зміни можна пояснити тільки тим, що кількість нових наноутворень різко зростає з часом, особливо, як показано вище, при тривалому витримуванні.

ACM–дослідження окисненої на повітрі ВдВ-поверхні шаруватих кристалів CdI₂ та аналіз часової еволюції утворених об'єктів дозволяють підтвердити механізм росту оксидних наноструктур на їх основі [126, 127].

Першою стадію формування наноструктур є утворення нанопор. Появу такого типу можна пов'язати з адсорбцією молекул води на поверхні кристалу,

внаслідок чого відбувається процес розчинення кристалу та виникають об'ємні дефекти – нанопори. Такі дефекти характеризуються обірваними зв'язками та мають форму шестикутників, властивих для гексагональної структури CdI₂.

В середині нанопор зв'язки між атомами металу розриваються, в результаті чого формуються вільні атоми Cd, які, взаємодіючи з атмосферним киснем, стають «цеглинками» наноутворень.

Таким чином, в нанопорах зароджуються окремі наночастинки, що, взаємодіючи між собою, утворюють кластери, які повністю заповнюють їх. Особливо чітко ця стадія росту наноутворень фіксується в кристалах CdI₂, отриманих з газової фази.

На наступній стадії кластери починають взаємодіяти між собою і в результаті коалесценції їх кількість зменшується, однак вони досягають значно більших розмірів. На останній стадії процесу, за рахунок зародження нових, менших кластерів, відбувається збільшення їх кількості та спостерігається процес "спікання" між ними. В результаті цього процесу зникають границі між кластерами, і вони об'єднуються, утворюючи агломерації.

Оскільки координаційне оточення поверхневих атомів речовини є меншим, ніж об'ємних, тому потенціальна енергія атомів, локалізованих на поверхні, є більшою за відповідну енергію атомів, локалізованих в об'ємі речовини. Таким чином, наявність межі розділу двох фаз, наприклад газ-тверде тіло, приводитиме до виникнення додаткової поверхневої енергії речовини. Цьому сприятиме також наявність нанорозмірних дефектів, містяться на поверхні ЩО i та характеризуються обірваними зв'язками. Наявність обірваних зв'язків на поверхні приводитиме до збільшення поверхневої енергії а, отже, і хімічної активності кристалу. Зрозуміло, що такий стан є нестабільним, а тому система прагнутиме до зменшення своєї вільної (поверхневої) енергії. Молекули адсорбата притягуються до вільної поверхні, зменшуючи таким чином поверхневу енергію. У такому випадку це призведе до заповнення ненасичених зв'язків внаслідок адсорбції атомів, що проявляється як процес формування наночастинок.

На рис. 3.10 показано, як змінюється об'єм конусоподібного нанокластера з часом, а також часову залежність зміни його швидкості росту.



Рис. 3.10. 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 CdI₂. З цією метою було досліджено часову динаміку формування наноутворень на поверхні кристалів CdBr₂ [128-130], в яких присутній тільки катіон Cd, та кристалів PbI₂ [131], що характеризуються наявністю аніона І. Витримування кристалів CdBr₂ в атмосфері повітря упродовж тижня показали, що формування наноструктур на поверхні цих кристалів є інтенсивнішим, ніж на поверхні чистих кристалів CdI₂ [132,133]. За аналогічних умов, поверхня кристалів PbI₂, при їхньому витримуванні в атмосфері повітря упродовж тижня, залишається атомарно-гладкою з середньою шорсткістю, що становить приблизно 1 нм.

На рис. 3.11 наведено АСМ–зображення наносистеми, сформованої на поверхні кристалів CdI₂–PbI₂ при їхньому витримуванні в атмосфері повітря.



Рис. 3.11. Наноутворення на поверхні кристалів CdI₂–PbI₂. Зліва вверху: ACMзображення ділянки 3,5х5 мкм; справа вверху: бінаризоване зображення; у нижній частині: розподіли наноструктур за розмірами.

Числові параметри експериментально спостережуваних наноутворень подано у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. Параметри кластерів, сформованих на поверхні кристалів CdI₂, активованих PbI₂ (див. рис. 3.11).

Параметри наноутворень (кластерів) у CdI ₂ -						
PbI ₂						
1	Кількість	104				
2	Мінімальний радіус, нм	22				
3	Максимальний радіус, нм	162				
4	Середній радіус, нм	47				
5	Мінімальна висота, нм	4				
6	Максимальна висота, нм	27				
7	Середня висота, нм	11				
8	Середня ВНС, нм	264				

На основі цього зроблено висновок про те, що за формування нанофаз на поверхні кристалів CdI₂ при їхньому витримуванні в атмосфері повітря відповідає катіон Cd²⁺, а аніон І⁻ впливає на швидкість формування цих нанофаз. У кристалах CdBr₂ аніон Br є хімічно більш активним, тому формування наноструктур на поверхні цих кристалів відбувається швидше.

Оскільки домішки PbI₂, Sb, In, Sn жодним чином не впливають на механізм формування та самоорганізації поверхневих наноструктур, тому, можна вважати, що цей факт є ще одним підтвердженням того, що поверхневі наноструктури, в основному, пов'язані із матрицею CdI₂, в яку впроваджено ці домішки.

3.4. Оптичні властивості та фазовий склад наноструктур

Для встановлення фазового складу наноструктур було застосовано експериментальні методи IU спектроскопії, спектроскопії КРС та вимірювання спектрів ФЛ [134-136].

Формування наноструктур веде до помітної трансформації спектрів КРС (рис. 3.12) та змін у коливних спектрах у середній ІЧ області (рис. 3.13).

3 рис. 3.11 випливає, що змінюється 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.

Інтенсивність смуг при 3000 см⁻¹ та 3920 см⁻¹ у спектрах КРС стехіометричних кристалів йодистого кадмію становить, відповідно, 14% та 50%. При впровадженні надлишкового кадмію в кристал CdI₂ відбувається зменшення інтенсивності цих смуг, відповідно, до 5% та 15%, тоді як при впровадженні надлишкового йоду – підсилення їх інтенсивності до 22% та 70%, відповідно. ці смуги можуть бути пов'язаними з наноструктурами, до складу яких входять сполуки йоду.

Додатково, у низькочастотній області виникає смуга з максимумом при 290 см⁻¹. Усі наведені частоти є вищими, аніж частоти коливань гратки CdI₂, тож, найвірогідніше, пов'язані з фазами, що сформувалися у процесі післяростового витримування кристалів.

Результати IЧ 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.



Рис. 3.12. Спектри КРС свіжовирощених кристалів CdI₂ та кристалів CdI₂, у яких сформувалися наноструктури.

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 [137-139]:

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

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 О-Н-І у сполуці Cd(OH)І є

слабким. Відповідно, зростає кількість вільних гідроксидних груп, частоти коливань яких зсуваються у діапазон більших хвильових чисел.



Рис. 3.13. Спектри КРС свіжовирощених кристалів CdI₂ та кристалів CdI₂, у яких сформувалися наноструктури.

Таким чином, коливні частоти, виявлені в спектрах КРС та IU спектрах витриманих на повітрі кристалів CdI₂, вказують на те, що до складу наноструктур, сформованих на поверхні CdI₂, входять гідроксид (Cd(OH)₂) та оксид (CdO) кадмію [140-144].

3.5. Наноструктури у шаруватих кристалах з відхиленням від формульного складу

Для дослідження впливу нестехіометрії на процеси формування нанофаз та електронні явища у CdI₂ було вирощено кристали йодистого кадмію з контрольованим відхиленням від формульного складу [145]. 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 CdI₂-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. 3.14). Виявлено також утворення наноструктур в об'ємі кристалів при концентрації надстехіометричних атомів, більшій за 0,1 мол.% [146,147].



Рис. 3.14. Нанострічки, сформовані на поверхні CdI₂ при концентраціях надстехіометричних атомів кадмію, більших 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. 3.15).

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.



Рис. 3.15. Смуга ФЛ, пов'язана із локальними центрами у кристалах CdI₂.

Додаткові смуги поглинання та люмінесценції у кристалах з концентрацією $Cd_i \ c < c_{rp}$ 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.

Підтвердженням виникнення хімічного зв'язку між атомами Cd_i і галогенами з двох сусідніх шарів I–Cd–[I–Me–I]–Cd–I є також зміни нелінійно-оптичних властивостей і частот ЯКР ¹²⁷I.

Два яскраво виражені максимуми у спектрах ЯКР при v = 14,34 МГц і v = 14,74 МГц (точні частоти можуть дещо відрізнятися від зразка до зразка) відповідають двом неоднаковим кристалографічним положенням йоду в одиничній комірці CdI₂. Два інших максимуми можуть бути пов'язані з поверхневими атомами йоду, які мають різне кристалографічне оточення [136].

Тонкі кристали мають збільшене відношення кількості поверхневих атомів (N_s) до кількості об'ємних атомів (N_v). Таким чином, поверхневі атоми повинні мати визначальний внесок в оптичні властивості кристала. Смуги оптичного поглинання на ділянці 370–385 нм зумовлені металічними кластерами (CdI_i)_n, які формуються у процесі вирощування кристалів [148-151]. 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...30 нм і вони містять $N \approx 10^5...10^6$ атомів. Концентраційна залежність смуг поглинання і люмінесценції кристалів CdI_2-Cd_i пояснена в рамках такої моделі. При малих концентраціях відстань між атомами $Cd_i r = N^{-1/3} \epsilon$ 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 $r \le r_{\kappa p}$ 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 ϵ , зокрема, згадані вище нанострічки.

Встановлено, що при зона-зонному опроміненні кристалів CdI₂-Cd (c < 0,1 мол. %) інтенсивність люмінесценції центрів $[Cd^{2+}I_6^-]^{4-}$ зменшується з часом (рис. 3.16). Запропоновано феноменологічну модель для кількісного опису ефекту часової залежності інтенсивності низькоенергетичної смуги люмінесценції системи CdI₂-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 CdI₂ та виникнення додаткових смуг поглинання на ділянках ~440 та ~555 нм. Інтенсивна смуга в спектрах кристалів CdI₂–I₂ 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-} – I₂). Такий процес буде особливо ймовірним при локалізації вакансій кадмію V_{Cd}^{2-} на краю структурного шару, де координаційне число катіонів рівне 4.



Рис. 3.16. Залежність інтенсивності смуги червоної люмінесценції, пов'язаної із центрами центрів [Cd²⁺I₆]⁴⁻ від часу при зона-зонному опроміненні.

3.6. Об'ємні наноструктури у шаруватих кристалах CdI₂, легованих домішкою

Наявність міжшарових ван-дер-ваальсових порожнин між сусідніми потрійними шарами I–Cd–I дає змогу інтеркалювати в кристали CdI₂ різноманітні домішки, які, разом з власними дефектами ґратки, можуть утворювати складні агрегати і кластери, що слугуватимуть центрами випромінювальної і безвипромінювальної рекомбінації [152-154].

Відкриття фуллереноподібних структур і нанотрубок у шаруватих сульфідах MoS_2 і WS_2 [39,155] показали, що нестабільність плоского шару, що містить нескомпенсовані зв'язки до деформації згинання та утворення порожнистих структур і нанотрубок є універсальною властивістю, яка є не лише типова для графітового шару з *sp*²-гібридизацією, але також є природною

для шарів більш складних структурами. Цей висновок підтвердили наступні експериментальні дослідження селенідів інших металів (Nb, Hf, Zr, Ti), а також в оксидах (TiO₂, ZrO₂), нітридів (BN, GaN) та чистих металів (Ni, Cu, Te, Co, Fe, Bi) [156]. Формування нанотрубок також спостерігалося в шаруватих галогенідах лужних та перехідних металів (NiCl₂, PbI₂ i CdCl) [157].

У той же час, практично відсутні роботи, присвячені дослідженню топології поверхні та формуванню наноструктур у нестехіометричних кристалах йодистого кадмію, вирощеного з розплаву. Такі дослідження є важливими, оскільки атоми кадмію служать будівельним матеріалом для формування наноструктур. А вищезгадані дослідження вказують на потенційну можливість формування нанотрубчатих структур в комплексних шаруватих сполуках, які досліджуються у даній роботі.

Вивчено утворення нанофаз у шаруватих кристалах, легованих неізоморфною домішкою, якою є, зокрема, вісмут. Вивчалися кристали CdI₂-BiI₃, вирощені з розплаву методом Бріджмена-Стокбергера [158]. У процесі росту до початково закладеного матеріалу вводили домішки солі BiI₃ у кількості 1 мол. %. Зразки для подальших досліджень було підготовлено з вирощених кристалів за допомогою сколювання безпосередньо перед вимірюваннями. Дані оптичної мікроскопії показують, що домішка Ві нерівномірно розподілена по об'єму кристалу: спостерігаються темно-червоні та більш прозорі жовті області. Темні області у порівнянні з жовтими відповідають більш високій концентрації домішки [159-161].

Показано, що у кристалах CdI_2 –BiI₃ формуються мікропори, мікротрубки (рис. 3.17) та домішкові мікрофази BiI₃, 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 [162-164].

Під час витримування мікротрубок в атмосфері повітря на їхній поверхні формуються наноструктури квазікубічної форми, розміри яких досягають субмікронних значень у межах 200...400 нм, а висота – 80...100 нм (рис. 3. 17).



Рис. 3.17. Мікротрубки, сформовані у складній сполуці CdI₂-BiI_{3.} Зображення отримані за допомогою CEM JSM® 5000 (JEOL, Японія) у різних збільшеннях.

Формування нанорозмірних структур на поверхні мікротрубок відбувається за механізмом Фолмер-Вебера (див. розділ 1). Адсорбовані з повітря атоми формують на поверхні кластери, які розростаються за рахунок приєднання додаткових атомів. Місцями зародження кластерів є нанопори, існуючі у CdI₂-BiI₃.



Рис. 3.18. Наноструктури на поверхні мікротрубок у CdI₂-BiI₃.

Щоб забезпечити подальше уявлення про складну мікроструктуру поруватої шаруватої сполуки, потрібні експериментальні методики, які доповнюють традиційні. Однією з таких методик є спектроскопія анігіляції позитронів. Це метод, який можна застосувати для вивчення дефектної структури поверхневих шарів (див. розділ 2). Аналіз позитронних часів життя (основна задача, яку розв'язує цей метод) допомагає краще зрозуміти електронні процеси у досліджуваному матеріалі. Поєднуючи добре розроблені оптичні спектроскопічні підходи з відносно новими методами, такими як фазовий аналіз за допомогою атомного силового мікроскопа та спектроскопії позитронної анігіляції, було досліджено формування мікроструктур у поверхневих шарах кристалів йодистого кадмію з домішками BiI₃ [165].

Для досліджуваних пар зразків CdI_2 та CdI_2 -BiI₃ було проведено два вимірювання спектру позитронної анігіляції, які відрізнялися загальним числом простих анігіляційних подій. Отримані спектри часів життя позитронів опрацьовано двокомпонентною процедурою математичної підгонки з допомогою комп'ютерної програми LT та відібрано найкращі результати на основі найменшого квадратичного відхилення між експериментальними точками та теоретичною кривою. Одержані результати наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.4. Спектри часів життя позитронів в кристалах CdI2 та CdI2-BiI3

	Припасування	τ ₁ , [нс]	$I_1, [\%]$	τ ₂ , [HC]	$I_2, [\%]$
CdI ₂	0.9951	0.248±0.012	75.377±0.667	0.451±0.034	24.623±0.154
CdI ₂ -	1.0187	0.267±0.017	81.722±0.721	0.481±0.042	18.278±0.138
BiI ₃			····		

Крім основних параметрів математичної підгонки (часів життя позитронів та інтенсивностей I_1, I_2), отриманих безпосередньо програмою LT, було обчислено час життя позитронів, що відображає дефектне середовище матеріалу

$$\tau_{a\nu.} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2},\tag{3.3}$$

час життя, пов'язаний з анігіляцією позитронів у вільній від дефектів області матеріалу [166] та швидкість захоплення позитронів дефектами [167]:

$$\tau_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_{1_1}} + \frac{I_2}{\tau_2}} \tag{3.4}$$

та

$$\kappa_d = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right).$$
(3.5)

Крім цього, різницю часів можна трактувати, як середній розмір дефектів, що захоплюють позитрони, а відношення— як параметр, що відображає природу об'ємних дефектів [168-170].

В рамках двостадійної моделі [171,172] перша компонента анігіляційного спектру (час життя τ_1 та інтенсивність I_1) відображає особливості основної фази матеріалу, а друга компонента (час життя τ_2 та інтенсивність I_2) — захоплення позитронів об'ємними дефектами, переважаюче дефектне середовище цього матеріалу та особливості пустот в ньому.

Характеристики позитронної анігіляції (параметри припасування та параметри захоплення позитронів дефектами) для CdI₂ та CdI₂-BiI₃ подано в таблиці 3.5.

	Параметри			Параметри захоплення					
Зразок	припасування			позитронів					
	$ au_l,$	I_{l} ,	$ au_2,$	I_2 ,	$ au_{av.},$	$\tau_b,$	K_d ,	$\tau_2 - \tau_b$,	τ_2/τ_b
	нс	B.O.	нс	в.о.	нс	нс	HC-1	нс	
CdI ₂	0,25	0,75	0,45	0,25	0,30	0,28	0,45	0,15	1,0
CdI ₂ -BiI ₃	0,27	0,82	0,48	0,18	0,31	0,29	0,30	0,19	1,6

Таблиця 3.5. Параметри позитронної анігіляції для CdI₂ та CdI₂-BiI₃

Незначне зростання часу життя другої компоненти τ_2 , збільшення її інтенсивності I_2 та суттєве зменшення швидкості захоплення позитронів дефектами κ_d в зразках CdI₂-BiI₃ в порівнянні з CdI₂ свідчить про збільшення вільного простору в матеріалі зумовленого утворенням комплексних кластерів

дрібних вакансій. Відповідно зростає і середній розмір дефектів, що відображається в зростанні параметра ($\tau_2 - \tau_b$).

Запропоновано механізм формування трубчатих структур, пов'язаний із нестійкістю шарів І–Cd–I з домішкою Ві відносно деформації згину. На краю шару виникають нескомпенсовані заряди, оскільки іон Cd²⁺ в цьому положенні має координаційне число 4, а не 6. Цей нескомпенсований заряд є причиною невідповідності висоти сходинки і значення *c*-параметра кристалічної решітки CdI₂. Ефект виникнення нескомпенсованого заряду істотно посилюється в CdI₂-BiI₃, оскільки, через дію, в першу чергу, пружних сил, іони Bi³⁺ будуть вибудовуватися на краях потрійних шарів І-Cd-I, а відповідні їм вакансії – на протилежному. Компенсація надлишкового заряду за допомогою реакцій з навколишнім середовищем в процесі вирощування кристалів CdI₂–BiI₃ з розплаву виключається, тому єдиним механізмом зменшення вільної енергії шару з нескомпенсованим зарядом є його згортання у трубкоподібну структуру.

У низькотемпературному спектрі люмінесценції кристалів CdI₂, легованих BiI₃, спостерігаються три смуги свічення: при 1,26 eB, 1,74 eB та 2,05 eB (рис. 3.19). Смуга з максимумом при 1,26 eB відповідає свіченню фази BiI₃. Смуга люмінесценції при ~2,05 eB відповідає матриці CdI₂. Інтенсивне свічення на ділянці з максимумом при 1,74 eB відповідає люмінесценції бімолекулярного кластера BiI₃, сформованого двома іонами Bi³⁺ та катіонною вакансією кадмію [173-177].

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. 3.19) [162].



Рис. 3.19. Спектр ФЛ кристалів CdI₂, легованих BiI₃, одержаний при *T*=8 К. На вставці – модель бімолекулярного кластера з катіонною вакансією.

Домішкові атоми, разом з вакансією кадмію, формують бімолекулярний кластер BiI_3 , зі смугою екситонного поглинання при 2,5 eB. У чистому кристалі BiI_3 цей пік знаходиться при 2,07 eB з півшириною 65 мeB. У CdI_2 - BiI_3 він зміщується в сторону більших енергій. Величина зміщення *E*=0,52 eB може бути пов'язана з квантуванням екситонів бімолекулярних кластерів BiI_3 у матриці CdI_2 .

Зміщення екситонного піку в рамках моделі нескінченно глибокої прямокутної потенційної ями описується виразом [165]:

$$\Delta E = \frac{h^2}{2\mu R^2} \tag{3.6}$$

де μ - приведена маса електрона ($\mu = 1,4 \times m_0, m_0$ - маса вільного електрона) і *R* – радіус ями, який співпадає з розміром кластера. Використовуючи експериментальну величину зміщення (*E* = 0,52 еВ), з формули (3.6) можна отримати значення R≈14 Å. Це значення співпадає з розміром кластера, діаметр якого становить приблизно *3a* (*a* = 4,33 Å для BiI₃), а висота приблизно дорівнює товщині двох структурних "сендвічів" І-Ві-І.

Смуги поглинання при *hv* ≥ 2,6 еВ в пропонованій моделі можна пов'язати з більш високо енергетичними станами екситонів в потенційній ямі.

Загалом, можливе утворення більш складних кластерів, коли m Bi³⁺ іонів замінюють n Cd²⁺ іонів. Числа m і n повинні задовольняти умові: 3m = 2n, а кількість вакансій визначається різницею m-n.

На рис. 3.20 наведено спектри ФЛ, збуджені довжиною хвилі λ_{36} =384 нм, кристалу CdI₂-PbI₂ (10⁻³ мол.% Pb) при температурах 4,2, 50 та 77 К (криві 1, 2 і 3 відповідно). Кожен спектр володіє двома смугами, причому положення максимуму короткохвильової (508 нм) практично не змінюється з температурою, а максимум довгохвильової смуги з підвищенням температури помітно зміщується в короткохвильову сторону: від 700 нм при 4,2 К (крива 1) до 660 нм при 77 К (крива 3). Про різну природу смуг ФЛ свідчать і температурні залежності їх інтенсивності: смуга фотолюмінесценції з максимумом при 508 нм в області температур 4,2-50 К різко зростає з наступним спадом при T=77 К; інтенсивність довгохвильової смуги ФЛ з підвищенням температури монотонно зростає.

Смуги люмінесценції з максимумами при 508, 650 та 720 нм пов'язані зі свіченням нанофаз зі свіченням нанофаз 2H-PbI₂ [178-182].

Смуга з максимумом при ~ 508 нм пов'язується зі свіченням нанофази 4H-PbI₂ в матриці CdI₂. На це вказує, зокрема, трансформація спектру 2H-PbI₂ при фазовому переході у 4H-модифікацію.



Рис. 3.20. Спектри ФЛ кристалів CdI_2 -PbI₂ (10⁻³ мол.% PbI₂) при збудженні на ділянці області 384 нм, отримані при температурах 42, 50 та 77 К (криві 1, 2, 3).

На рис. 3.21 наведено спектри фотолюмінесценції 2H-PbI₂ до (крива 1) та після (крива 2) фазового переходу. У спектрах 2H-PbI₂ спостерігаються смуги з максимумами при 508 нм та 690 нм. Після термічної обробки виникає нова смуга з максимумом в області 580 нм, інтенсивність якої зростає з ростом часу термообробки. Інтенсивність смуг при 508 нм та 690 нм, навпаки, зменшується з ростом часу термообробки.

Порівняння експериментальної і теоретичної залежностей півширини смуги при 580 нм від температури вказує на те, що енергія фононів, які взаємодіють з центром люмінесценції, складає 100 см⁻¹, що відповідає фонону кристалічної гратки PbI₂.



Рис. 3.21. Зміна спектрів ФЛ кристалів PbI_2 при фазовому переході 2H \rightarrow 4H (λ_{36} =337 нм): до термообробки (1), після прогрівання при 430 К (2) і після термообробки при 460 К (3).

Цей факт, а також збіг спектральних характеристик кристалів CdI₂ з домішкою PbI₂ та кристалів 4H-PbI₂ в області при 580 нм, свідчать про зв'язок цієї смуги фотолюмінесценції з нанокристалами 4H-PbI₂, сформованими в гратці CdI₂.

Розглянемо можливі механізми формування нановключень PbI₂ в матриці йодистого кадмію.

При малих концентраціях домішки відстань між іонами Pb²⁺ у наближенні рівномірного входження в гратку є значною (~100 нм і більше), а отже вони утворюють окремі $[Pb^{2+} I_6^-]^{4-}$ – центри, що не взаємодіють між собою.

З ростом концентрації домішки, а також під дією пружних, електричних та інших сил, домішкові атоми, які локалізовані в одному потрійному шарі І-Сd-І можуть об'єднуватися у агрегати, формуючи, таким чином, нановключення 2H-PbI₂. Свічення таких фаз, як зазначалося вище, спостерігається в області при 508, 650 та 720 нм [183-185].

Механізм формування нановключень 4H-PbI₂ "задається" базовою стуктурою 4H-CdI₂. Дійсно, локалізація іонів Pb²⁺ у різних потрійних шарах базової структури 4H-CdI₂ приводитиме саме до формування нановключень 4H-PbI₂. Свічення таких включень спостерігається в області при 580 нм.

Висновки до розділу 3

У розділі обговорено результати досліджень електронних та фононних спектрів і морфологічних характеристик наноструктур які формуються на поверхні та в об'ємі номінально чистих кристалів йодистого кадмію та кристалів з відхиленням від формульного складу.

На основі результатів атомно-силової мікроскопії встановлено механізм формування нанорозмірних структур на ВдВ поверхні кристалів CdI₂ під час їхнього витримування в атмосфері повітря за термодинамічних умов, близьких до рівноважних.

У процесі формування поверхневих наноструктур можна виділити три стадії: на першій утворюються нанопори внаслідок розчинення матриці у місцях виходу гвинтових дислокацій або інших структурних дефектів ґратки, на другій, у цих нанопорах зароджуються конусоподібні нанокластери, які з часом збільшуються у розмірах, а на заключній, третій стадії, вони коагулюють.

Експериментальні результати з кінетики росту нанокластерів описані в рамках запропонованої моделі, яка ґрунтується на зустрічній дифузії компонентів, а складний характер швидкості їхнього росту пояснений змінами градієнта концентрації іонів кадмію у приреакційній зоні.

Встановлено, що надстехіометричні атоми кадмію зумовлюють появу у кристалах CdI₂ додаткових смуг поглинання (та збудження люмінесценції) при 395-410 нм і довгохвильового свічення з максимумом при 670 нм, які зумовлені [Cd²⁺ I_6^-]⁴⁻ центрами. Смуги в області 370–385 нм зумовлені нанокластерами металічного кадмію. Запропонована модель, яка пояснює концентраційну залежність спектрів.

Досліджено часові залежності параметрів росту наноструктур, на основі яких запропоновано дифузійна модель кінетики росту поверхневих конусоподібних нанокластерів, яка ґрунтується на зустрічній дифузії компонентів, що входять до їхнього складу. Швидкість росту нанокластерів визначається часовою зміною градієнту концентрації іонів кадмію у приреакційній області.

У кристалах CdI_2 — Cd_i виявлено граничну концентрацію (0,1 мол.%) надстехіометричних атомів кадмію, при якій змінюються морфологічні характеристики наноструктур, сформованих у об'ємі кристалу. У випадку концентрацій, більших за граничну, на поверхні свіжосколотих кристалів CdI_2 — Cd_i виявлено нанокластери з латеральними розмірами ~70 нм та нанострічки, ширина яких становить ~80 нм, а довжина досягає ~2 мкм. Висота цих наноструктур не перевищує ~1 нм.

Методами спектроскопії КРС та IЧ спектроскопії встановлено, що до складу нанокластерів, сформованих на поверхні нестехіометричних кристалів CdI₂, входить гідроксид (Cd(OH)₂) та оксид кадмію (CdO).

Встановлено, що при зона-зонному опроміненні кристалів CdI₂-Cd (c < 0,1 мол. %) інтенсивність люмінесценції центрів $[Cd^{2+}I_6^-]^{4-}$ зменшується з часом. Запропоновано феноменологічну модель для кількісного опису ефекту часової залежності інтенсивності низькоенергетичної смуги люмінесценції системи CdI₂-Cd та визначено емпіричні параметри, які характеризують переріз захоплення та долю центрів, що зникають при ультрафіолетовому опроміненні.

Запропоновано механізм формування трубчатих структур, пов'язаний із нестійкістю шарів І–Сd–І з домішкою Ві відносно деформації згину. На краю шару виникають нескомпенсовані заряди, оскільки іон Cd²⁺ в цьому положенні має координаційне число 4, а не 6. Цей нескомпенсований заряд є причиною невідповідності висоти сходинки і значення с-параметра кристалічної решітки CdI₂. Ефект виникнення нескомпенсованого заряду істотно посилюється в CdI₂-BiI₃, оскільки, через дію, в першу чергу, пружних сил, іони Bi³⁺ 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 CdI₂–BiI₃ з розплаву виключається, тому єдиним механізмом зменшення вільної енергії шару з нескомпенсованим зарядом є його згортання у трубкоподібну структуру.

РОЗДІЛ 4

ГІБРИДНІ МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНІ НАНОСТРУКТУРИ

Створення гібридних наноструктур «метал-діелектрик» чи «металнапівпровідник» різного типу і з'ясування механізмів випромінювальних і безвипромінювальних процесів у них, знаходження шляхів підвищення інтенсивності їх фотолюмінесценції та розробка способів керування спектром випромінювання таких наноструктур € важливими напрямками наноелектроніки [186]. 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 [187], отриманих за допомогою цих нанотехнологій. Це зумовлено складністю і багатогранністю взаємодій в сучасних гібридних наноструктурах, конкуруючим характером багатьох процесів, що відбуваються у них, та великою кількістю факторів, що впливають на ці процеси.

Композитні наноматеріали, у яких поєднано органічні та неорганічні компоненти широко застосовуються у різноманітних електронних та оптичних системах [188,189]. Змінюючи певні властивості кожної з компонент, можна забезпечити потрібну характеристику композиту, або ж досягнути появи нового ефекту [190]. Наноструктуровані композити, які формуються шляхом осадження органічних молекул на поверхню підкладки з неорганічного матеріалу відносяться до композитних структур, що, завдяки відносно простій технології отримання та потенціалу застосування на практиці, становлять значний інтерес для вивчення.

Контроль над орієнтацією та впорядкуванням органічних молекул на поверхні наноструктурованих плівок тривалий час є об'єктом зацікавлення

науковців та технологів [191]. Перш за все, орієнтація молекул на достатньо значній поверхні, яка вільна від дефектів, дозволяє досягнути суттєвого збільшення електропровідності [192]. Крім того, надзвичайно важливим є те, що люмінесцентні плівки з впорядкованою структурою молекул виявляють здатність випромінювати поляризоване світло. Це дозволяє їм виконувати функції активних елементів органічних світлодіодів (OLED) без необхідності застосування додаткових поляризаторів, що збільшує загальну ефективність таких пристроїв [193].

4.1. Випромінювальні процеси у нанометричних металдіелектричних плівках

Перспективний клас матеріалів, які можуть бути надзвичайно чутливими до змін в умовах навколишнього середовища – це ультратонкі плівки сформовані на діелектричних поверхнях наночастинками благородних металів, у яких індукується взаємодія між зовнішньою електромагнітною хвилею та електронами металу, відома як поверхневий плазмонний резонанс [194].

У даній роботі наноструктури «метал-діелектрик» одержували термічним осадженням срібла на діелектричну підкладку (скло) у вакуумі (10⁻⁶ Торр). Швидкість осадження становила 0,5 нм/хв. Морфологію осадженого шару контролювали шляхом коригування параметрів процесу осадження [195]. Масова товщина металічної плівки контролювалася за допомогою кварцового резонатора, власна частота якого пропорційна товщині осадженого шару. Така методика широко використовується для точного контролю товщини напилених шарів і, зазвичай, забезпечує вимірювання товщини плівки з точністю до 1 нм. Методика ґрунтується на тому, що зміна головної резонансної частоти кристалічного резонатора з кварцу залежить від маси кварцової пластини. При осадженні, речовина формує шар на підкладці та, одночасно, на пластині резонатора, унаслідок чого фіксується зсув його резонансної частоти.

Модель наноструктурованої срібної плівки для комп'ютерного симуляцій реалізовано у 3D-просторі [196], що містить порожні пікселі (воксели) і поверхню підкладки. Було застосовано ітераційний алгоритм Монте-Карло для для визначення вокселів, заповнених наночастинками срібла. Процес утворення плівки з наночастинок срібла полягає у переході атомів срібла з одного стану в інший – з розчину на поверхню. Такий процес описувався з використанням «моделі переходів». У цій моделі приймається, що атоми срібла можуть перебувати у двох стійких станах. Перший стан (x0) – частинки срібла знаходиться у розчині. Другий (x1) – атоми срібла утворюють наночастинки, що розміщуються на підкладці. Атоми можуть переходити з одного стану в інший з імовірністю, яка залежить від величини енергетичного бар'єру між цими станами.

Імовірності того, що частинка перейде із суспензії у певну позицію визначається як

$$P_g\left(\Delta E_g(x_0, x_1), C(t)\right),$$
$$P_s(\Delta E_s(x_0, x_1), C(t)),$$

де P_g – імовірність переходу з розчину на вільну поверхню, а P_s – імовірність переходу з розчину і приєднання до існуючої частинки. C(t) – концентрація срібла у розчині.

Імовірності переходу з одного стану в інший:

$$P_g = G e^{-\gamma t}$$
$$P_s = S e^{-\gamma t}$$

де *G* та *S* – коефіцієнти, що виражають імовірність того, що за одиницю часу частинка прикріпиться до вже існуючих частинок або поверхні підкладки відповідно. γ – коефіцієнт, що виражає концентрацію атом срібла, що

залишились у розчині. Конкретні значення цих коефіцієнтів можна отримати на основі аналізу СЕМ зображень реальних плівок з різним часом витримки.

Для симуляції процесу формування наноструктурованої плівки використано статистичний метод Монте-Карло, тому у моделюванні не використовуються спеціальні фізичні моделі для визначення імовірностей P_g і P_s , натомість вважається, що це заздалегідь відомі величинами.

Простір моделювання представляє собою сукупність однорідних кубиків-комірок, які є елементарними частинами моделі. Процес моделювання представляє собою ітераційний процес заповнення вільних комірок. Він складається з таких кроків:

1. Кожній комірці присвоюється випадкове число з інтервалу від 0 до 1.

 Перевіряєтсья, чи контактує комірка з поверхнею підкладки чи попередньо заповненою коміркою. Якщо ні, то відбувається перехід до кроку
Інакше – розглядається наступна комірка.

3. Здійснюється порівняння згенерованого на кроці 1 випадкового числа із ймовірностями P_g і P_s , якщо комірка контактує з поверхнею підкладки чи вже заповненою на попередній ітерації коміркою, відповідно.

4. Якщо випадкове число, згенероване для комірки є меншим за одну із імовірностей (P_g чи P_s), то ця комірку заповнюється. В іншому випадку комірка залишається пустою.

5. Повернення до кроку 2.

Рис. 4.1 (верхня частина) демонструє процес формування моделі плівки, зокрема двох початкових ітерацій. Крок А – поверхня порожня, початковий стан. Крок В – заповнюються 4 із 16 комірок, які контактують з поверхнею підкладки. Крок С показує, що жодна з комірок не контактує з попередньо заповненими комірками. Тому нові заповнені елементи не з'являються на цьому етапі. Під час кроку D відбувається об'єднання результатів кроків B і C, щоб отримати результат першої ітерації. На кроці B2 знову випадковим чином заповнюємо деякі з незаповнених на попередній ітерації комірок. C2 – заповнюються з імовірністю S комірки, які контактують (мають спільну сторону) із заповненими на першій ітерації. Крок D2 – об'єднання результатів кроків B2 і C2. Отримана конфігурація передається до наступної ітерації.

Для електродинамічних розрахунків на основі реконструйованих мап поверхні використовувався метод скінчених різниць (FDTD) [197-199]. Для проведення комп'пютерних експериментів було створено додаток за мов С ++ з використанням IDE Qt Creator. Алгоритм було адаптовано для паралельних обчислень (максимальна кількість використаних потоків у алгоритмы становила 8). Симуляції виконувалися на процесорному ядрі Intel (R) Core (TM) і7 2.90GHz. За таких умов поширення плоскої хвилі в 3D області з розміром 200 × 200 × 50 вокселів для 1000 часових кроків триває приблизно 1 хв.

Діелектричну проникність срібла описували за допомогою моделі Друде. Відповідні рівняння з параметрами, описані в [200]. Застосовано граничні умови які не дозволяють відбивання хвиль на межах розділу при моделюванні поширення у площині.

На рис.4.1 (нижня частина) показаний фрагмент типового СЕМ зображення, одержаного для срібної плівки в умовах наближення до порогу перколяції, а також двовимірну комп'ютерну реконструкцію такої структури.

Властивості плівки, включаючи шорсткість і фрактальну розмірність, були розраховані для різних модельованих структур. Шорсткість оцінено при різних ітераціях алгоритму моделювання. Отримано фрактальну розмірність імітованої плівки методом box-counting. Для цього на бінарне зображення, сформоване не основі показаного праворуч на рис. 4.1, накладали сітку, розмір комірок якої змінювався від 1х1 до 8х8 пікселів.



Рис. 4.1. Гібридна плівкова наноструктура метал діелекктрик: ліворуч – СЕМ зображення, праворуч – комп'ютерна реконструкція. У верхній частині - схематичне зображення ітераційного процесу реконструкції фрагменту наноструктурованої плівки.

Для сітки із заданим розміром комірок вираховувалася кількість квадратів, що містили граничні точки. Безпосередньо фрактальна розмірність *D* визначалася як тангенс кута нахилу прямої, побудованої за співвідношенням

$$\ln N = D\ln(\frac{1}{a}),\tag{4.1}$$

де а – розмір сторони квадрата сітки, N – кількість квадратів, що містять точки границь розділу "наночастинка–підкладка". Отримані значення D є кількісними характеристиками сформованої нанокластерами срібла структури, яка, взагалі кажучи, не має ідеально правильної геометричної форми.

Одержані значення фрактальної розмірності потрапляють у діапазон 2,0... 2,5. Острівкова структура отримана в розрахункових експериментах, а також еволюція шорсткості плівки зі збільшенням коефіцієнту заповнення проілюстровані на рис. 4.2. Для порівняння, на цьому ж рисунку наведено морфологіїю реальної плівки Ag, одержану з використанням ACM.

З метою визначення частин АСМ-зображення, які відповідають наночастинкам було використано методи цифрового опрацювання зображень (див. розділ 2), а саме комбінація алгоритмів вододілу та оптимального зрізу висоти. Таким чином, були визначені контури наночастинок на зображенні.



Рис. 4.2. Тривимірні комп'ютерні моделі (*a*, *б*), реальна морфологія за даними АСМ (*в*) та шорсткість (*г*) гібридноі плівкої структури «метал–діелектрик».

Далі визначали форму, розмір та положення кожної наночастинки срібла на зображенні. В основному, форми частинок є наближеними до сферичних. Тому їхній розмір можна приблизно оцінити за співвідношенням

$$r_{eq}\sqrt{S}/\pi,\tag{4.2}$$

де *S* відповідає площі частини зображення, пов'язаного із частинкою. Ця площа рахується як добуток кількості пікселів, які формують зображення наночастинки на інтервали дискретизації у вертикальному і горизонтальному напрямах. Центри наночастинок визначали як точки, що мають найменше середнє квадратне відхилення від інші точки, які належать одній і тій же частинці. У більшості випадків координати центральних точок не мають збігатися з сіткою ACM зображень.

Для теоретичного вивчення можливих резонансних ефектів локального характеру у наноструктурованих плівках були проведені розрахунки методами дискретно дипольної апроксимації та скінчених різниць у часовій області.

Розрахунки методом ДДА проводили на для визначеної на основі ACM зображення моделі сферичних наночастинок, яка показана на рис. 4.3.



Рис. 4.3. Апроксимація форми та розташування наночастинок срібла на діелектричній поверхні, одержана на основі АСМ зображення.

На рис. 4.4 показаний приклад результатів обчислень, отриманих в рамках моделі, описаної вище. Значення поля нормалізовані відносно абсолютного значення інтенсивності зовнішнього збуджуючого поля. Для розрахунків використовувалися АСМ дані для плівок з масовою товщиною 6 нм. Ефект локального посилення поля можна чітко спостерігати в різних точках. За розрахунками, підсилена величина поля може більш ніж у 10 разів перевищувати початкову величину поля збудження.



Рис. 4.4. Ефект локального підсилення поля, розрахований методом ДДА для АСМ зображення плівки срібла масовою товщиною 6 нм.

Альтернативний розрахунок було проведено з використанням методу скінчених різниць у часовій області [201]. Структурні особливості імітованої геометрії наноструктурованої плівки ґрунтувалися на обчислювальній моделі,
представленій на рис. 4.1. Моделювали область плівки розміром 200 × 200 нм. Розглядалися дві моделі з коефіцієнтами заповнення 0,15 та 0,55. Товщина плівки у симуляціях зростала зі збільшенням коефіцієнта заповнення. Лінійний розмір елементарного блоку плівки становив 1 нм. Середня товщина модельних острівків срібла становить 2,5 нм для коефіцієнта заповнення 0,15 і 3,9 нм для коефіцієнта заповнення 0,55.

Мапу інтенсивності обчислювали в площині, що знаходиться всередині скляної підкладки, нижче інтерфейсу «плівка/підкладка». Обчислені мапи інтенсивності (рис. 4.5) вказують на те, що оптичні властивості плівок сильно залежать від їхньої локальної морфології.



Рис. 4.5. Розрахована нормована локальна інтенсивність по відношенню до інтенсивності падаючої хвилі на різних довжинах хвиль

Є області локалізації (так звані «гарячі точки»), яким відповідають яскравіші області на малюнку 4.5. У цих точках спостерігається сильне локальне посилення випромінювання. Цей результат узгоджується 3 попередніми виконаними розрахунками В рамках методу ДДА 3 використанням зображень АСМ. Варто зауважити, що в ультрафіолетовому діапазоні (250 нм), спостерігається більша кількість більш інтенсивних «гарячих точок», а при 700 нм інтенсивність більш рівномірно розподілена з меншою кількістю сильно підсилених локальних областей випромінювання.

Для того, щоб мати експериментальне підтвердження ефекту локального посилення поля, люмінесцентний було використано метод флуоресцентних маркерів. Плівки були покриті оранжево-червоним і зелено-синім люмінофорами. Ідея полягала в тому, щоб побачити, як сильні локальні поля впливають на ймовірність випромінювальних і безвипромінювальних процесів шляхом вимірювання розподілу інтенсивності випромінювання люмінофора по поверхні плівки [200].

На рис. 4.6 представлені спектри люмінесценції чистих люмінофорів і покритих люмінофором плівок з масовими товщинами 8, 10, 12 і 14 нм. Верхня частина малюнка відповідає оранжево-червоному люмінофору, а нижня – синьо-зеленому люмінофору.

Спектр люмінесценції червоно-оранжевого люмінофора має основний максимум при 710 нм і більш слабкий пік при 608 нм (пунктирна лінія на рис. 4.6). У випадку покритої люмінофором срібної плівки, інтенсивність довгохвильової смуги значно зменшується. Однак, у спектрах покритих люмінофором плівок з товщинами 10 нм 12 нм інтенсивність смуги 608 нм збільшилася майже в 1,5 рази у порівнянні з чистим люмінофором.

Більш помітний приклад посилення смуги проявляється на рис. 4.6 у спектрах плівки, покритої синьо-зеленим люмінофором. Основна емісія

чистого люмінофора досягає максимуму при 446 нм (див. пунктирну криву у нижній частині рис. 4.6).



Рис. 4.6. Спектри люмінесценції чистих люмінофорів (пунктирні лінії) та покритих люмінофором наноструктурованих срібних плівок з різною масовою товщиною.

Короткохвильова смуга у покритих люмінофором плівках з масовою товщиною 10 і 12 нм більш ніж удвічі інтенсивніша, ніж у чистому люмінофорі. Ефект більш виражений, оскільки частота люмінесценції смуги синьо-зеленого люмінофора ближча до частоти плазмонного резонансу у наноструктурах срібла. Відсутність ефекту в плівках з масовою товщиною 8 нм можна пов'язати з великою відстанню між металевими частинками в цих плівках, оскільки локальне поле у такому разі незначне. У цьому випадку інтенсивності короткохвильової смуги у відповідних люмінофорах майже не змінюються. У плівках з товщинлю 14 нм є значна кількість великих кластерів з розмірами, що перевищують довжину вільного пробігу електронів, тому поблизу їх поверхні не спостерігається ефект локального посилення поля.

Вплив локального поля на ймовірність випромінювальних процесів у люмінофорах також було підтверджено з використання люмінесцентної мікрокопії. На рис. 4.7 показано зображення плівки Ag товщиною 12 нм, покритої оранжево-червоним люмінофором, на якому яскраві точки добре видно на темному фоні. Ці точки характерні для покритої люмінофором плівки і не спостерігаються для скляної підкладки, покритої тим же люмінофором [202].

Розміри виявлених яскравих (червоних) ділянок потрапляють в діапазон від 600 до 800 нм, тобто є майже на межі роздільної здатності мікроскопа. Відповідно, неможливо достеменно правильно оцінити розміри реальних «гарячих точок». Цілком імовірно, що низка індивідуальних «гарячих точок» видимі на зображенні як розмиті яскраві ділянки. Оскільки розміри «гарячих точок» значно менші за довжину хвилі, тому не визначаються за допомогою оптичної системи, яка має дифракційний ліміт.



Рис. 4.7. Люмінесцентне зображення гібридної плівки товщиною 12 нм.

Спектроскопія КРС використовувалася як доповнюючий експеримент для спостереження оптичного прояву ефекту посилення локального поля. Результат дослідження КРС на зразках наноструктурованих плівок з нанесеним люмінофором показаний на рис. 4.8. У спектрі КРС чистого оранжево-червоного люмінофора (нижня крива) спостерігається кілька дуже слабких піків, які важко розділити. Відповіний спектр КРС срібної плівки, покритої оранжево-червоним люмінофором (верхня крива), показує ефект посилення локальним полем. Коли лазерний промінь потрапляє в зону інтенсивності піків «гарячої точки», коливних люмінофора різко збільшуються.



Рис. 4.8. Спектр КРС для люмінофора та нанометричної плівки срібла, покритої люмінофором.

Для срібних плівок на склі поглинання, пов'язане із плазмонним резонансом очікується всередині видимого діапазону. Проведені вимірювання поглинання на одержаних структурах відповідають теоретичним прогнозам та узгоджуються з результатами інших наукових груп. Як показано на рис. 4.9, спостерігається сильна смуга поглинання при 496 нм для плівки з масовою товщиною 5 нм. Структура плівки визначає положення і форму піку. Так, смуга поглинання розширюється зі збільшення масової поглинання, а положення піку зсувається в червону область (516 нм для 7 нм плівки і 587 нм для 8 нм плівки) [201].



Рис. 4.9. Нормовані спектри поглинання ультратонких срібних плівок різної масової товщини.

Ширина смуги поглинання залежить від розподілу наночастинок за розмірами. Срібні наночастинки мають тенденцію до агрегації в кластерах і середній розмір окремого кластера збільшується з товщиною плівки, що призводить до більш розширення смуги поглинання.

Для вивчення впливу атмосфери оточення на оптичні властивості наноструктурованих плівок, зразки розташовувалися у камері, наповненій вуглекислим газом (CO₂) або діоксидом нітрогену (NO₂). Діоксид вуглецю отримували за реакцією

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

З метою отримання діоксиду нітрогену проводили реакцію міді з концентрованою азотною кислотою:



Рис. 4.10. Вплив диоксиду нітрогену та диоксиду вуглецю на спектри поглинання нанометричних плівок срібла на діелектричній підкладці.

Вимірювання поглинання плівок у видимому діапазоні у різних середовищах підтвердили наявність впливу молекул газів з оточення на спектри. Результати таких вимірювань показані на рис. 4.10.

Встановлено, що експозиція зразків в атмосфері CO₂ призводить до незначного синього зсуву піку поглинання, розширення смуги і зменшення максимального рівня поглинання. Чим довший час експозиції, тим меншою є висота піку поглинання. Зміна залежить від морфології плівки і більш виразна для для товстіших плівок (плівок з більшими кластерами срібла). Ефект NO₂ значно сильніший в тому сенсі, що резонансний пік поглинання повністю зникає.

У випадку CO₂, атоми срібла реагують з нейтральним диоксидом вуглецю з утворенням Ag(CO)_n комплексів. Тому кількість частинок срібла / кластерів, що взаємодіють з вхідним світлом зменшується, і плазмонний резонанс є менш вираженим. У той же час, внесок сформованих комплексів відображається в розширенні спектрів і загальному зниженні рівня поглинання. У випадку NO₂, можлива окислювальна реакція, яка призводить до утворення катіонів Ag+, так що резонанс, пов'язаний з до нейтральними атомами Ag₀ не спостерігається.

4.2. Мультиколірна люмінесценція у наноструктурованих органічних плівках

Оптичні явища, що становлять інтерес з точки зору наноелектроніки яскраво виражені не лише у гібридних нанометричних плівках «метал– діелектрик», але й у самовпорядкованих органічно-неоганічно композитних структурах плівкового типу [203,204]. Дослідження таких структур проводилося з використанням двох типів органічних молекул:

- 1) 1-пентил-2/,3/-дифлуоро-3///-метил-4////-октил-*p*-куінкуефенил (далі позначений як М1)
- 2) 9,10-Біс (4-пентилфенилетинил)антрацен (М2).

Хімічна структура молекул М1 та М2 показана на рис. 4.11.



Рис. 4.11. Хімічна структура люмінесцентних органічних молекул, позначених як М1 та М2.

Відомо, що для обидвох вищезгаданих органічних сполук характерні спектри випромінювання з вираженими смугами свічення. Обидві молекули можуть осаджуватися на підкладку термічним випаровуванням з твердого стану та за допомогою центрифугування з розчинів. Стабільність молекул при випаровуванні висока. М1 отримували за методикою, описаною в [205]; М2 синтезували за реакцією Сузукі [206] в Інституті прикладних фізичних проблем (Мінськ, Білорусія).

Для встановлення вигляду спектрів випромінювання молекул М1 та М2 за відсутності агрегатизації молекул було вивчено ФЛ розчину цих молекул у хлороформі (CHCl₃) із відносно невеликою концентрацією активного складника (менш аніж 10⁻⁶ моль/л). Спектри розчинів М1 та М2 показані на рис. 4.12.

Як видно з рис. 4.12, молекула М1 виявляє виражене синє свічення з максимумом на довжині хвилі 390 нм, тоді як для молекули М2 характерна складна смуга люмінесценції з головним піком при 480 нм.



Рис. 4.12. Спектри ФЛ органічних молекул М1 та М2, розчинених у CHCl_{3.} Довжина хвилі збуджуючого світла становить 270 нм.

Для отримання нанострукторованих плівкових шарів молекул М1 та М2 застосовувався метод термічного напилення у вакуумі 10⁻⁴ Торр. З метою

створення композитних наноструктур із різними спектральними характеристиками було задіяно декілька типів підкладок, а саме оптичне скло, полірований кремній та пластини поруватого кремнію. Перед процесом осадження поверхні підкладок очищалися з використанням етанолу. Було отримано композитні структури для індивідуальних комбінацій «органічна молекула – неорганічна підкладка». Крім того, одночасним осадженням молекул M1 та M2 на підкладку з поруватого кремнію було отримано трикомпонентну наноструктуровану плівку [207].

Середня товщина осаджених плівок визначена інтерферометричним методом становила близько 100 нм, а орієнтовна швидкість осадження – 10 нм/с.

Після формування наноструктурованих плівок на оптичному склі (це єдина з вибраних підкладок, що є прозорою у видимому діапазоні довжин хвиль) було проаналізовано характеристики оптичного поглинання отриманих зразків у порівнянні з такими ж характеристиками молекул у розчині хлороформу. Відповідні спектри показано на рис. 4.13.

Спектри поглинання плівок на оптичному склі відрізняються: як видно з рис. 4.13, плівкова структура на основі молекули М1 є практично прозорою у видимій області довжин хвиль, тоді як плівкова структура на основі молекули М2 має чітку смугу поглинання при 506 нм і декілька менш виразних але досить розмитих смуг поглинання при 462 і 430 нм.

У випадку молекули M2 спостерігаються також два різкі піки на фоні фонового поглинання оптичного скла при довжинах хвиль, менших за 350 нм.

Як і очікувалося, плівка, сформована одночасним осадженням обох молекул, в цілому повторює профіль спектру поглинання плівки на основі молекули М2, оскільки молекули М1 не дають внеску у загальне поглинання у цій області.



Рис. 4.13. Спектри поглинання органічних молекул у розчині хлороформу з невеликою концентрацією активного елемента (нижній графік) та отриманих зразків плівок на основі цих молекул (індивідуальних та комбінованих), осаджених на оптичне скло.

Якщо порівнювати спектри плівок на підкладці із спектрами молекул у розчині, то слід зауважити, що спостерігається хроматичний зсув, властивий для переходів з рідкої у тверду фазу [208-210].

Люмінесенція наноструктурованих плівок, отриманих осадженням органічних молекул М1 та М2 на різні підкладки показана на рис. 4.14.



Рис. 4.14. Люмінесценція плівкових наноструктур на основі органічних молекул М1 та М2 осаджених на підкладки з оптичного скла, кремнію та поруватого кремнію.

Інтенсивність люмінесценції відрізняється залежно від типу підкладки. Найсильніше випромінювання спостерігається для плівок, осаджених на оптичному склі. Для молекули М1 у розчині спостерігається характерна смуга без складної стуктури з максимумом при 380 нм, яка відповідає *p-p* переходам [210]. У плівки М1 на оптичному склі та на кремнії виражені дві смуги – менш інтенсивна при 385 нм та більш інтенсивна при 460 нм. Більш довгохвильова смуга спричинена агрегацією молекул при напиленні. Для кремнієвих підкладок властива значно менша загалльна інтенсивність смуг, ніж для підкладок з оптичного скла. При цьому, для плівок, напилених на поруватому кремнії, смуга при 460 нм практично повністю зикає, проте з'являється червоне свічення з довжиною хвилі, характерне для поруватого кремнію [211]. Вочевидь, умови для агрегації молекул на поверхні поруватого кремнію є гіршими у порівнянні з оптичним склом. Крім того, за наявності пор цей процес, імовірно, має певні особливості.

Спектральні властивості молекули M2 мають схожий характер. Як в розчині, так і на підкладці, вираженою є смуга, пов'язана із *p-p* переходами, яка для даної молекули має максимум при 520 нм. Додатково спостерігається широкосмугове свічення в околі 600 нм, що пов'язане з агрегацією молекул. Слід зауважити, що агрегація є менш вираженою, ніж у випадку молекули M1. спостерігається інтенсивна широка смуга. При осадженні молекули M2 на поруватий кремній інтенсивності смуг при 520 нм та 600 нм дещо перерозподіляються, а також з'являється червона смуга пов'язана із власною люмінесценцією поруватого кремнію.

Видима люмінесценція поруватого кремнію це накладання емісійних процесів, які виникають з рекомбінаціїї електронно-діркових пар, згенерованих у нанокристалах кремнію різного розміру. Спектр свічення таких нанокристалів модифікується за рахунок квантоворозмірного ефекту, тому максимум смуги свічення є розмитим і, в принципі, може бути змінений шляхом пасивації поверхні поруватого кремнію чи налаштуванням технологічного процесу отримання цього матеріалу.

Поєднуючи синю (молекула M1) жовто-зелену (молекула M2) та червону (поруватий кремній) люмінесценцію можна отримувати ефективні джерела світла, у випромінюванні яких присутні усі спектральні компоненти. Прикладом цього є показаний на рисунку 4.15 спектр люмінесценції структури, отриманої одночасним осадженням молекул M1 та M2 на підкладку з поруватого кремнію.



Рис. 4.15. Спектр люмінесценції структури молекул М1 та М2, одночасно осаджених на підкладку з поруватого кремнію.

На основі спектру з рис. 4.15 побудовано класичну хроматичну діаграму у CIE1931 [212] з довжинами хвиль основних компонент кольорів – червоного, зеленого та синього, яку представлено на рис. 4.16.



Рис. 4.16. Хроматична діаграма у стандарті колірної відповідності СІЕ1931 для спектру одержаної структури, показаного на рис. 4.15.

Слід зауважити, що для отримання більш рівномірного перерозподілу спектральних компонент можна досягнути підбираючи масове співвідношення молекул М1 та М2, швидість осадження та параметри підкладки з поруватого кремнію. Ще одним способом є зміна енергії збуджуючого випромінювання. Так, спектр збудження люмінесценції (рис. 4.17) показує, що світло з довжиною хвилі 330 нм ефективно збуджує червону люмінесценцію поруватого кремнію та зелену люмінесценцію плівки на основі молекули М2, проте є максимально ефективним для збудження синьої люмінесценції плівки на основі молекули М1.



Рис. 4.17. Спектри збудження люмінесценції наноструктурованих плівок на основі молекул М1, наноструктурованих плівок на основі молекул М2 та поруватого кремнію.

Отже, шляхом переходу до більш високоенергетичного збудження можна досягнути перероподілу інтенсивностей червоної, зеленої та синьої компонент та таким чином впливати на загальний характер мультиколірної емісії.

4.3. Впорядкування молекул електричним полем

Випадкова орієнтація молекул при осадженні часто не дозволяє з максимальною ефективністю використати потенціал наноструктур на їхній основі для оптоелектронних застосувань [213]. Тому, досліджувалися можливості впливу зовнішнім електричним полем на впорядкування люмінесцентних рідкокристалічних молекул у процесі термічного вакуумного осадження на діелектричні на напівпровідникові підкладки та особливості формування наноструктур плівкового типу з товщиною у діапазоні 50-150 нм, яким властива лінійно поляризована люмінесценція [214].

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** (див. схему, показану на рис. 4.18, зверху).



Рис. 4.18. Геометрія експериментів з упорядкування люмінесцентних молекул електричним полем (вверху), АСМ-зображення впорядкованих структур.

Перша геометрія експерименту передбачала прикладання елекктричного поля перпендикулярно до поверхні підкладки. При цьому електродами слугували з одного боку провідний поверхневий шар SnO₂, а зіншого боку – віддалений від поверхні підкладки на 6 см вольфрамовий нагрівач. У другій геометрії пікладка розташовувалася між електродами паралельно до вектора електричного поля. В обох випадках напруженість електричного поля складала приблизно 10⁵ В/м. У камері для напилення підтримувалася кімнатна температура, а швидкість осадження становила приблизно 10 нм/с. Враховуючи, що швидкість випаровування для молекул М1 та М2 може дещо відрізнятися, середні товщини отриманих плівок були в діапазоні 100-150 нм.

Топологічні особливості отриманих структур вивчалися методом ACM [215] з використанням пристрою Bruker MultiMode 8 за кімнатної температури та тиску навколишнього середовища. Зображення рельєфу отримували у «таппінг» режимі із застосуванням кремнієвих зондів (система Bruker SCANASYST-AIR). Отримані таким чином зображення, що демонструють морфологію осаджених орієнтованих плівок показані на рис. 4.18 у різних просторових масштабах. Відповідними символами зазначено орієнтацію вектора електричного поля, прикладеного протягом процесу осадження.

Як видно з рис. 4.18, спостерігається чітка домінуюча орієнтація молекул М1 для різних геометрій експерименту з прикладанням електричного поля (верхня частина рисунка). Для випадку, коли вектор електричного поля є паралельним до поверхні підкладки, на яку проводилося осадження, молекули М1 формують кластери видовжені вздовж поверхні. Для перпендикулярної геометрії (коли вектор електричного поля утворює прямий кут з поверхнею підкладки) молекули М1 формують кластери, орієнтовані перпенидикулярно до поверхні. Як розташовані окремі молекули у цих кастерахдостеменно

невідомо, проте предомінантна орієнтація аггрегованих молекул є очевидною. Такий ефект дії електричного поля є менш вираженим у випадку молекули М2. Тут, незалежно від умов отримання плівки спостерігається утворення об'ємних та голкоподібних кластерів. Коли електричне поле перпендикулярне до поверхні, об'ємні кластери є суттєво більшими.

Усі отримані плівкові наноструктури мають лінійні вольт-амперні характеристики (рис. 4.19), що вказує на відсутність енергетичних бар'єрів на межах «плівка-контакт».



Рис. 4.19. Вольт-амперні характеристики орієнтованих плівок люмінесцентних молекул М1 та М2 на підкладці з оптичного скла.

Електропровідність на постійному струмі є дещо вищою для плівок на основі М1 та для цих плівок залежить від орієнтації. Для плівок на основі молекули М2 вплив орієнтації на електропровідність практично непомітний. Поверхневий опір плівок з кластерами молекул М1, орієнтованими вздовж повехні підкладки, становить 100 Ом, а для плівки з домінуючою перпендикулярною орієнтацією – близько 125 Ом. Анізотропію електричних

властивостей можна пояснити перенесенням заряду вздовж молекулярних ланцюгів. Схожі ефекти спостерігаються у багатьох структурах, де впорядковані молекули розташовані перпендикулярно чи паралельно до напрямку перенесення заряду. У випадку плівок молекули М2 для обох орієнтацій опір є приблизно однаковим і становить близько 200 Ом. Відсутність ефекту єще одним фактором, який вказує на те, що вплив напрямленого електричного поля на молекулярну анізотропію М2 є незначним.

Ефекти молекулярної анізотропії при орієнтуванні електричним полем грунтовно вивчалися методами оптичної спектроскопії. Рис. 4.20 показує спектри оптичного поглинання наноструктурованих плівок на основі молекул М1 та М2. Для порівняння досліджувалися також спектри неконцентрованого розчину цих молекул у хлороформі (менш аніж 10-6 моль/л відповідної речовини у CHCl₃). Для молекули М1 на рис. 4.18 виділено діапазон довжин хвиль від 270 до 400 нм, де спостерігаються найбільш значні зміни коефіцієнта поглинання. Для молекули М2, спектру поглинання якої властиві особливості у більш широкому діапазоні, вибрано межі від 300 до 700 нм. Для плівок на основі молекули М1 можна помітити значний зсув основної смуги поглинання при переході від рідкої (розчин) до твердої (плівка) фази. Розділення на окремі смуги, проте, ϵ проблематичним, оскільки шар SnO₂ сильно поглинає світло з довжинами, меншими за 310 нм. Довгохвильове поглинання суттєво сильніше для плівок з паралельно орієнтованими молекулярними кластерами. Спектр поглинання плівок М2, отриманих при накладанні напрямленого електричного поляя дещо відрізняються. Для плівок М2, отриманих при накладанні поля зміщення спостерігаємо вздовж поверхні, основного максимуму В довгохвильову область (чіткий пік при ~500 нм). Для плівок М2, отриманих при накладанні поля, перпендикулярного до поверхні, бачимо розмиття чіткого піку та розмиту смугу поглинання в околі 350-450 нм.



Рис. 4.20. Спектри поглинання молекул М1 та М2 на підкладках з оптичного скла, покритих шаром SnO₂. Для порівняння показані також спектри відповідних молекул у розчині хлороформу.

Цю особливість поглинання можна пов'язати з тим, що в такій геометрії утворюються агрегати молекул різного розміру завдяки так званій *π*-*π* взаємодії між упорядкованими молекулами. Таке явище, зокрема спостерігають для молекул фталоцианіну в електричному полі [216].

На рис. 4.21 показано спектри люмінесценції наноструктурованих плівок на основі молекул М1 та М2. Для порівняння наведено також спектри відповідних розчинів.



Рис. 4.21. Спектри люмінесценції орієнтованих в електричному полі наноструктурованих плівок на основі молекул М1 та М2 і відповідних розчинів цих молекул.

Для люмінесценції розчину молекули М1 характерна чітка смуга при 375 нм зв'язана з π-π переходом. Ця смуга зберігається для плівок на основі молекули М1, які отримані в обох геометріях прикладання електричного поля. Для плівкових структур на основі молекули М1 виникає також смуга при 440 нм, яка відповідає молекулярній агрегації. Квантовий вихід люмінесценції є вищим для плівок з домінуючою паралельною орієнтацією молекулярних кластерів.

Для розчинів і плівок на основі молекул М2 теж спостерігається смуга, що відповідає π-π переходові. З явищем агрегації у спектрах люмінесценції М2 пов'язана додаткова смуга з максимумом приблизно при 600 нм.

Різниця в інтенсивності люмінесценції в обох випадках може бути пояснена різним розподілом молекул в отриманих плівках. На основі спектрів фотолюмінесенції було розраховано ступінь лінійної поляризації. Для цього використовувався вираз [217].

$$\rho = (I - I \perp)/(I + I \perp), \qquad (4.3)$$

де I⊥ and I|| - це інтенсивності перпендикулярної та паралельної компонент люмінісценції, відповідно. Отриманий ступінь поляризації для орієнтованих молекул М1 становить 60%, а для молекул М2 – 28%. Нижче значення ступеня поляризації молекул М2 в значній мірі пов'язане із відсутністю дипольного моменту у цієї молекули [218].

4.4. Фотоіндуковане впорядкування молекул

Формування орієнтованих наноструктурованих плівок можливе не лише при допомозі прямого прикладання електричного поля під час процесу осадження. Альтернативною методикою є освітлення поверхні, на яку осаджуються молекули, лазерним світлом, довжина хвилі якого не потрапляє у смугу оптичного поглинання молекули [219]. Для експериментальної реалізації такої схеми орієнтування було вибрано рідкокристалічну сполуку 4-(*n*-пентил)-3-хлоро-4^{*m*}-трифлуорометокси-[1,1*′*,4*′*,1*″*,4*″*,1*″″*-тетрафенил] з високим квантовим виходом люмінесценції, хімічна структура якої показана на рисунку 4.22.



Рис. 4.22. Хімічна структура лінійної молекули 4-(*n*-пентил)-3-хлоро-4^{*m*}-трифлуорометокси-[1,1′,4′,1^{*m*},4^{*m*},1^{*m*}-тетрафенилу].

Термічно стабільну молекулу (тут і далі позначатимемо ії як M-BLUE) було синтезовано за реакцією Сузукі з подальшим очищеням за методикою, описаною у. Підкладками для напилення слугували пластини оптичного скла, попередньо очищені за допомогою етанолу. Термічним напиленням у вакуумі із швидкістю приблизно 0,3 нм/с (невелика швидкість осадження є важливою для ефективного фотоіндукованого впорядкування) було отримано плівки товщиною близько 100 нм.

Для опромінення підкладок світлом під час процесу осадження застосовували напівпровідниковий (GaN) лазер з довжиною хвилі 425 нм та потужністю 50 мВт у неперервному режимі. За допомогою системи фркусуючих кварцових лінз на пікладці формовалася гомогенна світлова пляма діаметром 20 мм. Взаємна конфігурація лазера та підкладки була такою, що вектор електричного поля був напрямлений вздовж поверхні підкладки.

Для кращого розуміння поведінки молекул при впорядкуванні було проведено розрахунок рівноважних геометрій у найнижчому електронному стані [220]. З цією метою використовувався програмний пакет Gaussian [221] для моделювання структури і властивостей молекулярних систем в газовому і конденсованому стані, що підтримує різні методи обчислювальної хімії, квантової хімії та молекулярного моделювання. Результати таких розрахунків представлено на рис. 4.23.



Рис. 4.23. Рівноважна геометрія люмінесцентної молекули M-BLUE, розрахована за допомогою пакету Gaussian.

З рис. 4.23 можна бачити, що молекула є лінійною, проте її аліфатичні «хвости» виходять під суттєвим кутом до молекулярної осі. Фенилові кільця молекули повернуті одне відносно одного на 35 градусів і молекула не є плоскою. Непланарна структура може бути суттєвою перешкодою агрегації молекул. Обрахований дипольний момент молекули становить 3.4581D і його напрям, показаний на рис. 4.23 стрілкою, майже співпадає з молекулярною віссю. Розрахунки також показують, що взаємодія між молекулами не має значного впливу на молекулярне впорядкування. Проте відомо [220], що нековалентні взаємодії можуть впливати на упакування молекул, так само як і на їхні оптичні та електричні властивості.

Попередній аналіз отриманих плівок проводився на флуоресцентному мікроскопі Nikon Eclipse LV150, обладнаному системою освітлення Lumen 200 Fluorescence Illumination System та оптичним фільтром на довжину хвилі 420 нм, що не пропускає нижчі довжини хвиль. У експериментах було використано об'єктив Nikon LU Plan Fluor.

Рисунок 4.24 показує зображення поверхні повільно осаджуваних плівок молекули M-BLUE, отримані на флуоресцентному мікроскопі.



Рис. 4.24. Поверхня плівок на основі молекекули MB, сфотографована за допомогою флуоресцентного мікроскопа. Ліворуч – ділянка поверхні, яка не опромінювалася в процесі термічно-вакуумного осадження. Праворуч – ділянка опромінена лазером в процесі осадження.

На поверхні можна виділити дві області: молекулярна область та область що містить видовжені голкоподібні агрегати різної довжини. Область поверхні, яка не потрапляла під пучок лазерного випромінювання протягом процесу осадження, в основному рівномірно заповнена голкоподібними агрегатами, тоді як область, яка під час процесу осадження освітлювалася лазерним пучком, містить лише окремі острівки голкоподібних агрегатів.

Топологія отриманих наноструктурованих плівок на основі молекули М-BLUE досліджувалася методом атомно-силової мікроскопії із застосуванням мікроскопа високої роздільності Veeco Nanoscope Dimension 3100. Результати атомно-силової мікроскопії зразків отриманих наноструктурованих плівок показано на рис. 4.25. У цілому, ці результати підтверджують топологічні відмінності опромінених та неопромінених ділянок [222].



Рис. 4.25. Зображення наноструктурованих плівок, отримані на атомносиловому мікроскопі: зліва – неопромінена ділянка плівки, справа – ділянка, яка під час осадження потрапляла під пучок лазерного випромінювання.

Спектр оптичного поглинаннят молекули M-BLUE у розчині хлороформу (10⁻⁶ моль/л) показаний на рис. 4.26. У спектрі розчину виділяється чітка смуга поглинання, з максимумом при 350 нм. Однак, після осадження на підкладку з оптичного скла важко спостерігати зміни поглинання пов'язані з агрегацією молекул та ефектом опромінення, оскільки сама підкладка сильно поглинає світло з довжинами хвиль менншими за 350 нм (синя лінія).



Рис. 4.26. Спектр поглинання розчину молекули M-BLUE у хлороформі (чорна крива) та спектр поглинання наноструктурованої плівки на основі молекули M-BLUE на підкладці з оптичного скла.

Більш інформативними з точки зору аналізу відмінностей між розчином молекули M-BLUE та опроміненими і неопроміненими в процесі термічно-вакуумного осадження плівками на її основі є спектри фотолюмінесценції, які показані на рис. 4.27.

Як слідує з рис. 4.27, спектри суттєво відрізняється для опромінюваних та неопромінюваних областей плівки. Слід зазначити, що товщина опромінених та неопромінених плівок практично однакова, оскільки нанесені шари є результатом одного і того ж процесу термічного вакуумного осадження.



Рис. 4.27. Спектр ФЛ розчину молекули M-BLUE, розчиненої у хлороформі (чорна крива), спектр ФЛ неопроміненої в процесі термічно-вакуумного осадження ділянки наностроктурованої плівки на основі молекули M-BLUE на підкладці з оптичного скла та спектр ФЛ опроміненої в процесі термічно-вакуумного осадження ділянки наностроктурованої плівки на основі молекули M-BLUE на підкладці з оптичного скла.

Для обох спектрів характерні максимуми біля 375 і 440 нм. Смуга при 375 нм відповідає молекулярній люмінесценції, що підтверджується спектром розчину (чорна лінія), а пік 440 нм пов'язаний з агрегованою формою молекул. У плівці, що утворюється при опроміненні лазерним променем, інтенсивність мономолекулярної люмінесценції істотно зростає, а пік, пов'язаний з агрегацією, зменшується. Ці дані добре узгоджуються з результатами дослідження морфології, які вказують на те, що на опроміненій в процесі термічно-вакуумного осадження ділянці плівки кількість агрегованих молекул має тенденцію до зменшення.

Особливості плівок із фотоіндукованою орієнтацією молекул вивчалися шляхом дослідження лінійно поляризованої фотолюмінесценції за методикою, описаною у розділі 2. У цих експериментах збуджуюче та випромінюване світло лінійно поляризувалося у різних напрямках, що дозволяло реєструвати чотири спектри для кожного конкретного зразка. На рисунку 4.28 представлені лінійно поляризовані спектри люмінесценції для опроміненої (нижня частина рисунка) та неопроміненої в процесі термічновакуумного осадження (верхня частина рисунка) ділянок наноструктурованої гібридної плівки.

Для опроміненої світлом з-поза діапазону поглинання зони плівки при різних комбінаціях поляризації збуджуючого та випроміненого світла спостерігається чіткий перерозподіл інтенсивності двох основних піків люмінесценції, один з яких відповідає світло-синій флуоресценції голок, а інший – темно-синьому світлу з ділянок без голок (див. рис. 4.27 та відповідне обговорення).

Різниця між інтенсивністю люмінесценції в обох випадках може бути пов'язана з різним просторовим розподілом молекул у цих плівках. Слід зазначити, що результати вимірів люмінесценції були відтворюваними на протязі декількох тижнів, що свідчить про часову стабільність сформованих структур.

На основі вимірювань лінійно поляризованої ФЛ, як і для випадку впорядкування молекул шляхом прикладання зовнішнього електричного поля, було розраховано ступінь лінійної поляризації р за допомогою рівняння (4.3). Для фотоіндуковано орієнтованої плівки ступінь поляризації в мономолекулярній області становить 24%, а у агрегованій області - 35% [223].



Рис. 4.28. Спектри лінійно поляризованої ФЛ неопроміненої (зверху) та опроміненої в процесі термічно-вакуумного осадження плівки для горизонтальної (Н) та вертикальної (V) поляризацій збуджуючого (exc) та випроміненого (lum) світла.

Зауважимо, що низькій швидкості осадження часткова поляризація ФЛ може фіксуватися навіть без додаткових пристроїв [71], проте у даному випадку такий ефект не спостерігався.

4.5. Формування люмінесцентних наноструктурованих плівок на поверхні, модифікованій полімером

Молекулярне впорядкування суттєво змінює потенціал іонізації [224], спектри поглинання і люмінесценції, рухливість носіїв, а також стабільність нанокомпозитних плівок. Ще одними способом орієнтування молекул на поверхні є нанесення на підкладку модифікуючого полімерного шару. Схематично цей процес показаний на рис. 4.29.



Рис. 4.29. Нанесення модифікуючого полімерного шару на підкладку перед осадженням молекул

Перспективним матеріалом для створення модифікуючого шару є полімер PEDOT:PSS, який часто використовують для формування діркового транспортного шару [225,226]. Однак існує багато різних факторів (наприклад, розчинність) які можуть впливати на ступінь впорядкування молекул, орієнтованих за допомогою модифікуючого шару PEDOT:PSS.

Для нанесення на поверхню оптичного скла, попередньо модифіковану полімером, було синтезовано два типи високолюмінесцентних органічних молекул [227]: 4-(*n*-пентил)-3-хлоро-4^{///}-трифлуорометокси-[1,1',4',1^{//},4^{//},1^{///}-тетрафенилу] (див. рис. 4.22), позначену як M-BLUE, та 4-

(диціанометилен)-2-(4-амілциклогексил)-6[4-(диметиламіностирил)]-4Hпіран, формулу якої представлено на рис. 4.30 (тут і далі позначена як M-RED).



Рис. 4.30. Хімічна структура молекули 4-(диціанометилен)-2-(4амілциклогексил)-6[4-(диметиламіностирил)]-4H-пірану (тут і далі позначеної як M-RED).

Рівноважна геометрія в основному електронному стані допомагає зрозуміти можливу взаємодію і розташування молекул. Таку геометрію для основного електронного стану і дипольні моменти вільної молекули У цьому методі обчислювали методом теорії функціоналу густини. властивості багатоелекронної системи визначаються функціоналом, що, у свою чергу, залежить від просторово-неорднорідної електронної густини. обчислювальній Метод використовується В фізиці широко та квантовохімічних розрахунках. даному випадку застосовувався У гібридний обмінно-кореляційний функціонал B3LYP [228] та базизсного набору 6-31G (d, p) у програмному пакеті Gaussian-09. Результати розрахунку для молекули M-BLUE представлені на рисунку 4.23 та обговорені вище у п. 4.4, а для молекули M-RED така геометрія наведена на рис. 4.31.



Рис. 4.31. Рівноважна геометрія люмінесцентної молекули M-RED розрахована засобами пакету Gaussian.

Можна зауважити, що молекула M-RED майже плоска, але аліфатична частина молекули створює деякі стеричні перешкоди для щільної упаковки і запобігає агрегації. Розрахунковий дипольний момент цієї молекули становить D = 15 і лежить в площині молекули.

Органічні плівки обох молекул товщиною менше 100 нм були термічно осаджені у вакуумі (10⁻⁴ Па) на попередньо модифікованих полімерним покриттям підкладок з оптичного скла. Моніторинг товщини під час процесу забезпечувався системою контролю на основі кварцового кристалу. Обидва типи отриманих плівок є стабільними в умовах навколишнього середовища. Використане модифікуюче покриття – це полімерна поліамідна плівка, нанесена на скло. Вирівнювання полімерного шару проводили шляхом розтирання його по поверхні вздовж більшої сторони прямокутної скляної підкладки, що є типовою методикою для пристроїв на основі рідких кристалів [229].

У процесі осадження частина кожної модифікованої полімером підкладки була закритою для попадання молекул, отже певна конкретна область залишалася вільною від осаджених молекул. Це дозволило порівняти морфологію плівки та модифікованої поверхні полімеру. Таке порівняння для молекули M-BLUE показано на рис. 4.32.



Рис. 4.32. Флуоресцентне зображення підкладки, на яку здійснювалося напилення молекули M-BLUE: ліва сторона – без осадженого молекулярного шару, права сторона - з нанесеним молекулярним шаром.

Аналогічне зображення у флуоресцентному світлі для молекули M-RED наведене на рис. 4.33.


Рис. 4.33. Флуоресцентне зображення підкладки, на яку здійснювалося напилення молекули M-RED: ліва сторона – без осадженого молекулярного шару, права сторона - з нанесеним молекулярним шаром.

Рис. 4.32 та 4.33 підтверджують видовжені особливості структури попередньо нанесеного полімеру та вказують на однорідне покриття пікладки нанесеними молекулами. Для полімерної поверхні характерні канавки різної ширини вздовж напрямку розтирання. Сканування профілю поверхні, результати якого показані на графіках, вбудованих у площину рис. 4.32 та 4.33, підкреслює сходинкоподібні переходи між зонами без нанесених молекул та зонами, де було осаджено плівки. Незважаючи на те, що полімерне покриття є досить нерівномірним і вносить суттєві флуктуації при віимірюванні профілю висоти, середня висота до і після «сходинки» дозволяє оцінити товщину

плівки M-BLUE на рівні 65 нм. Подібні оцінки для M-RED плівки дають значення близько 40 нм.

Мікрофотографії, отримані за методикою DIC (differential image contrast) [230], які показані на рис. 4.34, дозволяють краще зрозуміти спосіб впорядкування нанесених молекул M-BLUE та M-RED.



Рис. 4.34. Зображення підкладок з нанесеними молекулами M-BLUE (верх) та M-RED (низ). Ліва сторона в обох випадках – це ділянки без осадженого шару.

Беручи до уваги властивості такого типу органічних структур, можна припустити, що ймовірним є розташування молекул уздовж канавок нанесеного полімеру. З рис. 4.34 слідує, що молекули M-BLUE виявляють тенденцію до формування дещо більших агрегатів, ніж молекули M-RED – розміри останніх майже на межі роздільності приладу.

Для визначення найбільш ефективної енергії збудження були виміряні спектри поглинання обох молекул, які представлені на рис. 4.35 разом зі спектром збудження люмінесценції M-BLUE (смуга випромінювання 375 нм).



Рис. 4.35. Спектри поглинання для тонких плівок обох молекул та розчинів цих молекул у хлороформі (концентрація 10⁻⁶ моль/л) та спектр збудження ФЛ для смуги 375 нм у спектрі люмінесценції плівки M-BLUE.

Можна помітити, що спектр поглинання плівки M-BLUE має довгий хвіст, пов'язаний із фононним поглинанням, але спектр збудження люмінесценції має різкий спад при 340 нм. Виходячи з наведеної вище спектральної інформації, для обох молекул було обрано довжину хвилі збудження 270 нм.

Спектри лінійно поляризованої люмінесценції для плівок M-BLUE на модифікованих полімером підкладках при збудженні поляризованим світлом з довжиною хвилі 270 нм показані на рис. 4.36 у порівнянні зі спектрами люмінесценції відповідного розчину.



Рис. 4.36. Спектри лінійно поляризованої люмінесценції для плівки M-BLUE на модифікованій полімером підкладці з оптичного скла.

Аналогічні спектри для плівок та розчину на основі молекули M-RED приведено на рис. 4.37.



Рис. 4.37. Спектри поляризованої люмінесценції для плівки M-RED на модифікованій полімером підкладці з оптичного скла.

Для обох молекул існує різниця між інтенсивністю компонент поляризованої при поляризації збуджуючого світла вздовж напрямку натирання полімерного шару. Цю різницю можна пояснити різним просторовим розподілом молекул у цих плівках. На основі вимірювань інтенсивностей смуг лінійно поляризованої ФЛ за формулою (4.3) було розраховано ступінь лінійної поляризації р. Різниця між інтенсивністю люмінесценції обох компонентів у випадку плівки M-RED істотно вище, а ступінь поляризації досягає 78%. Це може бути пов'язано з більш високим дипольним моментом молекули M-RED (D = 15), ніж M-BLUE (D = 3,45), а також може завдячувати сильнішій взаємодії з диполями поліамідної матриці. Слід зазначити, що люмінесцентні властивості досліджуваних плівок, включаючи розподіл інтенсивностей, залишаються стабільними протягом тривалого часу.

Висновки до розділу 4

За допомогою контрольованого термічно-вакуумного осадження атомів срібла, а також люмінесцентних рідкокристалічних органічних молекул отримано нові наноструктуровані гібридні плівки на різних підкладках.

Для нанометричних плівок срібла виявлено, що існує сильна взаємодія поверхні плівки з видимим та ультрафіолетовим світлом, при цьому формуються області інтенсивного підсилення світла, так звані "гарячі точки". З одержаних розрахункових мап інтенсивності випливає, що має місце процес локального резонансного підсилення світла наночастинками, який ефективний в ультрафіолетовій і синій області спектру. Коли плівки покриті люмінесцентним барвником, гарячі точки утворюють області сильної флуоресценції.

Оптичні дослідження підтвердили чутливість видимого поглинання срібних наноструктурованих плівок до навколишньої атмосфери, яка може бути потенційно використана для детектування шкідливих агентів, таких як CO₂ або NO₂.

Реконструювано морфологію плівок Ag за допомогою статистичних алгоритмів та проведено порівняння із реальними структурами, які отримано термічним осадженням. Апробовано підхід до моделювання росту плівки і розрахунку її параметрів.

Продемонстровано, що поєднання специфічних матеріалів підкладки з різними органічними молекулами дозволяє спостерігати емісію світла з різними довжинами хвиль, що, в кінцевому випадку, відкриваює шлях до створення структур, які випромінюють біле світло. Показано можливість впливу на параметри мультиколірної люмінесценції отриманих структур шляхом зміни енергії збудження.

Вплив зовнішнього електричного поля дозволяє впорядкування різних люмінесцентних рідкокристалічних молекул у процесі термічного вакуумного напилення. Аналіз морфології та оптичних спектів підтверджує орієнтацію молекул поверхні та формування на наноструктур 3 поляризованою люмінесценцією. Ступінь поляризації становить 60% для орієнтованих плівок на основі молекул 1-пентил-2 /, 3 / -дифтор-3 / / - метил-4 //// - октил-п-квингенфенилу і 28% для плівок на основі молекул 9,10-біс (4пентилфенилетинил) антрацену. Різниця у ступені поляризації пояснюєтья відсутністю дипольного моменту в одній з молекул та, відповідно, неефективним орієнтуванням цієї молекули в електричному полі.

Досліджено формування наноструктурованої флуоресцентної тонкої плівки у процесі термічного вакуумного осадження диполярних молекул у присутності поляризованого лазерного випромінювання з поза діапазону поглинання. Показано, ЩО опромінення молекул нерезонансним поляризованим світлом під час осадження сильно зменшує імовірність агрегованих молекул. Ha основі вимірювання утворення спектрів поляризованої фотолюмінесценції, отримано ступені поляризації для мономолекулярной області (24%) та для агрегованої області (35%) таких плівок.

Як альтернативу іншим способам, застосовано наноструктурованих формування флуоресцентних наноструктурованиз плівок за допомогою осадження у вакуумі флуоресцентних рідкокристалічних диполярних молекул на модифіковану полімером підкладку. Такий спосіб орієнтування може використовуватися у технології виготовлення рідкокристалічних дисплеїв. Вивчено оптичні, люмінесцентні та морфологічні властивості цих плівок. На основі вимірювань поляризованої фотолюмінесценції виявлено, що ступінь поляризації тонкої плівки на основі M-BLUE становить 29%, а для M-REDмолекули він досягає 78%.

РОЗДІЛ 5

ГІБРИДНІ КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Нанокомпозити, сформовані додаванням нанорозмірних наповнюючих елементів у діелектричну (наприклад, полімерну) матрицю володіють надзвичайними механічними та електричними властивостями [231].

Можливість агрегації нанотрубок у механічно стабільних структурах з визначеною геометрією відкриває шлях до створення композитів з покращеними характеристиками, таких як сенсори чи матеріали, що екрануюють небажане випромінювання. Прикладами таких структур можуть бути епоксидні смоли зміцнені за рахунок включення нанонаповнвачів, а також полімери з додаванням вуглецевих нанотрубок, що вважаються надзвичайно перспективними [232].

Нанотрубки, хаотично розміщені у діелектричному середовищі, можуть формувати провідні мережі, які задають електричні властивості композитної системи. Зазвичай, потрібна дуже низька концентрація таких нанотрубок для того, щоб зробити таку систему провідною, оскільки трубки мають видовжену форму з великим співвідношенням довжини до діаметра. Досліження таких систем на практиці вимагають значних затрат часу та ресурсів, а тому надзвичайно корисною методикою для їхнього вивченя є комп'ютерні симуляції.

З метою глибшого розуміння перебігу фізичних процесів у таких структурах даний розділ представляє модель нанокомпзитів типу «діелектрикелектропровідні нанотрубки» та результати аналізу низки комп'ютерних експериментів, проведених на основі цієї моделі. Комп'ютерне моделювання підкріплене експериментальними дослідженнями певних типів нанокомпозитних структур, а саме встановленням впливу зовншніх полів та високоенергетичного випромінювання на електричні процеси у цих системах.

5.1. Розрахункова модель нанокомпозитної системи

Системи, характерною рисою яких є сформовані в об'ємі матриці мережі випадково розташованих вуглецевих нанотрубок, є перспективними для сучасної електроніки [233]. Проте, створення пристроїв на базі ВНТ для реальних застосувань – це складний багатоетапний процес, який вимагає не тільки складних експериментальних процедур, але й продуманого планування [234]. Тому доцільно починати проектування нанокомпозитного пристрою з чисельних обрахунків. Це дозволяє встановити основні характеристики системи та вплив найважливіших параметрів моделі (а, отже, і технологічних параметрів пристрою, що розробляється) на ці характеристики.

При формуванні мережі нанотрубок усередині непровідної матриці важливим явищем є перколяція [235], властива для такого типу стохастичних систем [236].

У теорії перколяції розглядаються зв'язність дуже великого числа елементів при умові, що зв'язок між сусідніми елементами має повністю випадковий характер. Такими системами є кристалічні напівпровідники з домішками, композити, що складаються з двох матеріалів – провідника і діелектрика, наприклад ізолюючого полімера та наповювачих ВНТ.

Явища, які описуються теорією перколяції, відносять до критичних явищ, що характеризуються критичною точкою, після переходу якої властивості системи кардинально змінюються. Фізика критичних явищ є своєрідною і має загальні риси, найважливішою з яких є та, що поблизу критичної точки система розпадається на блоки з різними властивостями, при чому розміри цих блоків невпинно ростуть при наближенні до критичної точки. На рис. 5.1 проілюстрований поріг перколяції.

Основними поняттями теорії перколяції є [237-239]:

- Кластер сукупність всіх елементів, з'єднаних між собою
- Провідний кластер це кластер, через який проходить процес протікання;

 Поріг протікання (перколяції) – відношення кількості (об`єму, довжини, концентрації) елементів, що входять до провідного кластеру до кількості всіх елементів системи.



Рис. 5.1. Графічна ілюстрація поняття порогу перколяції, при подоланні якого властивості системи кардинально змінюються.

Поріг перколяції визначається за формулою:

$$P = \lim_{N \to \infty} \frac{n}{N},\tag{5.1}$$

де N – загальна кількість елементів у системі, *n* – кількість елементів, що входять до провідного кластера. У багатьох випадках, для кращої інформативності, поріг перколяції виражають у масовому чи об'ємному відношенні.

Вплив на перколяцію має ціла низка різних факторів, наприклад, упорядкування елементів [240] або специфічні особливості базової матриці [241]. Проблема, яку потрібно розглянути, полягає в тому провідність мережі нанотрубок всередині композиту змінюється залежно від концентрації нанотрубок, їх вирівнювання та геометричного фактору. З урахуванням цього, чисельне моделювання також дозволяє оцінити можливості застосування таких структур у сенсорних приладах [242].

Відомі різні конструкції наноструктурованих сенсорів у вигляді одно- чи двошарових товстоплівкових структур з домішками нанотрубок. Фізичні параметри таких сенсорів стабільні у часі на відміну від сенсорної кераміки, яка характеризується термічно індукованою електронною релаксацією [243,244].

Існують різні підходи до моделювання композитних структур із сформованими мережами нанотрубок. До них відносяться використання аналітичних моделей для прогнозування макроскопічних властивостей нанокомпозиту [245] та застосування нейронних мереж з метою імітування впливу нанотрубок на властивості базового матеріалу [246]. Комп'ютерні експерименти, що показали вплив агломерації ВНТ на провідність полімерного композиту на їхній основі були описані у [247].

Нові застосування та відповідні числові моделі вимагають потужних обчислювальних ресурсів. Тому завжди слід шукати шляхи для оптимізації рохрахунків, і використовувати високопродуктивні обчислювальні системи проведення комп'ютерних експериментів [248-250].

Хоча, як показано вище, моделюванню нанокомпозитів присвячено багато робіт, практично немає систематичних досліджень, які використовують тривимірне статистичне моделювання з урахуванням різних фізичнихх процесів провідності у місуцях сполучення сусідніх нанотрубок. У цьому розділі обговорюється розроблена система чисельного моделювання нанотрубок в діелектричному середовищі, що дозволяє параметризацію модельних властивостей та візуалізацію результатів з використанням різних формалізмів опису електропровідності.

Композит на основі нанотрубок може бути представлений як тривимірний паралелепіпед, заповнений хаотично розміщеними електропровідними нанотрубками (рис. 5.2).



Рис. 5.2. Загальний вигляд модельованої системи з виділеним провідним шляхом між двома протилежними гранями паралелепіпеда.

Такий об'ємний зразок композиту вмикають у модельне електричне коло за допомогою двох електродів, що розташовуються на його протилежних гранях.

Нанотрубки можуть дотикатися одна до одної, тобто бути з'єднаними між собою. Виходячи з того факту, що положення цих трубок є випадковим, то і наявність чи відсутність зв'язку між двома конкретними нанотрубками є також випадковими подіями. Особливістю такої системи є те, що неможливо передбачити зв'язки між окремими її елементами, але для великої сукупності таких об'єктів можна з досить великою точністю обчислити параметри системи, які напряму залежать від наявності зв'язків між нанотрубками – поріг перколяції системи. Модель системи не дозволяє перетин об'ємів нанотрубок, а електричний контакт між ними існує завдяки ефекту тунельної провідності, який відіграє важливу роль у електричних взаємодіях між нанорозмірними об'єктами.

Нанотрубка описується як пустотілий циліндр із півсферами на кінцях. Геометрична вісь такої трубки починається у точці A з координатами (x_1, y_1, z_1) і закінчується у точці $B(x_2, y_2, z_2)$. Процес генерування і розміщення нанотрубок у просторі складається з декількох фаз. Спочатку, координати початкової точки A визначаються як [251]:

$$x_1 = rand \times L_x \tag{5.2}$$

$$y_1 = rand \times L_y \tag{5.3}$$

$$z_1 = rand \times L_z \tag{5.4}$$

де rand – випадкове число з проміжку [0,1], L_x, L_y, L_z – розміри паралелепіпеда. Далі випадковим чином задається напрямок від точки A, який описується двома кутами α і β :

$$\alpha = 2\pi \times rand_1 \tag{5.5}$$

$$\beta = 2\pi \times rand_2 \tag{5.6}$$

Використовуючи цей напрямок і координати початкової точки нанотрубки, координати кінцевої точки *В* обчислюються як:

$$x_2 = x_1 + length \times cos(\alpha)cos(\beta)$$
(5.7)

$$y_2 = y_1 + length \times sin(\alpha)cos(\beta)$$
(5.8)

$$z_2 = z_1 + length \times sin(\beta) \tag{5.9}$$

Якщо в результаті застосування формул (5.2) – (5.9) точка А знаходиться поза межами паралелепіпеда, то виступаюча частина нанотрубки відтинається

однією з граней паралелепіпеда. Ця процедура виконується для того, щоб усі трубки повністю потрапляли усередину паралелепіпеда.

Хоча такої моделі розподілу елементів наповнення у симульованому об'ємі цілком достатньо для задовільного опису експериментально спостережуваного порогу перколяції, важливо врахувати фізично розумні критерії дисперсії та перетину для нанотрубок в обсязі моделювання. Фізичний контакт будь-яких двох нанотрубки насправді означає, що вони все ще відокремлені один одного на невеликій відстані, продиктованій ВдВ взаємодією. Отже, пряме перекриття трубок, чи їхніх частин на практиці не реалізується, за винятком випадку, коли співвідношення довжини трубок до їхнього діаметру є достатньо велике. Загальноприйнятий підхід у цьому напрямку передбачає застосування концепції "hardcore model", що забороняє перекриття об'ємів трубок нанотрубок і, відповідно, повинна враховувати ефект електронного тунелювання. Таким чином, при моделюванні поведінки мережі ВНТ у ізолюючій матриці необхідним є врахування квантових ефектів.

У моделі згаданій моделі твердотілих трубок ("hardcore model") потрібно гарантувати, що трубки не перетинаються одна з одною. Для цього, відразу після генерування координат нової трубки, здійснюється перевірка мінімальних відстаней між центральними осями щойно згенерованої нанотрубки і трубками, що вже містяться у системі. Якщо ця відстань є меншою за діаметр нанотрубок у системі, то це означає, що трубки перетинаються. У цьому випадку щойно згенерована трубка відкидається і не буде додана до системи. Процес додавання нових трубок відбувається до тих пір, поки не досягнуто бажаної об'ємної концентрації трубок у системі.

Вважається, що електричний контакт між будь-якими двома трубками існує, якщо найкоротша відстань між ними є меншою за порогову відстань тунельного ефекту [252-254]. Для того, щоб знайти провідний (перколяційний) кластер, що простягається між протилежними електродами, було використано алгоритм Union Find із зважуванням і стисканням шляху. Для розрахунку еквівалентної електричної провідності системи нанотрубок ми використали модель випадкової мережі резисторів. Для того, щоб конвертувати набір з'єднаних між собою нанотрубок, які формують провідний кластер системи, у випадкову мережу резисторів, потрібно попередньо визначити координати усіх точок контакту між трубками.

Для опису контакту між трубками використано концепцію, продемонстровану на рис. 5.2. Кожне місце контакту між двома з'єднаними трубками представлене як пара "точок перетину": одна з них розміщена на центральній осі першої трубки, а інша – на осі другої трубки, відповідно. Водночас, пара "точок перетину", розміщена на одній і тій ж трубці, обмежує сегмент нанотрубки з довжиною l_s , через який проходить струм між місцями з'єднань трубок.



Рис. 5.3. Приклад можливого контакту між трубками, який враховується у рамках обговореної моделі.

Далі слід обчислити мінімальну відстань між трубками та знайти координати "точок перетину". Координати точки на центральній осі трубки можуть бути представлені як:

$$p + \alpha \cdot \vec{d},$$
 (5.10)

де p початкова точка нантотрубки, \vec{d} вектор напрямку трубки і α – деякий коефіцієнт ($\alpha \in [0,1]$), конкретні значення якого визначають точки, що лежать на центральній осі трубки.

Нехай $p_1 + \alpha \vec{d_1}$ і $p_2 + \beta \vec{d_2}$ – довільні точки на першій і другій трубках, відповідно, між якими потрібно знайти мінімальну відстань. Тоді $(p_1 + \alpha \vec{d_1}) - (p_2 + \beta \vec{d_2})$ – вектор, що сполучає ці дві точки. Мінімальна відстань між ними визначається як:

$$D = \|(p_1 + \alpha \cdot \vec{d}_1) - (p_2 + \beta \cdot \vec{d}_2)\|^2.$$
(5.11)

Врахувавши властивість скалярного добутку $(\vec{a}, \vec{a}) = ||\vec{a}||^2$, можна знайти конкретні значення коефіцієнтів α і β . Після перетворень отримаємо вирази для отримання значень коефіцієнтів α і β :

$$\alpha = \frac{(C_1 \cdot B_2 - B_1 \cdot C_2)}{D},$$

$$\beta = \frac{(C_2 \cdot A_1 - C_1 \cdot A_2)}{D}.$$
(5.12)

Тут використані такі додаткові позначення:

$$A_{1} = (\vec{d}_{1}, \vec{d}_{1}), A_{2} = (\vec{d}_{1}, \vec{d}_{2}),$$

$$B_{1} = (\vec{d}_{2}, \vec{d}_{1}), B_{2} = (\vec{d}_{2}, \vec{d}_{2}),$$

$$C_{1} = (\overrightarrow{p_{2} - p_{1}}, \vec{d}_{1}),$$

$$C_{1} = (\overrightarrow{p_{2} - p_{1}}, \vec{d}_{2}),$$

$$D = (A_{1} \cdot B_{2} - B_{1} \cdot A_{2}).$$
(5.13)

Якщо значення знайдених коефіцієнтів α і β не належать інтервалу [0,1], то їхні величини повинні бути приведені до найближчих значень із цього

інтервалу. Тільки тоді ці коефіцієнти будуть представляти точки, що розміщені у межах нанотрубки.

У моделі розглядається два типи провідності: провідність між трубками у місцях їхнього контакту і власна провідність нанотрубок. Провідність з'єднання між трубками базуються на основі тунельного ефекту.

Якщо найкоротша відстань між трубками становить $d_{\rm kp}$, і $d_{\rm kp}$ є менша ніж деяке граничне значення $d_{\rm rp}$, тоді опір контакту виражається формулами [249]:

$$R_{\text{контакт}} = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{Np}, \qquad (5.14)$$

$$p = \begin{cases} exp(-\frac{d_{\rm BdB}}{d_{\rm TYH}}), 0 \le d_{\rm Kp} \le d + d_{\rm BdB} \\ exp(-\frac{d_{\rm Kp}-d}{d_{\rm TYH}}), d + d_{\rm BdB} \le d_{\rm Kp} \le d + d_{\rm Tp} \end{cases}, \quad (5.15)$$

$$d_{\text{тун}} = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2m_e \Delta E}},$$
(5.16)

де h – стала Планка, p – імовірність тунелювання електрона, N – кількість провідних каналів, яка пов'язана із діаметром нанотрубки, e – заряд електрона; $d_{\text{B}_{\text{A}}\text{B}}$ – 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'єра.

Розглянемо частину нанотрубки між двома точками на її осі. Припустимо, що довжина цього сегменту l_s . Тоді власна провідність нанотрубок обчислюється відповідно до формули [249]:

$$R_{\rm власн} = \frac{4l_s}{\pi\sigma_{CNT}d^2} \tag{5.17}$$

 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. Приклад

структури такої мережі показано на рис. 5.4. Згідно моделі, така мережа є еквівалентною, з точки зору електричних властивостей, до системи нанотрубок, тому знайшовши еквівалентну провідність цієї мережі резисторів, отримаємо значення загальної провідності системи нанотрубок.



Рис. 5.4. Впровадження еквівалентних опорів (верхня частина) та приклад можливої структури електричних з'єднань у випадковій мережі резисторів.

Для знаходження загальної еквівалентної провідності мережі резисторів застосовуємо комбінацію законів Кірхгофа та закону Ома. Система лінійних рівнянь для струмів для всіх точок з'єднань резисторів (вузлів) у мережі, відповідно до закону Кірхгофа:

$$\begin{pmatrix} K_{11} & \dots & K_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ K_{i1} & \dots & K_{iN} \\ \dots & \dots & \dots \\ K_{N1} & \dots & K_{NN} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} V_1 \\ \dots \\ V_i \\ \dots \\ V_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ I_N \end{pmatrix}.$$
(5.18)

Тут K представляє глобальну матрицю провідностей; V_i – невідомі значення потенціалів у вузлах мережі; I_1 і I_N - струми що входять і виходять з мережі відповідно.

Для побудови глобальної матриці K використаємо поелементні матриці провідностей K_{ij}^e . Початкова матриця $K \in$ нульовою і при ітеруванні по множині резисторів у її елементах накопичуються значення, як показано у формулі нижче:

$$K = \begin{pmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & K_{ii} + = \sigma_{ij} & \cdots & K_{ij} - = \sigma_{ij} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & K_{ji} - = \sigma_{ij} & \cdots & K_{jj} + = \sigma_{ij} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$
(5.19)

Здебільшого значення I_1 і I_N є невідомими. Водночас, значення напруг, прикладених до електродів, є відомими:

$$V_1 = U_{left}, V_N = U_{right}.$$
 (5.20)

Тому, можна виключити перше і останнє рівняння із системи (5.17), і сформувати нову систему розмірності $(N - 2) \times (N - 2)$.

Матриця коефіцієнтів *к* є розрідженою та симетричною, що надає змогу використовувати спеціальні алгоритми для розріджених матриць з метою

більш оптимального розв'язування системи лінійних рівнянь. В принципі, для багатоелементних систем таку задачу можна вирішувати і з використанням паралельних обчислень.

Після отримання розв'язку системи (5.18), значення електричних струмів, які протікають через резистори, можуть бути обчислені як:

$$I^e = \sigma_{ij} (V_i - V_j), \qquad (5.21)$$

де σ_{ij} – провідність резистора між вузлами *i* та *j*; V_i, V_j – значення електричного потенціалу в цих точках. Значення всіх електричних струмів I_i можна використати для виділення провідного шляху між електродами у системі нанотрубок. Щоб обчислити величину загального струму, що протікає через мережу, обчислюємо суму всіх струмів через резистори, які безпосередньо під'єднані до електрода на виході (рис. 5.4):

$$I_{total} = \sum_{j=1}^{m} I_j^e$$
(5.22)

де *m* – кількість резисторів, безпосередньо з'єднаних з одним із електродів. Загальна еквівалентна провідність обчислюється як:

$$\sigma_{total} = \frac{1}{R_{total}} = \frac{I_{total}}{U_{left} - U_{right}}$$
(5.23)

Було розроблене програмне забезпечення для комп'ютерного моделювання електричної провідності системи ВНТ. Основною ціллю комп'ютерних експериментів було дослідити вплив геометричних параметрів нанотрубок на загальну провідність системи [255-257].

Окрема увага була приділилена аналізу складності системи в термінах кількості рівнянь та ефективності розрахунку. У цьому відношенні було досліджено, як кількість вузлів мережі випадкових резисторів збільшується з кількістю елементів системи. Результати такого дослідження показані на рис. 5.5.



Рис. 5.5. Співвідношення між кількістю нанотрубок у системі та числом вузлів репрезентативної мережі еквівалентних резисторів для різних розмірів модельного об'єму.

З рис. 5.5 можна зробити висновок, що кількість вузлів збільшується нелінійно, а сторони модельного паралелепіпеда (а, разом з тим, модельного об'єму) веде до утворення складніших мереж.

Залежність часу обчислення від кількості ВНТ в системі демонструє чіткий експоненційний характер, що свідчить про значні обчислювальні ресурси необхідні для моделювання реалістичних систем, наприклад, мережі нанотрубок, що наближена до сформованої у синтезованому експериментально нанокомпозиті. 5.2. Розрахунок елекропровідності нанокомпозитної системи у рамках перколяційної моделі

Для перевірки правильності моделі розрахунку електропровідності, описаної у п. 5.1 було здійснено порівняння результатів комп'ютерних симуляцій із експериментальними вимірюваннями провідності нанокомпозиту на основі ВНТ. Відповідні комп'ютерні експерименти проводилися для системи із параметрами, вказаними у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Параметри модельованої системи «нанотрубки – діелектрична матриця».

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

Для отримання відтворюваних результатів моделювання, для кожної конфігурації системи проволили 100 симуляцій та шукали середнє значення електричної провідності. На рис. 5.6. наведено графіки залежностей питомої електричної провідності системи із зазначеними вище параметрами від об'ємної концентрації нанотрубок для різних співвідношень довжини трубки і її діаметра (*l/d*).

Результати, приведені на рис. 5.6 якісно і кількісно узгоджуються з узгоджуються з експериментальними вимірюваннями різних дослідницьких

груп [258-260] та вказують на те, що електропровідність системи при тих самих концентраціях наповнювача є вищою для нанотрубок з меншим відношенням довжини до діаметра.



Рис. 5.6. Залежність провідності нанокомпозита від концентрації нанотрубок

Залежність порогу перколяції від концентрації та геометричних розмірів нанотрубок в умовах їх рівномірного та ізотропного розподілу у тривимірному просторі показано на рис. 5.7. Аналіз отриманих залежностей свідчить про зменшення порогу при збільшенні довжини нанотрубок від 0,5 до 2,5 мкм. Збільшення радіусу нанотрубок від 20 до 110 нм призводить до збільшення порогу. Це може бути пов'язано зі зменшенням кількості нанотрубок у заданому обсязі при збільшенні їхнього діаметра для постійних об'ємних концентрацій.



Рис. 5.7. Залежність порогу перколяції від концентрації та довжини нанотрубок (вверху) та від концентрації і радіусів нанотрубок.

Наступним кроком були комп'ютерні експерименти для дослідження впливу максимально можливої відстані тунельного ефекту на загальну

провідність системи нанотрубок. Графіки залежності електричної провідності нанокомпозиту від об'ємної концентрації нанотрубок для декількох максимальних відстаней тунельної провідності представлені на рис. 5.8.



Рис. 5.8. Вплив відстані тунелювання на залежність електропровідності нанокомпозиту від концентрації нанотрубок

З графіків на рис 5.8 можна зробити висновок, що зміна максимальної відстані на якій є тунельний ефект не змінює характер електропровідності системи залежить від концентрації нанотрубок. У свою чергу, ця відстань суттєво впливає на величину загальної електричної провідності нанокомпозиту.

Таким чином, результати розрахунку електропровідності у рамках перколяційного підходу свідчать, що запропонована модель складної системи, яка складається з твердотілих нанотрубок у діелектричному середовищі, адекватно описує реальний нанокомпозит на основі вуглецевих нанотрубок. Зміна принципових параметрів моделі веде до фізично розумних змін властивостей системи в цілому, що відображають результати проведених комп'ютерних експериментів [261-263].

5.3. Вплив геометричних параметрів та орієнтації нанотрубок на електричні властивості нанокомпозиту

Електричні властивості нанокомпозиту залежать не лише від концентрації провідних наноелементів, а й від умов їхнього розподілу всередині об'єму діелектричної матриці [264].

Для моделювання анізотропії було введено обмеження кутів α і β між віссю нанотрубки і нормаллю до електродів, як показано на рис. 5.9. Це дозволило вивчати вплив орієнтації нанотрубок на ймовірність перколяції у тривимірній моделі системи.



Рис. 5.9. Визначення орієнтації нанотрубок у тривимірному просторі з використанням обмежуючих кутів.

Для абсолютно ізотропної системи всі нанотрубки орієнтовані вздовж нормалі, що відповідає кутам $\alpha = \beta = 0$. Анізотропний розподіл нанотрубок спостерігаєму у випадку, коли -90° < α <90°, -90° < β <90°. Коли однин з кутових параметрів рівний нулеві ($\alpha = 0$ або $\beta = 0$), а інший приймає довільне значення у заданому діапазоні, модель перетворюється у двовимірну, як показано на рис. 5.10.



Рис. 5.10. Вигляд системи нанотрубок, спроектованої на площину (за умови граничного значення обмежуючого кута).

Результати моделювання системи з урахуванням обмежуючих кутів показують, що імовірність перколяції суттєво залежить від орієнтації нанотрубок. Очевидно, при фіксованому куті $\alpha = 90^{\circ}$, найбільша ймовірність утворення перколяціного кластера спостерігається для 2D-системи, яка відповідає куту $\beta = 0$.

Такий результат пов'язаний з розміщенням усіх нанотрубок у площині, тобто в тонкому шарі нанокомпозиту. Збільшення кута β відповідає зменшенню анізотропії системи і зменшує ймовірність утворення перколяційного кластера. Динаміка такого процесу схематично показана на рис. 5.11.



Рис. 5.11. Анізотропія розподілу нанотрубок у модельному об'ємі: $a - 90^{\circ} < \alpha < 90^{\circ}, -90^{\circ} < \beta < 90^{\circ}, \delta - 30^{\circ} < \alpha < 30^{\circ}, \delta - 30^{\circ} < \beta < 30^{\circ}, \delta - 5^{\circ} < \alpha < 5^{\circ},$ $-5^{\circ} < \beta < 5^{\circ}.$

Детальні результати дослідження порогу перколяції для модельної системи з обмежуючими кутами показані на рис. 5.12.



Рис. 5.12. Залежність ймовірності перколяції від довжини нанотрубок для різних обмежень кутової дисперсії: β=0 (верхній графік), β=45 (середній графік), β=90 (нижній графік).

Для значних концентрацій нанотрубок максимальний поріг перколяції спостерігається для нанотрубок довжиною 2-3 мкм, що може бути пов'язане із збільшенням їх числа при фіксованій масі.

Залежність ймовірності утворення неподільної структури від кута обмеження орієнтацію нанотрубок досліджували, як видно з рис. 5.12, для фіксованій довжини нанотрубок L = 2,5 мкм, що відповідало низькому порогу перколяції. Можна зауважити, що ймовірність перколяції зростає зі зниженням ступеня анізотропії та набуває максимальних значень при кутах обмеження більше 45° для систем з високим вмістом нанотрубок.

5.4. Комп'ютерне моделювання ефекту перколяції у масивах вигнутих нанотрубок

Як зазначалося вище, нанотрубки мають великі відношення довжини до діаметра, що відіграє важливу роль у формуванні провідних шляхів всередині композиту (перколяція). Поріг перколяції залежить від багатьох факторів, і низка підходів була розроблена для того, щоб імітувати процес з використанням чисельних розрахунків.

Вище було описано тривимірну модель діелектричного композиту, наповненого прямими нанотрубками і розрахуваний поріг перколяції. Нижче наведено результати моделювання, у якому передбачено можливість вигину нанотрубки [265] і провідність між сусідніми нанотрубками може бути пов'язана або з прямим геометричним перекриттям, або з тунельним ефектом.

Досліджувана система, як і у попередньому випадку, представляє собою тривимірний об'єм (паралелепіпед), наповнений «нанотрубками», тобто провідними трубками циліндричної форми довільної довжини і товщини. Для кожної окремої трубки передбачається, що відношення довжини до діаметру вибирається випадковим чином з певного діапазону. З метою визначення існування провідних шляхів між протилежними краями модельного об'єму було проведено низку комп'ютерних симуляцій.

Як вже згадувалося, модель передбачає, що трубки можуть бути вигнуті. Цей ефект моделюється шляхом побудови зігнутої нанотрубки зі скінченого числа прямих ділянок, з'єднаних послідовно. Точки підключення, а також напрями окремих сегментів вибираються випадковим чином (кут напрямку для кожного сегмента розподіляється, як зображено на рис. 5.13. Поріг перколяції у цій моделі залежить від кількості сегментів, а також залежить від максимального кута кривизни.



Рис. 5.13. Кут розподілу двох сегментів зігнутої нанотрубки. Вказано максимально можливий кут кривизни для кожного генерованого сегмента.

У найпростішому варіанті моделі, зв'язок між випадковою парою трубок існує тоді, коли їх координати перекриваються. У реальних системах, однак, тунельний струм може текти у двох нанотрубках, які досить близькі, але не торкаються. У даній моделі вводиться тунельний діапазон (див. обговорення вище). Якщо найкоротша відстань між двома трубами не перевищує довжини тунельного діапазону, то передбачається, що ці дві трубки утворюють тунельний контакт.

Типове тривимірне представлення випадково згенерованої мережі вигнутих нанотрубок показане на рис. 5.14.



Рис. 5.14. Тривимірне представлення мережі вигнутих нанотрубок. Вигнуті трубки складаються з 5 сегментів, для кожного сегмента максимальний кут кривизни становить 50°.

Математично система представлена у вигляді графа і пошук перклояції полягає у пошуку зв'язної компоненти графа, у якій містяться елементи, які стосуються протилежних граней паралелепіпеда (електродів). Електроди моделюються як псевдо-трубки (тобто провідні елементи, що мають нульові розміри).

Для знаходження кластерів реалізований швидкий алгоритм зваженого зв'язку з шляхом стиснення. Для цього використані графічні можливості технології Windows Presentation Foundation (WPF) для візуалізації провідної мережі в 3D. Для перегляду моделі з різних точок зору, використана здатність класу WPF Camera створювати проекцію 3D-модель на 2D екрані. Для збереження результатів і управління даними розроблено базу даних MS SQL Server за допомогою ADO.NET технології як інструменту доступу до бази даних.

Для досліджень впливу кута орієнтації на поріг перколяції було зафіксовано кількість сегментів, а кут поступово збільшувався до 50 градусів. Результат моделювання зображені на рис. 5.15.



Рис. 5.15. Поріг перколяції як функція кута кривизни, що використовується при побудові моделі вигнутої нанотрубки.

Крім того, було досліджено залежність порогу перколяції від співвідношення довжина–діаметр нанотрубок (рис. 5.16) і типу провідності (безпосередній контакт чи тунельна провідність, що відповідає так званим softcore та hardcore представленням). У цьому випадку кількість сегментів була рівною 8, а кут орієнтації становив 45°.



Рис. 5.16. Вплив геометричного фактору на поріг протікання для модельної системи вигнутих нанотрубок.

Результати комп'ютерного моделювання порівнювалися 3 виміряними порогами протікання експериментально для вуглецевих нанотрубок диспергованих у полімерних композитах. Для співвідношення *l/d* = 120, експериментальний поріг відповідає 0,23% об'ємної частки нанотрубок. На основі проведеного моделювання встановлено, що відповідна об'ємна частка становить 0,31%. Враховуючи відносну простоту використовуваної моделі, результати розрахунків узгоджуються з експериментом. Оскільки проведені комп'ютерні експерименти вимагають багато розрахункового часу, здійснені також багатопотокові обчислення з використанням чотириядерного процесора. На рис. 5.17 співставлено ефективність однопотокових та багатопотокових розрахунків.



Рис. 5.17. Залежність часу розрахунків від складності системи та порівняння однопотокових і багатопотокових розрахунків.

Як видно з рис. 5.17, істотний приріст швидкості обчислень досягається при використанні Intel Core i5. Багатопотоковість дозволяє підвищити загальну ефективність розрахунків як на двоядерних, так і на чотириядерних процесорах.

Таким чином, проведено комп'ютерне моделювання провідності в рамках статистичної тривимірної моделі «вигнуті нанотрубки – діелектрик». Встановлено, що поріг перколяції може бути дослідженим в залежності від параметрів моделі. За допомогою регулювання складності вигину і з урахуванням різних типів можливих зв'язків між окремими нанотрубками одержано узгодження між модельованими та експериментальними результатами.
5.5. Експериментальні дослідження електричних властивостей нанокомпозитних систем «полімер – вуглецеві нанотрубки»

Композитні «полімер-вуглецеві нанотрубки» плівки структури суспензії (1%)водної полі-3,4, етилдиоксітіофену, отримували 3 стабілізованого поверхневоактивною аніонною речовиною. Одностінкові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) з середнім діаметром біля 1 нм і багатостінкові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) з середнім зовнішнім діаметром 65 нм та середній внутрішнім діаметром біля 10 HM були використані ЯК нанонаповнювачі [266-270].

Суспензія, описана вище, змішувалася з полімерним розчином PEDOT: PSS та витримувалася в ультразвуковому змішувачі протягом 4 год. Після обробки суміш наносилася на скляну підкладку ШЛЯХОМ центрифугування протягом 15 хв. Остаточне формування композитних плівок на основі PEDOT:PSS та вуглецевих нанотрубок відбувалося при сушінні при кімнатній температурі протягом 48 год. Товщина отриманих плівок становила близько 20 мкм. Змінюючи концентраційне співвідношення між розчином PEDOT: PSS та масовою часткою нанотрубок, отримували плівки з різною концентрацією нанонаповнювача (12 мас.% і 16 мас.%).

Електричні контакти наносилися на поверхню плівки з допомогою струмопровідного клею «Контактол» (див. розділ 2) з протилежних боків зразка (копланарна геометрія), відстань між контактами становила 3 мм.

Сформовані композитні плівкові наноструктури спершу вивчалися за допомогою високороздільного скануючого електронного мікроскопа. Підбір режиму та енергії електронів дозволив отримати достатньо чіткі зображення індивдуальних ОВНТ (рис. 5.18).



Рис. 5.18. СЕМ зображення окремої ОВНТ усередині нанокомпозиту (12 мас.% ОВНТ + PEDOT:PSS, знизу); та клубки ОВНТ (зверху).

СЕМ дослідження також показали, що агрегація нанотрубок усередині полімеру більше властива композитам на основі БВНТ [271-273]. Так, на

рис. 5.19 показано типові скупчення багатостінкових нанотрубок у структурі комопозиту з концентрацією нанонаповнювача 16 мас. %.



Рис. 5.19. СЕМ зображення скупчення БВНТ усередині нанокомпозиту (12 мас. % БВНТ + PEDOT:PSS)

Електричні вимірювання були проведені з використанням RLC-метра E7-20, який вимірює імпеданс в діапазоні від 10⁵ до 10⁹ Ом, при цьому амплітуда гармонічного сигналу збудження може змінюватися від 40 мВ до 1 В. Такий діапазон напруг забезпечує лінійність вимірів для широкого класу матеріалів. Дослідження виконувалися у частотному діапазоні від 25 Гц до 1 МГц. Температурні експерименти проводилися з використанням спеціального кріостату оснащеного кріохолодильником закритого циклу DE-202A. Функції регулювання температури забезпечував регулятор температури Сгуосоп 32.

З метою з'ясування механізмів провідності було виміряно імпеданс зразків нанокомпозитних плівок PEDOT:PSS/OBHT та PEDOT:PSS/БВНТ в широкому інтервалі температур. Температурні залежності виміряного поверхневого опору нанокомпозитних плівок на основі ОВНТ та БВНТ, виміряні на частоті 100 на ділянці від 50 до 160 К показані на рис. 5.20.



Рис. 5.20. Температурні залежності поверхневого опору $R_{\rm s}$ нанокомпозитних плівкових структур на основі ОВНТ та БВНТ (50 – 160 К).

Рис. 5.21 показує, як змінюється поверхневий опір зразків композитних гібридних плівок PEDOT: PSS/BHT від температури 160 К до температури 200 К.



Рис. 5.21. Температурні залежності поверхневого опору *R*_s нанокомпозитних плівкових структур на основі ОВНТ та БВНТ (160 – 200 К).

Загалом, на основі даних рис. 5.20 та рис. 5.21 можна говорити про те, що поверхневий опір зразків композитних плівок PEDOT:PSS/BHT змінюється нелінійно при охолодженні. Спроба апроксимувати температурну залежність поверхневого опору на усій ділянці вимірювань з використанням суми двох ескпоненційних функцій (підбір параметрів здійснювався за алгоритмом Левенберга-Маркуардта [274]) не дала задовільного результату. З урахуванням цього, залежності на цих рисунках розділені на два піддіапазони, оскільки існують, ймовірно, різні механізми активації провідності нижче і вище 90 К.

Спостерігається зниження поверхневого опору при зростанні концентрації ВНТ у полімері. Для нанокомпозитних плівок з БВНТ загалом характерний нижчий поверхневий опір у у порівнянні з композитами на основі ОВНТ.

Припускаючи, що низькотемпературні механізми провідності мають активаційний характер, поверхневий опір можна представити у вигляді

$$R_s \approx T \cdot \exp\left(\frac{eE_a}{kT}\right),$$
 (5.24)

де e – заряд електрона, а k – постійна Больцмана. Намалювавши графік логарифму (R_s/T) як функцію оберненої температури (так званий графік Ареніуса [275]) та застосувавши процедуру регресійного аналізу можна оцінити енергію активації з нахилу апроксимованих залежностей.

Результат такої процедури для випадку композитних структур PEDOT:PSS / OBHT показано на рис. 5.22.



Рис. 5.22. Графіки Арреніуса для композитних плівок PEDOT:PSS/OBHT. Овали позначають експериментальні точки для зразків з концентрацією наповнювача 12 мас.%; квадрати позначають експериментальні точки для концентраціїї нанонаповнювача 16 мас.%. Суцільні лінії відповідають апроксимації методом найменших квадратів.

Графіки, побудовані для визначення енергії активації у випадку композитних структур PEDOT:PSS / БВНТ показано на рис. 5.23.



Рис. 5.23. Графіки Арреніуса для композитних плівок PEDOT:PSS/БВНТ. Овали позначають експериментальні точки для зразків з концентрацією наповнювача 12 мас.%; трикутники позначають експериментальні точки для концентраціїї нанонаповнювача 16 мас.%. Суцільна ліня відповідає апроксимації методом найменших квадратів.

Як видно з рис. 5.22 та рис. 5.23, можна виділити два регіони з різною енергією активації. Збільшення концентрації ОВНТ та БВНТ в композитах має

мало впливає на значення енергії активації нижче та вище за 90 К. Відхилення в 4 меВ пов'язане із похибкою апроксимації.

Відомо, що в невпорядкованих матеріалах може бути реалізовано декілька механізмів провідності, які відтворюються різними ролями на різних ділянках температур. Як і в розглянутому тут експерименті, при нижчій температурі превалює механізм, який визначається певним типом електрично активних дефектів з меншою енергією активації, а вище 90 К переважає механізм, керований іншими активними дефектами. Температура переходу композитів **OBHT** БВНТ, оскільки однакова та для визначається властивостями основного матеріалу, тобто електронними параметрами самого полімеру PEDOT: PSS.

Порівняння графіків Ареніуса для композитних плівок PEDOT: PSS/БВНТ та PEDOT: PSS/ОВНТ зображено на рис. 5.24.



Рис. 5.24. Порівняння графіків Ареніуса для гібридних композитів PEDOT:PSS/БВНТ та PEDOT:PSS/OBHT. Кола позначають експериментальні точки для концентраціїї нанонаповнювача 12 мас.%. Трикутники позначають експериментальні точки для для концентраціїї нанонаповнювача 16 мас.%. Суцільні лінії відповідають лінійному припасуванню.

Таким чином, досліджено електричний опір композиційні плівки PEDOT:PSS з різними наповненням одно- та багатостінкових нанотрубок за допомогою вимірювань провідності. Показано, що композити з багатостінковими нанотрубками демонструють менший опір при тих самих температурах, що і композити з одностінковими нанотрубками [276,277].

Методом скануючої електронної спектроскопія підтверджено сильну тенденцію утворення клубків нанотрубок, особливо у випадку багатостінкових нанотрубок. Знайдено локальні фрагменти електропровідної мережі, утвореної нанотрубками.

5.6. Вивчення частотних характеристик нанокомпозитних систем за різних температур

Значна кількість робіт орієнтована на вивчення взаємодії зовнішніх полів із структурами на основі PEDOT:PSS, а та залежності електричних параметрів від частоти. Однак характер зміни провідності та діелекричних властивостей таких композитів на ділянці низьких температур недостатньо вивчений. При цьому інформація про вплив нанонаповнювача на параметри композитів, такі як тангенс втрат або діелектрична проникність, є ключовою для функціональних застосувань цих матеріалів [278].

Як вже зазначалося вище, хаотично дисперговані у діелектричному середовищі нанотрубки можуть утворювати провідні мережі, що визначають електричні властивості композитної системи у цілому. Як правило, вже досить низька концентрація вуглецевих нанотрубок значно змінює поведінку системи, оскільки нанотрубки мають витягнуту форму з великим відношенням довжини до діаметру.

Крім цього, ряд інших параметрів, таких як хіральність та/або опір переходу між окремими нанотрубками, суттєво впливають на граничні властивості нанокомпозитних шарів. Характеристики таких шарів можна покращити завдяки контролю дисперсії та орієнтації нанотрубок. Тому, для доповнення результатів проведеного комп'ютерного моделювання мереж нанотрубок існує необхідність у експериментальному аналізі електричних властивостей нанокомпозитів з включеннями ОВНТ або та БВНТ – двох типів нанотрубок, які характеризуються високою структурною досконалістю.

Для вивчення відмінностей у електричних характеристиках одержаних зразків досліджували імпеданс. На основі показів приладу, який фіксує абсолютне значення імпедансу зразка і фазового кута між прикладеною напругою і струмом через зразок (див. розділ 2), обчислювали дійсну та уявну частини імпедансу. Вимірювання проводили при кімнатній температурі, після чого зразки охолоджували у гелієвому кріостаті до температури 40 К. На рис. 5.25, рис. 5.26 та рис. 5.27 показано дійсну частину латерального імпедансу Re(Z) як функцію частоти на ділянці від 1 кГц до 1 МГц для зразків полімерів без будь-якого нанонаповнювача, а також для зразків з 12 мас.% вмістом ОВНТ та БВНТ. Результати одержані за різних температур.



Рис. 5.25. Реальна частина імпедансу як функція від частоти для рідних температур для шарів чистого PEDOT:PSS.

Як і очікувалося, найменший імпеданс композитів на основі PEDOT: PSS реєструється при кімнатній температурі. Зміни Re(Z) з температурою і частотою вказують на те, що дисперсія нанотрубок недостатньо хороша для формування перколяційної мережі, а провідність реалізується завдяки полімерним властивостям. Такі припущення підтверджуються результатами скануючої електронної мікроскопії, за допомогою якою вдалося виявити нерівномірно розподілені клубки нанотрубок.



Рис. 5.26. Дійсна частина імпедансу як функція від частоти при різних температурах для композитних шарів PEDOT:PSS – OBHT.

Показано, що усі досліджувані зразки демонструють найнижчий латеральний опір (найвищу провідність) при кімнатній температурі, а при охолодженні відбувається зменшення електропровідності. Загальна тенденція полягає у тому, що Re (Z) дещо збільшується з частотою від 1 кГц до деякої порогової частоти, а потім швидко спадає. Ця порогова частота для зразків

РЕДОТ: PSS та PEDOT: PSS/OBHT становить близько 100 кГц і є нижчою для композитних шарів з БВНТ.



Рис. 5.27. Дійсна частина імпедансу як функція частоти при різних температурах для композитних шарів PEDOT:PSS – БВНТ.

Найпомітніший температурний вплив на дійсну частину імпедансу композитних шарів полімер/нанотрубки на фіксовані частоті полягає у тому, що Re(Z) різко зростає, починаючи з певної температури, яка відрізняється для зразків з різним складом. Для чистого полімеру це відбувається вже при 80... 90 К і нижче 60 К Re(Z) майже виходить за межі вимірюваного діапазону. Для шарів, наповнених OBHT збільшення імпедансу є поступовим і ця тенденція ще більш виражена для композитів, наповнених БВНТ. В останньому випадку достовірні вимірювання можна виконувати навіть при температурах до 40 К.

Така специфічна температурна поведінка електричних властивостей може бути наслідком зміни вмісту додаткових складників у нанокомпозиті. У зразках з нанотрубками умови для зберігання залишкових складників потенційно відрізняються від умов у чистому полімері через структурні зміни,

до яких призводять специфічний нанонаповнювач. Тому для «активації» прихованого складника у різних зразках потрібна різна температура. Це припущення додатково підтверджується тим фактом, що зразки з БВНТ показують повільніший ріст реального імпедансу із зниженням температури і загалом мають найвищу провідність при найнижчих виміряних температурах. Залежності дійсної частини імпедансу від температури у режимі охолодження для різних нанокомпозитних шарів зображені на рис. 5.28.



Рис. 5.28. Залежність реального імпедансу одержаних шарів від температури при частоті 100 кГц (режим охолодження). Суцільні криві є результатом інтерполяції виміряних температурних точок.

Як видно з рис. 5.28 для усіх зразків має місце характерна квазіекспоненціальна зміна імпедансу з температурою. Також встановлено, що залежність температури від імпедансу виявляє гістерезис під час охолодження та нагрівання у процедурі вимірювання.

Таким чином, систематичні електричні дослідження одержаних нанокомпозитних шарів у широкому частотному та температурному діапазоні продемонстрували, що наповнення ОВНТ та БВНТ приводить зміни температурної залежності бічного імпедансу полімерних шарів, ймовірно, через структурні зміни, які впливають на процес активації залишкового складника.

5.7. Вплив радіаційного випромінювання на електричні властивості нанокомпозитів

Відомо, що можливість макроагрегації/ущільнення нанотрубок у механічно стійких структурах з певною геометрією відкриває шлях до створення екрануючих та зондувальних матеріалів з широким застосуванням [279,280]. Прикладами таких нанокомпозитних структур є епоксидні смоли, армовані різними наноструктурами, які інтенсивно вивчалися впродовж останнього десятиліття, або нанотрубки, включені у провідні полімери зі спряженим ланцюжком [281]. Особливі електричні властивості полімерів та споріднених нанокомпозитів [282] робить їх придатними для застосування при виявленні хімічних чи біологічних агентів і, зокрема, для чутливих елементів іонізуючого випромінювання [283-285]. Технологія проектування радіаційного нанокомпозитного давача відносно проста і недорога. Для того, щоб елементи давачів були ефективними, слід детально дослідити вплив дози опромінення на провідність нанокомпозитів для визначення оптимальних параметрів елементів, зокрема, концентрації нанонаповнювача тощо.

Розглянемо вплив іонізуючого випромінювання на електричний відгук гібридних PEDOT: PSS/багатостінкових нанокомпозитних структур.

Структури PEDOT:PS/CNTs для експериментів з радіаційним опроміненням одержували шляхом змішування 1,5% водної суспензії

полімеру PEDOT:PSS з багатостінковими нанотрубками (CNT) (обидва компоненти фірми Sigma-Aldrich Co, США).

Нанострубки розміром від 8 до 15 нм з середньою довжиною 30 мкм додавали до полімеру та диспергували, використовуючи ультразвукове опрацювання у суміші азотної та сірчаної кислот у співвідношенні 3:1. Концентрація СNТ становила 0,5 мг на 1 мл. Після багаторазового промивання CNT дистильованою водою їх змішували з розчином PEDOT: PSS та опрацьовували ультразвуком впродовж 8 год. Одержану суспензію осаджували на скляну підкладку, після чого просушували за кімнатної температури впродовж 48 год. Внаслідок цього була одержана монолітна плівка PEDOT: PSS-CNTs. Товщина плівки становила близько 20 мкм. Плівки вмістом нанотрубок ~5, ~7,5 та ~10% композитів PEDOT:PSS 3 використовувалися у подальших експериментах. Як еталонні зразки для досліджень були взяті чисті плівки PEDOT:PSS без додавання нанотрубок [286].

Для вивчення електричних властивостей гібридних композитних плівок [287-293] на поверхню плівок наносилися контакти. Товщина контактів становила близько 0,5 мкм, а відстань між ними – 5 мм.

Вимірювання питомого електричного опору при кімнатній температурі проводилися за методикою, описаною в розділі 2 на ділянці 25 Гц - 1 МГц. Величина тестового сигналу становила 25 мВ.

При дослідженні впливу іонізуючого бета-і гамма-випромінювання на наносистеми PEDOT:PSS-CNT використовувася ізотоп ²²⁶Ra [294-296] з активністю 0,1 мКі. Розпад ²²⁶Ra з імовірністю 3.28 % приводить до випромінювання γ -променів із середньою енергією ~ 0.19 MeB. Одержане β-випромінювання має середню енергію ~ 0.17 MeB. Геометрія експерименту опромінення зображена на рис. 5.29. Зразок розташовували на відстані 0,6 м від джерела випромінювання, тому не було необхідності враховувати α -частинки, які зазвичай поглинаються вже після проходження декількох

сантиметрів у повітрі. Дозування радіації оцінювали з урахуванням часу експозиції [297].



Рис. 5.29. Схема експерименту з опроміннення гібридних нанокомпозитних зразків γ-квантами від джерела ²²⁶Ra.

Опір еталонного зразка PEDOT:PSS (без додавання нанотрубок) для різних доз поглиненого випромінювання як функція частоти показано на рис. 5.30.



Рис. 5.30. Опір чистого PEDOT:PSS як функція від частоти для різних доз поглинутої радіації.

Неопромінений зразок має опір вище 28 кОм у діапазоні частот від постійного струму до 100 кГц (низькочастотний діапазон). Цей опір падає до 25 кОм при збільшенні частоти до 1 МГц. Після 30-хвилинного опромінення опір у низькочастотному діапазоні збільшується приблизно на 2 кОм, а ефект після 30 додаткових хвилин опромінення подвоюється. Беручи до уваги, що нижче 100 кГц провідність PEDOT:PSS майже незалежна від частоти, можна змоделювати вимірювальну систему як простий активний опір R_{poly} .

На рис. 5.31 відображені показані залежності опору від частоти композитів PEDOT:PSS з нанотрубками. Найпомітніший ефект полягає у тому, що значення низькочастотного опору падає до 4,7 кОм для неопроміненого зразка.



Рис. 5.31. Залежність опору композиту PEDOT:PSS з додаванням ВНТ як функція від частоти для різних доз поглинутої радіації.

Електропровідні властивості полімерів є дещо схожими до неорганічних напівпровідників [298-303], то ж зниження опору, ймовірно,

зумовлені металевими властивостями вуглецевих нанотрубок. Припускаючи, що нанотрубки створюють паралельний провідний шлях до того, що утворюється полімерною структурою, існує можливість змоделювати загальний низькочастотний опір композиту PEDOT:PSS/BHT як паралельне з'єднання опору R_{poly} та опору, пов'язаного з нанотрубками R_{nl} . Знаючи цей загальний низькочастотний опір з експерименту (4,7 кОм) та виконуючи обчислення для двох паралельних резисторів, одержимо значення 5,7 кОм для R_{nl} .

Як видно з рис. 5.32 подальше збільшення нанотрубок у полімері приводить до зниження опору одержаних нанокомпозитів.



Рис. 5.32. Залежність низькочастотного опору від вмісту нанотрубок до і після поглинання гама-квантів.

Для підтвердження експериментальних результатів було проведено чисельне моделювання. Полімерну матрицю, наповнену нанотрубками, було змодельовано як тривимірний паралелепіпед з «електродами», прикріпленими до його протилежних країв, випадково заповнений відкритими провідними «нанотрубками» циліндричної форми. Провідний шлях алгоритму пошуку базувався на теорії графів. Розрахунки виконувалися з використанням обчислювальних ресурсів, запропонованих у [262]. Результати розрахунків дозволяють візуалізувати об'ємний розподіл нанотрубок та виділити провідні шляхи (рис. 5.33). Обчислена мінімальна об'ємна частка нанотрубок, необхідна для того, щоб змодельований композит став електропровідним, відома як поріг перколяції [309,310], становила близько 1%, що нижче, ніж експериментально спостережуваний поріг. Різниця може бути обумовлена кількома факторами, включаючи наближеність моделі (наприклад, обмежена кількість елементів у системі порівняно з кількістю нанотрубок у макророзмірних експериментальних зразках) або умови диспергування нанотрубок під час одержання зразків.

З рис. 5.30 та рис. 5.31 видно, що одночасний вплив β - та γ випромінювання від джерела ²²⁶Ra збільшує опір композиту PEDOT:PSS – BHT. Такі трансформації зумовлені одночасними змінами в R_{nt} та R_{poly} . Припустимо, що лише R_{poly} зазнає впливу випромінювання. Після поглинання початкової дози, загальний опір композиту R_{nt} буде незмінним (5,7 кОм, як зазначено вище). Він є паралельно з'єднаним з R_{poly} (30 кОм, як можна визначити з синьої кривої на рис. 5.30). У результаті був би одержаний загальний опір 4,8 кОм, що є нижче від експериментально спостережуваного значення (5 кОм, як можна оцінити з рис. 5.31, синя крива). Таким чином, дане припущення є некоректним, і необхідно розглядати радіаційно-індуковані зміни одночасно у R_{nt} та R_{poly} .



Рис. 5.33. Комп'ютерне моделювання розподілу нанотрубок у полімері. А – відсутність провідного шляху; В – один провідний шлях; С – декілька провідних шляхів.

Одна з можливих причин збільшення R_{poly} може бути пов'язана з радіаційно стимульованими паралельними процесами руйнування і з'єднання у полімері. Розрив ланцюга полімеру внаслідок поглинутого іонізуючого випромінювання призводить до перенесення заряду через π -електронні спряження, що супроводжується зменшенням електропровідності гібридної системи. З іншого боку, поява незавершених зв'язків з нескомпенсованими валентними електронами дозволяє блокувати ланцюги і стимулює «зшивання» полімеру. Ці зміни є незворотними, а ступінь перетворень залежить від дози опромінення, а також від структури полімеру.

Для того, щоб вивчити процеси у систем нанокомпозит-полімер, досліджено температурну залежність провідності змінного струму нанокомпозитів PEDOT:PSS/BHT. Результати вимірювань у діапазоні температур 80...330 К зображено на рис. 5.34.



Рис. 5.34. Температурна залежність електричної провідності композитів PEDOT:PSS/BHT на фіксованій частоті 1МГц.

Як правило, провідність змінного струму має тенденцію до збільшення при нагріванні. Для нижчих температур це збільшення, в основному, є лінійним. Складнішою є поведінка на ділянці 230–300 К. Спостережувані особливості можуть бути пов'язані з рівнями захоплення нерівноважних носіїв заряду, які існують на межі розділу полімеру та нанотрубок. Рівні захоплення впливають на перенесення заряду в системі π-електронних з'єднань, що, в свою чергу, відповідає за електричні властивості електропровідних полімерів [311,312]. Таким досліджуваних гібридних композитах чином, y PEDOT:PSS/BHT носії, що інжектуються з електродів, а також термічно стимульовані, можуть сприяти процесам електропровідності.

Радіаційні дефекти, які створюються в композитах PEDOT: PSS/BHT після поглинання дози випромінювання [313,314], призводять до створення рівнів захоплення. Температурні залежності, зображені на рис. 5.34, підтверджують внесок носіїв, термічно відірваних від цих рівнів, в межах температури 230–260 К.

Таким чином, синтезовано нанокомпозити, які містять полі (3,4етилендіокситіофен)-полі (стиролсульфонат) та багатостінкові вуглецеві нанотрубки. Показано, електричні властивості композитів ЩО цих демонструють високу чутливість до дозування β- і γ-випромінювання. Додавання провідних нанотрубок дозволяє знизити опір при збереженні і навіть властивостей радіаційної чутливості. Радіаційнопокращенні індуковані зміни відбуваються як у вихідній полімерній матриці, так і в нанотрубках [315].

Висновки до розділу 5

Розроблене програмне забезпечення для комп'ютерного моделювання електричної провідності системи карбонових нанотрубок. Основною ціллю комп'ютерних експериментів було дослідити вплив геометричних параметрів нанотрубок на загальну провідність системи. Окрема увага була приділилена аналізу складності системи в термінах кількості рівнянь та ефективності розрахунку. У цьому відношенні було досліджено, як кількість вузлів мережі випадкових резисторів збільшується з кількістю елементів системи.

Унаслідок проведених розрахунків електропровідності у рамках перколяційного підходу запропонована модель складної системи, яка складається з твердотілих нанотрубок у діелектричному середовищі, та адекватно описує реальний нанокомпозит на основі вуглецевих нанотрубок. Зміна принципових параметрів моделі веде до фізично розумних змін властивостей системи в цілому, що відображають результати провдених комп'ютерних експериментів. Перенесення заряду у такій моделі забезпечується завдяки ефектові тунельної провідності, який відіграє важливу роль у електричних взаємодіях між нанорозмірними об'єктами.

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%.

Досліджено електричний опір композиційні плівки PEDOT:PSS з різними наповненням одно- та багатостінкових нанотрубок за допомогою вимірювань електропровідності. Показано, що композити з багатостінковими нанотрубками демонструють менший опір при тих самих температурах, що і композити з одностінковими нанотрубками. Методом СЕМ підтверджено сильну тенденцію утворення клубків нанотрубок, особливо у випадку БВНТ. Знайдено локальні фрагменти електропровідної мережі, утвореної нанотрубками.

Систематичні електричні дослідження одержаних нанокомпозитних шарів у широкому частотному та температурному діапазоні продемонстрували, що наповнення ОВНТ та БВНТ приводить зміни температурної залежності латерального імпедансу полімерних шарів, ймовірно, через структурні зміни, які впливають на процес видалення залишкових складників.

Показано, що електричні властивості цих композитів демонструють високу чутливість до дозування β- і γ-випромінювання. додавання нанотрубок

до полімеру підвищує електропровідність та покращує чутливість до радіаційного впливу.

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.

1. Методами атомно-силової мікроскопії виявлено нанорозмірні структури, сформовані на ВдВ поверхні CdI₂: сходинки складної конфігурації, нанопори, нанокластери, нанодротини. Встановлено механізм формування наноструктур під час витримування кристалів в атмосфері повітря. Зародження та ріст нанокластерів здійснюється в нанорозмірних порах. Агрегатизація між нано-кластерами зумовлює формування нанодротин.

2. Методами фотолюмінесцентної спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіяння світла 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 $PbI_2 \rightarrow CdI_2 \rightarrow CdBr_2$.

3. Формування наноструктур зумовлює часову еволюції низькотемпературних спектрів фотолюмінесценції кристалів йодистого кадмію: у структурі спектру з'являються додаткові смуги з максимумами при 1,87 еВ та довгохвильове свічення в діялянці при 1,68 еВ.

4. У кристалах CdI₂-Cd_i встановлено граничну концентрацію $c_{rp.} = 0,1$ мол.% надстехіометричних атомів кадмію, за якої змінюється морфологія наноструктур, сформованих у об'ємі кристалів. У випадку с > $c_{rp.}$ на поверхні свіжосколотих кристалів CdI₂-Cd_i виявлено нанокластери з латеральними розмірами близько 70 нм та нанострічки, ширина яких становить біля 80 нм.

5. Кристали CdI₂-Cd (c < 0,1 мол.%) володіють додатковою люмінесценцією з максимумом при 690 нм. Вона пов'язується з центрами свічення, які формують надстехіометричні атоми кадмію, локалізуючись у октаедричних порожнинах ВдВ-щілин кристалів йодистого кадмію. Показано, що це свічення є чутливим до дії УФ-опромінення. Запропоновано емпіричну модель та схему електронних процесів для пояснення часової залежності інтенсивності свічення.

6. Методами атомно-силової мікроскопії, растрової електронної мікроскопії та електронно-позитронної анігіляції виявлено пори різної дисперсії, сформовані у кристалах CdI₂-BiI₃. Механізм формування пор пов'язаний із коагуляцією вакансій кадмію, які виникають під час заміщення йоном Bi³⁺ йона Cd²⁺ у регулярних вузлах кристалічної ґратки для компенсації надлишкового заряду.

7. Методами растрової електронної мікроскопії виявлено порожнисті мікротрубки прямокутної форми, сформовані на стінках мікропор в об'ємі кристалів CdI₂-BiI₃. Довжина мікротрубок досягає 100 мкм за поперечних розмірів 1 мкм та товщині стінок 100 нм. Формування трубкових структур пов'язане із нестійкістю шарів I-Cd-I з домішкою Ві відносно деформації згину. Ріст мікротрубок відбувається за механізмом "пара – кристал".

8. Методами електронної мікроскопії та люмінесцентної спектроскопії виявлено домішкові мікрофази BiI₃, сформовані в кристалах CdI₂-BiI₃. Їхнє формування пов'язується із взаємодією іонів Bi³⁺, локалізованих на дислокаціях CdI₂, з аніонною підсистемою кристалу.

9. Методами оптико-люмінесцентної спектроскопії виявлено бімолекулярні нанокластери, сформовані в кристалах CdI₂-BiI₃. Запропоновано структурну модель бімолекулярного нанокластера, яка містить два іони Bi³⁺ та катіонну вакансію кадмію для компенсації надлишкового заряду.

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

11. За допомогою контрольованого термічно-вакуумного осадження люмінесцентних рідкокристалічних органічних молекул одержано нові органічні

плівки товщиною менше 100 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 поляризованою люмінесценцією.

12. 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 поляризованої люмінесценції у наноструктурованих плівках, одержаних осадженням у вакуумі флуоресцентних рідкокристалічних диполярних молекул на модифіковану полімером підкладку.

13. Проаналізовано процеси формування з'єднань між нанотрубками у хаотичних мережах нанотрубок. Розроблено модель провідності системи із врахуванням впливу тунельної і власної провідності нанотрубок.

14. Застосовано модель випадкових резисторів для обчислення загальної провідності мережі. Розроблене програмне забезпечення для проведення комп'ютерних експериментів у рамках запропонованої моделі. Наведено результати комп'ютерних експериментів щодо моделювання провідності.

15. 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.

16. Показано, що додавання нанотрубок до полімеру підвищує електропровідність та покращує чутливість до радіаційного впливу. Виявлено ефект зміни опору обох підсистем такого нанокомпозиту під дією гамавипромінювання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Wennersten R. Nanotechnology: A New Technological Revolution in the 21st Century / R. Wennersten, J. Fidler, A. Spitsyna // In: Misra K.B. (eds) Handbook of Performability Engineering. Springer, London. – 2008. – P. 943-952.
- Hu C. Silicon nanoelectronics for the 21st century / C. Hu // Nanotechnology. - 1999. - Vol. 10. - P.113-116.
- Поплавко Ю.М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навч. посіб / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, Ю.І. Якименко. Київ : НТУУ «КПІ». 2012. 300 с.
- Анищик В.М. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк; под ред. В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко. – Минск: Изд. Центр БГУ. – 2008. – 375 с.
- 5. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури / Д.М. Заячук. Львів: Львівська політехніка. 2009. 581 с.
- Третьяков Ю.Д. Микро- и наноструктурированные материалы. Фоторепортаж из "пятого измерения" / Ю.Д. Третьяков; под ред. Ю.Д. Третьяков. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2008. – 182 с.
- Лыскович А.Б. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Н.К. Глосковская, О.Б. Кушнир, И.М. Болеста и др.; под. ред. А.Б. Лысковича. – Львов : Вища школа. – 1982. – 148 с.
- Wahab M.A. Mode of layer displacements in MX₂-Type crystals / M.A.Wahab, G.C.Trigunayat // Solid State Communications. – 1981. – Vol. 36. – P. 885-889.
- Gjerding M.N. Layered van der Waals crystals with hyperbolic light dispersion / M.N. Gjerding, R. Petersen, T.G. Pedersen, N.A. Mortensen, K.S. Thygesen // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8. – P. 320.1-320.8.
- Hayashi T. Luminescence of lead ion centers in cadmium iodide single crystals
 / T. Hayashi, T. Ohata, M. Watanabe [et al.] // J. Phys. Soc. Japan. 1994. –
 Vol. 63, № 12. P. 4629-4637.
- 11. Юрченко О.М. Дослідження фононного спектру нелегованих та легованих CuI монокристалів CdI₂ методом непружного розсіяння

теплових нейтронів / О.М. Юрченко, І.О. Олексюк, С.А. Пирога // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3, №2. – С.234-239.

- Lang O. Single crystalline GaSe/WSe₂ heterointerfaces grown by Van der Waals epitaxy. I. Growth conditions / O. Lang, R. Schlaf, Y. Tomm, C. Pettenkofer [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol.75. – P.7805-7814.
- Дмитриев А.И. Ван-дер-Ваальсова поверхность InSe как вожможный стандарт нанорельефа в метрологии нанообъектов / А.И. Дмитриев // ЖТФ.-2012.- Т. 82, вып. 8. - С. 114-118.
- Дмитриев А.И. Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла InSe / А.И. Дмитриев, В.В. Вишняк, Г.В. Лашкарев [и др.] // ФТТ. – 2011. – Т. 53, вып. 3. – С. 579-589.
- Camargo P. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P. Camargo, K. Satyanarayana, F. Wypych // Materials Research. – 2009. – Vol. 12. – P. 1-39.
- Hussain F. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga // J. Comp. Mater. – 2006. – Vol. 40, No 17. – P. 1511-1575.
- Thostenson E.T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review / E.T. Thostenson, Z. Ren, T-W. Chou // Comp.. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 61, No. 13. – P. 1899-1912.
- Ma P.C. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymerbased nanocomposites: A review / P.C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom // Composites: Part A. – 2010. – P. 1345–1367.
- Zhang S. Organic nanostructured thin film devices and coatings for clean energy / S. Zhang S. (ed.). CRC Press. – 2017. – 254 p.
- Zhang X. Alignment and patterning of ordered small-molecule organic semiconductor micro-/nanocrystals for device applications / X. Zhang, J. Jie, W. Deng, Q. Shang, J. Wang, H. Wang, X. Chen // Adv. Mater. – 2016. – Vol. 28. – C. 2475-2503.
- 21. Wang Y. Recent progress in luminescent liquid crystal materials: design, properties and application for linearly polarised emission / Y. Wang, J. Shi, J.

Chen, W. Zhu, E.D. Baranoff // J. Mater. Chem. C. – 2015. – Vol. 3. – P. 7993-8005.

- 22. Dutta J. Nanomaterials / J. Dutta, H. Hofmann. SFIT, 2003. 260 p.
- 23. Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин и др; под ред. В.И. Сергиенко. М.: Наука. 2006. 490 с.
- 24. Болеста І.М. Фізика твердого тіла / І.М. Болеста. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2003. 480 с.
- 25. Вакарчук І.О. Квантова механіка: підручник / І.О. Вакарчук. 4-те вид., доп. Львів: ЛНУ імені Івана Франкаю 2012. 872 с.
- 26. Reich S. Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties / S. Reich,
 C. Thomsen, J. Maultzsc, J. John Wiley & Sons. 2008. 224 p.
- 27. Toumey C. 35 atoms that changed the nanoworld / C. Toumey // Nature nanotechnology. 2010. Vol. 5. P. 239-241.
- Bag A. Huygens dipole for nanolocalization / A. Bag, M. Neugebauer,
 P. Woźniak, G. Leuchs, P. Banzer // Frontiers in Optics. 2018. P. FM3C 6.
- Баронов С.Б. Самоорганизация наночастиц оксида алюминия, приводящая к образованию тубулярных форм / С.Б. Баронов, С.С. Бердоносов, Ю.В. Кузьмичева [и др.] // Известия РАН, серия физическая. – 2003. – Т.67, №7. – С. 912-914.
- 30. Бахтинов А.П. Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001) / А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько [и др.] // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, вып. 2. С. 80-88.
- Smirnov B.M. The properties of fractal clusters / B.M. Smirnov // Physics Reports. - 1990. - Vol. 188. - P. 1-78.
- 32. Lorenz W.J. 2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization an atomistic view by in situ STM / W.J. Lorenz, G. Staikov // Surface Science. 1995. Vol. 335. P. 32-43.
- Geim A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // Nature Materials. - 2007. - Vol. 6. - P. 183-191.

- Wang X. Growth of two-dimensional materials on hexagonal boron nitride (h-BN) / X. Wang, M. Hossain, Zh. Wei, L. Xie // Nanotechnology. – 2018. – Vol. 30. – P. 1-13.
- Liu Q.-J. Calculations of structural, elastic, electronic, and optical properties of trigonal CdI₂ / Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng // Phys. Status Solidi. – 2011.– Vol. 248. – P.1629-1633.
- Agrawal V.K. Crystal structures of two 20-layered CdI₂ polytypes / V.K. Agrawal, G.K. Chadha, G.C. Trigunayat // Acta Cryst. – 1970. – Vol. B26. – P. 1911-1914.
- Sallacan N. Nanoparticles of CdI₂ with closed cage structures obtained via electron-beam irradiation / N. Sallacan, R. Popovitz-Biro, R. Tenne // Solid State Sciences. – 2003. – Vol. 5. – P. 905-908.
- Popovitz-Biro R. CdI₂ nanoparticles with closed-cage (fullerene-like) structures / R. Popovitz-Biro, N. Sallacan, R. Tenne // Journal of Materials chemistry. – 2003. – Vol. 13. – P. 1631-1634.
- 39. Ai R. Growth of Single-Crystalline Cadmium Iodide Nanoplates, CdI₂/MoS₂ (WS₂, WSe₂) van der Waals Heterostructures, and Patterned Arrays / R. Ai, X. Guan, J. Li, K. Yao, P. Chen, Zh. Zhang, X. Duan, X. Duan // ACS Nano. – 2017. – Vol. 113. – P. 3413-3419.
- Plucinski K.J. CdBr₂ nanocrystalline layers as nonlinear optical materials / K.J. Plucinski, G. Lakshminarayana // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2013. – Vol. 24. – P. 5162-5165.
- 41. Gangopadhyay R. Conducting polymer nanocomposites: a brief overview / R. Gangopadhyay, A. De // Chemistry of materials. – 2000. – Vol. 12, No 3. – P. 608-622.
- Mai Y.-W. Polymer nanocomposites / Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu, CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, DC. – 2006. – 613 p.
- Zeng, X. Characteristics of the electrical percolation in carbon nanotubes/polymer nanocomposites / X. Zeng, X. Xu, P.M. Shenai, E.Kovalev, E., Baudot, C., Mathews, N. and Zhao, Y. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – P. 21685-21690.
- 44. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис
 // Новые материалы XXI века. М.: Техносфера. 2003. 336 с.

- 45. Мищенко С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. М.: Машиностроение. 2008. 320 с.
- 46. Ramos A. Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers / A. Ramos,
 I. Camean, A.B. Garcia // Carbon. 2013. Vol. 59. P. 2-32.
- Ruoff R.S. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements / R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu // Comptes Rendus Physique. – 2003. – Vol. 4. – P. 993-1008.
- Sachoo N.G. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes / N.G. Sachoo, S.J. Rana, W. Cho, L. Li, S.H. Chan // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35. – P. 837-867.
- Sarasini F. Drop-weight impact behaviour of woven hybrid basalt– carbon/epoxy composites // F. Sarasini, J. Tirillo, L. Ferrante, M. Valente, T. Valente, L. Lampani, P. Gaudenzi, S. Cioffi, S. Iannace, L. Sorrentino / Composites. – 2014. – Part B. – Vol. 59. – P. 204-220.
- Lan T. Clay-reinforced epoxy nanocomposites / T. Lan, T. Pinnavaia // Chem. Mater. – 1994. – Vol. 6, No 12. – P. 2216-2219.
- González M. Carbon nanotube composites as electromagnetic shielding materials in GHz range / M. González, G. Mokry, M. de Nicolás, J. Baselga, J. Pozuelo // Carbon Nanotubes-Current Progress of their Polymer Composites. – 2016. – Vol. 11. – P. 297-321.
- 52. Roy S. Polymeric nanocomposite membranes for next generation pervaporation process: Strategies, challenges and future prospects / S. Roy, N. Singha // Membranes. -2017. - Vol. 7. - P. 53.
- Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review / L. Bokobza // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – P. 4907-4920.
- 54. Penu C. Rheological and electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer nanocomposites / C. Penu, G.H. Hu, A. Fernandez, P. Marchal, L. Choplin // Polymer Engineering & Science. 2012. Vol. 52. P. 2173-2181.
- 55. Kota A.K. Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites / A.K. Kota, B.H. Cipriano, M.K. Duesterberg,

A.L. Gershon, D. Powell, S.R. Raghavan, H.A. Bruck // Macromolecules. – 2007. – Vol. 40. – P. 7400-7406.

- 56. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale / G. Kickelbick // Prog. Polym Sci. 2003. Vol. 28, No 1. P. 83-114.
- 57. Lubin G. Handbook of composites / G. Lubin, Van postrant reinhold company.
 1982. 785 p.
- Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие; Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского.- М.: Химия, 1981. – 736 с. Ил. Нью-Йорк: Ван ностранд Рейдолс. – 1978.
- Li N. Electromagnetic interference (EMI) shielding of singlewalled carbon nanotube epoxy composites / N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, P.C. Eklund // Nano Lett. – 2006 – Vol. 6. – P. 1141-1145.
- 60. Zhang M. Carbon nanotube in different shapes / M. Zhang, J. Li // Materials today. 2009. –Vol. 12. P.12-18.
- Zhbanov A.I. Van der Waals interaction between two crossed carbon nanotubes / A.I. Zhbanov, E.G. Pogorelov, Y.C. Chang // Acs Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 5937-5945.
- Kaiser A.B. Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene / A.B. Kaiser, V. Skakalova // Chemical Society Reviews. – 2011. – Vol. 40. – P.3786-3801.
- Перец Ю.С. Частотна залежність електропровідності в нанокомпозитах з бінарним наповнювачем / Ю.С. Перец, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко, В.В. Козаченко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Вип. 3. – Р. 565-78.
- Simoneau L.P. Electron percolation in realistic models of carbon nanotube networks / L.P. Simoneau, J. Villeneuve, A. Rochefort // Journal of Applied Physics, -2015. - Vol. 118. - P. 124309.
- 65. Mensah B. Carbon nanotube-reinforced elastomeric nanocomposites: a review
 / B. Mensah, H.G. Kim, J.H. Lee, S. Arepalli, C. Nah // International Journal of Smart and Nano Materials. 2015. Vol. 6. P. 211-238.

- 66. Gamaly E.G. Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge / E.G. Gamaly, T.W. Ebbesen // Physical Review B. 1995. Vol. 52. P. 2083.
- 67. Scott C.D. Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser ablation process / C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R.E. Smalley // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2002. – Vol. 74. – P. 11-12.
- Kumar M. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production / M. Kumar, Y. Ando // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2010. – Vol. 10. – P. 3739-3758.
- 69. Tang C.W. Organic electroluminescent diodes / C.W. Tang, S.A. Van Slyke,
 // Applied physics letters. 1987. Vol. 51. P. 913-915.
- Bradley D. Electroluminescent polymers: materials, physics and device engineering / D. Bradley // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1996. – Vol. 1. – P. 789-797.
- 71. Grell M. Polarized luminescence from oriented molecular materials / M. Grell,
 D.D. Bradley // Advanced Materials. 1999. Vol. 11. P. 895-905.
- Meerholz K. Device physics: enlightening solutions / K. Meerholz // Nature.
 2005. Vol. 437. P. 327.
- 73. Гуфан А.Ю. Феноменологическая теория фазовых переходов первого рода, характеризуемых однокомпонентным параметром порядка / А.Ю. Гуфан // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. С. 518-522.
- 74. Dyreklev P. Polarized electroluminescence from an oriented substituted polythiophene in a light emitting diode / P. Dyreklev, M. Berggren, O. Inganäs, M.R. Andersson, O. Wennerström, T. Hjertberg // Advanced Materials. – 1995. – Vol. 7. – P. 43-45.
- 75. Пашкова Т.В. Структура жидкокристаллических поли (пропилениминовых) дендримеров низших генераций по данным рентгеновского рассеяния / Т.В. Пашкова, А.И. Александров, М.С. Груздев, А.В. Пятунин // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2017. – Т. 17. – С. 83-92.
- 76. Yu T. Progress in small-molecule luminescent materials for organic lightemitting diodes / T. Yu, L. Liu, Z. Xie, Y. Ma // Science China Chemistry. – 2015. – Vol. 58. – P. 907-915.

- 77. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов, Нижний Новгород: Институт физики микроструктур. 2004. 114 с.
- Sanderson M.J. Fluorescence microscopy / M.J. Sanderson, I. Smith, I. Parker, M.D. Bootman // Cold Spring Harbor Protocols. – 2014. – Vol. 10. – P.071795.
- 79. Bogner A. A history of scanning electron microscopy developments: towards "wet-STEM" imaging / A. Bogner, P.H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier // Micron. 2007. Vol. 38. P. 390-401.
- Kamaladasa R.J. Basic principles and application of electron channeling in a scanning electron microscope for dislocation analysis / R.J. Kamaladasa, Y.N. Picard // Microscopy: science, technology, applications and education. 2010. Vol. 3. P. 1583-1590.
- Karbovnyk I. Experimental observation of self-organized nanostructures in layered crystals // I. Karbovnyk, I. Rovetskii, I. Bolesta // Nano-Structures for Optics and Photonics. – Springer Netherlands. – 2015. – P. 455-457.
- Karbovnyk I. Study of microstructures formed in layered crystals using optical and atomic force microscopy techniques / I. Karbovnyk // XIX th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials, 12-15 June, 2013, Czestochowa, Poland: Abstracts. – 2013. – P.32.
- 83. Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB / G. Zimmerer // Nucl. Instr. Meth. 1991. Vol. 308. P. 178-186.
- Voloshynovskii A. CsPbCl₃ 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.
- 85. Karbovnyk I. 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 in Solid State Physics and Material Science, 1-4 October, 2012, Riga, Latvia: Abstracts. – P. 37.
- Karbovnyk I. Optical and Vibrational Characterization of Nanostructured Semiconductor Materials / I. Karbovnyk // Biophotonics: Spectroscopy, Imaging, Sensing, and Manipulation, Springer Netherlands: Abstracts. – 2015. – P. 369.
- 87. Polovynko I. A new method of growing K₂Co_xNi_{1-x}(SO₄)₂•6H₂O (x = 0; 0.4; 0.8; 1) mixed crystals and their spectral investigation / I. Polovynko, S. Rykhlyuk, I. Karbovnyk, V.Koman, M. Piccinini, M. Cestelli Guidi // Journal of Crystal Growth. 2009. Vol. 311. P. 4704-4707.
- Klym H. Influence of CsCl addition on the nanostructured voids and optical properties of 80GeS₂-20Ga₂S₃ glasses / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, I. Karbovnyk // Optical Materials. 2016. Vol. 59. P. 39-42.
- Klym H. Optical and Vibrational Spectra of CsCl-Enriched GeS₂-Ga₂S₃ Glasses / H. Klym, I. Karbovnyk, M. Cestelli Guidi, O. Hotra, A.I. Popov // Nanoscale Research Letters. – 2016. – Vol. 11. – P. 132.1-132.6.
- 90. Ровецький І.М. Алгоритм та програма обробки цифрових зображень / І.М. Ровецький // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2011", 18-20 травня 2011 р., Львів, Україна: Тези доповідей. – 2011. – С. G11.
- 91. Гонсалес Р. Цифровая обработка изображений в среде Matlab / Р. Гонсалес, Р. Вудс, С. Эддинс. Москва: Техносфера. 2006. 616 с.
- 92. Болеста І. Формування наноструктур на поверхні кристалів CdBr₂ / І. Болеста, І. Ровецький, М. Партика, І. Карбовник, С. Вельгош, Н. Глосковська, В. Лесівців // VI Українсько-польська науковопрактична конференця "Електроніка та інформаційні технології" (ЕлІТ-2014), 28-31 серпня 2014, Львів-Чинадієво: Тези доповідей. – С. 167-169.
- 93. Bolesta I. Nanostructures formed in CdI₂ crystals intercalated by overstoichiometric cadmium / I. Bolesta, I. Rovetskyy, I. Karbovnyk, M. Partyka, S.Rykhlyuk, N.Gloskovskaya // XIX th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials, 12-15 June, 2013, Czestochowa, Poland: Abstracts. P.66.
- 94. Karbovnyk I. Impedance characterization of Cr³⁺, Y³⁺ and Zr⁴⁺ 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.

- 95. Karbovnyk I. Low temperature electrical behavior of CNT-based nanocomposites / I. Karbovnyk, Yu. Olenych, D. Lukashevych, D. Chalyy, I. Girnyk, M. Rudko, H. Klym // 8th International Conference on Nanomaterials Applications & Properties (NAP-2018), September 9-14, 2018, Zatoka, Ukraine: Proceedings. – P. 01SPN80-1-4.
- 96. Karbovnyk I. 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.
- 97. Karbovnyk I. Fabrication and electrical characterization of single-and multiwalled carbon nanotubes composites / I. Karbovnyk, D. Chalyy, D. Lykashevych, I. Olenych, H. Klym // E-MRS Fall meeting, 17-20 September 2018, Warsaw, Poland: Abstracts. – P. M.P.29.
- 98. Оленич I. Електричні властивості композитів полі-3,4етилендиоксітіофен – вуглецеві нанотрубки / І. Оленич, О. Аксіментьєва, І. Карбовник, Ю. Оленич, Ю. Горбенко // VI Українсько-польська науково-практична конференця "Електроніка та інформаційні технології" (ЕлІТ-2014), 28-31 серпня 2014, Львів-Чинадієво: Тези доповідей. – С. 163-164.
- 99. Нестеренко Б.К. Интегральные операционные усилители: Справочное пособие по применению / Б.К. Нестеренко // М. : Энергоиздат. 1982. 128 с.
- Schrader D.M. Positron and positronium chemistry Schrader / D.M. Schrader, Y.C. Jean: Elsevier. – 1998. – 408 p.
- 101. Grafutin V.I. Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies/
 V.I. Grafutin, E.P. Prokop'ev // Physics-Uspekhi. 2002. Vol. 45, No 1. –
 P. 59-74.
- 102. Grafutin V.I. Determination of the size of vacancy-type defects in angstrom ranges by positron annihilation spectroscopy // V.I. Grafutin, I.N. Meshkov, E.P. Prokop'ev, N.O. Khmelevskii, S.L. Yakovenko // Russian Microelectronics. – 2011. – Vol. 40, No 6. – P. 428-435.

- Massoud A.M. Defect studies in BaTiO₃ ceramics using positron annihilation spectroscopy / A.M. Massoud, R. Krause-Rehberg, H.T. Langhammer, J. Gebauer, M. Mohsen // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 263-365. – P. 144-146.
- 104. Dryzek J. Calculations of annihilation rate of o-Ps in pick-off process / J. Dryzek // Acta Physica Polonica A. – 1999. – Vol. 95, No. 4. – P. 527-532.
- 105. Jean Y.C. Principal and application of positron and positronium chemistry / Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader. – New Jersey-London-Singapore-Hong Kong.: World Scientific. – 2003. – 406 c.
- 106. Pethrich R.A. Positron annihilation a probe for nanoscale voids and free volume? / R.A. Pethrich // Prog. Polym. Sci. – 1997. – Vol. 22. – P. 1-47.
- 107. Kotera K. Measurement of positron lifetime to probe the mixed molecular states of liquid water / K. Kotera, T. Saito, T. Yamanaka // Phys. Lett. A. – 2005 – Vol. 342. – P. 184-190.
- 108. Ciesielski K. Positronium in small and voids in vycor glass / K. Ciesielski, A.L. Dawidowicz, T. Goworek // Acta Physica Polonica A. – 1999. – Vol. 95, No. 4. – P. 483-486.
- Goworek T. Positronium in large voids. Silica gel / T. Goworek, K. Ciesielski,
 B. Jasinska, J. Wawryszczuk // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 272. P. 91-95.
- 110. Reisfeld R. Porous glasses as a matrix for incorporation of photonic materials. Pore determination by positron annihilation lifetime spectroscopy / R. Reisfeld, T. Saraidarov, B. Jasinska // Optical Materials. – 2004. – Vol. 26. – P. 181-189.
- 111. Hyla M. Positron annihilation studies of gamma irradiation effects on UVcured polymers based on acrylate oligomers / M. Hyla, J. Filipecki, J. Świąntek, R.I. Mervinskii // Prace Naukowe. Chemia. – 2001. – Vol. 5. – P. 155-159.
- 112. Consolati G. Investigation of nanostructures in ordinary cement through positron annihilation lifetime spectroscopy / G. Consolati, G. Dotelli, F. Quasso // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86, No 8. – P. 4225-4231.
- 113. Bolesta I. Formation of nanostructures in CdI₂ crystals and their optical properties / I. Bolesta, I. Rovetskyy, I. Karbovnyk, M. Partyka, M. Panasyuk

// XIX th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials, 12-15 June, 2013, Czestochowa, Poland: Abstract. – P. 20.

- 114. Bolesta I. Characterization of surface defects in CdI₂ at the nanoscale / I. Bolesta, I. Karbovnyk, I. Rovetsky, S. Velgosh // The XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 12-15 September 2012, Lviv, Ukraine: Abstract. P. 101.
- 115. Ровецький І. Часова динаміка утворення наноструктур на Ван-дер-Ваальсовій поверхні кристалів CdI₂ / І. Ровецький, І. Болеста, М. Партика, Б. Кулик // IV всеукр. науково-практ. конф. "ЕліТ-2012", 30 серпня - 2 вересня 2012 р., Львів-Чинадієво, Україна: збірник матеріалів. – С. 204.
- 116. Liu Q.-J. Calculations of structural, elastic, electronic, and optical properties of trigonal CdI₂ / Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng // Phys. Status Solidi. – 2011.– Vol. 248. – P.1629-1633.
- 117. Вельгош С. 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.
- Matsumoto H. Relaxed excitonic states in CdI₂ crystals / H. Matsumoto, H. Nakagawa // J. Luminescence. 1979. Vol. 18-19. P. 19-22.
- 119. Лыскович А.Б. Люминесценция кристаллов йодистого кадмия при низких температурах / А.Б. Лыскович, М.Р. Панасюк // Укр. физ. журн. – 1982. – Т. 27. – С. 138-137.
- Kawabata S. Life-time resolved emission spectra in CdI₂ crystals / S. Kawabata, H. Nakagawa // J. Luminescence. 2007. Vol. 126. P. 48-52.
- 121. Karbovnyk I. Far IR spectra of Ag₂CdI₄ 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.

- Bolesta I. Formation of nanostructures on the VdW-surface of CdI₂ crystals /
 I. Bolesta, I. Rovetskyj, M. Partyka, I. Karbovnyk, B. Kulyk, I. Bolesta // Ukr.
 J. Phys. 2013. Vol. 58, No 5. P. 490-496.
- 123. Ровецький І. Формування наноструктур на поверхні номінально чистого кристалу CdI2 / І. Ровецький, М. Партика, Б. Кулик // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2012", 19-22 квітня 2012 р., Львів, Україна: тези доповідей. – 2012. – С. Е19.
- 124. Болеста I. Динаміка росту нанокластерів на поверхні кристалів CdI2 / I. Болеста, I. Ровецький, I. Карбовник, С. Вельгош // VII Українськопольська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2015), 27-30 серпня 2015, Львів-Чинадієво, Україна: Матеріали доповідей. – С. 185–186.
- 125. Bolesta I. Effects of long term annealing on the nanostructures formed in CdI2 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.
- 126. Bolesta I. Formation and optical properties of CdI2 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.
- 127. Bolesta I. On the mechanism of nanostructure growth on the surface of CdI2 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.
- 128. Bolesta I. Time dependence of the luminescence intensity in CdBr2: AgCl,PbBr2 crystals under N2-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.
- 129. Bellucci S. Influence of silver clusters on the light absorption in CdBr2-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.

- 130. Болеста I. Шаруваті кристали CdBr2 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.
- 131. Agekyan V.F. Growth and optical properties of BiI₃ and PbI₂ microcrystals /
 V.F. Agekyan // Physics of the Solid State. 1998. Vol. 40. P. 1568.
- 132. Bolesta I. Optical and luminescent properties of CdBr2-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.
- 133. Болеста I. Спектри поглинання CdBr2–Ag / I. Болеста, С. Вельгош, Р. Гамерник, I. Карбовник, I. Колич, С. Мартинів // Вісник Львівського університету [Серія фізична]. 2010. Вип. 45. С. 31-40.
- 134. Bolesta I. Morphology and optical properties of nanostructures formed in nonstoichiometric CdI2 crystals / I. Bolesta, I. Rovetskii, S. Velgosh, S. Rykhlyuk, I. Karbovnyk, N. Gloskovskaya // Ukr. J. Phys. – 2018. – Vol. 63, No 9. – P. 816-823.
- 135. Bolesta I. Optical characterization of defect-related nanostructures in pure and doped CdI₂ 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.
- 136. Karbovnyk I. Long-term evolution of luminescent properties in CdI2 crystals
 / I. Karbovnyk, I. Bolesta, I. Rovetskii, V. Lesivtsiv, Ya. Shmygelsky, S. Velgosh // Low Temperature Physics. 2016. Vol. 42. P. 756-759.
- 137. Sahraei R. Room temperature synthesis and characterization of ultralong Cd(OH)₂ nanowires: a simple and template-free chemical route / R. Sahraei, A. Mihandoost, G. Nabiyouni, A. Daneshfar, M. Roushani, M.M. Ara // Appl. Phys. A. 2012. Vol. 109. P. 471-475.

- 138. Lanje A.S. Luminescence and electrical resistivity properties of cadmium oxide nanoparticles / A.S. Lanje, R.S. Ningthoujam, S.Y. Sharma, R.B. Pode // Indian Journal of pure & Applied Physics. – 2011. – Vol.49. – P.234-238.
- Benhaliliba M. Luminescence and physical properties of copper doped CdO derived nanostructures / M. Benhaliliba, C.E. Benouis, A. Tiburcio-Silver, F. Yakuphanoglu, A. Avila-Garcia, A. Tavira, R.R. Trujillo, Z. Mouffak // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132. – P. 2653–2658.
- Popovic Z. Infrared and Raman Spectra of CdO / Z. Popovic, G. Stanisic, D. Stojanovic, R. Kosti // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. Vol. 165. P. K109-K112.
- 141. Ashrafi A. Raman-active wurtzite CdO nanophase and phonon signatures in CdO/ZnO heterostructures fabricated by nonequilibrium laser plasma ablation and stress control / A. Ashrafi, K. Ostrikov // Applied Physics Letters. 2011. Vol. 98. P. 133119-1- 133119-3.
- Schmidt M. γ-Cd(OH)₂, a common hydroxide or an aquoxy-hydroxide? / M. Schmidt, H. Lutz // Mat. Res. Bull. 1991. Vol. 26. P. 605-612.
- 143. Johnson C. A vibrational sum frequency spectroscopy study of the liquid-gas interface of acetic acid-water mixtures / C. Johnson, E. Tyrode, S. Baldelly, M.W. Rutland, C. Leygraf // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 321-328.
- 144. Guo Z. Highly porous CdO nanowires: preparation based on hydroxy- and carbonate-containing cadmium compound precursor nanowires, gas sensing and optical properties / Z. Guo, M. Li, J. Liu // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – P. 245611.
- 145. Bolesta I. Time dependence of the luminescence intensity in CdI2–Cd and CdI2–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.
- 146. Болеста I. Морфологія наноструктур сформованих у нестехіометричних кристалах CdI2 / 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.

- 147. Karbovnyk I. Microscopy, luminescence and Raman studies of the nanostructures formed on Van der Waals surfaces in CdI₂ 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.
- 148. Болеста И.М. Спектроскопічний прояв конфігураційних взаємодій в системі CdI₂-Cd / И.М. Болеста, И.В. Китык, Р.М. Турчак //УФЖ. – 1995. – Т. 39, № 7. – С. 797 -798.
- 149. Болеста И.М. Нелинейно-оптические ефекты в кристаллах CdI₂-Cd / И.М. Болеста, И.В. Китык // ФТТ. 1994. Т. 36, № 6.– С. 1632-1635.
- Bolesta I. Electonic structure and optical spectra of Overstoichiometric Cadmium atoms in CdI2 crystals / I. Bolesta, I. Kityk, V. Kovalisko, R. Turchak // Rad. Eff. Def. Solids. – 1995. – Vol. 137. – P. 95-98.
- Bolesta I. Low-temperature Anomalies in the CdI₂-Cd crystalline System / I. Bolesta, I. Kityk, J. Filipecki, H. Zount // Phys. Stat. Sol. (b). – 1995. – Vol. 189. – P. 357-362.
- Novosad I. 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.
- 153. Болеста I. Люмінесцентні властивості сцинтиляторів CdI2-Me (Me=In, Sb, Sn) для біомедичної електроніки / І. Болеста, С. Вельгош, І. Карбовник, А. Попов, І. Ровецький, Т. Булана // З-я Міжнародна конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині», 9-12 вересня 2010, Львів-Шацьк, Україна: Матеріали доповідей. – С. 104-105.
- Bolesta I. The luminescence of metal-cadmium iodide heterostructures / I. Bolesta, I. Kityk, V. Kovalisko, O. Syrbu // Phys. Stat. Sol. (a). – 1995. – Vol. 147. – P. K53- K56.
- 155. Kreizman R. Core-shell PbI₂@WS₂ Inorganic nanotubes from capillary wetting / R. Kreizman, S. Y. Hong, J. Sloan, R. Popovitz-Biro, A. Albu-Yaron,

G. Tobias, B. Ballesteros, B.G. Davis, M.L. Green, R. Tenne // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Vol. 48, № 7. – P. 1230-1233.

- Hacohen Y. Cage structures and nanotubes of NiCl₂ / Y. Hacohen, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan, J.L. Hutchison // Nature. 1998. Vol. 395. P. 336-337.
- 157. Zeng J. UV-Light induced fabrication of CdCl₂ nanotubes through CdSe/Te nanocrystals based on dimension and configuration control / J. Zeng, C. Liu, J. Huang, X. Wang, S. Zhang, G. Li , J. Hou // Nano Lett. 2008. Vol. 8.– P.1318-1322.
- 158. Болеста І. Оптико-люмінесцентні та електронно-мікроскопічні дослідження кластерів ВіІЗ в шаруватих кристалах CdI₂ / 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.
- 159. Bolesta I. Optical and AFM characterization of bismuth nano-clusters embedded in CdI₂ 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.
- 160. Болеста I. 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.
- 161. Karbovnyk I. BiI₃ nanoclusters in melt-grown CdI₂ 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.
- 162. Karbovnyk I. The Luminescence of BiI3 Nanoclusters Embedded in CdI2 Layered Crystals / I. Karbovnyk, V. Lesivtsiv, I. Bolesta, S. Velgosh, I. Rovetsky, V. Pankratov, A. Popov // International Conference "Functional

materials and nanotechnologies", 5-8 April 2011, Riga, Latvia: Abstracts. – P. PO-26.

- 163. Bolesta I. Optical and AFM Characterization of Bismuth Nanoclusters embedded in CdI2 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.
- 164. Bolesta I. Formation of microtubes in CdI₂ crystals doped with BiI₃ / I. Bolesta, I. Rovetskii, I. Karbovnyk, M. Partyka // Technical Physics Letters. – 2013.– Vol. 39, No 5. – P. 463-465.
- Karbovnyk I. Studies of CdI₂–Bi₃ microstructures with optical methods, atomic force microscopy and positron annihilation spectroscopy / I., I. Bolesta, I. Rovetskii, S. Velgosh, H. Klym // Materials Science–Poland. 2014. Vol. 32, Issue 3. P. 391-395.
- 166. Nambissan P. Positron lifetime spectroscopic studies of nanocrystalline ZnFe2O₄ / P.Nambissan, C. Upadhyay, H. Verma // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93, № 10. – p. 6320-6326.
- 167. Ghosh S. Positron annihilation and Mössbauer spectroscopic studies of In3+ substitution effects in bulk and nanocrystaline MgMn_{0.1}Fe_{1.9-x}O₄ / S. Ghosh, P. Nambissan, R. Bhattacharya // Phys. Lett. A. – 2004. – Vol. 325. – p. 301-308.
- 168. Kansy J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra / J. Kansy // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1996. – Vol. A 374. – p. 235-244.
- 169. Tao S.J. Positronium annihilation in molecular substances / S.J. Tao // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol. 56. – P. 5499-5510.
- 170. Tuomisto F. Defect identification in semiconductors with positron annihilation: experiment and theory / F. Tuomisto, I. Makkonen // Rev. Modern Phys. – 2013. – Vol. 85. – P. 1583-1631.
- 171. Dlubek G. Positron states in polyethylene and polytetra-fluoroethylene: A positron lifetime and Doppler-broadening study / G. Dlubek, K. Saarinen, H.M. Fretwell // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1998. Vol. 142. P. 139-155.

- 172. Dlubek G. Positron lifetime studies of free volume hole size distribution in glassy polycarbonate and polystyrene / G. Dlubek, A.P. Clarke, H.M. Fretwell, S.B. Dugdale, M.A. Alam // Phys. Stat. Sol. A. 1996. Vol. 157. P. 351-364.
- 173. Kondo S. Optical Absorption of BiI₃ Clusters Embedded in CdI₂ Films / S. Kondo, A. Kato, T. Saito // Physica Status Solidi (a). 2000. Vol. 182. P. 661-668.
- 174. Kravchuk I.M. Effect of Bi doping on the optical properties of CdI₂ / I.M. Kravchuk, S.S. Novosad, A.M. Voitsekhovskaya // Inorganic Materilas. 2005. Vol. 41, № 7. P. 779-783.
- 175. Kaifu Y. Optical properties of Bismuth Tri-Iodide single crystals. II. Intrinsic Absorption Edge / Y. Kaifu, T. Komatsu // J. Phys. Soc. Jpn. –1976. Vol. 40. P. 1377-1382.
- 176. Kaifu Y. Exitons in layered BiI₃ single crystals / Y. Kaifu // Journal of Luminescence. – 1988. – Vol. 42, № 2. – P. 61-81.
- Schlutter M. Electronic structure of Bil₃ / M. Schlutter, M.L. Cohen, S.E. Kehn, C.Y. Fong // Phys. Stat. Sol. (b). –1976. Vol. 78, № 2. P. 737-747.
- Высокоэнергетический Болеста 178. И.М. катионный экситон особенности френкелевского типа И его автолокализации В кристаллической системе CdI₂-PbI₂ / И.М. Болеста, В.В. Вистовский, Н.В. Глосковская [та ин.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 4. - C. 745-749.
- 179. Гальчинский А.В. Захват и делокализация носителей заряда в кристаллах CdI2 с примесью PbI₂ / А.В. Гальчинский, Н.В. Глосковская, Л.И. Ярицкая // Неорганические материалы. – 2012. – Т.48, № 4. – С. 495-500.
- 180. Глосковская Н.К. Особенности оптико-спектральных характеристик системы CdI₂-PbI₂ / Н.К. Глосковская, И.В. Китык, Л.И. Ярицкая // Физика твердого тела. – 1994. – Т. 36, № 7. – С. 1968-1973.
- 181. Ohata T. Optical absorption and luminescence spectra of Pb2+- aggregated centers in CdI2 / T. Ohata, P. Gu, T. Hayashi // J. Phys. Soc. Japan. – 1997. – Vol. 66, № 3. – P. 864-867.
- 182. Bibik V.A. Donor-acceptor emission in PbI₂ / V.A. Bibik, N.A. Davydova // Phys. Stat. Sol. (a). – 1991. – Vol. 126. – P. 191-196.

- 183. Furyer M.S. Study of the photoluminescence and photoelectric properties of Pb_{1-x}Cd_xI₂ alloys / M.S. Furyer, P.A. Skubenko, P.M. Bukivskij, L.M. Tarakhan, E.D. Chesnokov, I.G. Vertegel, A.I. Ovcharenko, L.S. Ivanova, R.V. Gamernyk, Y.P. Gnatenko // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 103711-103715.
- 184. Goto T. Self-trapped excitons in ultrathin PbI₂ nanocrystals embedded in a polymer / T. Goto, T. Hosokawa, M. Takeshima // Journal of the Physical Society of Japan. – 2000. –Vol. 69, №2. – P. 611-617.
- 185. Bolesta I.M. Extrinsic luminescence centers in CdI₂ crystals doped with PbI₂ (10-4 to 1 mol %) / I.M. Bolesta, N.V. Gloskovskaya, M.R. Panasyuk, I.N. Rovetskii, L.I. Yaritskaya // Inorganic Materials. 2013. Vol. 49, №2. P. 214-218.
- 186. Грузинцев А.Н. Влияние геометрической формы нанокристаллов Lu₂O₃:Еи на их спонтанную люминесценцию / А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, Ю.В. Ермолаева [и др.] // ФТТ. – 2011. – Т.53. – С. 1795-1800.
- 187. Tenne R. Nanotubes from inorganic materials / R. Tenne, A. Zettl // Topics in Applied Physics. – 2001. – Vol. 80. – P. 81-112.
- 188. Sanchez C., B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites / C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Vol. 15(35-36). – P. 3559-3592.
- 189. Kango S. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review / S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar // Progress in Polymer Science. – 2013. – Vol. 38, No 8. – P. 1232-1261.
- 190. Кравченко А.Ф. Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности / А.Ф. Кравченко, В.Н. Овсюк. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та. – 2000. – 448 с.
- 191. Драгунов В.П. Основы наноэлектроники / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. М.: Физматкнига. 2006. 494 с.

- 192. Bazargan S. Controlled growth of monodisperse nanocrystallites in tin (IV) oxide nanofilms / S. Bazargan, N.F. Heinig, D. Pradhan, K.T. Leung // Crystal Growth & Design. 2010. Vol. 11, No 1. P. 247-255.
- 193. Vollbrecht J. Electroluminescent and optoelectronic properties of OLEDs with bay-extended, distorted perylene esters as emitter materials / J. Vollbrecht, S. Blazy, P. Dierks, S. Peurifoy, H. Bock, H. Kitzerow // Chem. Phys. Chem. – 2017. – Vol. 18, No 15. – P. 2024-2032.
- 194. Petryayeva E. Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing - A review / E. Petryayeva, U.J. Krull // Analytica chimica acta. - 2011. - Vol. 706, No 1. - P. 8-24.
- Karbovnyk I. 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.
- 196. Karbovnyk I. 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.
- 197. Shuford K.L. Finite-difference time-domain studies of light transmission through nanohole structures / K.L. Shuford, M.A. Ratner, S.K. Gray, G.C. Schatz // Appl. Phys. B. – 2006. – Vol. 84. – P. 11-18.
- 198. Yang P. Finite-difference time domain method for light scattering by small ice crystals in three-dimensional space / P. Yang, K.N. Liou // J. Opt. Soc. Am. A. – 1996. – Vol. 13. – P. 2072-2078.
- 199. Bolesta I. 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.
- 200. Bolesta I. 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.

- 201. Karbovnyk I. 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.
- 202. Болеста І.М. Пат. № 94609 Україна. МПК G01N 21/64 Спосіб візуалізації локальних полів у метал-діелектричних нанокомпозитних матеріалах / І.М. Болеста, Р.В. Гамерник, І.Д. Карбовник, М.Г. Ковальчук, Кушнір О.О; заявник і власник патенту ЛНУ ім. І. Франка МОН України. № и 2014 04744; заявл. 5.05.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
- 203. Karbovnyk I. 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.
- 204. Karbovnyk I. 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.
- Sasnouski G. Synthesis of new LC compounds with high optical anisotropy: pentaphenyl derivatives lateral substituted / G. Sasnouski, V. Lapanik, R. Dabrowski, J. Dziaduszek // Phase Transit. – 2012. -Vol. 85. – P. 309-313.
- 206. Liu L. Synthesis of biaryls and polyaryls by ligand-free Suzuki reaction in aqueous phase / L. Liu, Y. Zhang B. Xin // J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 71. – P. 3994-3997.
- 207. Karbovnyk I. 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.
- 208. Kukhta A.V. Spectroscopic and morphological properties of dibenzoxazolylbiphenyl thin films / A.V. Kukhta, I.N. Kukhta, E.E. Kolesnik,

V. Olkhovik, N.A. Galinovskii, G.K. Javnerko // J. Fluorescence. – 2009. - Vol. 19. – P. 989-996.

- 209. Wang Y. Recent progress in luminescent liquid crystal materials: design, properties and application for linearly polarised emission / Y. Wang, J. Shi, J. Chen, W. Zhu, E.D. Baranoff // J. Mater. Chem. 2015. Vol. C 3. P. 7993-8005.
- 210. Kukhta A.V. Effect of temperature and oxygen on luminescence polarization of dibenzoxazolylbiphenyl thin films / A.V. Kukhta, I.N. Kukhta, E.E. Kolesnik, E. Dudko, V.A. Tolkachev, V. Olkhovik, N.A. Galinovskii, K.A. Osipov, V.N. Pavlovskii // J. Fluoresc. – 2008. – Vol. 18. – P. 633-637.
- 211. Cullis A.G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott // Journal of applied physics. 1997. Vol. 82, No 3. P. 909-965.
- 212. Broadbent A.D. A critical review of the development of the CIE1931 RGB color-matching functions / A.D. Broadbent // Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur. 2004. Vol. 29, No 4. P. 267-272.
- 213. Schadt M. Liquid crystal displays, LC-materials and LPP photo-alignment / M. Schadt // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2017. – Vol. 647. – P. 253-268.
- 214. Karbovnyk I. 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.
- 215. Karbovnyk I. 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.

- 216. Parhi A. Static electric field enhanced recrystallization of copper phthalocyanine thin film during annealing / A. Parhi, S. Kumar // J Cryst. Growth. – 2013. – Vol. 380. – P. 123-129.
- 217. Lakowicz J.R. Principle of fluorescence spectroscopy / J.R. Lakowicz // Springer. 2006.
- 218. Lemeshko M. Manipulation of molecules with electromagnetic fields / M. Lemeshko, R.V. Krems, J.M. Doyle, S. Kais // Mol. Phys. 2013. Vol. 111. P. 1648.
- 219. Yaroshchuk O. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends / O. Yaroshchuk, Y. Reznikov // J. Mat. Chem. 2012. Vol. 22. P. 286-300.
- 220. Sutton C. Non-covalent intermolecular interactions in organic electronic materials: implications for the molecular packing vs. electronic properties of acenes / C. Sutton, C. Risco, J.-L. Bredas // Chem. Mat. 2016. 28. P. 3-16.
- Frisch M.J. Gaussian 09, revision A. 1. Gaussian / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Jr Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox // Inc, Wallingford Grell M, Bradley DDC. – 2009.
- 222. Karbovnyk I. 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.

- 223. Karbovnyk I. 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.
- 224. Guyot-Sionnest P. Surface polar ordering in a liquid crystal observed by optical second-harmonic generation / P. Guyot-Sionnest, H. Hsiung, Y.R. Shen // Physical review letters. 1986. Vol. 57, No 23. P. 2963.
- 225. Karbovnyk I. 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.
- 226. Karbovnyk I. 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.
- 227. Karbovnyk I. 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.
- 228. Weigend F. RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency / F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs // Chemical physics letters. - 1998. – Vol. 294, No 1-3. – P. 143-152.
- 229. Love J.C. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology / J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105, No 4. – P. 1103-1170.
- 230. Shibata N. Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution / N. Shibata, S.D. Findlay, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Ikuhara // Nature Physics. 2012. Vol. 8, No 8. P. 611.
- 231. Mendoza M.O. Percolation phenomena in polymer nanocomposites / M.O. Mendoza, E.M.V. Acosta, E. Prokhorov, G.L. Barcenas, S.K. Krishnan // Advanced Materials Letters. 2016. Vol. 7, Issue 5. P. 353-359.

- 232. Saito R. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus,
 M.S. Dresselhaus. London: Imperial College Press. 1998. 272 p.
- 233. Stelmashchuk, A. Percolation in a random network of conducting nanotubes: a computer simulation study / A. Stelmashchuk, I. Karbovnyk, I. Bolesta // Proceedings of the 11-th International Conference "Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science". – Lviv-Slavske, 2012. – P. 240.
- 234. Naeemi A. Performance Modeling for Carbon Nanotube Interconnects / A. Naeemi, J.D. Meindl // Integrated Circuits and Systems. 2008. P. 163–190.
- 235. Olenych Yu. 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.
- 236. Wang Y. Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling / Y. Wang, J.W. Shan, G. J. Weng // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 118, Issue 6. – P. 065101.
- 237. Tarasevich Yu.Yu. Percolation: theory, applications, algorithms / Yu.Yu. Tarasevich. Moscow: Editorial URSS. 2002 (in Russian).
- 238. Sahimi M. Applications of percolation theory / M. Sahimi. London: Taylor & Francis. 1994.
- 239. Berha L. Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models / L. Berha, A.M. Sastry // Physical Review E. 2007. Vol. 75. Article 041120.
- 240. 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.
- 241. Karbovnyk I. 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.

- 242. Стельмащук А. Чисельні дослідження електропровідності композитів на основі нанотрубок / А. Стельмащук, І. Карбовник // VIII Українськопольська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2016), 27-30 серпня 2016, Львів-Чинадієво: Матеріали доповідей. – С. 266.
- 243. Girifalco, L.A. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential / L.A. Girifalco, M. Hodak, R.S. Lee // Physical Review B. 2000. Vol. 62, Issue 19. P. 13104-13110.
- 244. Zhao D. Highly flexible and conductive cellulose-mediated PEDOT: PSS/MWCNT composite films for supercapacitor electrodes / D. Zhao, Q. Zhang, W. Chen, X. Yi, S. Liu, Q. Wang, H. Yu // ACS applied materials & interfaces. – 2017. – Vol. 9, No 15. – P. 13213-13222.
- 245. Pal G. Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube-polymer composites / G. Pal, S. Kumar // Progress in Aerospace Sciences. – 2016. – Vol. 80. – P. 33-58.
- 246. Fakhim, B. Predicting the impact of multiwalled carbon nanotubes on the cement hydration products and durability of cementitious matrix using artificial neural network modeling technique / B. Fakhim, A. Hassani, A. Rashidi, P. Ghodousi // The Scientific World Journal. 2013. Vol. 2013. P. 1-8.
- 247. Gong S. Modeling and characterization of carbon nanotube agglomeration effect on electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites / S. Gong, Z.H. Zhu, J. Li, S.A. Meguid // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 116, Issue 19. –P. 194306.
- 248. Stelmashchuk A. 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.
- 249. Stelmashchuk A. 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.

- 250. Araújo F.C. Boundary-element parallel-computing algorithm for the microstructural analysis of general composites / F.C. Araújo, E.F. d'Azevedo, L.J. Gray // Computers & Structures. 2010. Vol. 88, Issue 11-12. P. 773-784.
- 251. Stelmashchuk A. 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.
- 252. Simmons J.G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film / J. G. Simmons // Journal of Applied Physics. – 1963. – Vol. 34, Issue 6. – P. 1793-1804.
- 253. Yu Y. Determinant role of tunneling resistance in electrical conductivity of polymer composites reinforced by well dispersed carbon nanotubes / Y. Yu, G. Song, L. Sun // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 108, Issue 8. P. 084319.
- 254. Bao W.S. Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites / W.S. Bao, S.A. Meguid, Z.H. Zhu, G.J. Weng // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111, Issue 9. P. 093726.
- 255. Hu N. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers / N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19, Issue 21. – P. 215701.
- 256. Büttiker, M. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings / M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas // Physical Review B. – 1985. – Vol. 31, Issue 10. – P. 6207-6215.
- 257. Tamura, R. Electronic transport in carbon nanotube junctions / R. Tamura, M. Tsukada // Solid State Communications. 1997. Vol. 101, Issue 8. P. 601-605.
- 258. Li J. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes / J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang,

J.K. Kim // Advanced Functional Materials. – 2007. – Vol. 17. No 16. – P. 3207-3215.

- 259. Tjong S.C. Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold / S.C. Tjong, G.D. Liang, S.P. Bao, // Scripta Materialia. 2007. Vol. 57, No 6. P. 461-464.
- 260. Pimparkar N. Limits of performance gain of aligned CNT over randomized network: Theoretical predictions and experimental validation / N. Pimparkar, C. Kocabas, S.J. Kang, J. Rogers, M.A. Alam // IEEE electron device letters. 2007. Vol. 28. No 7. P. 593-595.
- 261. Stelmashchuk A. 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.
- 262. Karbovnyk I. 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.
- 263. 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.
- 264. Wang Q. The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites / Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei, J. Jiang // Composites science and technology. – 2008. – Vol. 68. No 7-8. -P. 1644-1648.
- 265. Karbovnyk I. 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.

- 266. Olenych I. Preparation and properties of hybrid poly(3,4ethylenedioxythiophene)-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.
- 267. Olenych I. Preparation and properties of hybrid poly(3,4ethylenedioxythiophene)-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.
- 268. Адамів В.Т. Пат. № 92956 Україна. МПК С03С 3/064 Спосіб виготовлення нанокомпозитного матеріалу / В.Т. Адамів, І.М. Болеста, Я.В. Бурак, Р.В. Гамерник, І.Д. Карбовник, М.Г. Ковальчук, О.О. Кушнір, І.М.Теслюк; Заявник і власник патенту ЛНУ ім. І. Франка МОН України. № и 2014 03900; заявл. 14.04.2014; опубл. 10.09.2014, Бюл. №17.
- 269. Savchyn V. Cathodoluminescence characterization of polystyrene-BaZrO3 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.
- 270. Sun K. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices / K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F.H. Isikgor, and J. Ouyang // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – Vol. 26, No 7. – P. 4438-4462.
- 271. Zou Y. Processing and properties of MWNT/HDPE composites / Y. Zou, Y. Feng, L. Wang, X. Liu // Carbon. 2004. Vol. 42. No 2. P. 271-277.
- 272. Pegel S. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts / S. Pegel, P. Pötschke, G. Petzold, I. Alig, S.M. Dudkin, D. Lellinger // Polymer. 2008. Vol. 49, No 4. P. 974-984.
- 273. Kasaliwal G.R. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate / G.R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Göldel, P. Pötschke, G. Heinrich // Polymer. – 2010. – Vol. 1, No 12. – P. 2708-2720.

- 274. Moré J.J. The levenberg-marquardt algorithm: implementation and theory / J.J. Moré // Numerical analysis: Springer, Berlin, Heidelberg. 1978. P. 105-116.
- 275. Laidler K.J. The development of the Arrhenius equation / K.J. Laidler // Journal of Chemical Education. 1984. Vol. 61. No 6. P. 494.
- 276. Karbovnyk I. 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.
- 277. Karbovnyk I.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.
- 278. Zakaria M.R. Comparative study of graphene nanoparticle and multiwall carbon nanotube filled epoxy nanocomposites based on mechanical, thermal and dielectric properties / M.R. Zakaria, M. H. A. Kudus, H.K. Akil, and M.Z. M. Thirmizir // Composites Part B: Engineering. – 2017. – Vol. 119. – P. 57-66.
- 279. Savchyn V. 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.
- 280. Huczko A. 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.
- Kiess H.G. Conjugated conducting polymers / H.G. Kiess // Berlin: Springer-Verlag. – 1992. – Vol. 102.
- 282. Sun L. Nanoelectronic properties of a model system and of a conjugated polymer: a study by Kelvin probe force microscopy and scanning conductive

torsion mode microscopy / L. Sun, J. Wang, E. Bonaccurso // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114, No 15. – P. 7161-7168.

- 283. Nambiar S. Conductive polymer-based sensors for biomedical applications / S. Nambiar, J.T. Yeow // Biosensors and Bioelectronics. – 2011. – Vol. 26, No 5. – P. 1825-1832.
- 284. Malekie S. Dosimetry characteristics of HDPE–SWCNT nanocomposite for real time application / S. Malekie, F. Ziaie, S. Feizi, A. Esmaeli // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2016. – Vol. 833. – P. 127-133.
- 285. Berruti G. Radiation hard humidity sensors for high energy physics applications using polyimide-coated fiber Bragg gratings sensors / G. Berruti, M. Consales, M. Giordano, L. Sansone, P. Petagna, S. Buontempo, G. Breglio A. Cusano // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 177. – P. 94-102.
- 286. 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.
- 287. Zhou J. Improving electrical conductivity in polycarbonate nanocomposites using highly conductive PEDOT/PSS coated MWCNTs / J. Zhou, G. Lubineau // ACS appl. Mater. & interf. 2013. – Vol. 5, No 13. – P. 6189-6200.
- 288. Zhang J. Incorporation of single-walled carbon nanotubes with PEDOT/PSS in DMSO for the production of transparent conducting films / J. Zhang, L. Gao, J. Sun, Y. Liu, Y. Wang J. Wang // Diamond and Related Materials. 2012. – Vol. 22. – P. 82-87.
- 289. Vosgueritchian M. Highly conductive and transparent PEDOT: PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes / M. Vosgueritchian, D.J. Lipomi Z. Bao // Advanced functional materials. 2012. Vol. 22, No 2. P. 421-428.
- 290. Lipomi D.J. Electronic properties of transparent conductive films of PEDOT: PSS on stretchable substrates / D.J. Lipomi, J.A. Lee, M. Vosgueritchian,

B.C.K. Tee, J.A. Bolander, Z. Bao // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24. No 2. – P. 373-382.

- 291. McCarthy J.E. Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT: PSS films using a formic acid treatment / J.E. McCarthy, C.A. Hanley, L.J. Brennan, V.G. Lambertini, Y.K. Gun'ko // Journal of Materials Chemistry C. 2014. Vol. 2, No 4. P. 764-770.
- 292. Mannayil J. Solution processable PEDOT: PSS/multiwalled carbon nanotube composite films for flexible electrode applications / J. Mannayil, S. Methattel Raman, J. Sankaran, R. Raman, J. Madambi, Kunjukutan Ezhuthachan // Phys. Stat. Sol. (a). 2018. Vol. 215, No 18. P. 1701003.
- 293. Chen T. High cycling stability and well printability poly (3,4ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites via in situ polymerization applied on electrochromic display / T. Chen, Q. Chen, G. Liu, G. Chen // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Vol. 135, No 10. – P. 45943.
- 294. Beck H.L. Spectrometric techniques for measuring environmental gamma radiation (No. HASL-150) / H.L. Beck, W.J. Condon, W.M. Lowder // New York Operations Office. Health and Safety Lab., New York Operations Office (AEC), NY. – 1964.
- 295. Swoboda M. Spectral gamma detectors for hand-held radioisotope identification devices (RIDs) for nuclear security applications / M. Swoboda, R. Arlt, V. Gostilo, A. Lupilov, M. Majorov, M. Moszynski, A. Syntfeld // IEEE transactions on nuclear science. 2005. Vol. 52. No 6. P. 3111-3118.
- 296. Wo Y. M. Validation of Ra-226 and K-40 measurement in environmental samples using gamma spectrometry system / Y.M. Wo, Z. Ahmad // The Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2008. – Vol. 12, No 1. – P. 179-186.
- 297. Karbovnyk I. Uptake of 266Ra 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.

- 298. Park J. Electrical and thermal properties of PEDOT: PSS films doped with carbon nanotubes / J. Park, A. Lee, Y. Yim, E. Han // Synthetic Metals. – 2011. – Vol. 161, No 5-6. – P. 523-527.
- 299. Sun D.M. A review of carbon nanotube-and graphene-based flexible thin-film transistors / D.M. Sun, C. Liu, W.C. Ren, H.M. Cheng // Small. 2013. -Vol. 9. No 8. P. 1188-1205.
- 300. Lonergan M.C. A tunable diode based on an inorganic semiconductor conjugated polymer interface / M.C. Lonergan // Science. – 1997. – Vol. 278, No 5346. – P. 2103-2106.
- 301. Vermeir I.E. Electrical properties of covalently linked silicon/polypyrrole junctions / I.E. Vermeir, N.Y. Kim, P.E. Laibinis // Applied physics letters. – 1999. – Vol. 74, No 25. – P. 3860-3862.
- 302. Gupta R.K. Electrical properties of junction between aluminium and poly (aniline)-poly (vinyl chloride) composite / R.K. Gupta, R.A. Singh // Materials chemistry and physics. - 2004. - Vol. 86, No 2-3. - P. 279-283.
- 303. Poverenov E. Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films / E. Poverenov, M. Li, A. Bitler, M. Bendikov // Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22, No 13. – P. 4019-4025.
- 304. Jang J. Metallic conductivity in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes / J.W. Jang, D.K. Lee, C.E. Lee, T.J. Lee, C.J. Lee, S.J. Noh // Solid state communications. – 2002. – Vol. 122, No 11. – P. 619-622.
- 305. Lee D.S. Fabrication of crossed junctions of semiconducting and metallic carbon nanotubes: A CNT-gated CNT-FET / D.S. Lee, J. Svensson, S.W. Lee, Y.W. Park, E.E. Campbell // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2006. -Vol. 6, No 5. – P. 1325-1330.
- 306. He Y. Effects of strain and defects on the electron conductance of metallic carbon nanotubes / Y. He, C. Zhang, C. Cao, H.P. Cheng // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75, No 23. – P. 235429.
- 307. Orellana W. Structural, electronic and magnetic properties of vacancies in single-walled carbon nanotubes / W. Orellana, P. Fuentealba // Surface science. – 2006. – Vol. 600. No 18. – P. 4305-4309.

- 308. Karbovnyk I. 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.
- 309. Alshammari A.S. Correlation between wetting properties and electrical performance of solution processed PEDOT: PSS/CNT nano-composite thin films / A.S. Alshammari, M. Shkunov, S.R.P. Silva // Colloid and Polymer Science. – 2014. – Vol. 292, No 3. – P. 661-668.
- 310. Li J. Influence of MWCNTs doping on the structure and properties of PEDOT: PSS films / J. Li, J. Liu, C. Gao, J. Zhang, H. Sun // International Journal of Photoenergy. – 2009. - Article ID 650509. – P. 1-5.
- Wohlgenannt M. Conjugation-length dependence of spin-dependent exciton formation rates in π-conjugated oligomers and polymers / M. Wohlgenannt, X.M. Jiang, Z.V. Vardeny, R.A.J. Janssen // Physical review letters. 2002. Vol. 88, No 19. P. 197401.312.
- 312. Gutzler R. π-Electron conjugation in two dimensions / R. Gutzler, D.F. Perepichka // Journal of the American Chemical Society. 2013. Vol. 135, No 44. P. 16585-16594.
- 313. Krasheninnikov A.V. Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes / A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirviö, E. Salonen, J. Keinonen // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, No 24. – P. 245405.
- 314. Salonen E. Ion-irradiation-induced defects in bundles of carbon nanotubes / E. Salonen, A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. Vol. 193, No 1-4. P. 603-608.
- 315. Karbovnyk I. 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.

316

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science

 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень методами вимірювання поляризованої люмінесценції, флуоресцентної мікроскопії, а також інтерпретація одержаних результатів.

 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень фотостимульованого осадження наноструктурованих плівок та інтерпретація одержаних результатів.

- Morphology and optical properties of nanostructures formed in non-stoichiometric CdI₂ 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
 Особистий внесок здобувача: результати експериментальних вимірювань інфрачервоних спектрів, опрацювання цих спектрів, а також інтерпретація одержаних результатів.
- 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, методика формування наноструктурованих орієнтованих шарів органічних люмінесцентних молекул, аналіз та інтерпретація одержаних результатів.

- 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 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень електричного опору наноструктурованих полімерних шарів з нанотрубками та інтерпретація одержаних результатів.
- 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень спектрів випромінювання наноструктурованих плівок, спектрів збудження люмінесценції цих плівок та інтерпретація одержаних результатів.

7. Impedance characterization of Cr³⁺, Y³⁺ and Zr⁴⁺ 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 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, напрацювання методики вимірювання імпедансу матеріалів з наноструктурованими фазами, результати експериментальних досліджень у рамках цієї методики та їхня інтерпретація.

- 8. Cathodoluminescence characterization of polystyrene-BaZrO₃ 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 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, апробація методики вимірювання люмінесцентних властивостей полімерних композитів, що можуть бути використані як матриці для впровадження нанонаповнювача.
- Long-term evolution of luminescent properties in CdI₂ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень часової еволюції люмінесцентних властивостей шаруватих кристалів йодистого кадмію, а також інтерпретація одержаних результатів і обговорення відповідних моделей.

Influence of CsCl addition on the nanostructured voids and optical properties of 80GeS₂-20Ga₂S₃ 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

Особистий внесок здобувача: апробація методики вимірювання температурних залежностей інфрачервоних спектрів матеріалів з наноструктурованими фазами, методика опрацювання таких спектрів та їхня інтерпретація.

- 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 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень спектрів поглинання наноструктурованих композитних плівок в атмосферах
- *різних газів, а також інтерпретація одержаних результатів.* 12. Formation and optical properties of CdI₂ 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 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результат оптико-спектральних досліджень властивостей наноструктур у кристалах йодистого кадмію, а також

інтерпретація одержаних даних. 13. On the mechanism of nanostructure growth on the surface of CdI₂ 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 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати досліджень поверхневих наноструктур, що формуються у кристалах йодистого кадмію та обговорення відповідної

моделі росту.
14. Studies of CdI₂-Bi₃ 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
Особистий внесок здобувана: постановка задані результати експериментальних

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень оптичного поглинання, ідея вакансійної моделі та інтерпретація одержаних результатів у комплексі.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати оптичних досліджень поверхневих гібридних наноструктур, розробка стратегії моделювання сферичних наночастинок та обговорення результатів.

Time dependence of the luminescence intensity in CdBr₂: AgCl,PbBr₂ crystals under N₂-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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень часової люмінесцентних властивостей кристалів під лазерним збудженням, а також інтерпретація одержаних результатів і обговорення відповідних моделей.

- Formation of microtubes in CdI₂ crystals doped with BiI₃ / I. Bolesta, I. Rovetskii, I. Karbovnyk, M. Partyka // Technical Physics Letters. – 2013.– Vol. 39, No 5. – P. 463-465. DOI: 10.1134/S1063785013050180 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати аналізу зображень одержаних мікро- та наноструктур та інтерпретація результатів.
- Bil₃ nanoclusters in melt-grown CdI₂ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень оптичного поглинання нанокластерів у шаруватих матрицях та інтерпретація одержаних результатів.

19. Formation of nanostructures on the VdW-surface of CdI₂ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати оптичних та мікроскопічних досліджень поверхневих наноструктур у шаруватих кристалах та обговорення результатів.

20. Time dependence of the luminescence intensity in CdI₂–Cd and CdI₂–Ag crystals / I. Bolesta, S. Velgosh, **I. Karbovnyk**, V. Lesivciv, I. Rovetskii // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54, No. 10. – Р. 2061–2065. DOI: 10.1134/S1063783412100083 Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних

особистии внесок зобоувачи. постиновки забичи, результити експериментильних досліджень люмінесценції нестехіометричних кристалів йотистого кадмію як функції часу, а також інтерпретація одержаних результатів.

Influence of silver clusters on the light absorption in CdBr₂-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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, напрацювання методики вимірювання інфрачервоних спектрів поглинання та комбінаційного розсіяння матералів з наноструктурованими фазами, методика опрацювання таких спектрів та їхня інтерпретація.

CsPbCl₃ 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

Особистий внесок здобувача: апробація методики експериментальних вимірювань коливних спектрів нанокристалів при низьких температурах, а також інтерпретація одержаних результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, вивчення морфології наноматеріалів методом скануючої електронної мікроскопії, а також інтерпретація одержаних результатів.

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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, результати експериментальних досліджень нанотрубок методами скануючої електронної мікроскопії, рентгенолюмінесценції, а також інтерпретація одержаних результатів.

Far IR spectra of Ag₂CdI₄ 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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, планування та реалізація експерименту з дослідження інфрачервоних спектрів системи AgI-CdI у низькотемпературному діапазоні, співставлення результатів експерименту та теоретичних розрахунків, а також інтерпретація одержаних результатів.

26. Microstructure of Ag₂BI₄ (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

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, планування та реалізація експерименту з дослідження мікроструктури системи AgI-CdI, розрахунок фрактальної розмірності на основі зображень, отриманих на скануючому електронному мікроскопі, а також інтерпретація одержаних результатів.

Статті у реферованих виданнях

- 27. Modeling of percolation phenomena in 3D nanotube system / Yu. Olenych, **I. Karbovnyk**, Ya. Shmygelsky, H. Klym // Electronics and information technologies. 2018. Vol. 9. Р. 40-47. Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розробка моделі перколяції нанотрубок у діелектричній матриці, а також інтерпретація одержаних результатів.
- 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. Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення числельних розрахунків параметрів перколяції нанотрубок у непровідній матриці, а також пояснення одержаних результатів.
- 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. Особистий внесок здобувача: методологічний алгоритм опрацювання даних вимірювання

Особистий внесок здобувача: методологічний алгоритм опрацювання даних вимірювання спектрів люмінесценції, а також інтерпретація одержаних результатів.

Спектри поглинання CdBr₂–Ag / І. Болеста, С. Вельгош, Р. Гамерник, І. Карбовник, І. Колич, С. Мартинів // Вісник Львівського університету [Серія фізична]. – 2010. – Вип. 45. – С. 31-40.

Особистий внесок здобувача: постановка експерименту з вимірювання спектрів оптичного поглинання, а також інтерпретація одержаних результатів.

Патенти України

31. Пат. № 94609 Україна. МПК G01N 21/64 Спосіб візуалізації локальних полів у металдіелектричних 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. – № и 2014 04744; заявл. 5.05.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.

32. Пат. № 92956 Україна. МПК СОЗС 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. – № и 2014 03900; заявл. 14.04.2014; опубл. 10.09.2014, Бюл. №17.

Матеріали конференцій, індексовані SCOPUS та/або Web of Science

- 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.
- 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.
- 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.

Тези доповідей на конференціях

- 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.
- 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.
- 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 ²⁶⁶Ra 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 CdI₂ / 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 CdI₂ 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 CdI₂ / 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.
- Microscopy, luminescence and raman studies of the nanostructures formed on Van der Waals surfaces in CdI₂ 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 CdI2 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 Українськопольська 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 CdBr₂ / І. Болеста, І. Ровецький, М. Партика, І. Карбовник, С. Вельгош, Н. Глосковська, В Лесівців // VI Українськопольська науково-практична конференця «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2014), 28-31 серпня 2014, Львів-Чинадієво: Матеріали доповідей. – С. 167-169.
- 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 CdI₂ 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.
- 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 CdI₂ 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 CdI₂ 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 CdI₂-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 CdBr₂ 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.
- 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.
- Optical and luminescent properties of CdBr₂-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 BiI₃ в шаруватих кристалах CdI₂ / 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.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course "Bio-photonics Spectroscopy, Imaging, Sensing and Manipulation" (Erice, Sicily, Italy: 2-17 July 2009) – особиста усна доповідь здобувача.
- 2. 2-га міжнародна конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (2-6 вересня 2009, Львів-Ворохта, Україна) особиста стендова доповідь здобувача.
- 3. XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids ISPCS (6–9.06.2010, Lviv, Ukraine) особиста стендова доповідь здобувача.
- 4. 3-тя міжнародна конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (9-12 вересня 2010, Львів-Шацьк, Україна) особиста стендова доповідь здобувача.
- 5. 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) особиста стендова доповідь здобувача.
- 6. XIX th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials (12-15 June, 2013, Czestochowa, Poland) – особиста усна доповідь здобувача.
- 7. NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course "Nano-structures for optics and photonics" (Erice, Sicily, Italy: 4-19.07.2013) особиста усна доповідь здобувача.
- 8. VI Українсько-польська науково-практична конференця «Електроніка та інформаційні технології» (28–31 серпня 2014, Львів-Чинадієво, Україна) особиста стендова доповідь здобувача.
- 9. International Workshop "Nanoscience & Nanotechnology 2014" (06-07 October 2014, Frascati, Italy) особиста стендова доповідь здобувача.
- 10. International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" (27-30 September 2014, Lviv, Ukraine) особиста стендова доповідь здобувача.
- 11. 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (13-18 July 2014, Wroclaw, Poland, 2014) особиста стендова доповідь здобувача.
- 12. NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course "Nano-optics: principles enabling basic research and applications" (Erice, Sicily, Italy: 4-19 July 2015) особиста усна доповідь здобувача.
- 13. International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials 2015" NANO-2015 (Lviv, Ukraine: 26-29 August 2015) особиста усна доповідь здобувача.
- 14. 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2015, 20-25 September, 2015, Tartu, Estonia особиста стендова доповідь здобувача.
- 15. International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials 2016" NANO-2016 (Lviv, Ukraine: 26-29 August 2016) особиста стендова доповідь здобувача.
- VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (27-30 серпня 2016, Львів-Чинадієво, Україна) – особиста стендова доповідь здобувача.
- 17. International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials 2017" NANO-2017 (Chernivtsi, Ukraine: 25-27 August 2017) особиста стендова доповідь здобувача.
- 18. XIVth International Conference "Perspective technologies and methods in MEMS design" (18-22 April 2018, Polyana, Ukraine) особиста усна доповідь здобувача.
- 19. 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) особиста стендова доповідь здобувача.