

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ КОМП'ЮТЕРНОЇ ФІЗИКИ ТА
ЕНЕРГЕТИКИ

Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до кваліфікаційної роботи

за освітньо-кваліфікаційним рівнем магістр

«Формування поруватих мікроструктур у кристалах»

Виконав: студент 2 курсу, групи НФ-61

Поліщук Д.Ю.

спеціальність:

105 Прикладна фізика та наноматеріали

освітня програма:

прикладна фізика нетрадиційної енергетики

Керівник: канд. фіз.-мат. наук, доцент

Кулик О.П

Рецензент: канд. фіз.-мат. наук, доцент

Подшивалова О.В.

Харків - 2024 рік

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут комп'ютерної фізики та енергетики

Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології

Рівень вищої освіти (освітньо-кваліфікаційний рівень): магістр

Спеціальність: 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Освітня програма: Прикладна фізика нетрадиційної енергетики

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ О.П.Кулик

«27» вересня 2024 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

Поліщуку Дмитру Юрійовичу

1. Тема роботи «Формування поруватих мікроструктур у кристалах»,

керівник роботи канд. фіз.-мат. наук, доцент Кулик О.П

затверджені наказом по університету від “27” вересня 2024 року №4201-5/3081

2. Строк подання студентом работ

3. Перелік питань, які потрібно розробити: Проаналізувати сучасний стан сфери застосування поруватих кристалічних матеріалів, зокрема, для виготовлення сонячних елементів, термоелектричних елементів, оптичних пристроїв; навести огляд сучасних технологій формування поруватої структури для фотонно-кристалічних матеріалів, зокрема, отримання відокремлених пор з чітко визначеною морфологією і регульованими розмірами; дослідити процес формування подібних пор в лужно-галоїдних кристалах.

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1	Аналіз сучасного стану сфери застосування поруватих кристалічних матеріалів для потреб енергетичної галузі
2	Аналітичний огляд сучасних технологій формування поруватої структури для фотонно-кристалічних матеріалів
3	Аналіз результатів експериментальних досліджень процесу термоіндукованого формування і подальшої еволюції форми і розмірів пор в лужно-галоїдних кристалах на підставі уявлень теорії росту кристалів
4	Висновки

Дата видачі завдання 27 вересня 2024 року

Студент

Д.Ю. ПОЛЩУК

Керівник роботи

О.П. КУЛИК

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота за освітньо-кваліфікаційним рівнем магістр виконана студентом Поліщуком Дмитром Юрійовичем на тему: «Формування поруватих мікроструктур у кристалах».

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є процеси формування поруватих структур у кристалічних матеріалах, зокрема у лужно-галоїдних кристалах.

Предметом роботи є дослідження механізмів утворення поруватих мікроструктур, аналіз їх застосування та методів керування їх морфологією.

Мета роботи полягає в проведенні комплексного дослідження процесу формування поруватих мікроструктур у кристалах, зокрема вивчення їх застосування у фотонних та енергетичних пристроях, таких як сонячні та термоелектричні елементи.

При виконанні кваліфікаційної роботи були проведено: аналіз сучасного стану застосування поруватих кристалічних матеріалів для потреб енергетичної галузі, огляд сучасних технологій формування поруватої структури для фотонно-кристалічних матеріалів, а також, проаналізовано результати експериментальних досліджень процесу термоіндукованого формування і перетворення форми пор на підставі уявлень теорії росту кристалів.

У результаті виконання кваліфікаційної роботи вирішена актуальна науково-практична задача — встановлено переваги та обмеження термоіндукованої методики формування відокремлених пор з визначеною морфологією і регульованими розмірами в лужно-галоїдних кристалах.

Кваліфікаційна робота містить:

Ключові слова: ПОРУВАТІ КРИСТАЛИ, ФОТОННІ МАТЕРІАЛИ, ЛУЖНО-ГАЛОЇДНІ КРИСТАЛИ, СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ, МІКРОСТРУКТУР, ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ПРИСТРОЇ, АНАЛІЗ МОРФОЛОГІЇ, ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ПОР.

ABSTRACT

This qualification work for the Master's degree, authored by student Polishchuk Dmytro Yuriyovych, explores the topic: "Formation of Porous Microstructures in Crystals."

The object of this research is the process of forming porous structures in crystalline materials, particularly in alkali halide crystals.

The subject of the qualification work involves studying the mechanisms of porous microstructure formation, analyzing their applications, and exploring methods for controlling their morphology.

The aim of the qualification work is to conduct a comprehensive investigation into the processes of forming porous microstructures in crystals, with a focus on their application in photonic and energy devices, such as solar cells and thermoelectric elements.

The following tasks were performed in the course of the qualification work: analysis of the current state of application of porous crystalline materials in the energy sector, review of modern technologies for forming porous structures in photonic crystalline materials, study of theoretical mechanisms of porous structure formation in alkali halide crystals, as well as analysis of experimental research results on the process of thermally induced formation of pores.

As a result of this qualification work, a significant scientific and practical problem was addressed. The advantages and limitations of thermally induced methods for forming isolated pores with specific morphology and adjustable dimensions in alkali halide crystals were established.

The qualification work contains:

Keywords: POROUS CRYSTALS, PHOTONIC MATERIALS, ALKALI HALIDE CRYSTALS, SOLAR CELLS, MICROSTRUCTURES, THERMOELECTRIC DEVICES, MORPHOLOGY ANALYSIS.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ ПОРУВАТИХ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЕНЕРГЕТИЧНІЙ ГАЛУЗІ	9
1.1. Загальний огляд поруватих матеріалів: концепція, структура, ключові властивості	9
1.2. Сонячні елементи на основі поруватих кристалів	11
1.3. Поруваті напівпровідники у термоелектричних елементах	14
1.4. Поруваті кристали у світловипромінюючих діодах та інших оптичних пристроях	18
1.4.1. Вплив поруватої структури на покращення показників випромінювання світла	18
1.4.2. Приклади застосування поруватих матеріалів у LED	19
1.4.3. Огляд сучасних підходів для покращення характеристик оптичних пристроїв	21
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ ДЛЯ ФОТОННО-КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	23
2.1. Значення поруватих фотонно-кристалічних матеріалів та їх перспективи в енергетиці та оптоелектроніці	23
2.2. Фотонні кристали та їх потенціал у нових енергетичних пристроях	
2.2.1. Властивості поруватих фотонних кристалів	24
2.2.2. Застосування у фотоніці та енергетиці	25
2.2.3. Реалізації та дослідницькі проекти	27
2.3. Технології формування поруватих структур для енергетичних застосувань	
2.3.1. Електрохімічне травлення	28
2.3.2. Хімічні методи формування поруватих структур	30
2.3.3. Технології контролю розміру та морфології пор	32
2.4. Приклади реалізації технологій у виробництві	
2.4.1. Виробництво фотонних кристалів для високочутливих сенсорів	36
2.4.2. Світловоди та оптичні компоненти	37
РОЗДІЛ 3. ПОРУВАТІ МІКРОСТРУКТУРИ В ЛУЖНО-ГАЛОЇДНИХ КРИСТАЛАХ	41
3.1. Опис експерименту	41
3.2. Аналіз кінематичних особливостей термічно-індукованого перетворення форми пор	43
ВИСНОВКИ	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	55

ВСТУП

У сучасних матеріалознавчих дослідженнях особливе місце займають вивчення поруватих мікроструктур, які здатні надавати кристалічним матеріалам унікальні властивості. Такі матеріали мають перспективні застосування у різних галузях, зокрема в оптиці, енергетиці, та фотоніці. Формування поруватих мікроструктур дозволяє істотно змінити фізико-хімічні характеристики матеріалів, що відкриває можливості для їх використання в нових і більш ефективних пристроях, таких як сонячні елементи, термоелектричні перетворювачі, світловипромінюючі діоди (LED) та інші енергетичні і фотонні системи.

Поруваті кристалічні матеріали мають ряд унікальних властивостей, які включають високу питому поверхню, здатність до селективного поглинання та транспорту молекул, а також можливість налаштування їх оптичних і електричних характеристик. Висока питома поверхня дозволяє інтенсифікувати процеси обміну речовинами, що є важливим для каталітичних застосувань. Здатність до селективного поглинання забезпечує можливість цілеспрямованого розподілу речовин у складних середовищах, що робить ці матеріали незамінними у фільтраційних і сенсорних технологіях. Також можливість налаштування оптичних та електричних характеристик дозволяє адаптувати їх до конкретних задач, що сприяє розвитку нових фотонних і електронних пристроїв. Ці властивості роблять поруваті кристалічні матеріали привабливими для використання в таких областях, як каталітичні процеси, фільтрація, зберігання енергії та сенсори. Розвиток технологій створення поруватих мікроструктур, зокрема в напівпровідникових матеріалах, відкриває нові горизонти для розробки передових фотонних та енергетичних пристроїв, що відзначаються високою ефективністю та стабільністю.

Актуальність теми дослідження обумовлена необхідністю розробки нових підходів до контролю фізичних властивостей поруватих кристалів, що дозволить покращити ефективність та стабільність пристроїв, в яких вони

застосовуються. Зокрема, напівпровідникові матеріали мають великий потенціал для створення ефективних фотонних і енергетичних систем завдяки їх можливостям формування поруватих структур із заданими розмірами та морфологією. Контроль над розмірами пор і їх однорідністю є критично важливим для досягнення оптимальних характеристик таких матеріалів, що зумовлює необхідність дослідження та вдосконалення методів їх створення.

Мета кваліфікаційної роботи полягає в проведенні комплексного дослідження процесу формування поруватих мікроструктур у кристалах та вивченні можливостей для їх застосування у фотонних, енергетичних та оптичних пристроях. Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

1. Проаналізувати сучасний стан досліджень і розробок у галузі поруватих кристалічних матеріалів, особливо їх використання у фотоніці та енергетиці.
2. Навести огляд сучасних методів і технологій формування поруватих мікроструктур у кристалах з чітко визначеними розмірами та морфологією.
3. Дослідити процеси формування пор у лужно-галоїдних та напівпровідникових кристалах, зокрема з використанням термоіндукованих і хімічно-індукованих методів.

Результати роботи можуть мати важливе значення як для фундаментальних досліджень у галузі матеріалознавства, так і для розробки новітніх енергетичних і фотонних технологій.

РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ ПОРУВАТИХ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЕНЕРГЕТИЧНІЙ ГАЛУЗІ

1.1. Загальний огляд поруватих матеріалів: концепція, структура, ключові властивості

Поруваті кристалічні матеріали представляють собою особливий тип структур, в яких є велика кількість пор мікро- та макропор. Пори в матеріалах забезпечують значне збільшення питомої поверхні, що є ключовою властивістю, яка дозволяє їм взаємодіяти з навколишнім середовищем, сприяючи ефективності їх використання в різних галузях. Структура поруватих матеріалів варіюється в залежності від методу виготовлення, що включає електрохімічне травлення, анодизацію, хімічне осадження та методи самоорганізації. Кожен з цих методів має свої унікальні переваги та обмеження, що визначають властивості отриманого матеріалу.

Поруваті напівпровідники, такі як кремній, германій та інші складні сполуки, вже давно використовуються у фотоніці, сенсорних технологіях, а також у галузі енергетики. Зокрема, поруваті напівпровідники можуть утворювати фотонні кристали, які використовуються для маніпуляцій світловими хвилями, що дає змогу створювати нові пристрої для оптичної комунікації і сенсорних технологій.

Ключові властивості поруватих матеріалів включають їх високу пористість, що забезпечує значну питому поверхню, здатність до поглинання різних речовин, а також фотопровідність і нелінійні оптичні властивості. Фотопровідність поруватих напівпровідників робить їх придатними для створення сенсорів світла і фотодетекторів. Крім того, можливість контролювати пористість і розмір пор дозволяє оптимізувати ці матеріали для різних застосувань, зокрема для зберігання енергії та фотокаталізу.

Поруваті кристалічні матеріали, такі як металоорганічні каркаси (MOF)

та ковалентні органічні каркаси (COF), привертають значну увагу в сучасних дослідженнях завдяки своїм унікальним структурним та фізико-хімічним властивостям.

Поруваті матеріали характеризуються наявністю пор різного розміру та форми, що утворюють розгалужену внутрішню поверхню. Ці пори можуть бути мікро- (менше 2 нм), мезо- (2–50 нм) або макропористими (більше 50 нм). Структура поруватих матеріалів забезпечує високу питому поверхню, що впливає на їхні адсорбційні, каталізаторні та електрохімічні властивості.

Ключові властивості поруватих матеріалів включають:

- Висока питома поверхня: сприяє ефективній взаємодії з іншими речовинами.
- Регульована пористість: дозволяє налаштовувати розмір та форму пор для специфічних застосувань.
- Електронні властивості: змінюються залежно від розміру та форми пор, що впливає на провідність та інші електричні характеристики.

Сучасні енергетичні технології активно шукають рішення для підвищення ефективності зберігання та перетворення енергії. Поруваті кристалічні матеріали, завдяки своїм унікальним властивостям, відіграють важливу роль у цьому процесі. Висока питома поверхня цих матеріалів дозволяє взаємодіяти з електролітами в акумуляторах, що підвищує їх ємність та ефективність. Завдяки своїй структурі, поруваті матеріали використовуються для створення високоефективних суперконденсаторів, які здатні забезпечувати швидкий заряд та розряд, що є особливо важливим для сучасних енергетичних систем.

Макропоруваті напівпровідники можуть бути використані у різних типах енергетичних пристроїв, таких як Li-ion батареї, сонячні елементи та термоелектричні пристрої. Зокрема, для Li-ion батарей, використання поруватих електродів сприяє підвищенню швидкості іонного обміну, що збільшує загальну продуктивність батарей. У сонячних елементах поруваті матеріали застосовуються для покращення світлопоглинання та збільшення

ефективності перетворення енергії сонячного світла у електричну.

Поруваті матеріали також використовуються для фотокаталізу, зокрема для розкладання води на водень та кисень під впливом сонячного світла, що є перспективним напрямком у галузі відновлюваних джерел енергії. Це дає змогу використовувати поруваті матеріали для створення систем зберігання водню, який може стати важливим паливом у майбутньому. Фотонні кристали на основі поруватих матеріалів використовуються для контролю світлових хвиль, що може бути корисним для підвищення ефективності сонячних елементів, дозволяючи максимально використовувати енергію сонячного випромінювання.

Поруваті матеріали знаходять своє застосування і у термоелектричних пристроях. Завдяки своїй пористій структурі, вони можуть забезпечувати ефективне перетворення теплової енергії у електричну, що є надзвичайно перспективним для створення екологічно чистих джерел енергії. Термоелектричні пристрої на основі поруватих матеріалів можуть використовуватися для утилізації тепла, яке викидається в процесах промислового виробництва, таким чином сприяючи зниженню енергетичних витрат і підвищенню ефективності виробничих процесів.

Підсумовуючи, поруваті кристалічні матеріали відкривають нові можливості для підвищення ефективності енергетичних технологій. Їх висока питома поверхня, здатність до фотопровідності та взаємодії з різними середовищами робить їх перспективними для створення інноваційних пристроїв для зберігання, перетворення та виробництва енергії. Тому подальші дослідження у цій галузі є важливими для розвитку екологічно чистих та ефективних енергетичних рішень.

1.2. Сонячні елементи на основі поруватих кристалів

Поруваті матеріали, такі як поруватий кремній або металоорганічні каркаси (MOF), мають кілька ключових переваг у фотовольтаїчних застосуваннях. Висока питома поверхня поруватих структур дозволяє

поглинати більше світла, що збільшує ефективність перетворення сонячної енергії в електричну. Крім того, завдяки можливості налаштування пористості, можна оптимізувати взаємодію зі світлом, забезпечуючи краще його захоплення та підвищення загальної ефективності сонячних панелей.

Поруваті кристали також сприяють зменшенню втрат через відбиття світла, що є важливим фактором у створенні більш ефективних сонячних елементів. Завдяки такій унікальній структурі, вони забезпечують більш ефективне розподілення світла всередині матеріалу, що сприяє більшій генерації електронів та підвищенню ККД пристрою. Крім того, легкість інтеграції таких матеріалів із іншими технологіями робить їх привабливими для подальших досліджень і розробок у галузі фотовольтаїки.

Додатково, поруваті матеріали дозволяють покращити стабільність сонячних елементів у складних кліматичних умовах. Завдяки їх здатності до налаштування розмірів пор, можна створювати матеріали, що мають оптимальну стійкість до перегрівання та зовнішніх факторів, таких як волога і забруднення. Це забезпечує довговічність роботи сонячних елементів, особливо в умовах високих температур та підвищеної вологості.

Сучасні дослідження активно зосереджені на вдосконаленні поруватих структур для підвищення ефективності сонячних елементів. Одним із напрямків є застосування наноструктурованих поруватих шарів, які дозволяють зменшувати відбиття світла та збільшувати його проходження всередину пристрою. Такі наноструктуровані шари часто поєднуються з традиційними фотоелектричними матеріалами для створення гібридних структур, які забезпечують оптимальне використання сонячної енергії.

Крім того, використання багат шарових поруватих матеріалів із різною пористістю дозволяє максимально ефективно уловлювати різні діапазони спектру сонячного світла. Це дозволяє створювати сонячні елементи, які більш ефективно використовують сонячне випромінювання навіть у умовах слабого освітлення, що є важливою перевагою для регіонів із змінними кліматичними умовами.

Іншим підходом є створення поруватих антирефлексних покриттів, які знижують втрати світла на поверхні сонячних елементів. Такі покриття базуються на матеріалах із контрольованою нанопористістю, що значно покращує їх оптичні характеристики. Наприклад, комбінація поруватих кремнієвих шарів із наноструктурованими покриттями дозволяє зменшити відбиття до мінімуму, тим самим забезпечуючи максимальну ефективність поглинання світла.

Крім цього, розробляються технології, що дозволяють використовувати поруваті структури для поліпшення термічної стабільності сонячних елементів. Такі структури здатні розподіляти тепло більш рівномірно, що дозволяє уникнути перегрівання та збільшити тривалість роботи пристрою. Деякі дослідницькі групи також експериментують із введенням наночастинок у поруваті структури, що дозволяє ще більше підвищити ефективність поглинання світла завдяки плазмонним ефектам.

На практиці поруваті матеріали вже використовуються в експериментальних сонячних елементах, які демонструють вищу ефективність порівняно з традиційними кремнієвими сонячними панелями. Наприклад, дослідницькі групи в Європі та США активно вивчають використання поруватого кремнію для створення гібридних сонячних панелей із покращеною ефективністю. Одним із успішних прикладів є проекти, які використовують поруватий кремній для збільшення кількості фотонів, що поглинаються, та для покращення генерації електронно-діркових пар.

Одним із успішних прикладів є створення поруватих тонкоплівкових сонячних елементів, які мають значно нижчу собівартість виробництва та підвищену стійкість до зовнішніх впливів. Такі елементи демонструють перспективи для широкого застосування в промисловості та домашніх умовах, оскільки вони можуть бути інтегровані у фасади будівель або використовуватися у пристроях з обмеженим місцем для встановлення.

Також проводяться дослідження з використання металоорганічних каркасів для фотоелектричних перетворювачів, що забезпечують значно кращу

стабільність роботи та підвищену ефективність завдяки їхній здатності до поглинання різних діапазонів світла. Наприклад, металоорганічні каркаси демонструють виняткову гнучкість у налаштуванні пористості, що дозволяє оптимально налаштовувати сонячні елементи для роботи в конкретних умовах.

Окрім цього, важливим є використання поруватих матеріалів у створенні багатофункціональних сонячних елементів, які можуть не лише генерувати електроенергію, а й виконувати додаткові функції, наприклад, служити захистом від перегріву або зберігати частину енергії у вигляді хімічних зв'язків. Наприклад, дослідження, проведені у Японії, показали, що поруваті структури з наночастинками можуть використовуватися для поглинання вищих рівнів енергії, що значно підвищує ефективність пристроїв під час пікових сонячних навантажень.

Такі інновації стають основою для подальших досліджень і розробок у галузі сонячної енергетики, сприяючи переходу до більш сталої енергетичної системи в майбутньому.

1.3. Поруваті напівпровідники у термоелектричних елементах

Термоелектричні елементи є перспективними пристроями для перетворення теплової енергії в електричну та мають важливе значення для різних галузей, зокрема в енергетиці, охолоджувальних системах і навіть у космічних технологіях. Використання поруватих напівпровідників в термоелектричних елементах дозволяє значно покращити ефективність цих пристроїв завдяки їхній унікальній структурі та властивостям.

Поруваті напівпровідники відрізняються наявністю пористої структури, що забезпечує оптимальне поєднання низької теплопровідності та високої електропровідності, що є критичним для покращення ефективності термоелектричних перетворювачів. Однією з головних характеристик, які впливають на ефективність термоелектричних пристроїв, є коефіцієнт

ефективності (ZT), що залежить від теплопровідності, електропровідності та коефіцієнта термоелектричного ефекту матеріалу.

Поруваті структури дозволяють значно зменшити теплопровідність завдяки створенню додаткових меж між поровими структурами і матрицею матеріалу, що сприяє розсіянню фононів (кванти теплової енергії). Розсіювання фононів на межах між порами ефективно знижує теплопровідність, створюючи бар'єри для їх вільного проходження. Крім того, самі пори можуть мати різну форму та розмір, що дозволяє налаштовувати інтенсивність розсіювання і таким чином ще більше знижувати теплопровідність. Дослідження показали, що багатошарові поруваті структури мають підвищену здатність до розсіювання фононів, що робить їх особливо ефективними в застосуваннях, де потрібна низька теплопровідність.

Термоелектричні елементи є перспективними пристроями для перетворення теплової енергії в електричну та мають важливе значення для різних галузей, зокрема в енергетиці, охолоджувальних системах і навіть у космічних технологіях. Використання поруватих напівпровідників в термоелектричних елементах дозволяє значно покращити ефективність цих пристроїв завдяки їхній унікальній структурі та властивостям. В той же час електропровідність залишається на високому рівні за рахунок збереження електронного транспорту. Завдяки унікальному контролю над розмірами і геометрією пор, можна забезпечити безперешкодний потік електронів через матеріал, що не призводить до значного падіння електропровідності. Останні експерименти показали, що застосування нанокомпозитів у поєднанні з поруватими напівпровідниками дозволяє додатково підвищити електропровідність завдяки ефекту поверхневого посилення, де нанорозмірні частинки створюють канали для ефективного перенесення заряду. Це поєднання дозволяє підвищити коефіцієнт ZT і, відповідно, ефективність термоелектричних перетворювачів, що є критичним для створення ефективних термоелектричних пристроїв майбутнього.

Поруваті напівпровідники, завдяки своїй структурі, впливають на

кілька важливих параметрів, які визначають ефективність термоелектричних пристроїв. Зменшення теплопровідності матеріалу — це ключовий аспект, який впливає на ефективність термоелектричних перетворювачів. Пори створюють бар'єри для фононів, що зменшує передачу тепла через матеріал. Завдяки цьому можна досягти значно нижчої теплопровідності порівняно з непоруватими матеріалами. Контрольований розмір та форма пор дозволяють оптимізувати розсіювання фононів, що додатково підвищує коефіцієнт ефективності. Дослідження показали, що поруваті структури, зокрема нанопори, здатні ефективно розсіювати фонони з різними довжинами хвиль, зменшуючи таким чином загальну теплопровідність. Це є важливим фактором для досягнення високих значень ZT , що робить поруваті напівпровідники привабливими для використання в термоелектричних елементах. Для максимізації ефекту зниження теплопровідності важливо підібрати оптимальні параметри, такі як розмір пор, густина пористості та товщина матеріалу. Наприклад, було виявлено, що нанопори з діаметром у кілька нанометрів здатні найкраще розсіювати фонони, забезпечуючи зниження теплопровідності та підвищення ефективності термоелектричних елементів. Крім того, введення в матеріал пор різних розмірів може створювати додаткові можливості для мультиспектрального розсіювання фононів, що дозволяє значно підвищити ефективність теплоізоляції.

Електропровідність поруватих напівпровідників також може бути оптимізована шляхом контролю концентрації носіїв заряду та геометрії пористої структури. Наприклад, додавання домішок або використання матеріалів з високою мобільністю електронів може дозволити зберегти або навіть підвищити електропровідність, незважаючи на наявність пор. Важливим напрямком є також впровадження нанокомпозитів, де поруваті напівпровідники комбінуються з іншими матеріалами для покращення провідності. Дослідження показали, що такі підходи можуть значно покращити коефіцієнт ефективності та забезпечити стабільність роботи матеріалу в широкому діапазоні температур. Таким чином, завдяки комбінованому впливу

на теплопровідність та електропровідність, можна досягти оптимального коефіцієнта ефективності для конкретних застосувань, забезпечуючи високий рівень перетворення енергії та стабільність роботи термоелектричних пристроїв у різних умовах.

Дослідження поруватих термоелектричних матеріалів привертають увагу багатьох наукових груп по всьому світу. Зокрема, проведено численні експерименти з поруватими наноструктурами на основі кремнію, який є дешевим та екологічно безпечним матеріалом. Дослідження показали, що створення нанопоруватої структури в кремнії дозволяє зменшити теплопровідність на порядок, зберігаючи при цьому достатню електропровідність, що призводить до значного підвищення коефіцієнта ZT.

Іншим прикладом є дослідження поруватих сполук телуриду вісмуту (Bi_2Te_3), які широко використовуються в комерційних термоелектричних охолоджувачах. Вчені виявили, що створення нанопор у цьому матеріалі дозволяє зменшити теплопровідність до значень, які є значно нижчими порівняно з традиційними монокристалічними структурами, що підвищує ефективність термоелектричних перетворень.

Ще один перспективний напрямок — використання металоорганічних каркасних структур (MOF) у термоелектричних пристроях. MOF характеризуються високою регульованою пористістю та можливістю модифікації структури для досягнення бажаних властивостей. Дослідження показали, що ці матеріали можуть бути використані як термоелектричні конверсійні шари з покращеною ефективністю завдяки контролюваній пористості та зменшеній теплопровідності.

Сучасні дослідження також зосереджені на створенні багат шарових структур з чергуванням поруватих та непоруватих шарів, що дозволяє досягти ще більшого зниження теплопровідності. Така конструкція дозволяє розсіювати фонони на межах між шарами, що додатково знижує теплопровідність і підвищує коефіцієнт ZT. Наприклад, дослідження багат шарових нанопористих структур на основі германію показали значні

покращення ефективності термоелектричного перетворення. Таким чином, поруваті напівпровідники мають значний потенціал для покращення ефективності термоелектричних перетворювачів завдяки своїй здатності зменшувати теплопровідність, зберігаючи або покращуючи електропровідність. Багатообіцяючі результати експериментів та досліджень свідчать про можливість широкого використання таких матеріалів у майбутньому для створення високоефективних термоелектричних пристроїв, здатних ефективно перетворювати теплову енергію в електричну.

1.4. Поруваті кристали у світловипромінюючих діодах та інших оптичних пристроях

1.4.1. Вплив поруватої структури на покращення показників випромінювання світла

Поруваті кристали відіграють важливу роль у покращенні ефективності світловипромінюючих діодів (LED) завдяки своїй здатності змінювати оптичні властивості матеріалів. Пориста структура дозволяє ефективно налаштовувати показники рефракції, що сприяє більш ефективному виходу випромінюваного світла з матеріалу. Це особливо важливо для LED, де значна частина світла зазвичай втрачається через внутрішнє відбиття. Завдяки поруватій структурі знижується рефракційний індекс на межах матеріалів, що покращує вивільнення світла і, таким чином, підвищує ефективність випромінювання.

Крім того, поруваті кристали дозволяють створювати мікро- та наноструктури, які слугують для керування світлом на різних масштабах. Це дає можливість зменшувати втрати на відбиття, покращувати випромінювальну здатність, а також оптимізувати спектральні характеристики діодів. Наприклад, мікропористі структури можуть використовуватися для зменшення інтенсивності внутрішнього відбиття, що значно збільшує кількість світла, яке виходить назовні. Завдяки застосуванню наноструктур також

можливо створювати ефект фотонної заборони, який дозволяє направляти світло в потрібному напрямку з мінімальними втратами.

Завдяки впровадженню таких структур з'являється можливість налаштовувати кольорову температуру та інтенсивність випромінювання залежно від потреб конкретних застосувань. Наприклад, використання поруватих структур в LED дозволяє налаштувати спектральні характеристики таким чином, щоб досягти більш природного світла, що підходить для освітлення робочих місць або житлових приміщень. Крім того, поруваті матеріали можуть бути використані для створення спеціалізованих LED, що випромінюють світло з вузьким спектром, яке підходить для біологічних або медичних застосувань, таких як фотодинамічна терапія або вирощування рослин.

Важливим аспектом є і можливість впливати на теплові характеристики LED. Завдяки високій питомій поверхні поруватих матеріалів, тепло, яке генерується під час роботи діодів, може ефективно розсіюватися, що сприяє зменшенню перегріву та підвищенню довговічності пристроїв. Це особливо важливо для потужних LED, які використовуються в автомобільних фарах, прожекторах та інших системах, де стабільність і тривалий термін служби є критичними параметрами.

Таким чином, поруваті кристали, завдяки своїм унікальним властивостям, дозволяють значно покращити ефективність та якість світловипромінювання, розширюючи можливості застосування LED технологій у різних сферах - від освітлення до високотехнологічних медичних приладів.

1.4.2. Приклади застосування поруватих матеріалів у LED

Одним із яскравих прикладів використання поруватих матеріалів у LED є застосування поруватого кремнію. Завдяки високій питомій поверхні та можливості налаштовувати пористість, поруватий кремній дозволяє значно

підвищити інтенсивність випромінювання і зменшити кількість втрат енергії. Поруватий кремній також забезпечує ефективний транспорт носіїв заряду, що сприяє зниженню опору і підвищенню загальної продуктивності пристрою. Крім того, дослідження показали, що поруваті структури можуть зменшувати нагрівання LED завдяки покращенню тепловідведення, що позитивно впливає на довговічність та стабільність роботи світловипромінюючих пристроїв. Таким чином, використання поруватих матеріалів дозволяє знизити енергоспоживання та підвищити ефективність випромінювання, що є ключовим фактором для сучасних енергозберігаючих технологій.

Також варто згадати використання поруватих оксидних матеріалів, таких як оксид цинку (ZnO), який завдяки своїм унікальним оптичним властивостям широко застосовується в ультрафіолетових світловипромінюючих діодах. Пористі структури ZnO дозволяють ефективно керувати спектром випромінювання, знижуючи небажані ефекти, такі як самопоглинання, що в кінцевому підсумку покращує якість випромінювання. Крім того, ZnO має високу стійкість до термічних та механічних навантажень, що робить його ідеальним матеріалом для тривалого використання у складних умовах експлуатації. Сучасні дослідження також показують, що додавання легуючих елементів до поруватих структур ZnO дозволяє додатково покращити ефективність випромінювання та налаштовувати його спектральні характеристики, що робить цей матеріал універсальним для різних типів LED.

Ще одним прикладом є використання поруватого нітриду галію (GaN) для синіх і зелених LED. Поруватий GaN допомагає знизити дефекти кристалічної решітки, що зменшує втрати на рекомбінацію носіїв заряду та підвищує ефективність випромінювання. Також поруватий GaN забезпечує кращий контроль над довжиною хвилі випромінювання, що особливо важливо для високоякісних дисплейних технологій та лазерних діодів. Завдяки своїй високій термостабільності, GaN підходить для застосування в умовах високих температур, що розширює його використання у промислових і космічних застосуваннях.

Поруваті матеріали, такі як кремній, ZnO та GaN, мають великий потенціал у сфері світловипромінюючих діодів завдяки можливості налаштовувати їхні властивості для досягнення максимальної ефективності. Вони дозволяють зменшити втрати енергії, покращити тепловідведення, а також оптимізувати спектральні характеристики світловипромінювання, що робить їх незамінними в сучасних LED технологіях.

1.4.3. Огляд сучасних підходів для покращення характеристик оптичних пристроїв

Сучасні підходи до підвищення ефективності світловипромінюючих діодів та інших оптичних пристроїв включають використання нанорозмірних поруватих структур для оптимізації випромінювання. Наприклад, активно досліджуються фотонні кристали на основі поруватих матеріалів, які дозволяють керувати проходженням світла та покращувати його спрямованість. Це забезпечує більшу інтенсивність та рівномірність випромінювання, що є особливо важливим для дисплейних технологій та освітлювальних приладів.

Іншим підходом є використання композитних матеріалів на основі поруватих напівпровідників, що дозволяє комбінувати переваги різних матеріалів для досягнення оптимальних характеристик. Наприклад, комбінація поруватих структур з матеріалами, що мають високий коефіцієнт електролюмінесценції, дозволяє створювати ефективні джерела світла для спеціальних застосувань, таких як лазерні діоди або біологічне освітлення.

Крім того, важливим напрямком є модифікація поверхні поруватих структур, що дає змогу підвищити їх оптичні характеристики. Наприклад, хімічна обробка поверхні може зменшувати кількість дефектів, що впливають на якість випромінювання, та підвищувати стабільність роботи оптичних пристроїв. Окремо варто відзначити дослідження щодо використання

поруватих матеріалів як середовища для розміщення флуоресцентних наночастинок, що дозволяє оптимізувати спектр випромінювання та підвищити його яскравість. Це є важливим для таких пристроїв, як біосенсиори та освітлювальні прилади, які потребують високої яскравості та точно визначеного спектру випромінювання.

Ще один перспективний підхід полягає у використанні мультишарових поруватих структур для збільшення кількості відбиттів всередині матеріалу, що підвищує загальний вихід світла. Такі мульти шарові структури можуть складатися з шарів з різними пористими властивостями, що дозволяє досягати специфічної взаємодії зі світлом на різних рівнях. Наприклад, це може бути корисним для створення широко спектральних світло випромінюючих пристроїв, здатних випромінювати у декількох довжинах хвиль одночасно.

Ще одним інноваційним напрямком є використання методів самоорганізації для створення поруватих наноструктур з передбачуваними властивостями. Це дозволяє знизити витрати на виробництво та покращити відтворюваність процесу створення світловипромінюючих діодів з високою ефективністю. Наприклад, технології хімічного осадження з газової фази можуть бути використані для створення поруватих шарів, які мають специфічну мікро- та наноструктуру, оптимізовану для ефективного випромінювання світла.

Використання цих сучасних підходів сприяє розробці більш ефективних, довговічних та економічно вигідних оптичних пристроїв, що мають широкий спектр застосувань — від побутових світильників до високотехнологічних приладів для наукових досліджень та медицини. Це показує, що поруваті матеріали відкривають нові можливості для покращення існуючих технологій і створення нових поколінь світловипромінюючих пристроїв. Крім того, дослідження у цій сфері також стимулюють розвиток суміжних галузей, таких як нанофотоніка та матеріалознавство, що сприяє загальному технологічному прогресу.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ ДЛЯ ФОТОННО-КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Значення поруватих фотонно-кристалічних матеріалів та їх перспективи в енергетиці та оптоелектроніці

Фотонно-кристалічні матеріали, особливо з поруватою структурою, є важливою складовою сучасної фотоніки та оптоелектроніки. Вони мають унікальну здатність маніпулювати світлом на різних довжинах хвиль завдяки своїй періодичній структурі, яка створює фотонні заборонені зони — діапазони довжин хвиль, які не можуть пройти через матеріал. Це дозволяє використовувати фотонні кристали для створення високоефективних оптичних фільтрів, світловодів, а також у пристроях для спрямування світлових хвиль.

Особливий інтерес викликають фотонні кристали з поруватою структурою, де пори можуть мати контрольовані розміри та форму. Такі поруваті кристали здатні збільшувати питому поверхню матеріалу, забезпечуючи оптимальну взаємодію з зовнішнім середовищем. Завдяки цій властивості поруваті фотонні кристали знайшли широке застосування в енергетичних пристроях: від сонячних елементів до термоелектричних конвертерів і високочутливих оптичних сенсорів. Зокрема, у сонячних елементах вони можуть поліпшити поглинання світла, а також підвищити ефективність перетворення енергії сонячного випромінювання у електричну.

Цей розділ присвячений дослідженню сучасних методів створення поруватих структур у фотонно-кристалічних матеріалах. Основні завдання розділу:

- Провести огляд ключових технологій формування поруватої структури, зокрема методів, що дозволяють контролювати розміри та морфологію пор. Серед таких технологій — електрохімічне травлення, хімічні методи та лазерне оброблення, кожен з яких має свої переваги у досягненні потрібних характеристик матеріалу.

- Розглянути підходи до контролю розміру та морфології пор. Це включає налаштування параметрів процесу, таких як електрохімічний потенціал, склад електроліту та використання шаблонів, що сприяє отриманню стабільних та функціональних поруватих структур.

- Визначити перспективи подальшого розвитку технологій формування поруватих фотонно-кристалічних матеріалів. Зокрема, дослідити можливість застосування нових матеріалів, здатних розширити функціональні можливості фотонних кристалів в умовах енергетичних та оптоелектронних застосувань.

Підсумовуючи, в цьому розділі буде розглянуто як сучасні технології дозволяють розробляти матеріали з точно налаштованою пористістю, що відкриває нові можливості для їх застосування у високотехнологічних пристроях.

2.2. Фотонні кристали та їх потенціал у нових енергетичних пристроях

2.2.1. Властивості поруватих фотонних кристалів

Поруваті фотонні кристали представляють собою клас матеріалів з періодичною наноструктурою, що дозволяє контролювати поведінку фотонів, подібно до того, як напівпровідникові кристали контролюють рух електронів. Завдяки наявності пористої структури, вони здатні підвищувати рівень світлопоглинання та зменшувати оптичні втрати в матеріалі, що є вирішальними характеристиками для застосувань у фотоніці та енергетиці. Фотонні кристали з поруватою структурою створюють заборонені зони для певних довжин хвиль світла, що дозволяє вибірково відбивати або пропускати окремі діапазони хвиль. Це забезпечує можливість налаштовувати оптичні параметри матеріалу для конкретних застосувань, таких як сенсори, світловоди, лазери тощо.

Однією з ключових властивостей поруватих фотонних кристалів є їх

здатність до підвищеного поглинання світла завдяки значному збільшенню питомої поверхні. Завдяки цьому, фотонні кристали можуть ефективно збирати і поглинати фотони, що є важливим для підвищення ефективності таких пристроїв, як сонячні елементи та інші фотонічні компоненти. Крім того, пористість забезпечує можливість легкого налаштування оптичних характеристик матеріалу шляхом регулювання розміру, форми та щільності пор, що дозволяє адаптувати структуру під конкретні технічні потреби.

Пориста структура фотонних кристалів прямо впливає на їх оптичні властивості, визначаючи інтенсивність розсіювання світла та формування фотонних заборонених зон. У фотонних кристалах з поруватою структурою світлові хвилі розсіюються на межах пор, що дозволяє створювати матеріали з високою фотонною забороненою зоною. Це явище є надзвичайно важливим для розробки пристроїв, які вимагають точного контролю над спектральними характеристиками, таких як фільтри, фотонні підсилювачі і високо чутливі сенсори.

Поруваті структури також дозволяють налаштовувати розсіювання світла всередині матеріалу, що дає змогу зменшувати оптичні втрати і підвищувати інтенсивність вихідного випромінювання. Наприклад, контрольована пористість може допомогти зменшити внутрішнє відбиття і максимізувати вихід світла, що робить ці матеріали ефективними для використання у світловипромінюючих діодах (LED), лазерах та інших оптичних приладах. Крім того, налаштування пористості дозволяє створювати багатофункціональні пристрої, здатні одночасно виконувати кілька функцій, таких як відображення та спрямування світла на різні ділянки кристала.

2.2.2. Застосування у фотоніці та енергетиці

Поруваті фотонні кристали вже знаходять широке застосування у фотонних чипах, сенсорах, лазерах та інших оптичних пристроях. Одним з найбільш перспективних напрямків є використання таких матеріалів у

сонячних елементах для підвищення ефективності перетворення сонячного випромінювання у електричну енергію. Завдяки підвищеному рівню світлопоглинання, фотонні кристали з поруватою структурою можуть значно підвищити ефективність фотогальванічних елементів, зменшуючи втрати через відбиття світла та збільшуючи кількість енергії, що перетворюється на електрику.

У термоелектричних системах фотонні кристали використовуються для ефективного перетворення теплової енергії в електричну. Поруваті структури дозволяють контролювати теплопровідність, зменшуючи її, що сприяє збереженню теплової енергії на поверхні матеріалу, яка потім може бути конвертована в електричну. Таким чином, поруваті фотонні кристали можуть використовуватись у пристроях, що потребують стабільного та ефективного розподілення тепла, таких як електрохімічні батареї та термоелектричні елементи.

На даний час ведуться численні дослідження, спрямовані на створення фотоелектричних пристроїв нового покоління з використанням поруватих фотонних кристалів. Важливим напрямком є застосування таких матеріалів у гібридних сонячних елементах, які поєднують переваги поруватих структур з високоефективними фото активними шарами. Наприклад, використання нанопоруватих шарів кремнію у сонячних елементах дозволяє значно зменшити втрати на відбиття та підвищити поглинання світла, що сприяє підвищенню загальної ефективності таких пристроїв.

Іншим перспективним напрямком є створення сенсорів на основі поруватих фотонних кристалів, здатних детектувати широкий спектр речовин з високою точністю. Поруваті структури в таких пристроях забезпечують високу чутливість та вибірковість, що особливо важливо для застосування у медичних та екологічних сенсорах. Розробка таких сенсорів наразі є одним з головних пріоритетів у фотоніці, оскільки потреба у високоточних сенсорах зростає у зв'язку зі збільшенням вимог до контролю якості води, повітря та інших середовищ.

2.2.3. Реалізації та дослідницькі проекти

Значна кількість сучасних досліджень зосереджена на створенні стабільних і функціональних фотонних кристалів на основі кремнію, InP (індію фосфіду) та інших матеріалів. Кремній є одним із найпопулярніших матеріалів для фотонних застосувань завдяки своїй доступності, стабільності та можливості налаштування оптичних властивостей шляхом створення поруватих структур. Зокрема, багато дослідників працюють над створенням фотонних кристалів з регулярними нанопорами, що можуть ефективно маніпулювати світлом у видимому та інфрачервоному діапазонах.

Одним з яскравих прикладів таких досліджень є розробка дво- та тривимірних фотонних кристалів для лазерних застосувань. На основі поруватих структур розробляються лазери з точним контролем над довжиною хвилі випромінювання, що дозволяє створювати стабільні джерела світла для спектроскопії, телекомунікацій та інших високотехнологічних галузей. На додаток, поруваті фотонні кристали забезпечують ефективне відведення тепла, що покращує надійність і тривалість роботи лазерних пристроїв.

Значні досягнення в області фотоніки були досягнуті завдяки розвитку технологій електрохімічного травлення, яке використовується для створення поруватих структур у кремнії та інших напівпровідниках. Ця технологія дозволяє отримати регулярні та контрольовані пори, що важливо для створення фотонних кристалів з передбачуваними оптичними властивостями. Успіхи у розробці фотонних кристалів на основі індію фосфіду відкривають нові можливості для створення оптичних підсилювачів та високочутливих детекторів, що можуть бути інтегровані у фотонні схеми наступного покоління.

Інший напрямок досліджень зосереджений на розробці технологій, які дозволяють створювати тривимірні фотонні кристали, здатні ефективно працювати в широкому спектрі довжин хвиль. Такі структури мають потенціал для застосування у медичних приладах, де потрібен високий рівень точності та

стабільності при виявленні або обробці сигналів. Наприклад, тривимірні фотонні кристали з поруватою структурою можуть бути використані для контролю пропускання світла, що є корисним для створення оптичних фільтрів та інших спеціалізованих пристроїв.

Поруваті фотонні кристали відкривають нові можливості для розробки енергоефективних та стабільних пристроїв, які можуть використовуватися в різноманітних високотехнологічних галузях. Поточні дослідження спрямовані на оптимізацію технологічних процесів, що дозволяє отримати матеріали з високою регулярністю пор та контрольованими оптичними характеристиками. Це створює міцний фундамент для подальшого розвитку фотоніки та оптоелектроніки, забезпечуючи поступовий перехід до новітніх рішень в галузі енергетики та телекомунікацій.

2.3. Технології формування поруватих структур для енергетичних застосувань

2.3.1. Електрохімічне травлення

Метод електрохімічного травлення є одним з основних та найефективніших підходів до формування поруватих структур у напівпровідникових матеріалах, таких як арсенід галію (GaAs) та індій фосфід (InP). Цей процес включає в себе вплив електрохімічної реакції на поверхню матеріалу, завдяки чому вдається контролювати утворення пор різних розмірів, включаючи макропори (діаметром понад 50 нм) і нанопори (менше 50 нм). Основний механізм цього методу полягає у підводі електричного потенціалу до матеріалу в електроліті, що викликає окислення та розчинення його поверхневих шарів, утворюючи пори. Залежно від електрохімічного потенціалу, щільності струму та концентрації електроліту, можна змінювати морфологічні параметри пористої структури, такі як діаметр і глибина пор, а також їх щільність.

Електрохімічне травлення є відносно універсальним методом, оскільки дозволяє створювати як двовимірні, так і тривимірні поруваті структури. Завдяки здатності до самоорганізації, цей метод дозволяє формувати регулярні, симетричні пористі структури, що є важливим для створення фотонних кристалів. Фотонні кристали — це періодичні структури, що мають особливі оптичні властивості завдяки фотонним забороненим зонам, що виникають внаслідок періодичного розподілу пор у матеріалі. Такі структури особливо ефективні в фотонних застосуваннях, наприклад, у сенсорах, світловодах і лазерах, де пористість дозволяє контролювати розподіл та передачу світла.

Прикладом є процес травлення в InP, де можна налаштовувати розмір та форму пор шляхом зміни електрохімічного потенціалу або додавання в електроліт певних агентів, які змінюють поведінку електрохімічної реакції. Такий підхід дозволяє створювати пори з конкретними морфологічними параметрами, що відповідають певним вимогам оптичних пристроїв. Наприклад, в GaAs пори можуть рости перпендикулярно до поверхні або у напрямках, що відповідають кристалографічним осям, якщо вибрано відповідний електроліт та параметри травлення. Такий контроль напрямку росту пор є критично важливим для створення стабільних фотонних кристалів, які мають передбачувані та відтворювані оптичні характеристики.

Ще однією важливою перевагою електрохімічного травлення є здатність до формування складних тривимірних структур з високою пористістю та різноманітною морфологією. Це дозволяє створювати багат шарові фотонні кристали, що мають різну періодичність пористої структури на різних глибинах. Наприклад, комбінування шарів з великими та дрібними порами дозволяє налаштувати фотонні заборонені зони для кількох довжин хвиль, що розширює спектр застосувань таких матеріалів. Такі налаштовані багат шарові структури можуть застосовуватися в пристроях для оптичної обробки інформації та в системах зв'язку.

Електрохімічне травлення також дає можливість створювати пористі матеріали з високим рівнем контролю над розмірами та щільністю пор. Це має

особливе значення для створення сенсорів, де порувата структура допомагає збільшити площу контакту з речовиною, що детектується, тим самим підвищуючи чутливість пристрою. Крім того, електрохімічне травлення можна використовувати для отримання поруватих світловодів, у яких пори впорядковуються таким чином, що світло може ефективно поширюватися через матеріал, з мінімальними втратами енергії.

Завдяки гнучкості методу, електрохімічне травлення дозволяє створювати пористі структури для різноманітних застосувань, включаючи енергетичні пристрої, як-от сонячні елементи та термоелектричні елементи. У сонячних елементах поруваті структури дозволяють зменшити відбиття світла, що покращує його поглинання і, як наслідок, підвищує ефективність перетворення енергії. Водночас у термоелектричних пристроях пори дозволяють знизити теплопровідність, що важливо для підвищення їх коефіцієнта ефективності (ZT).

Сьогодні електрохімічне травлення є одним з основних методів, що активно розвивається та вдосконалюється для створення поруватих фотонно-кристалічних структур. Важливими аспектами розвитку цього методу є покращення контролю над розмірами пор, підвищення рівня регулярності структури та розширення можливостей для використання різноманітних матеріалів у фотоніці та оптоелектроніці.

2.3.2. Хімічні методи формування поруватих структур

Хімічне травлення є ключовою технологією для створення поруватих структур, особливо у випадках, коли необхідний високий рівень контролю над морфологією пор для точних налаштувань оптичних та електрохімічних властивостей. Цей метод активно використовується для обробки кремнію та сполук групи III-V, зокрема арсеніду галію (GaAs) та фосфіду індію (InP). Основний принцип хімічного травлення полягає у застосуванні специфічних хімічних агентів — кислот, окиснювальних речовин та органічних

розчинників, які взаємодіють з поверхнею матеріалу, викликаючи розчинення його частин і утворення пористої структури. Вибір хімічних агентів і параметрів процесу (температура, концентрація, час реакції) дозволяє модифікувати властивості поверхні для досягнення потрібних характеристик.

Однією з найбільш відомих і широко використовуваних речовин для хімічного травлення кремнію є фтористоводнева кислота (HF). Вона дозволяє утворювати пори різного діаметра з високою точністю, оскільки кремній активно реагує з HF у присутності окиснювального агента. Під час цієї реакції відбувається розчинення кремнію, внаслідок чого на поверхні утворюються пори. Використання контролюючих агентів у складі електроліту дає змогу налаштовувати розмір та густоту пор, що є критично важливим для створення фотонних структур, які потребують точного налаштування для зменшення оптичних втрат і забезпечення високої ефективності поглинання світла.

Хімічне травлення має численні переваги порівняно з іншими методами. По-перше, цей метод дозволяє утворювати складні багат шарові структури з поруватими шарами різної товщини та розмірів пор, що забезпечує більш гнучке налаштування характеристик матеріалу. Наприклад, хімічне травлення кремнію з використанням HF дозволяє створювати мікропори, які значно покращують світлопоглинання. Це особливо корисно у сонячних елементах, де нанопориста поверхня збільшує площу взаємодії зі світлом, сприяючи вищій ефективності перетворення енергії. Більш того, високий рівень контролю, який забезпечується цим методом, дозволяє формувати нанопори з точністю до декількох нанометрів, що критично важливо для застосувань у фотоніці.

Крім того, хімічне травлення може поєднуватися з електрохімічними методами для створення комбінованих багат шарових поруватих структур. Такий підхід дає можливість комбінувати переваги обох методів: електрохімічне травлення забезпечує високу самоорганізацію та періодичність структури, тоді як хімічне травлення дозволяє досягти точнішого контролю над розміром і формою пор. У результаті створюються багат функціональні

матеріали, які можуть мати різні оптичні або електричні властивості на різних шарах. Наприклад, багатошарові структури можуть використовуватись для створення фотонних кристалів, у яких різні шари забезпечують поглинання різних довжин хвиль світла, що підвищує ефективність фотонічних та фотоелектричних пристроїв.

Для хімічного травлення сполук групи III-V, таких як GaAs та InP, також використовуються специфічні кислоти та окиснювачі, які розчиняють матеріал з утворенням пор. Це дозволяє отримати стабільні фотонні структури для застосувань у світловипромінюючих діодах (LED), лазерах та оптичних сенсорах. Зокрема, у фотонних кристалах з GaAs створюються періодичні поруваті структури, які є ефективними для керування проходженням світла, що важливо для оптичних фільтрів. Травлення InP, з іншого боку, може забезпечувати пори з більшою щільністю та меншою глибиною, що підходить для застосувань, де потрібно обмежити розсіяння світла.

Додатковою перевагою хімічного травлення є можливість локальної обробки поверхні матеріалу, що дозволяє створювати зони з різними властивостями. Це особливо актуально для оптичних пристроїв, де важливе налаштування показника заломлення. Використання масок при травленні дає змогу отримувати складні геометричні форми, що можуть бути корисні для створення оптичних лінз або хвилеводів. Наприклад, поруваті структури з різними розмірами пор в окремих зонах можуть забезпечити поступову зміну показника заломлення, що є необхідним для пристроїв із функцією світлорозсіювання.

Таким чином, хімічне травлення є ефективним та гнучким методом, що дозволяє створювати поруваті структури з високою точністю. Його застосування у поєднанні з іншими методами травлення відкриває нові можливості для налаштування пористих структур, що мають значення для широкого спектру застосувань у фотоніці, оптоелектроніці та енергетичних технологіях.

2.3.3. Технології контролю розміру та морфології пор

Контроль параметрів пор є вирішальним аспектом у створенні поруватих матеріалів із заданими характеристиками, особливо для енергетичних та оптоелектронних застосувань. Цей контроль визначає експлуатаційні властивості таких матеріалів, зокрема їхню здатність до поглинання, розсіювання світла та стабільність у різних умовах експлуатації. Основними підходами для досягнення заданих параметрів пор є налаштування електрохімічного потенціалу, зміна концентрації електроліту, а також використання шаблонів для напрямленого зростання пор. Кожен з цих методів дозволяє точно керувати морфологічними характеристиками поруватих структур, досягаючи бажаних результатів.

Електрохімічний метод налаштування потенціалу є одним з найбільш універсальних інструментів для контролю розміру та морфології пор в реальному часі. Застосовуючи різні значення електрохімічного потенціалу, можна змінювати параметри пористості, такі як діаметр, глибина та густина пор. Цей метод є особливо корисним при створенні фотонних кристалів з передбачуваними оптичними властивостями, адже точне налаштування розмірів пор дозволяє регулювати фотонні заборонені зони, які є важливими для оптичних застосувань, таких як лазери та сенсори.

При створенні фотонних кристалів для лазерних та сенсорних технологій особливу увагу приділяють контролю розмірів пор з точністю до нанометра. Таке налаштування необхідне для забезпечення специфічних характеристик світлорозсіювання і пропускання, що визначають частотний спектр роботи пристрою. Наприклад, для забезпечення високої чутливості сенсорів використовують кристали з малими пористими структурами, здатними до ефективного розсіювання світла на різних довжинах хвиль. Це дозволяє підвищити продуктивність оптичних пристроїв, зокрема завдяки мінімізації оптичних втрат у межах структури.

Концентрація електроліту є ще одним важливим параметром, який

дозволяє налаштовувати морфологічні характеристики пористих структур. Висока або низька концентрація електроліту впливає на швидкість травлення, яка, у свою чергу, визначає розмір та густоту пор. Наприклад, при низьких концентраціях електроліту пори формуються повільніше, що може сприяти утворенню регулярних нанопор з точною геометрією. Це особливо корисно для матеріалів, які використовуються у фотоелектричних або термоелектричних елементах, де важливо забезпечити однорідність структури для досягнення стабільних енергетичних показників.

З іншого боку, висока концентрація електроліту може збільшити швидкість травлення, що призводить до формування макропор. Це відкриває можливості для створення багатошарових поруватих структур, де кожен шар має індивідуально налаштовану пористість. Такі багатошарові структури використовуються у фотоніці для розробки матеріалів з поступовим зміщенням фотонних заборонених зон, що підвищує здатність матеріалу до відбиття або пропускання світла на різних довжинах хвиль. Така технологія особливо ефективна у світловипромінюючих діодах (LED) та оптичних фільтрах, де важливо забезпечити стабільну та контрольовану передачу світла.

Використання шаблонів, таких як фотолітографічні маски, є ще одним ефективним методом для контролю параметрів пористості. Цей метод дозволяє створювати поруваті структури з чітко визначеною геометрією та розмірами пор, що сприяє формуванню періодичних пористих структур, зокрема фотонних кристалів. Завдяки застосуванню літорафії можна створювати строго періодичні поруваті структури, які забезпечують високий рівень впорядкованості пор, що важливо для покращення оптичних характеристик фотонних матеріалів.

Літорафічне налаштування дозволяє отримати структури з однаковими порами, які розташовані на однаковій відстані одна від одної, що підвищує їх здатність до керування світлом. Це особливо корисно для створення матеріалів для лазерних застосувань, де важливо забезпечити однорідність та передбачуваність у спектральній характеристиці кристалу. Такі структури

дозволяють досягати високої ефективності пропускання або відбиття світла залежно від налаштувань, забезпечуючи стабільну роботу лазерних систем у телекомунікаціях та сенсорних технологіях.

Важливим аспектом використання шаблонів є можливість створення тривимірних пористих структур, що дозволяє досягти більш складної геометрії. Наприклад, застосування багат шарових шаблонів дає можливість створити структури з різним розміром пор у кожному шарі, що дозволяє ефективніше використовувати світлове випромінювання в оптичних пристроях. Такі багат шарові поруваті кристали забезпечують змінну оптичну характеристику на різних глибинах, що є особливо ефективним у розробці пристроїв для оптичного запису даних та лазерної обробки матеріалів.

Комбінування електрохімічного налаштування, контролю концентрації електроліту та застосування шаблонів є ефективним підходом для створення матеріалів з унікальними характеристиками. Такий підхід дозволяє досягти оптимальних параметрів пористості залежно від конкретних вимог до фотонних або енергетичних застосувань. Наприклад, багат шарові структури можуть поєднувати пори різних розмірів, що забезпечує кращу адсорбційну здатність та можливість контролю світлопропускання.

Такі комбіновані підходи дозволяють створювати багат функціональні поруваті матеріали, які можуть застосовуватися в пристроях для фотокаталізу, фотоелектричних елементах та сенсорах. Важливою перевагою є можливість оптимізувати структуру для одночасного забезпечення високої чутливості, селективності та стабільності, що є критичним для багатьох технологічних рішень у галузі відновлюваної енергетики та оптоелектроніки. Наприклад, багат шарові поруваті матеріали можуть ефективно працювати у високотемпературних умовах, що важливо для створення термоелектричних пристроїв з покращеною ефективністю.

Застосування технологій контролю розміру та морфології пор вже активно використовуються у виробництві фотонних пристроїв, таких як лазери, світловипромінюючі діоди та сенсори. Завдяки контролюванню

параметрів пористості, фотонні кристали можуть бути налаштовані для специфічного використання, що дозволяє знижувати оптичні втрати та збільшувати точність передачі світлових сигналів. Наприклад, у сенсорах на основі поруватих матеріалів створюються поверхні з високою питомою поверхнею, що дозволяє значно підвищити чутливість до хімічних чи біологічних агентів.

У лазерах, використання поруватих структур з високим рівнем контролю над морфологією дозволяє налаштувати довжину хвилі випромінювання, підвищуючи ефективність пристрою. Крім того, використання тривимірних поруватих структур дозволяє значно покращити якість світлового випромінювання та збільшити стабільність пристрою в умовах високих навантажень, що робить такі лазери ефективними для промислових та наукових застосувань.

Таким чином, технології контролю параметрів пор стали основою для створення інноваційних поруватих матеріалів, що відповідають потребам сучасної енергетики та оптоелектроніки. Використання різних методів контролю морфології пор дозволяє досягати заданих характеристик, що забезпечує розширення функціональних можливостей матеріалів для широкого спектра індустріальних застосувань.

2.4. Приклади реалізації технологій у виробництві

2.4.1. Виробництво фотонних кристалів для високочутливих сенсорів

Одним із найбільш перспективних напрямків застосування поруватих фотонних кристалів є створення високочутливих сенсорів. Завдяки своїй пористій структурі фотонні кристали здатні ефективно взаємодіяти з навколишнім середовищем, забезпечуючи високу чутливість до змін у складі речовин, що контактують з їх поверхнею. У таких сенсорах основна роль належить пористості, яка збільшує питому поверхню матеріалу та забезпечує

доступ до реагентів навіть на молекулярному рівні. Це дає змогу виявляти навіть мінімальні концентрації речовин, що важливо для точного аналізу, особливо в біомедичних та екологічних дослідженнях.

У біомедичних сенсорах використання поруватих фотонних кристалів відкриває можливості для створення пристроїв із підвищеною чутливістю до біомолекул. Наприклад, такі сенсори можуть розпізнавати білки, ДНК, віруси та інші біологічні молекули, забезпечуючи швидку діагностику захворювань. Поруваті фотонні структури дозволяють біомолекулам проникати в пори, що збільшує площу взаємодії і тим самим підвищує чутливість сенсора. Наприклад, сенсори для аналізу крові або сечі на основі таких матеріалів дозволяють швидко і точно виявляти певні біомаркери на рівні наночастинок, що є важливим для своєчасної діагностики. Ці сенсори працюють на принципі зміни оптичних характеристик фотонного кристала при контакті з молекулою-мішенню, що дозволяє фіксувати навіть незначні зміни у складі зразка.

В екологічних сенсорах поруваті фотонні кристали також використовуються для виявлення токсичних речовин, забруднювачів повітря чи води. Їхня пориста структура дозволяє ефективно адсорбувати малі молекули газів або важких металів з води, що підвищує точність вимірювання навіть при низьких концентраціях. Ці сенсори можуть використовуватись для моніторингу рівня шкідливих викидів у промисловості або для контролю якості питної води, що є важливим для захисту навколишнього середовища.

2.4.2. Світловоди та оптичні компоненти

Іншим значущим напрямком використання поруватих фотонних кристалів є виготовлення світловодів і різноманітних оптичних компонентів, які знаходять застосування у системах зв'язку, телекомунікаціях та оптоелектроніці. Світловоди на основі поруватих фотонних кристалів

відрізняються здатністю до ефективного спрямування та зберігання світлового потоку з мінімальними втратами. Завдяки налаштованій пористій структурі, що може бути досягнута шляхом контролю діаметра, форми та густоти пор, такі матеріали дозволяють оптимізувати передачу сигналу, підвищуючи стабільність передачі та зменшуючи розсіяння світла.

Особливу роль світловоди на основі поруватих фотонних кристалів відіграють у лазерних системах. У таких системах критично важливо точно налаштувати характеристики світлового пучка, що проходить через матеріал. Поруваті фотонні структури здатні значно знижувати втрати енергії під час передачі світла та мінімізувати розсіяння. Це забезпечує високу якість світлового сигналу та стабільність роботи лазера, що особливо важливо для систем зв'язку з високою швидкістю передачі даних, таких як волоконно-оптичні мережі. Наприклад, фотонні кристали з поруватою структурою використовуються для створення оптичних фільтрів, які забезпечують ефективне відсікання небажаних довжин хвиль, що дозволяє отримати більш чистий світловий потік на виході.

Крім того, світловоди з поруватих фотонних матеріалів можуть застосовуватись у медичній візуалізації та приладобудуванні для лазерного різання та зварювання. Висока здатність до направленої світлопередачі дозволяє забезпечити чіткі та точні результати у процесі візуалізації тканин або у складних технологічних процесах, таких як мікрообробка. Такі пристрої забезпечують можливість створення чітко спрямованих світлових потоків з мінімальними втратами, що підвищує ефективність їх використання в різних галузях промисловості.

Поруваті структури в фотонних кристалах також відкривають нові можливості для виробництва елементів зберігання енергії, таких як акумулятори, суперконденсатори та паливні елементи. У таких пристроях використання поруватих матеріалів дозволяє значно підвищити ємність та швидкість заряджання завдяки збільшеній питомій поверхні, яка забезпечує більшу площу для взаємодії з електролітом. Це сприяє підвищенню загальної

продуктивності пристроїв для зберігання енергії, а також покращує їх стабільність і довговічність, що є критично важливим для енергетичних систем сучасного електротранспорту та відновлюваних джерел енергії.

Одним з найбільш перспективних матеріалів у цій галузі є поруватий кремній, який широко використовується для виготовлення анодів у літій-іонних батареях. Завдяки своїй нанопористій структурі, кремнієві аноди можуть забезпечити значно вищу питому ємність порівняно з традиційними графітовими анодами. Це дозволяє створювати батареї з більшою енергетичною щільністю, що є важливим для електротранспорту, де критичним є питання ємності та швидкості заряджання. Використання поруватого кремнію дозволяє зменшити механічні напруження, що виникають під час циклів заряджання-розряджання, тим самим збільшуючи термін служби батареї.

Також поруваті фотонні кристали використовуються у суперконденсаторах, де пориста структура дозволяє зберігати великі обсяги заряду за рахунок збільшеної питомої поверхні електродів. Це сприяє підвищенню швидкості заряджання і розряджання, що є особливо важливим для пристроїв, які потребують миттєвого постачання енергії, таких як суперконденсатори для систем регенеративного гальмування у транспорті. Використання нанопоруватих структур в електродах суперконденсаторів дозволяє збільшити їхню енергетичну щільність та забезпечити стабільну роботу протягом багатьох циклів заряджання, що сприяє зменшенню енергетичних втрат і підвищенню ефективності систем зберігання енергії.

Крім того, поруваті фотонні кристали мають значний потенціал для використання у водневих паливних елементах. Водень вважається перспективним джерелом енергії майбутнього, однак його зберігання і транспортування потребують нових рішень. Використання поруватих матеріалів дозволяє створювати легкі, міцні та безпечні водневі контейнери, які можуть зберігати водень за високого тиску без ризику втрати або руйнування структури. Крім того, поруваті кристали можуть служити як

каталізатори в електрохімічних процесах, що забезпечує ефективніше перетворення водню в електроенергію, сприяючи розвитку екологічно чистих технологій зберігання та перетворення енергії.

Реалізація технологій формування та контролю поруватих структур у фотонних кристалах відкриває значні можливості для розвитку інноваційних рішень у різних галузях. Від високочутливих сенсорів і оптичних компонентів до енергетичних систем зберігання, поруваті матеріали забезпечують унікальні характеристики, що дозволяють підвищувати ефективність та продуктивність сучасних пристроїв. Завдяки здатності до точної налаштування розмірів і морфології пор такі матеріали стають основою для нових технологічних рішень, які відповідають вимогам сучасної науки та промисловості.

РОЗДІЛ 3. ПОРУВАТІ МІКРОСТРУКТУРИ В ЛУЖНО-ГАЛОЇДНИХ КРИСТАЛАХ

3.1. Опис експерименту

Підготовку зразків штучних монокристалів NaCl з ансамблями пор мікронних розмірів здійснювали наступним чином. Шляхом сколювання кристалу по площинам спайності отримували зразки розмірами 10x10x2 мм. Потім у зразку паралельно широкій грані створювали незавершену тріщину, вийстя якої наближалось до середини грані. Після цього зразок розміщували всередині мідного циліндричного блоку з підтискувачем, призначеним для того, щоб зашкодити подальшому розвиненню тріщини у кристалі. З обох торців мідного блоку на однакових відстанях від зразка розташовували термопари для контролю за розподілом температури вздовж осі блока всередині високотемпературної печі (рис. 3.1). Блок з термопарами розміщували в середній частині кварцової ампули, що забезпечувала можливість створення проточної атмосфери інертного газу, і встановлювали ампулу в керамічній печі коаксіальної циліндричної форми. Після кількогодинної витримки зразку в печі при перед плавильній температурі кристалу відбувався процес «заліковування» вийстя тріщини з утворенням ансамблів пор з середніми розмірами від 1-го до 50 мікрометрів. Спостереження за морфологією (формою і розмірами) пор та їх розподілом здійснювали за допомогою оптичного мікроскопу. Оптичні зображення ансамблів пор можна було отримувати, зокрема, за допомогою цифрової камери, яка розміщувалася в одному з окулярів мікроскопа (рис. 3.2).

Для дослідження подальшої термічно-індукованої еволюції морфології та розподілу пор в ансамблі, за допомогою термопар було з'ясовано розподіл температури вздовж осі керамічної циліндричної капсули печі за температури близько 1000 K в її центральній частині. Встановлена різниця температур між вхідним отвором печі і її центральною частиною дозволила оцінити можливе

значення градієнта температури вздовж осі печі і в подальшому надійно контролювати його за допомогою диференціальної термопари, розробленої на основі термопар в мідному блоці. Для дослідження особливостей руху і перетворення форми пор в кристалі в полі температурного градієнту, зразок розміщували у блоці так, щоб рух пор відбувався у кристалографічному напрямку $[100]$ в бік протилежний від ввійстя тріщини (тобто, в область досконалого кристалу в площині тріщини). Через певні інтервали часу відпал зразка припинявся і зміни в морфології та розподілі пор в ансамблі аналізували за допомогою оптичного мікроскопа (рис. 3.2).

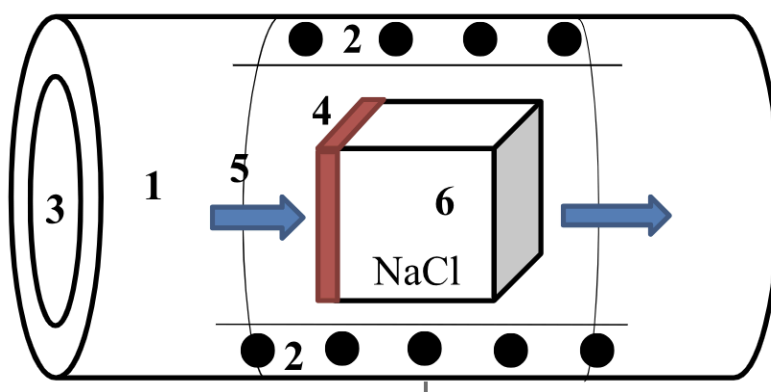


Рис. 3.1. Схема установки для термічно-індукованого формування та формо-перетворення пор у монокристалах: 1) керамічна капсула печі, 2) молібденовий нагрівач, 3) кварцова капсула, 4) мідний тримач кристалу з підтискувачем, 5) проточна атмосфера інертного газу, 6) кристал NaCl.

Після кількох відпалів за однакових температури зразка і макроскопічного градієнта температури, зразок у блоці розміщували в центральній частині печі, де на довжині мідного блоку градієнт температури був відсутній, і проводили відпал зразка в ізотермічних умовах. Аналогічним чином припиняючи відпал через певні проміжки часу для спостереження за змінами, що відбувалися в ансамблі пор.



Рис. 3.2. Схема установки для оптично-мікроскопічного спостереження за морфологією ансамблів пор та рідких включень в оптично-прозорих кристалах: 1) об'єктив мікроскопа, 2) кристалічний зразок, 3) предметний стіл мікроскопа, 4) тримач зразка.

3.2. Аналіз кінематичних особливостей термічно-індукованого перетворення форми пор

Аналіз морфології та розподілу пор в ансамблях, отриманих в монокристалах NaCl за описаною методикою експерименту і підданих термічному відпалу в полі температурного градієнта та за ізотермічних умов, дозволив виявити наступні особливості. По-перше, як і у випадку формування ансамблів включень насиченого водного розчину в монокристалах NaCl (рис. 3.3), для сформованих ансамблів пор характерним є 1) значний розкид за

середнім лінійним розміром пор, 2) наявність у пор середнього і великого розмірів огранки площинами паралельними сингулярним граням кристала (типу (100)), 3) незначне округлення вершин і ребер пор, що на оптичному рівні майже непомітно для великих пор (рис. 3.4), але все більше проявляється із зменшенням розміру пор.

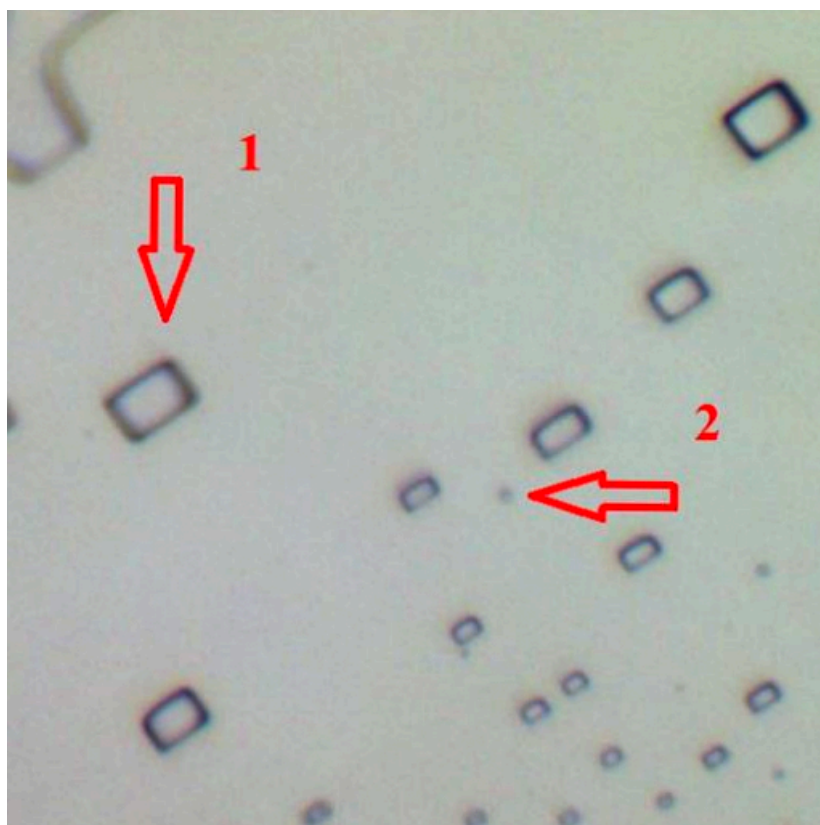


Рис. 3.3. Ансамбль рідких включень, сформованих методом незавершеної тріщини в монокристалі NaCl: 1) велике включення з характерною гранною формою на оптичному рівні, 2) мале включення округлої форми.

По-друге, при термічно-індукованому русі пор (рис. 3.4): 1) проявляється більш чітке огранювання пор великих і середніх розмірів, 2) спостерігаються пори малих розмірів, які практично не змінюють округлу форму і залишаються нерухомими практично протягом усього часу відпалу (аналогічна картина спостерігається і при русі включень у полі температурного

градієнту – див., наприклад включення 2 на рис. 3.3), 3) у процесі руху відбувається видовження пори у напрямку, перпендикулярному градієнту температури, що 4) при тривалому відпалі супроводжується зменшенням об'єму пори.

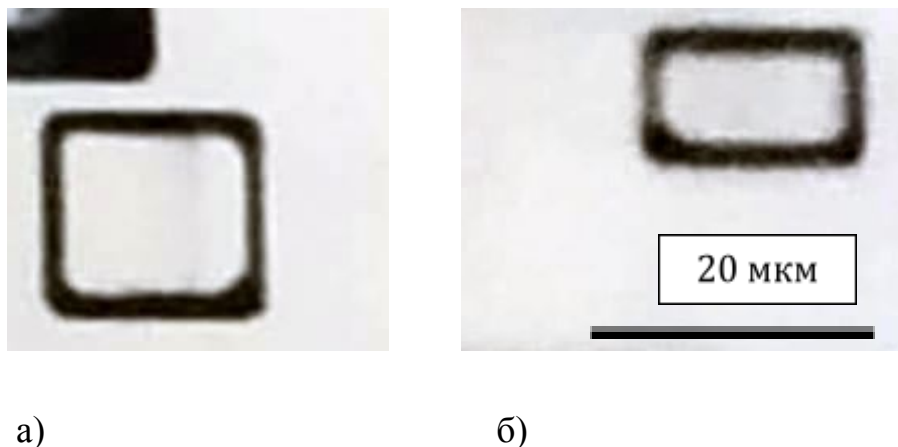


Рис. 3.4. Оптичне зображення великої пори: а) після термічно-індукованого формування методом заліковування незавершеної тріщини у кристалі, б) після 30-ти годинного руху в напрямку градієнту температури (вертикально вгору).

По-третє, при відпалі кристалу з порами в ізотермічних умовах (рис. 3.5) відбувається: 1) зменшення великих і збільшення малих ребер пор, тобто відбувається «стягування» форми пор, що 2) при тривалому відпалі продовжує супроводжуватися суттєвим зменшенням об'єму.

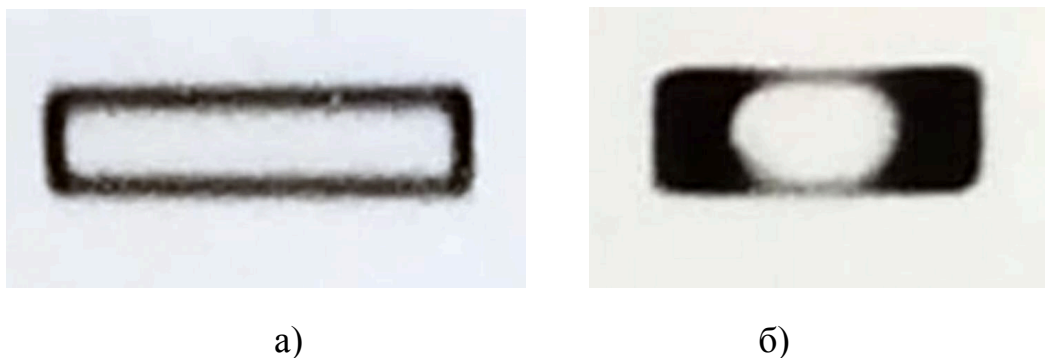


Рис. 3.5. Оптичне зображення великої пори: а) початковий стан після термічно-індукованого руху у напрямку градієнту температури, б) стан після 57-ми годинної витримки в ізотермічних умовах.

З урахуванням описаних особливостей процесів термічно-індукованого формування, руху у полі температурного градієнту та відпалу в ізотермічних умовах пор у кристалі хлориду натрію на основі уявлень теорії шарувато-спірального росту кристалів було виконано аналіз характерних особливостей процесів, що визначають термічно-індуковану еволюцію морфології пор.

Гранні форми великих і середніх пор, які приводяться до руху у полі температурного градієнту, дозволяють стверджувати, що процес перенесення речовини матриці кристалу здійснюється не механізмом дифузії по внутрішній поверхні пори, чи через об'єм кристалу, а саме механізмом перенесення через парову фазу. Дійсно, рух пори зі швидкостями, що спостерігаються в експерименті ($V_{\text{п}} \sim 10^{-10}-10^{-9}$ м/с) можливий лише за умови, що на її більш гарячій поверхні (лобовій) відбувається випаровування кристалу, а на більш холодній поверхні (тильній) – зростання. Той факт, що пора в процесі руху видовжується у напрямку перпендикулярному градієнту температури, свідчить про наявність процесів випаровування також на бічних поверхнях пори. Отже, випаровування кристалу відбувається на п'яти гранях пори, а зростання – на одній. Відомо, що процеси росту/випаровування лужно-галоїдних кристалів відбуваються шаруватим механізмом. Тобто, атоми/молекули, які з парової фази потрапляють на поверхню кристалу, певний проміжок часу («часу життя») знаходяться у стані адсорбції поверхнею. Середній шлях, який вони проходять за час життя у стані адсорбції, називають середньою довжиною дифузійного шляху на поверхні λ_s . «Вбудовування» адатому/молекули в кристал відбувається в місцях зломів елементарних сходин на поверхні. Нескінченим джерелом таких сходин на поверхні росту пори є двогранні кути, які утворюють бічні поверхні з тильною. А от джерелом елементарних сходин на сингулярних поверхнях випаровування за низьких недосичень у паровій фазі ($\sigma < 10^{-2}$) можуть бути лише сходини, що утворюються в місцях

перетину поверхні гвинтовою дислокацією. Отже, першим параметром, що може визначати розподіл включень, запропонованим термічно-індукованим механізмом, є *початкова густина дислокацій в кристалі*. Зазначимо, що густина дислокацій може зростати у війсті незавершеної тріщини внаслідок локальної деформації кристалу при її формуванні. Загалом, це питання є окремим предметом подальших досліджень. Густина дислокацій в описаних кристалах знаходилася в межах $10^{10} - 10^{11} \text{ м}^{-2}$.

Методика експерименту, описаного в даній роботі, не передбачала можливість керованого формування ансамблів пор заданого розміру. Навпаки, результатом кустарності методики був великий розкид пор за розмірами, що дозволило в межах одного з досліджуваних ансамблів пор виявити загальні риси морфологічної еволюції пор з характерним розміром меншим та більшим за середній. По-перше, за даної температури і величини градієнта температури існує граничне значення розміру малих пор, за якого термо-індукований рух не виникає. По-друге, залежність швидкості пор від їх характерного розміру не є лінійною, як передбачає класична теорія, а швидше наближена до параболічної. Тобто, кінетика руху пор з розмірами, меншими за середні, є більш повільною, ніж пор з розмірами вищими за середні. Виходячи з уявлень про дислокаційне джерело елементарних сходин на лобовій поверхні пори, описану залежність кінетики руху пор від їх розміру можна пояснити наступним чином. Переміщення пори, як цілого, відбувається внаслідок переміщення атомів/молекул речовини матриці з лобової поверхні (випаровування) пори на тильну поверхню (росту). Рушійною силою процесу буде відмінність хімічних потенціалів атомів/молекул на лобовій і тильній поверхнях пори, яка в свою чергу визначається перепадом температури на розмірі пори у напрямку градієнту температури. Очевидно, що за сталого значення макроскопічного градієнта температури цей перепад температури буде тим більшим, чим більшим є розмір пори. В свою чергу, недосичення в паровій фазі поблизу поверхні випаровування прямо залежить від різниці потенціалів атомів/молекул на лобовій і тильній поверхнях пори, а отже, від

розміру пори у напрямку градієнту. З теорії спірального росту відомо, що радіус двовимірного зародку ρ^* на гвинтовій дислокації обернено пропорційний величині пере-недосичення. Це означає, що в малих порах з розмірами, меншими за граничний, діаметр критичного радіуса перевищує розмір пори, а тому сходи́на, яка бере початок на гвинтовій дислокації, що перетинає лобову поверхню пори, не може «протиснутися» між точкою виходу дислокації і боковою поверхнею пори. А отже така пора залишатиметься нерухомою. На лобових поверхнях пор, розмір яких менший за деяке середнє значення (що залежить загалом від температури кристалу і величини макроскопічного градієнту температури), елементарна сходи́на, що бере початок на гвинтовій дислокації буде рухатися, але не буде утворювати спіраль. З теорії спірального росту відомо, що крок спіралі повинен бути не меншим за $19 \rho^*$, а це означає, що спіралі випаровування будуть формуватися лише на лобових поверхнях пор, розмір яких суттєво вище середнього значення. Відомо, що нормальна швидкість поверхні випаровування, джерелом сходи́н на якій є спіральна сходи́на, залежить від пере-недосичення (а отже, від розміру пори у напрямку градієнту) за параболічним законом. Ця залежність пояснює характер більш швидкої кінетики великих пор. Отже, щоб сформувати однорідний ансамбль пор з плоско паралельними формами за мінімальний проміжок часу, необхідно прикласти градієнт температури, за якого у порах заданого розміру на лобових поверхнях зможуть формуватися спіралі випаровування. Таким чином, *початковий розмір пор і значення макроскопічного градієнта температури* є ще одними параметрами, що можуть визначати гладкість поверхонь пор на мікроскопічному рівні.

Прояв дифузійних механізмів переносу речовини матриці (по внутрішній поверхні пори і через об'єм кристалу), опосередковано підтверджується округлими формами малих пор, які залишаються нерухомими під дією досліджуваних градієнтів температури ($\nabla T \sim 10^3\text{-}10^4$ К/м). З часом відпалу об'єм малих пор зменшується, що свідчить про наявність процесу

спікання пор, тобто, їх вакансійного розчинення механізмом об'ємної самодифузії. Особливо виразно цей процес проявляється на далеких стадіях відпаду пор в ізотермічних умовах.

Для теоретичного аналізу процесу релаксації форми пори від форми, представленої на рис. 3.5 а), до рівноважної представимо пору у вигляді прямокутного паралелепіпеда з розмірами ℓ_1, ℓ_1, ℓ_2 , де через ℓ_2 - будемо позначати менший розмір пори (у напрямку градієнту температури). Як відомо релаксація нерівноважної форми пори в ізотермічних умовах відбувається із-за різниці кривини чотирьох граней ℓ_1, ℓ_2 і двох граней ℓ_1, ℓ_1 :

$$\Delta K = K_{1,2} - K_{1,1} \cong 2 \left(\frac{1}{\ell_1} + \frac{1}{\ell_2} \right) - \frac{4}{\ell_1}. \quad (1)$$

Після формування в об'ємі пори поблизу її внутрішньої поверхні з кривиною K містяться насичені пари речовини кристалу під тиском P_e :

$$P_e \sim \mu = \mu_c - \gamma \omega K, \quad (2)$$

де γ - поверхневий натяг грані, ω - молекулярний об'єм, тобто, при P_e значення хімічного потенціалу молекул у паровій фазі μ є меншим за значення хімічного потенціалу молекул поблизу плоскої нескінченної поверхні μ_c . Оскільки

$$\begin{aligned} \mu_{1,1} &= \mu_c - 4\gamma\omega/\ell_1; \\ \mu_{1,2} &= \mu_c - 2\gamma\omega \left(\frac{1}{\ell_1} + \frac{1}{\ell_2} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

виникає рушійна сила $\Delta\mu$, що призводить до випаровування речовини кристалу з двох поверхонь ℓ_1, ℓ_1 і конденсації на чотири поверхні ℓ_1, ℓ_2 :

$$\Delta\mu = \mu_{1,2} - \mu_{1,1} = 2\gamma\omega \left(\frac{1}{\ell_2} - \frac{1}{\ell_1} \right). \quad (4)$$

Проміжною ланкою процесу є перенесення молекул через парову фазу і в квазістаціонарному наближенні повинна виконуватися рівність потоків

випаровування I_v , дифузії через газ (або через парову фазу у випадку вакуумних пор) I_r і росту I_p , що призводить до певного співвідношення між відповідними стрибками хімічних потенціалів: $\Delta\mu_v$, $\Delta\mu_r$ і $\Delta\mu_p$, сума яких дорівнює $\Delta\mu$. Зважаючи на той факт, що на поверхнях росту (ℓ_1, ℓ_2) існують джерела елементарних сходин у вигляді двограних кутів між гранями, можна припустити, що значення $\Delta\mu_p \ll \Delta\mu$. Таким чином, щоб процес термічно-індукованого огранювання пор контролювався виключно процесами на поверхнях випаровування, тобто $\Delta\mu \cong \Delta\mu_v$, необхідно формування ансамблів пор здійснювати у вакуумі. Отже наявність вакууму для даної методики є ще одним фактором, що впливає на характер морфологічної еволюції пор і дає можливість забезпечити атомарну гладкість їх поверхонь.

Класична теорія елементарних процесів росту кристалів дає для тангенціальної швидкості руху елементарної сходини в залежності від радіусу її кривини ρ наступний вираз

$$V = \frac{2D_s\Delta\mu}{\lambda_s kT} \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho}\right) \quad (5)$$

де D_s - ефективний коефіцієнт поверхневої дифузії, k - стала Больцмана. Щоб з'ясувати якою може бути морфологія сходин на поверхні випаровування (ℓ_1, ℓ_2), що формуються на гвинтових дислокаціях, виконаємо оцінку недосичення поблизу поверхні для пори рис. 3.5 а):

$$\sigma \cong \frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{2\gamma\omega}{kT} \left(\frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1}\right), \quad (6)$$

де при $\gamma \approx 0,3$ Дж/м, $\omega \approx 4,4 \cdot 10^{-29}$ м³, $kT \approx 1,4 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\Delta K \approx 1,7 \cdot 10^5$ м⁻¹ отримаємо $\sigma \approx 1,6 \cdot 10^{-4}$. За таких низьких значень недосичення радіус двовимірного критичного зародку на дислокації $\rho^* \cong 1/\Delta K \approx 6$ мкм, тоді як розмір великої грані $l_1 \approx 31$ мкм. Отже спіраль випаровування на такій грані сформуватися не може і кінетика релаксації форми пори буде визначатися

швидкістю руху елементарної сходи́ни у вигляді сегмента першого витка спіралі у відповідності до виразу (5) навколо точки виходу на поверхню гвинтової дислокації. Оскільки в процесі релаксації форми пори рушійна сила буде зменшуватися, то відповідно значення ρ^* буде збільшуватися і за певного ступеню неізометричності форми пори, що визначається відношенням l_1/l_2 , процес релаксації зупиниться. Тобто за певного значення $(l_1/l_2)^*$ елементарна сходи́на вже не зможе «протиснутися» між точкою виходу дислокації і боковою гранню пори. В подальшому процес буде супроводжуватися виключно спіканням пори, тобто, її вакансійним розчинення механізмом об'ємної самодифузії. Оскільки, як видно з рис. 3.5 б), процес релаксації форми пори і процес спікання пори супроводжуються появою макроскопічної шорсткості поверхонь пори, що проявляється у втраті оптичної прозорості граней, ці процеси не становлять інтерес для виконання задач, що ставилися в даній роботі.

Наприкінці проведеного аналізу наведемо рекомендації щодо практичної реалізації розглянутої методики термічно-індукованого формування поруватої структури в кристалах. Ця методика за умови її вдосконалення може дозволити формувати періодичні ланцюги плоско паралельних макроскопічних пор з оптично прозорими і гладкими на мікроскопічному рівні гранями. На основі проведеного аналізу можна стверджувати, що визначальними початковими умовами для запровадження даної методики є 1) проста кристалографічна структура речовини матриці – бажано використовувати *кристали з простою кубічною ґраткою*; 2) *оптична прозорість кристалу*, що дозволяє контролювати морфологію пор на оптичному рівні; 3) відносно слабкий тип зв'язку, характерний для *іонних кристалів* або кристалів з Ван дер Ваальсовим типом зв'язку; 4) *контрольована густина дислокацій* з компонентою вектора Бюргерса, нормальною до сингулярних граней кристалу. З метою виключення впливу неконтрольованих домішок на процес формування пор і атомарну гладкість їх

граней бажано розвинення даної методики в умовах *високого вакууму*. Основними параметрами термічної активації процесів формування пор заданого розміру і подальшої еволюції їх морфології, є ефективна *температура кристалу* і значення *одноосного температурного градієнта*. Для вдосконалення методики необхідно розглянути різноманітні способи контрольованого формування незавершених тріщин в кристалі з вістями, що будуть паралельними напрямкам щільної упаковки атомів/молекул кристалу. Наприклад, за допомогою генератора ультразвукових коливань. Крім цього, для забезпечення можливості отримання ланцюгів пор однакового характерного розміру, необхідно розробити механізм контрольованого рівномірно стискування половинок кристалу вздовж вістя тріщини. Після отримання ансамблів замкнених вакуумних пор певних розмірів подальші термічно-активовані процеси можуть виконуватися в умовах відкритої атмосфери.

ВИСНОВКИ

На підставі аналізу, проведеного в даній кваліфікаційній роботі можна зробити наступні висновки. Висока питома поверхня, здатність до фотопровідності та взаємодії з різними середовищами робить поруваті кристалічні матеріали перспективними для створення інноваційних пристроїв для зберігання, перетворення та виробництва енергії. Найбільш актуальними серед них є сонячні елементи, термоелектричні перетворювачі, світловипромінюючі діоди (LED) та інші енергетичні і фотонні системи. Структура поруватих матеріалів варіюється в залежності від методу виготовлення, що включає електрохімічне травлення, анодизацію, хімічне осадження та методи самоорганізації. Особливе місце серед поруватих матеріалів займають напівпровідники (кремній, германій, сполуки класу A3B5), електричні та оптичні властивості яких роблять їх та наноккомпозити на їх основі актуальними матеріалами для застосування в оптоелектроніці, сенсориці, фотоніці. Сучасна електрохімічна методика створення поруватих структур у фотонно-кристалічних матеріалах із-за своєї простоти та дешевизни є найбільш уживаною та розвиненою. Однак, не дивлячись на те, що ця методика дозволяє контролювати розміри та морфологію пор і поруватих структур, вона не є досконалою, передусім, із-за «фактора домішки» - всередині пор знаходяться продукти окислення напівпровідника, конкретний хімічний склад та мікроструктура яких залежать від умов травлення. Фактор домішки суттєво обмежує можливість досліджень зміни фундаментальних фізичних властивостей матеріалів при розмірному переході від макро- до мікропоруватої структури.

З огляду на проведений аналіз в кваліфікаційній роботі досліджені переваги та обмеження альтернативної методики термічно-індукованого формування пор і контролю за їх морфологічною еволюцією. Дана методика передбачає можливість формування в лужно-галоїдних кристалах ансамблів замкнених макропор способом заліковування незавершеної тріщини в умовах

проточної атмосфери інертного газу, або у вакуумі. Подальший термоіндукований рух і перетворення форми пор можуть бути досліджені в умовах відкритої атмосфери без урахування фактору домішки.

Аналіз оптично-мікроскопічних зображень пор, отриманих при їх русі під дією градієнту температури в напрямку щільного упакування іонів в монокристалах хлориду натрію, а також, у процесі відпалу неізометричних пор в ізотермічних умовах, дозволив на підставі уявлень класичної теорії шарувато-спірального росту кристалів встановити наступне: 1) термоіндукований контроль за розмірами і морфологією пор з плоско паралельними гранями можливий за умови наявності достатньої густини дислокацій з компонентою вектора Бюргерса, нормальною до сингулярних граней кристалу; 2) гладкість граней пори на мікрорівні може бути забезпечена за рахунок перекристалізації речовини матриці під дією градієнта температури відповідної (для даної температури кристалу і розміру пори) величини; 3) відпал під дією градієнта температури дозволяє переміщувати пору як ціле і змінювати її розміри із збереженням оптичної гладкості граней; 4) відпал неізометричної пори в ізотермічних умовах призводить до релаксації її форми під дією капілярних сил і спікання пори, що супроводжується втратою оптичної гладкості граней і зменшенням об'єму пори.

Перевагою термоіндукованої методики є можливість формування замкнених пор в умовах високого вакууму і контролю за розмірами і морфологією пор в умовах інертної або відкритої атмосфери, що дозволяє у подальшому досліджувати фундаментальні фізичні (зокрема, електричні і оптичні) характеристики поруватих кристалів у «чистих» умовах. Разом з тим, ця методика є витратною з енергетичної точки зору у порівнянні з традиційною електрохімічною методикою, що використовується для вирішення прикладних аспектів проблеми поруватих кристалічних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tiginyanu, I. M., Ursaki, V. V., Sirbu, L., Enaki, M., Monaico, E. (2009). Novel phosphors based on porous materials. *Phys. Status Solidi C*, 6, 1587-1591.
2. Monaico, E., Ursaki, V., Tiginyanu, I., Nielsch, K. et al. (2017). Gold Electroplating as a Tool for Assessing the Conductivity of InP Nanostructures Fabricated by Anodic Etching of Crystalline Substrates. *J. Electrochem. Soc.*, 164, D179-D183.
3. Zhang, M., Jiang, Q. M., Hou, F., Wang, Z. G., Pan, G. B. (2018). Fabrication of high aspect ratio gallium nitride nanostructures by photochemical etching for enhanced photocurrent and hydrogen production. *Scientific Reports*, 7, 44063.
4. McNulty, D., Geaney, H., Armstrong, E., O'Dwyer, C. (2016). Advances in Nanostructured Electrodes for Energy Storage. *J. Mater. Chem. A*, 4, 4448-4456.
5. Föll, H., Langa, S., Carstensen, J., Christophersen, M., Tiginyanu, I. M. (2003). Porous III-V compound semiconductors: Formation, properties, and comparison to silicon. *Phys. Status Solidi A*, 197, 61-70.
6. Kumar, V., Goel, M., Kumar, A., Agarwal, A. (2015). Influence of anodization on the structural and optical properties of porous silicon layers. *Thin Solid Films*, 594, 35-40.
7. Lehmann, V. (1993). The physics of macropore formation in low-doped n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2836-2843.
8. Chazalviel, J. N. (2010). *Electrochemical Aspects of Nanostructured Semiconductors*. Springer.
9. Canham, L. T. (1997). *Properties of Porous Silicon*. London: INSPEC.
10. Pavesi, L., Lockwood, D. J. (2004). *Silicon Photonics*. Springer.
11. Cullis, A. G., Canham, L. T., Calcott, P. D. J. (1997). The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 82, 909-965.
12. Gaponenko, S. V. (2010). *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*.

Cambridge University Press.

13. Barinov, S. M., Zolotarev, K. I., Tishchenko, A. B. (2002). Microstructure of anodized GaAs surfaces. *Phys. Status Solidi A*, 189, 155-164.
14. Yu, P., Cardona, M. (2005). Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Springer.
15. Freund, L. B., Suresh, S. (2004). Thin Film Materials: Stress, Defect Formation, and Surface Evolution. Cambridge University Press.
16. Schmidt, V., Wittemann, J. V., Gösele, U. (2009). Growth and properties of silicon nanowires. *Chem. Rev.*, 110, 361-388.
17. Uhler, A. (1956). Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. *Bell System Technical Journal*, 35, 333-347.
18. Parkhutik, V. P. (1999). Porous silicon - mechanisms of growth and applications. *Solid State Electronics*, 43, 1121-1141.
19. Rossner, A., Ihlemann, J., Lüerßen, L., Ihlemann, J. (2001). Laser etching of silicon and germanium. *Appl. Surf. Sci.*, 172, 67-76.
20. Green, M. A. (2008). Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion. Springer.
21. Smith, R. A., Anderson, P. W. (2006). Semiconductors. Cambridge University Press.
22. Amato, G., Boarino, L., Giorgis, F., Pirri, C. F. (2003). Photonic properties of porous semiconductors. *Superlattices and Microstructures*, 34, 309-314.
23. Fauchet, P. M. (2000). Silicon nanocrystals: Photonic and electronic 57 applications. *Microelectronics Journal*, 31, 847-852.
24. Kowalski, J. S., Snyder, C. L., Muller, T. (2014). Nanotechnology Applications in Solar Photovoltaics. *Energy Procedia*, 50, 635-642.
25. Tiginyanu, I., Ursaki, V., Monaico, E., Foll, H. (2008). Nanostructured Materials for Photonics and Electronics. Springer.
26. Yablonovitch, E. (1987). Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2059-2062.
27. Bruggeman, D. A. G. (1935). Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeit.

Ann. Phys., 24, 636-679.

28. Merkulov, A. I., Gorbachuk, V. A., Zaitsev, A. B. (2006). Porous semiconductors in optoelectronics. *Opt. Eng.*, 45, 025401.
29. Adachi, S. (2004). Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. Springer.
30. Hull, R. (1999). Properties of Crystalline Silicon. London: INSPEC.
31. Han, H., Feng, Z., Zhou, H., Zhang, H. (2011). Advances in Porous Silicon Technology. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 2825-2838.
32. Kolasinski, K. W. (2005). Silicon Electrochemistry. Wiley-VCH.
33. Thiel, M., Fischer, J., von Freymann, G., Wegener, M. (2009). Three-dimensional photonic crystals. *Opt. Lett.*, 34, 1150-1152.
34. Bisi, O., Ossicini, S., Pavesi, L. (2000). Porous silicon: a quantum sponge structure for photonics and optoelectronics. *Surf. Sci. Rep.*, 38, 1-126.
35. Canham, L. T. (2004). Handbook of Porous Silicon. Springer.