

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**  
**Фізико-математичний факультет**  
**Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів**

«На правах рукопису»

УДК 538.975:621.373.826

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Дарія САВЧЕНКО  
(підпис) (ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 р.

## Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – “Фізика та астрономія”  
освітньо-професійна програма «Комп’ютерне моделювання фізичних процесів»  
на тему: «Фізичні властивості плівок оксиду графену, осадженого на структуру  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  і відновленого лазерним випромінюванням»

Виконав: студент 2-го (магістерського) рівня вищої освіти, групи ОФ - 41мп  
(шифр групи)

Наконечний Ілля Андрійович  
(ПІБ)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Науковий керівник

д.ф-м.н., професор Назаров Олексій Миколайович  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Консультант

\_\_\_\_\_  
(назва розділу)

\_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент к.ф-м.н., с.н.с Петро Мар’янович Литвин  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Засвідчую, що у цьому звіті немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2025

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет фізико-математичний  
(повна назва)

Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів  
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною (освітньо-науковою) програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

Спеціальність 104 – фізика та астрономія

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри

Дарія САВЧЕНКО  
(підпис) (ім'я, прізвище)  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту**

студенту Наконечному Іллі Андрійовичу  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації: Фізичні властивості плівок оксиду графену,  
осадженого на структуру SiO<sub>2</sub>-Si і відновленого лазерним  
випромінюванням

Науковий керівник дисертації Назаров Олексій Миколайович професор,  
доктор фізико-математичних наук  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «06» 11 2025 р. № 4843-с

2. Строк подання студентом дисертації «24» листопада 2025 р.

3. Об'єкт дослідження: Тонкі плівки оксиду графену (GO) та композити GO – ZnO, осаджені на кремнієві підкладки з діоксидом кремнію (SiO<sub>2</sub>-Si).

4. Предмет дослідження: Фізичні, оптичні та електрофізичні властивості плівок GO/rGO (відновлений оксид графену) після лазерного відновлення.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

1. Виготовити та обробити зразки
2. Оцінити вплив лазерного та термічного відпалу на структуру та електричні властивості плівок GO.
3. Дослідити вплив термічного відпалу на поверхневий опір, оптичні характеристики та спектроскопічні ознаки структури.
4. Дослідити вплив лазерної обробки без підігріву підкладки, визначити інтервал режимів, що забезпечує найкраще співвідношення  $I_D/I_G$ . А також повторити дослід з підігрівом підкладки.
5. Розробити програмний код на мові програмування Python для автоматичного підбору параметрів для деконволюції раманівських спектрів.
6. Провести кореляцію отриманих результатів для отримання “оптимального вікна” параметрів відпалу.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:  
Рисунків – 35, Таблиць – 29

7. Орієнтовний перелік публікацій

Laser reduction of Graphene Oxide films on SiO<sub>2</sub>-Si structures / A. Nazarov et al. 26TH SYMPOSIUM ON PHOTONICS AND OPTICS SPO 2025, Kyiv, 6 November 2025. Kyiv, 2025. P. 29–30. URL: <https://indico.psi.ch/event/17524/book-of-abstracts.pdf>.

Наконечний І. А., Назаров О. М. Фізичні властивості плівок оксиду графену, осадженого на структуру SiO<sub>2</sub>-Si і відновленого лазерним випромінюванням. I НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ МАГІСТРАНТІВ ФМФ (за результатами дисертаційних досліджень

*магістрантів*), м. Київ, 27 листопада 2025 р., Київ, 2025. с. 47. URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/77673>.

*Підготовлена стаття до публікації Processing window and structure – property relations for laser-engraver reduction of GO on CMOS-compatible SiO<sub>2</sub>/Si substrate / A. N. Nazarov et al. Applied Surface Science.*

## 8. Консультанти розділів дисертації

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата   |                  |
|--------|-------------------------------------------|----------------|------------------|
|        |                                           | завдання видав | завдання прийняв |
|        |                                           |                |                  |
|        |                                           |                |                  |

9. Дата видачі завдання 01.09.2025

## Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання магістерської дисертації              | Строк виконання етапів магістерської дисертації | Примітка |
|-------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------|
| 1     | Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці   | 01.09.2024                                      | Виконано |
| 2     | Ознайомлення з місцем роботи                                 | 02.09.2024                                      | Виконано |
| 3     | Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури    | 03.09.2024 – 25.11.2024                         | Виконано |
| 4     | Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування            | 26.11.2024 – 28.02.2025                         | Виконано |
| 5     | Наукові дослідження за темою магістерської дисертації (МД)   | 01.03.2025 – 31.08.2025                         | Виконано |
| 6     | Аналіз отриманих результатів                                 | 01.09.2025 – 04.10.2025                         | Виконано |
| 7     | Підготовка розділів МД на основі отриманих даних за темою МД | 05.10.2025 – 24.10.2025                         | Виконано |
| 8     | Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту   | 24.10.2025 – 18.11.2025                         | Виконано |
| 9     | Надання роботи на перевірку керівнику МД                     | 21.11.2025                                      | Виконано |



|    |                                                                                                                                                           |                         |          |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------|
| 10 | Виправлення матеріалу МД згідно зауваження наукового керівника                                                                                            | 21.11.2025 – 24.11.2025 | Виконано |
| 11 | Формування плану публікацій за темою МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проєкту впровадження в КПІ ім. Ігоря Сікорського) | 25.11.2025 – 02.12.2025 | Виконано |
| 12 | Отримання відгуку від керівника МД                                                                                                                        | 03.12.2025              | Виконано |
| 13 | Перевірка МД на плагіат                                                                                                                                   | 06.12.2025              | Виконано |
| 14 | Попередній захист МД                                                                                                                                      | 08.12.2025              | Виконано |
| 15 | Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті                                                                            | 08.12.2025 – 11.12.2025 | Виконано |
| 16 | Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)                                                                                            | 12.12.2025 – 15.12.2025 | Виконано |
| 17 | Подання МД на рецензію                                                                                                                                    | 16.12.2025              |          |
| 18 | Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедру ЗФ та МФП                                                                   | 19.12.2025              |          |
| 19 | Відправка анотації МД на сайт кафедри ЗФ та МФП                                                                                                           | 19.12.2025              |          |
| 20 | Відправка матеріалів МД у бібліотеку КПІ ім. Ігоря Сікорського та сайт кафедри ЗФ та МФП                                                                  | 19.12.2025              |          |
| 21 | Остаточний захист МД                                                                                                                                      | 22.12.2025              |          |

Студент

(підпис)

Ілля НАКОНЕЧНИЙ

(ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

Науковий керівник роботи

(підпис)

Олексій НАЗАРОВ

(ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

## РЕФЕРАТ

**Актуальність теми** потреба у керованому формуванні провідних шарів на основі частково відновленого оксиду графену, а також формуванні оптимальних параметрів, необхідних для даного відпалу. GO у вихідному стані характеризується широкою оптичною забороненою зоною і виступає як діелектрик, а його відновлення відкриває шлях до застосувань у мікро- та наноелектроніці.

**Зв'язок дослідження з науковими програмами, планами, темами** робота виконана на базі кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів фізико-математичного факультету НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» у співпраці з Інститутом фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України.

**Об'єкт дослідження** тонкі плівки GO/tGO та композити GO-ZnO на підкладках SiO<sub>2</sub> – Si і прозорих референсних підкладках після термічного й лазерного впливу.

**Предмет дослідження** залежності між параметрами обробки та еволюцією π-мережі, дефектної структури, оптичної щільності, товщини та поверхневого опору.

**Мета роботи** дослідження впливу умов відпалу та лазерного впливу на зміну фізичних властивостей GO-плівок, а також встановлення кореляцій між оптичними, електрофізичними та раманівськими параметрами як основи неруйнівного контролю.

**Методи дослідження** охоплюють УФ-видиму спектрофотометрію (аналіз графіка Тауца), оцінювання товщини за інтерференційними ознаками, чотиризондові вимірювання поверхневого опору, мікрораманівську спектроскопію з параметризацією піків та деконволюційний аналіз.

**Задачі дослідження** полягають у встановленні кількісних залежностей між режимами термічного та лазерного відновлення плівок GO (і композитів GO – ZnO) на структурах SiO<sub>2</sub>-Si та зміною їх оптичних, електрофізичних і раманівських характеристик. На основі отриманих залежностей визначаються

відтворювані «вікна» параметрів обробки та формуються критерії неруйнівної оцінки ступеня відновлення й однорідності плівок.

**Наукова новизна одержаних результатів** встановлення узгоджених закономірностей впливу температури відпалу, газового середовища, потужності лазера та підігріву підкладки на дефектність і провідність GO/rGO, а також у підтвердженні статистично значущих кореляцій між оптичними, електрофізичними й раманівськими параметрами, що створює підґрунтя універсальної неруйнівної методики контролю.

**Практичне значення одержаних результатів** порівняння режимів обробки. Показано, що інтенсивне термічне відновлення GO спостерігається в діапазоні 160 – 200 °C зі зменшенням поверхневого опору на кілька порядків, а підвищення температури до 250 °C наближає параметри до стану частково відновленого графену. Для лазерної обробки встановлено, що без підігріву підкладки оптимальний ступінь відновлення відповідає потужності близько 8%, тоді як за наявності підігріву оптимум зміщується в діапазон 3 – 4% внаслідок додаткового внеску термічного ефекту. Також обґрунтовано доцільність комбінованого підходу (лазерне + термічне відновлення) як «комплексного алгоритму» керованого формування властивостей.

**Апробація результатів дисертації** Результати роботи були представлені на конференції 26TH SYMPOSIUM ON PHOTONICS AND OPTICS SPO 2025, 5.11. 2025 – 7.11. 2025, Kyiv, Ukraine та підготовлені до публікації в журнал Applied Surface Science

#### **Публікації автора МД**

1) Наконечний І. А., Назаров О. М. Фізичні властивості плівок оксиду графену, осадженого на структуру SiO<sub>2</sub>-Si і відновленого лазерним випроміненням. І НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ МАГІСТРАНТІВ ФМФ (за результатами дисертаційних досліджень магістрантів), м. Київ, 27 листопада 2025 р., Київ, 2025. с. 47.

URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/77673>.

2) Підготовлена до публікації стаття Processing window and structure – property relations for laser-engraver reduction of GO on CMOS-compatible SiO<sub>2</sub>/Si substrate / A. N. Nazarov et al. *Applied Surface Science*.

**Ключові слова** графеновий оксид, відновлений оксид графену, лазерне відновлення, термічний відпал, SiO<sub>2</sub>–Si, композити GO – ZnO.

**В роботі наведено:** використаної літератури – 77 джерел, сторінок: 127, рисунків – 35, таблиць – 29, додатків – 5.

## ABSTRACT

**Actuality of theme** The need for controlled formation of conductive layers based on partially reduced graphene oxide, as well as formation of optimal parameters necessary for this annealing. GO in its original state is characterized by a wide optical band gap and acts as a dielectric, and its reduction opens the way to applications in micro and nanoelectronics.

**Relationship of work with scientific programs, plans, themes** The work was carried out on the basis of the Department of General Physics and Modelling of Physical Processes of the Faculty of Physics and Mathematics of National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” in cooperation with the V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine.

**The object of research** GO/rGO thin films and GO–ZnO composites on SiO<sub>2</sub>–Si substrates and transparent reference substrates after thermal and laser exposure.

**The research subject** correlation between processing parameters and the evolution of the  $\pi$ -network, defective structure, optical gap, thickness and surface resistance.

**Purpose of work** study of the influence of annealing conditions and laser influence on the change in physical properties of GO films, as well as establishing correlations between optical, electrophysical and Raman parameters as the basis of non-destructive testing.

**Research methods** cover UV–visible spectrophotometry (Tauc graph analysis), thickness estimation by interference features, four-zone surface resistance measurements, micro-Raman spectroscopy with peak parameterization, and deconvolutional analysis.

**Research tasks** consists in establishing quantitative relationships between the modes of thermal and laser reduction of GO films (and GO – ZnO composites) on SiO<sub>2</sub>–Si structures and changing their optical, electrophysical and Raman characteristics. On the basis of the obtained dependencies, the reproducible «windows» processing parameters are determined and criteria for non-destructive assessment of the degree of recovery and uniformity of the films are formed.

**Scientific novelty of the results** establishment of consistent patterns of influence of annealing temperature, gas environment, laser power and substrate heating on GO/rGO defectiveness and conductivity, as well as in confirmation of statistically significant correlations between optical, electrophysical and Raman parameters, which creates the basis of a universal non-destructive control technique.

**The practical significance of the results** comparison of processing modes. It is shown that intensive thermal reduction of GO is observed in the range of 160 – 200 °C with a decrease in surface resistance by several orders of magnitude, and an increase in temperature to 250 °C brings the parameters closer to the state of partially reduced graphene. For laser processing, it was established that without heating the substrate, the optimal degree of recovery corresponds to a power of about 8%, while in the presence of heating, the optimum shifts to a range of 3 – 4% due to the additional contribution of the thermal effect. The expediency of the combined approach (laser + thermal reduction) as a «complex algorithm» of controlled property formation is also substantiated.

**Approbation of the results of the thesis** The results of the work were presented at the conference 26TH SYMPOSIUM ON PHOTONICS AND OPTICS SPO 2025, 5.11. 2025 – 7.11. 2025, Kyiv, Ukraine and prepared for publication in the journal Applied Surface Science

## **Publications**

1) Nakonechnyi I. A., Nazarov O. M. Physical properties of graphene oxide films deposited on the SiO<sub>2</sub>-Si structure and reduced by laser radiation. 1ST SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE OF FMF MASTER'S STUDENTS (based on the results of master's thesis research), Kyiv, November 27, 2025, Kyiv, 2025. p. 47.  
URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/77673>.

2) Article prepared for publication: Processing window and structure – property relations for laser-engraver reduction of GO on CMOS-compatible SiO<sub>2</sub>/Si substrate / A. N. Nazarov et al. *Applied Surface Science*.

**Keywords** graphene oxide, reduced graphene oxide, laser reduction, thermal annealing, SiO<sub>2</sub> – Si, GO composites – ZnO.

**The work contains:** references – 77, pages: – 127, figures – 35, tables – 29

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....                                                                                                         | 14 |
| ВСТУП.....                                                                                                                             | 15 |
| РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БУДОВИ ТА ФІЗИЧНИХ<br>ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ОКСИДУ ГРАФЕНУ.....                                               | 18 |
| 1.1 Будова, хімічний склад та дефектна структура оксиду графену.....                                                                   | 18 |
| 1.2. Сучасний стан досліджень оксиду графену, відновленого оксиду<br>графену та композитів GO-ZnO.....                                 | 21 |
| 1.3. Плівки GO/rGO на кварцових підкладках та структурах SiO <sub>2</sub> -Si....                                                      | 22 |
| 1.4 Електрофізичні властивості та механізми перенесення заряду в<br>плівках GO/rGO.....                                                | 24 |
| 1.5 Спектроскопічні методи аналізу структури і хімічного складу плівок<br>GO/rGO (FTIR, раманівська спектроскопія).....                | 29 |
| Висновки до 1-го розділу.....                                                                                                          | 32 |
| РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК GO/RGO<br>І КОМПОЗИТІВ GO-ZnO.....                                                     | 34 |
| 2.1 Технологія формування плівок GO та композитів GO-ZnO на<br>кварцових і SiO <sub>2</sub> – Si підкладках.....                       | 34 |
| 2.2. Режими лазерного відновлення плівок оксиду графену на<br>структурах SiO <sub>2</sub> -Si.....                                     | 36 |
| 2.2.1. Фізичні основи лазерного відновлення.....                                                                                       | 36 |
| 2.2.2 Неперервне лазерне відновлення на структурах SiO <sub>2</sub> -Si.....                                                           | 38 |
| 2.2.3 Вплив атмосферних умов при обробці.....                                                                                          | 39 |
| 2.3 Методика УФ-видимої спектрофотометрії та побудови<br>Таус-залежностей; оцінювання ширини забороненої зони і товщини<br>плівок..... | 39 |

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.1 Отримання спектрів поглинання та коефіцієнта абсорбції.....                                                     | 40 |
| 2.3.2 Залежність Тауца і визначення ширини забороненої зони.....                                                      | 41 |
| 2.4 Методика раманівської спектроскопії плівок GO/rGO на структурах SiO <sub>2</sub> -Si.....                         | 43 |
| 2.4.1 Фізичні основи раманівської діагностики GO/rGO.....                                                             | 43 |
| 2.4.2 Особливості структур GO/rGO на SiO <sub>2</sub> -Si у раманівському експерименті.....                           | 46 |
| 2.4.3 Обробка спектрів.....                                                                                           | 47 |
| 2.4.4 Оцінювання дефектності та розмірів sp <sup>2</sup> -доменів.....                                                | 50 |
| 2.4.5 Специфіка аналізу GO/rGO на SiO <sub>2</sub> -Si.....                                                           | 51 |
| Висновки до розділу 2-го розділу.....                                                                                 | 52 |
| РОЗДІЛ 3 ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....                                                                 | 53 |
| 3.1. Послідовність термічного відпалу плівок GO та GO-ZnO і проведення оптичних вимірювань.....                       | 53 |
| 3.1.1 Підготовка та маркування зразків перед відпалом.....                                                            | 53 |
| 3.1.2 Термічний відпал: режими, послідовність та контроль відтворюваності.....                                        | 54 |
| 3.1.3 Оптичні вимірювання після кожного ступеня відпалу.....                                                          | 55 |
| 3.2 Електрофізичні вимірювання поверхневого опору: чотиризондовий метод.....                                          | 58 |
| 3.3 Збір раманівських спектрів.....                                                                                   | 60 |
| Висновки до розділу 3-го розділу.....                                                                                 | 62 |
| РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ.....                                                                | 64 |
| 4.1 Вплив термічного відпалу на оптичні властивості плівок GO та GO-ZnO ширину забороненої зони і товщину плівок..... | 64 |
| 4.2.1 Спектри пропускання.....                                                                                        | 65 |



|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.2 Графіки Тауца. Визначення ширини забороненої зони для зразків GO–ZnO.....                                        | 66  |
| 4.1.3 Графіки Тауца. Визначення ширини забороненої зони для зразків GO.....                                            | 69  |
| 4.2. Вплив термічного відпалу на поверхневий опір плівок.....                                                          | 71  |
| 4.3. Раманівський аналіз дефектної структури плівок GO/rGO.....                                                        | 74  |
| 4.3.1. Раманівські спектри плівок після відпалу в повітрі та азоті....                                                 | 75  |
| 4.3.2. Вплив підігріву підкладки під час лазерної обробки на параметри раманівських піків.....                         | 80  |
| 4.3.3. Кількісна оцінка ступеня відновлення за інтенсивностями та спектральними параметрами характеризуючих піків..... | 83  |
| Висновки до 4-го розділу.....                                                                                          | 89  |
| ВИСНОВКИ.....                                                                                                          | 91  |
| ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....                                                                                          | 93  |
| ДОДАТОК А.....                                                                                                         | 103 |
| ДОДАТОК Б.....                                                                                                         | 107 |
| ДОДАТОК В.....                                                                                                         | 120 |
| ДОДАТОК Г.....                                                                                                         | 122 |
| ДОДАТОК Д.....                                                                                                         | 125 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КМОН (CMOS – Complementary-symmetry/metal-oxide semiconductor) – комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник

ЯМР – Ядерний магнітний резонанс

ATR (attenuated total reflectance) – Порушене повне внутрішнє відбиття

FWHM (full width at half maximum) – Ширина на піввисоті

GO (ОГ) – Оксид графену

rGO (вОГ) – Відновлений оксид графену

VRH (variable range hopping) – Змінно-діапазонний стрибковий переніс

## ВСТУП

*Оксид графену (GO)* – це двовимірний матеріал на основі графену, що збагачений кисневмісними функціональними групами. Завдяки хімічному окисненню графітових структур GO може виготовлятися у великих кількостях та розчинятися у водних середовищах. Така технологічна гнучкість робить GO привабливим для різного роду застосувань у тонкоплівковій електроніці та оптоелектроніці. Водночас наявність у структурі GO епоксидних, гідроксильних та карбонільних груп призводить до порушення суцільної  $\pi$ -електронної системи графенового шару. Внаслідок цього матеріал набуває ізоляційних властивостей – його ширина забороненої зони перевищує 3–4 еВ [1, 2], а електропровідність різко знижується [3]. Для відновлення графеноподібної структури й повернення високої електропровідності необхідне видалення кисневих груп (відновлення GO), у результаті чого утворюється частково відновлений графен (rGO). Таким чином, наукова проблема полягає у пошуку ефективних методів та умов керованого відновлення плівок GO, що дозволить отримати матеріал з бажаними фізичними властивостями на типових підкладках мікроелектроніки (зокрема у роботі розглядатиметься структури  $\text{SiO}_2\text{--Si}$ ) [4]. Вирішення цієї проблеми покладає великий початок для створення прозорих електродів, гнучких елементів електроніки та хімічних сенсорів на основі графенових матеріалів.

Стан досліджень за цим напрямом, активно спрямований на вдосконалення методів відновлення графенового оксиду (GO), який у вихідному стані є діелектриком через насиченість кисневими групами [5]. Найпоширенішим підходом залишається термічний відпал у діапазоні 150–250 °C, за якого частина функціональних груп видаляється, а електропровідність плівок зростає на декілька порядків – від  $\sim 10^8$  до  $\sim 10^3$

Ом/□ при температурах до 250 °C, що відповідає частково відновленому графену (rGO).

В останнє десятиліття все більше уваги приділяється лазерному відновленню GO, яке відбувається завдяки локальному нагріванню під дією випромінювання видимого діапазону ( $\approx 450 - 532$  нм). Цей метод дозволяє вибірково модифікувати провідність у заданих ділянках плівки, що вже використовується для створення прозорих електродів і мікропровідників. Згідно з попередніми результатами, за певних режимів безперервного лазерного опромінення GO на підкладках  $\text{SiO}_2 - \text{Si}$  вдається досягти рівня структурної впорядкованості, співставного або навіть вищого, ніж після класичного термічного відпалу при 250 °C.

Спектроскопічні методи, насамперед раманівська спектроскопія, підтверджують цей процес, оскільки зникнення смуг  $\text{C} - \text{O}$  та  $\text{C} = \text{O}$  у FTIR-спектрах, поява впорядкованих 2D-смуг та зміна співвідношення  $I_D/I_G$  свідчать про відновлення  $\pi$ -мережі. Встановлено, що ці спектральні параметри добре корелюють із залишковим вмістом кисню й питомим опором, тож можуть використовуватись як неруйнівні маркери ефективності відновлення.

Попри досягнення, існує низка відкритих питань. По-перше, забезпечення однорідного ступеня відновлення по всій площі GO-плівки залишається складним через нерівномірність нагріву при термічній та лазерній обробці. Це вимагає створення підходів до покращення просторової однорідності й методів картування провідності та спектроскопічних параметрів. По-друге, комбіноване застосування термічного і лазерного впливу досліджено недостатньо. У більшості робіт використовується один з методів, хоча їхнє поєднання може дати кращий результат. Зокрема, вплив попереднього підігріву підкладки на ефективність лазерного відновлення практично не вивчався, хоча окремі згадки вказують на можливе зниження енергетичних витрат і підвищення

однорідності. По-третє, композитні структури GO – ZnO залишаються майже не дослідженими. Наночастинки ZnO здатні змінювати оптичні та структурні властивості GO, впливаючи на хід відновлення, але механізми цього впливу ще не з'ясовані. Наявність таких прогалин стримує ефективне використання графенового оксиду в прикладних технологіях і вимагає комплексного вивчення зазначених факторів.

*Метою даного дослідження є встановлення фізичних закономірностей відновлення тонких плівок оксиду графену (GO), осаджених на кремнієві підкладки з шаром діоксиду кремнію ( $\text{SiO}_2\text{--Si}$ ), за умов термічного та лазерного впливу, з метою керованої зміни їх електрофізичних, оптичних і структурних характеристик. Особливу увагу приділено вивченню ефективності комбінованих режимів обробки, зокрема дії лазерного випромінювання за умов попереднього підігріву підкладки, а також аналізу ролі наночастинок ZnO у зміні динаміки відновлення й утворенні провідної  $\pi$ -мережі у складі GO. Здійснення поетапного аналізу (оптичного, електрофізичного та спектроскопічного) дозволяє встановити чіткі кореляції між режимами обробки та функціональними властивостями плівок, що є необхідним підґрунтям для створення технологій виготовлення високоякісних провідних структур на основі частково відновленого графену.*

*Актуальність проведеного дослідження полягає у отриманні результатів, що поглиблюють фундаментальне розуміння процесів відновлення графенового оксиду та підтверджують принципову керованість його фізичних властивостей. Встановлення чітких кореляцій між структурними показниками (раманівські критерії дефектності) і функціональними характеристиками матеріалу (оптична щільність, електропровідність) відкриває шлях до створення універсальної неруйнівної методики контролю якості GO/rGO-плівок.*

## РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БУДОВИ ТА ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ОКСИДУ ГРАФЕНУ

### 1.1 Будова, хімічний склад та дефектна структура оксиду графену

*Оксид графену (GO)* – двовимірний нестехіометричний вуглецевий матеріал із шаруватою будовою, що походить від графену та графіту й містить суміш областей із  $sp^2$  - і  $sp^3$  -гібридизованим вуглецем. Базова гексагональна ґратка зберігається внаслідок численних перетворень, однак значна частина атомів вуглецю входить до складу функціоналізованих центрів із кисневмісними групами. Внаслідок цього формується гетерогенна структура з фрагментованими островами  $sp^2$ -типу, вбудованими в матрицю  $sp^3$ -вуглецю з великою кількістю дефектів [1].

Еволюція структурних моделей графітового оксиду (відображена на рисунку 1.1) включає підходи Гофмана [6], Рюсса [7], Шольца-Боема [8] Накаджіми-Мацуо [9] та Деканні [10], відповідні автори яких розглядають різні комбінації гідроксильних, епоксидних та карбонільних груп, а також хвилясту (частково аморфну) будова шарів. Узагальнений аналіз вказує на суттєву варіацію співвідношення C/O та видозміну морфології залежно від умов відновлення. При цьому зразки, отримані за методами Броді, Штауденмайєра та Гаммерса, відрізняються як ступенем відновлення, так і рівнем домішок, включно з сіркою та продуктами глибокої деградації [11].

У сучасній літературі як еквівалентний стандарт найчастіше можна зустріти модель Лерфа-Кліновські [12], у якій в одне ціле поєднуються  $sp^2$ -/ $sp^3$ -карбонові центри та розподіл основних функціональних груп у площині й на границях листа.

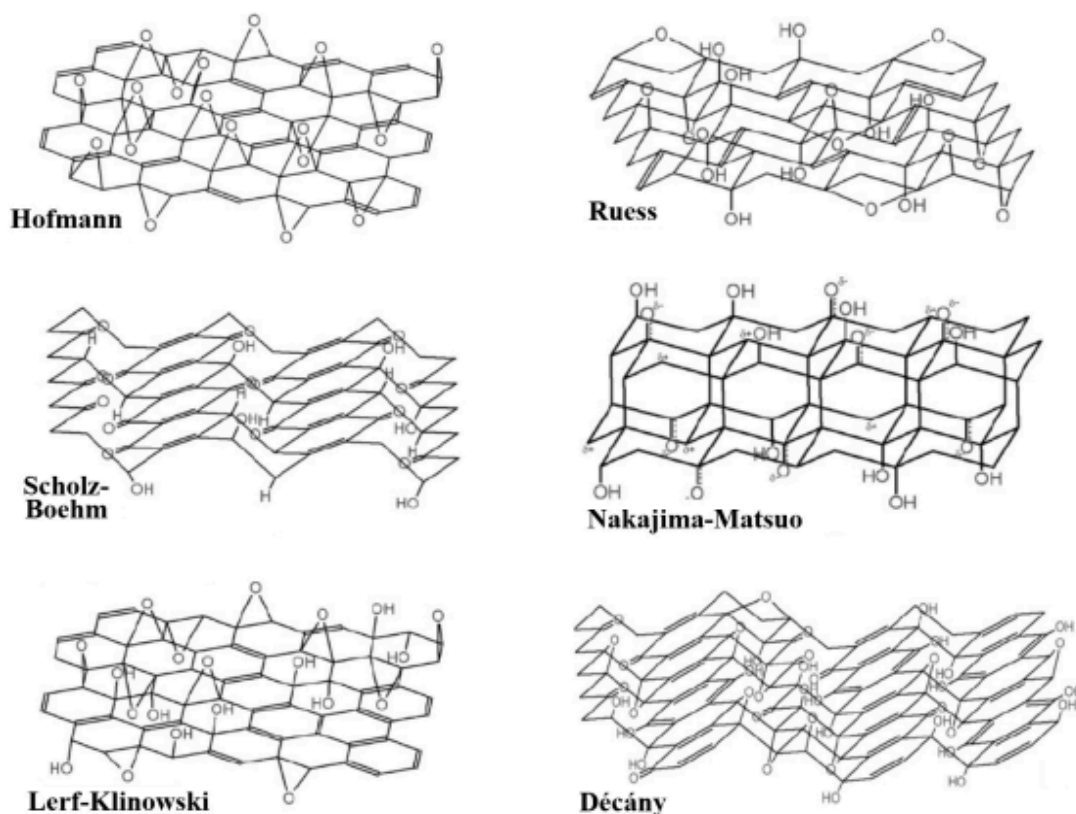


Рисунок 1.1 – Історично сформовані структурні моделі GO [13]

Згідно з моделлю Лерфа-Кліновські та її сучасними модифікаціями, гідроксильні та епоксидні групи переважно локалізуються в базальній площині, тоді як карбонільні та карбоксильні фрагменти зосереджуються на краях і в околі розривів ґратки. Дані твердотільної ЯМР-спектроскопії та фотоефектної спектроскопії підтверджують наявність доменів із сигналами поблизу  $130 \text{ ppm}$  ( $\text{sp}^2$ -вуглець) і широкого набору кисневмісних центрів у діапазоні  $60\text{--}70 \text{ ppm}$ , що відповідають епоксидним та гідроксильним групам [12]. Подальші дослідження розподілу функціональних груп демонструють існування зон щільного окиснення, у яких накопичуються переважно гідроксильні центри, тоді як епоксиди та карбоксили мають більш рівномірний просторовий розподіл [11, 14].

Дефектна структура оксиду графену охоплює кілька рівнів впорядкування. Перший рівень формують *функціоналізаційні дефекти*, де атоми вуглецю в гексагональній сітці переходять у  $sp^3$ -стан внаслідок приєднання *O-вмісних груп*; така перебудова перериває  $\pi$ -кон'югацію й створює локальні ізольовані ділянки. Другий рівень утворюють внутрішньоплощинні ґраткові дефекти – вакансії, багатократні відсутні атоми та дірки, які виникають внаслідок надлишкового окиснення й дегазації вуглецю з утворенням CO/CO<sub>2</sub> [11, 15]. За результатами електронної мікроскопії й моделювання демонструється корельований розподіл таких дефектів, причому граничні області та зони підвищеного окиснення виявляють найбільшу їхню концентрацію [3, 17].

Сучасні теоретичні та експериментальні дослідження розглядають дефекти не лише як небажаний побічний ефект, а як структурні зміни, що визначають механічну, електричну та хімічну поведінку GO. У роботах по моделюванню з перших принципів [15, 11] автори демонструють стабілізацію карбонільно-декорованих дірок і тенденцію до формування топологічно складних кластерів, які модифікують локальну електронну щільність та змінюють енергетичний спектр поблизу рівня Фермі. Дані аналізу інтенсивності D-смуги в раманівських спектрах, параметрів міжшарової відстані за даними рентгеноструктурного аналізу та еволюції складу при термічному чи гідротермальному відновленні – підтверджують високу насиченість дефектами навіть після часткового видалення кисню, що принципово відрізняє GO від ідеалізованого графена й визначає подальшу поведінку при лазерному або ж термічному впливі [16].



## 1.2. Сучасний стан досліджень оксиду графену, відновленого оксиду графену та композитів GO-ZnO

Сучасні дослідження оксиду графену (GO) та відновленого оксиду графену (rGO) демонструють інтенсивний розвиток у галузях електроніки, хімічних сенсорів, біомедицини та енергетики, у зв'язку з можливістю керуванням електронною структурою за рахунок варіації ступеня окиснення, дефектності та відновлення. GO позиціонується як хімічно функціоналізована, гідрофільна та діелектрична форма графену, тоді як rGO наближається за своїми властивостями ближче до напівпровідників або навіть квазіметалів (залежно від методу їхнього відновлення) [18].

Для оксиду графену сучасний стан досліджень характеризується одночасним розвитком трьох взаємопов'язаних напрямів. Перший охоплює оптимізацію методів синтезу та контролю ступеня окиснення, дефектності й розміру пластин [19]. Другий напрям стосується цілеспрямованої функціоналізації поверхні GO для керування флуоресцентними, адсорбційними та міжфазними властивостями композитах [20]. Третій охоплює прикладні дослідження в енергетиці, сенсориці та мембранних технологіях [21, 22], де графен оксид використовується у вигляді мембран, покриттів і тривимірних каркасів для іонного транспортного та селективного розділення речовин.

*Відновлений оксид графену* розглядається як широке сімейство матеріалів з керованою часткою з  $sp^2$ -доменів, електропровідністю та пористістю. Автори робіт [19, 23, 24] зазначають, що послідовний перехід від традиційних хімічних реактантів до зелених методів, що базуються на рослинних екстрактах – забезпечують високу електропровідність та придатність матеріалу до використання у біомедичних системах, сорбентах і електродах суперконденсаторів.

Композити на основі GO–ZnO (також і rGO–ZnO) описаних у сучасних оглядових роботах [25, 26], позиціонуються як окрема підгрупа графеноподібних гібридів для екологічних та біомедичних застосувань. Для цих систем характерним є фотокалітичний напрям: ZnO – виступає напівпровідниковим компонентом з широкою забороненою зоною, GO/rGO виконує роль провідної матриці з електронним колектором, що обмежує рекомбінацію носіїв заряду. Сучасні експериментальні дослідження демонструють підвищену ефективність деградації органічних барвників, пестицидів, антибіотиків і важких металів у порівнянні з чистим ZnO, причому максимальний ефект досягається при оптимізованому вмісті GO/rGO та контрольованому розподілі наночастинок у вуглецевій матриці.

### **1.3. Плівки GO/rGO на кварцових підкладках та структурах SiO<sub>2</sub>–Si**

Плівки оксиду графену (GO) та відновленого оксиду графену (rGO) на кварцових підкладках і структурах SiO<sub>2</sub>–Si у сучасних дослідженнях виконують функцію модельних систем для оптоелектроніки, сенсорики та лазерної мікрообробки, сумісної з мікроелектронними технологіями. [27] Кварц забезпечує високу оптичну прозорість і термічну стабільність, тоді як структури SiO<sub>2</sub>–Si відтворюють типову платформу кремнієвої мікроелектроніки та дають змогу аналізувати поведінку GO/rGO-плівок в умовах, близьких до реальних інтегральних схем.

Формування GO-плівок на кварцовому склі та SiO<sub>2</sub>–Si відбувається переважно методами розчинної технології: центрифугуванням (spin-coating), розпиленням (spray-coating), дип-покриттям, електростатичною самозбіркою та крапельним осадженням [28, 29]. Електростатична самозбірка на амінофункціоналізованому шарі SiO<sub>2</sub>

(APTMS) дає можливість отримувати на  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  однорідні GO-шари товщиною 1–3 моношари, які після термообробки перетворюються на безперервні плівки rGO з високим ступенем кристалічності [30].

Для кварцових підкладок у роботах з кінетики термічного відновлення GO демонструється можливість точного контролю ступеня відновлення та дефектності шляхом відпалу в інертній атмосфері в діапазоні температур від 100 до 800 °C [31]. У таких умовах GO-плівки товщиною кілька нанометрів, сформовані центрифугуванням, зберігають цілісність, тоді як вміст кисню й параметри міжшарової відстані змінюються монотонно зі зростанням температури, що відображає послідовне видалення епоксидних, гідроксильних і карбоксильних груп [32, 33]. Для багатошарових rGO-плівок на кварці описується поєднання високої оптичної прозорості у видимому діапазоні з достатньою електропровідністю, що робить такі структури придатними для прозорих нагрівачів, оптоелектронних елементів та термоелектричних випробувань [22, 27].

GO-плівки на різних діелектричних підкладках демонструють суттєві відмінності структури й оптичних характеристик, зумовлені взаємодією з поверхнею та буферними шарами. У порівняльних дослідженнях для скла, кварцу,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  та інших матеріалів показується, що тип підкладки й наявність наночастинок золота як буфера можуть індукувати короткодіапазонний порядок у GO-шарі, збільшення міжплощинної відстані та часткове відновлення при осадженні [32]. Така чутливість до поверхні особливо важлива для структур  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ , де довготривалий вплив термообробки, заряджених пасток у  $\text{SiO}_2$  та залишкових напружень змінює розподіл дефектів і локальну провідність у GO/rGO-шарі [33].

Структури типу  $\text{GO/SiO}_2/\text{Si}$  використовуються як основа для гетеропереходів і діодних елементів, де GO або нанокристалічний GO

формує активний шар на поверхні  $\text{SiO}_2$ . Для таких систем описується формування гібридного р–n-переходу із помітною нелінійністю вольт–амперних характеристик, залежністю параметрів від товщини GO-шару та умов відновлення [33]. У роботах з прямого відновлення GO кремнієм демонструється застосування кристалічного Si як відновлюючого шаблону, що призводить до формування rGO-плівки безпосередньо на кремнієвій підкладці й відкриває шлях до інтегрованих структур rGO/Si та rGO/SiO<sub>2</sub>/Si без додаткових реагентів [34].

Дослідження інтерференційного контрасту показує, що оптимальне поєднання товщини  $\text{SiO}_2$  та GO забезпечує максимальну видимість моно- і кількшарових GO-плівок в оптичному мікроскопі. Аналіз RGB-параметрів відбитого світла дає змогу будувати двовимірні карти кольору як функцій товщини GO-шару та діелектричної плівки, що використовується для швидкого контролю кількості шарів і однорідності осадження на  $\text{SiO}_2$  / Si [35].

Структури GO/rGO на  $\text{SiO}_2$ –Si виступають також базою для лазерно-індукованого відновлення й мікроструктурування. При осадженні GO центрифугуванням на  $\text{SiO}_2$  / Si з подальшою обробкою імпульсним KrF-ексимерним лазером реалізується локальне фототермічне перетворення GO в rGO, що супроводжується суттєвим зменшенням опору, зміною інтенсивності D- та G-смуг у раманівських спектрах і модифікацією топографії поверхні [4].

#### **1.4 Електрофізичні властивості та механізми перенесення заряду в плівках GO/rGO**

Плівки оксиду графену (GO) та відновленого оксиду графену (rGO) становлять типову дисордерну  $\pi$ -вуглецеву систему, у якій електрофізичні

властивості визначає конкуренція між локалізованими електронними станами в  $sp^2$ -доменах, ізолювальними  $sp^3$ /оксидними областями та іонно-полярними середовищами, пов'язаними з адсорбованою водою та кисневмісними групами. Зміна ступеня окиснення, дефектності й топології мережі листів забезпечує широкий діапазон питомої провідності: від ізолюючих GO-плівок із  $\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-2} \text{ S/cm}$  до напівметалоподібних rGO-структур із  $\sigma \sim 10^2 - 10^3 \text{ S/cm}$  [2].

Особливості дисордерної топології rGO добре ілюструє *атомно-роздільне зображення*, показане на рисунку 1.2. Саме ця мозаїчна структура визначає локалізацію носіїв, механізми стрибкового переносу та формування перколяційних каналів.

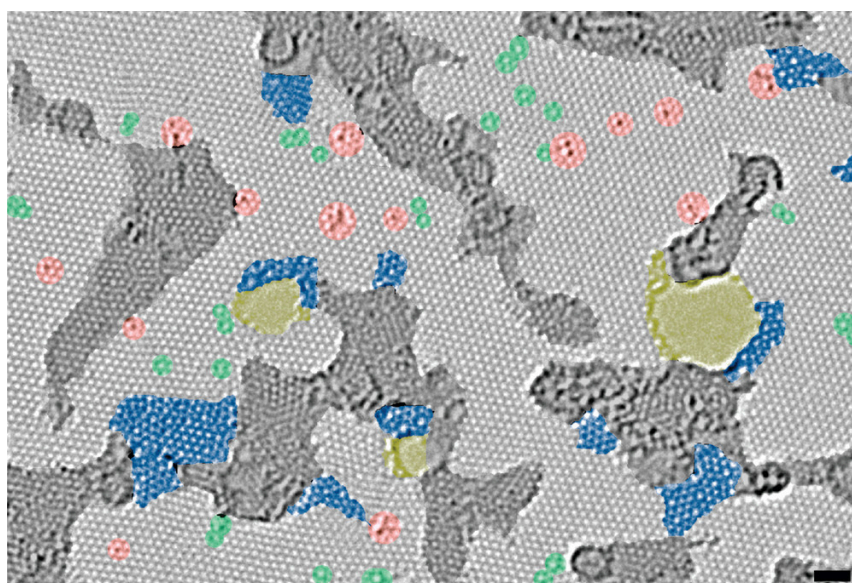


Рисунок 1.2 – Атомно-роздільне ТЕМ-зображення одношарової мембрани rGO з кольоровою розміткою дефектних областей: світло-сірі – кристалічні  $sp^2$ -ділянки; темно-сірі – забруднені або аморфні області; сині – розупорядковані карбонові мережі; червоні – ад-атоми та домішкові центри; зелені – ізольовані топологічні дефекти; жовті – пори та реконструйовані краї [36].

Для GO-плівок електропровідність переважно має напівпровідниковий характер. Температурні залежності  $\sigma(T)$  часто відповідають активаційній поведінці типу Arrhenius у проміжному діапазоні температур (приблизно 150 – 400 K) з ефективною енергією активації  $W \sim 0,1$  eV, що пов'язано з переходами між локалізованими  $\pi$ -станами, розділеними оксидними бар'єрами [37]. У низькотемпературній області ( $T \leq 150$  K) домінує змінно-діпазонний стрибковий переніс (variable range hopping, VRH), для якого спостерігається лінійність залежності  $\ln \sigma$  від  $T^{-p}$  із показниками  $p = 1/3$  або  $1/4$  (3D- та 2D-моделі Mott) або  $p = 1/2$  (модель Ефроса–Шкловського з кулонівською щільною у густині станів) [38]. *Такі залежності вказують на транспорт по мережі сильно локалізованих станів у  $sp^2$ -кластерах, зв'язаних тунелюванням через  $sp^3$ /оксидні області.*

Каскадне зростання провідності при термічному або хімічному відновленні описується моделлю переходу “ізолятор – напівпровідник – напівметал”. У роботі [34] автори демонструють, що послідовне видалення кисневмісних груп та збільшення ефективного розміру  $sp^2$ -доменів призводить до зростання  $\sigma$  на кілька порядків і до поступового наближення до напівметалоподібної поведінки, при якій температурний коефіцієнт опору змінює знак. При проміжному ступені відновлення зберігається домінування VRH-переносу, тоді як для глибоко відновлених, високопровідних rGO-плівок провідність набуває слабкої температурної залежності, характерної для перколюючих мереж з'єднаних напівметалевих доменів [39].

У багат шарових rGO-плівках, сформованих шляхом осадження дисперсій GO з подальшим відновленням, основний внесок у транспорт створює перколююча мережа накладених пластин з високою внутрішньою провідністю, розділених тунельними контактами з підвищеним опором [38].

На рисунку 1.3. подано структурну еволюцію від домінування  $sp^3$ -вуглецю до формування безперервної  $\pi$ -спряженої мережі, що забезпечує різке зростання провідності та перехід до режиму напівметалів.

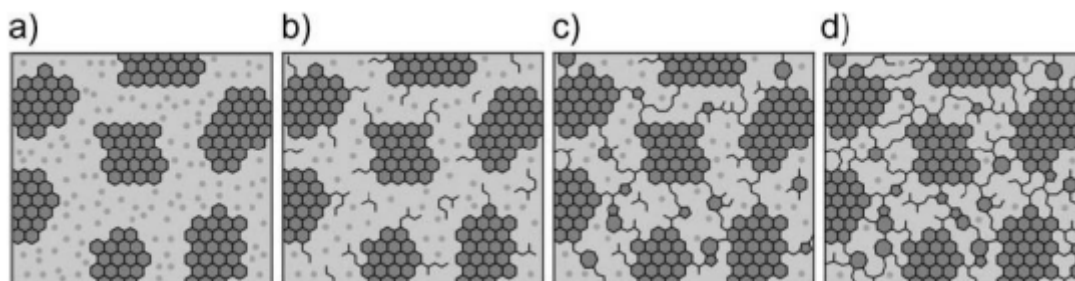


Рисунок 1.3 – Структурна модель GO на різних стадіях термічного відновлення: а) кімнатна температура; б)  $\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в)  $\approx 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  (початок перколяції  $sp^2$ -кластерів); д)  $\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  [29].

Комплексне дослідження випадкових стеків rGO-пластин демонструє багатомасштабний перенос: всередині окремої пластини реалізується *квазідвовимірна провідність*, а між пластинами – *стрибковий перенос і тунелювання через міжшарові зазори та залишкові оксидні бар'єри* [38]. Контроль геометричних параметрів (середній розмір і товщина флейку), щільності упаковки та ступеня відновлення дозволяє варіювати опір плівок у діапазоні кількох порядків при незмінній товщині.

Додатковий рівень складності створює *іонна та змішана іонно-електронна провідність*, особливо виражена в гідрофільних GO-плівках. Згідно з спостережень – за низької вологості електричний струм переважно обумовлюється електронним стрибковим переносом, тоді як при підвищенні відносної вологості адсорбовані молекули води формують протон-провідні шляхи вздовж функціональних груп і між шарами, що викликає різке зростання загальної провідності та зміну частотної залежності імпедансу [40, 41, 24].

Сучасні дослідження GO-мембран розкривають механізм подвійної іонно-електронної провідності, де вклад протонів та інших іонів співіснує з електронним переносом у  $sp^2$ -доменах, а сумарна провідність чутливо залежить від вологості, рН і іонного складу середовища [43].

Для rGO-плівок, отриманих багатокаскадним відновленням або Joule-нагрівом, фіксується формування високопровідних каналів зі значною анізотропією провідності. У роботах з інтенсивним джоулевим нагріванням [4, 44, 45] автори демонструють досягнення локальних температур порядку кількох тисяч кельвінів, що призводить до глибокої дехідації, росту кристалічних областей і формування структур із надвисокою провідністю при збереженні гнучкості та низької товщини [38, 39]. Температурні залежності  $\sigma(T)$  для таких плівок часто описуються слабо металічною поведінкою або моделями перколюючого напівметалу з додатковим внеском стрибкового переносу на межах доменів і в областях підвищеної дефектності.

У композитних системах на основі полімерів, керамічних матриць або пористих каркасів введення rGO-пластин формує характерну перколяційну картину: провідність різко зростає при досягненні критичної концентрації наповнювача, після чого  $\sigma$  масштабується як  $(p - p_c)^t$ , де  $p$  – об’ємна частка rGO,  $p_c$  – поріг перколяції,  $t$  – критичний показник [46]. Наявність іонно-провідних компонентів (солі, протон-провідні полімери, вода) призводить до взаємодії електронної та іонної провідності та модифікації перколяційних характеристик, що особливо виражено у вологих GO-композитах та цементних системах з GO-добавками [43].



## 1.5 Спектроскопічні методи аналізу структури і хімічного складу плівок GO/rGO (FTIR, раманівська спектроскопія)

Фур'є-інфрачервона спектроскопія (FTIR) та раманівська спектроскопія на сьогодні становлять базовий інструментарій структурно-хімічної діагностики плівок оксиду графену та відновленого оксиду графену. Обидва методи забезпечують взаємодоповнювальну картину: FTIR безпосередньо фіксує набір кисневмісних функціональних груп у площині та на краях листів, коли раманівські спектри відображають стан  $sp^2$ -вуглецевого каркасу, ступінь дефектності, розмір  $\pi$ -кон'югованих доменів і еволюцію структури під час термічної, хімічної чи лазерної обробки [47].

FTIR-спектри оксиду графену демонструють характерний набір смуг, які відповідають основним кисневмісним групам. У широкій області  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  реєструється інтенсивна й розширена смуга валентних коливань O–H, зумовлена гідроксильними групами й адсорбованою водою [14]. У діапазоні  $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$  спостерігається смуга C=O, яка відповідає карбонільним і карбоксильним фрагментам по краях листів. Область  $1570\text{--}1630\text{ см}^{-1}$  містить вклад C=C-коливань у залишкових  $sp^2$ -доменах, тоді як у зоні  $1200\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  фіксуються смуги C–O(H) та C–O–C, характерні для гідроксильних і епоксидних груп. У низькочастотному діапазоні  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  виявляються коливання C–O в етерних та епоксидних фрагментах.

Сукупність цих сигналів узгоджено описується у низці експериментальних і оглядових робіт [48, 20, 49], де підкреслюється домінування гідроксильних, епоксидних, карбонільних та карбоксильних груп у FTIR-спектрах GO. У процесі відновлення GO до rGO FTIR-спектри зазнають систематичних змін. Інтенсивність смуг C=O (карбоніли,

карбоксили) та C–O–C / C–OH істотно зменшується або майже зникає, що відображає деградацію оксидного фрагменту, тоді як смуга C=C (близько 1580–1620  $\text{cm}^{-1}$ ) відносно посилюється й стає більш вираженою. Зменшення площі оксидних піків у відношенні до площі смуги C=C використовується як напівкількісний показник ступеня відновлення та залишкового вмісту кисню. У ряді робіт [47, 50] автори реалізують підхід, у якому інтегральні інтенсивності смуг O–H, C=O та C–O нормуються на смугу C=C, що дозволяє порівнювати зразки з різною товщиною та ступенем функціоналізації. Для тонких плівок GO/rGO на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  чи кварці FTIR-аналіз часто проводиться в режимах ATR або відбиття зі спектральним відніманням внеску підкладки, оскільки сильні смуги Si–O–Si ( $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) та O–H поверхні можуть перекриватися з сигналами C–O [49].

*Раманівська спектроскопія* забезпечує високу чутливість до структурних змін у  $\text{sp}^2$ -вуглецевому каркасі, параметрів дефектності та розміру  $\pi$ -кон'югованих доменів. У спектрах GO та rGO стабільно фіксуються принаймні дві основні смуги: G-смуга ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ), яка відповідає колективним коливанням  $E_{2g}$  у  $\text{sp}^2$ -решітці, та D-смуга ( $\sim 1340\text{--}1360 \text{ cm}^{-1}$ ), що активується дефектами й пов'язана з модами 6-атомних кілець [51]. У більш розширеному описі спектри включають додаткові компоненти: D' ( $\sim 1610\text{--}1630 \text{ cm}^{-1}$ ), другу гармоніку 2D ( $\sim 2680\text{--}2720 \text{ cm}^{-1}$ ), комбінаційні смуги D+G, D+D' та вищі гармоніки, які особливо виразні у GO з високим ступенем окиснення та у частково відновлених зразках [52, 53].

Класична модель Ferrari–Robertson [51] описує еволюцію раманівських параметрів дисордерних  $\text{sp}^2$ -вуглецевих систем уздовж так званої траєкторії аморфізації. Для переходу від добре впорядкованого графіту до сильно дефектного аморфного вуглецю зменшення середнього розміру  $\text{sp}^2$ -кластерів супроводжується спочатку зростанням відношення

$I_D/I_G$  (Tuinstra–Koenig-залежність,  $I_D/I_G \propto 1/L_a$  [27]), а при подальшому посиленні дефектності – зменшенням  $I_D/I_G$  і значним розширенням G-смуги. Ця концепція активно застосовується до аналізу GO/rGO, де значення  $I_D/I_G$ , положення й ширина G- та D-смуг трактуються як індикатори середнього розміру й топології  $sp^2$ -доменів [15, 54, 55].

Для оксиду графену характерною є широка й інтенсивна D-смуга з великим відносним показником  $I_D/I_G$ , що відображає високу дефектність та фрагментацію  $\pi$ -системи [56]. Під час термічного, хімічного або лазерного відновлення еволюція спектрів має нелінійний характер: спочатку  $I_D/I_G$  часто зростає внаслідок утворення більшої кількості, але менших за розміром  $sp^2$ -доменів, а на подальших стадіях відновлення  $I_D/I_G$  зменшується, G-смуга звужується й зміщується до вищих частот, а 2D-смуга набуває більш впорядкованого профілю, наближеного до спектрів багат шарового графену [47, 52, 53, 56]. Комплексний аналіз  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$ , положень і півширин смуг у ряді праць прямо корелюється із вмістом кисню, даними XPS та електропровідністю плівок, що підтверджує можливість використання раманівських параметрів як непрямих маркерів ступеня відновлення [57].

Спеціалізовані раманівські дослідження GO з різною хімічною композицією показують, що зміна співвідношення епоксидних, гідроксильних, карбонільних і карбоксильних груп відбивається не лише в  $I_D/I_G$ , а й у появі та еволюції додаткових смуг –  $D^*$ ,  $D''$ ,  $2D'$ ,  $D+D'$  [52, 56]. Такі компоненти чутливо реагують на локальну структуру й дозволяють розрізняти різні шляхи окиснення й відновлення, навіть за подібних значень загального вмісту кисню [52, 53, 58]. У сучасних роботах застосовується багатокomпонентне розкладання першого порядку спектра на набір Lorentz/Voigt-піків, завдяки чому досягається стабільна інтерпретація внеску кожної моди й зменшується неоднозначність у трактуванні ступеня дефектності.

## Висновки до 1-го розділу

1. Будова оксиду графену описується як багаторівнева дефектна мережа з поєднанням доменів, функціоналізованих  $sp^3$ -ділянок та внутрішньоплощинних і крайових ефектів. Хімічний склад та просторовий розподіл кисневмісних груп, а також щільність вакансій і дірок визначають ключові оптичні, електрофізичні й реакційноздатні характеристики GO, що надалі задає умови для контрольованого відновлення до rGO та інженерії композитів.

2. Плівки GO/rGO на кварцових підкладках та структурах  $SiO_2 - Si$  формують універсальну платформу для вивчення взаємозв'язку між умовами розчинного осадження, термо- та лазерного відновлення, впливом підкладки та міжфазної межі. Керований вибір типу підкладки, способу модифікації поверхні  $SiO_2$ , параметрів відпалу й лазерної обробки дозволяє варіювати товщину, ступінь відновлення, дефектність і просторову неоднорідність р- та n-типових областей у GO / rGO-шарах, що є ключовою передумовою для подальшої інженерії оптичних та електрофізичних властивостей таких гетероструктур у прикладних задачах мікро- та наноелектроніки.

3. Для GO та rGO пріоритетним завданням залишається узгодження структурних моделей з реальними зразками, встановлення відтворювальних зв'язків між параметрами синтезу та функціональними властивостями, а також розроблення уніфікованих метрик для порівняння результатів різних лабораторій [9]. Для композитів GO-ZnO (rGO-ZnO) стратегічний вектор спрямований на інтеграцію зелених синтетичних сценаріїв, оптимізацію міжфазної межі та проведення фотокаталітичних і антибактеріальних досліджень із модельних систем до масштабованих технологічних рішень у сфері очищення води, захисних покриттів і біомедичних імплантів [54].

4. Можна виділити кілька домінуючих механізмів перенесення заряду в плівках GO/rGO:

- ❖ термічно активований стрибковий перенос між локалізованими  $\pi$ -станами у  $sp^2$ -кластерах;
- ❖ змінно-діапазонний стрибковий перенос (Mott та Efros–Shklovskii VRH) у дисордерній мережі локалізованих рівнів;
- ❖ тунельний перенос між нанопластинами та через оксидні/ $sp^3$ -бар'єри;
- ❖ іонна та протонна провідність у присутності адсорбованої води та іонів;
- ❖ змішана іонно-електронна провідність у мембранних та сенсорних структурах.

5. Узгодження температурних, частотних і польових залежностей провідності з даними про ступінь окиснення, дефектну структуру, морфологію пластин і стан міжфазних контактів формує основу для цілеспрямованого керування електрофізичними властивостями GO/rGO-плівок. Саме така взаємопов'язана інтерпретація забезпечує можливість оптимізації плівкових структур для задач прозорих електродів, тензо- і хеморезистивних сенсорів, мембранних елементів і лазерно-індукованих мікроелектронних компонентів.

6. FTIR та раманівська спектроскопія активно використовуються у комбінації як для статичних, так і для *in situ* досліджень плівок GO/rGO. Для термічно чи хімічно відновлених плівок FTIR-форми сигналізують про динаміку деградації оксидних груп, тоді як раманівські карти (Raman mapping) з мікрометровою роздільною здатністю відтворюють просторовий розподіл  $I_D/I_G$ , зони з різним ступенем відновлення та локальною напругою в  $\pi$ -решітці. У випадку лазерно-індукованого відновлення GO спостерігається пряма кореляція між параметрами лазерного впливу, зменшенням FTIR-сигналів C–O та C=O та переходом раманівських спектрів від типових GO-профілів до спектрів, близьких до rGO із високою провідністю.

## РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК GO/RGO І КОМПОЗИТІВ GO–ZnO

### 2.1 Технологія формування плівок GO та композитів GO–ZnO на кварцових і SiO<sub>2</sub>–Si підкладках

Технологія формування плівок оксиду графену (GO) та композитів GO–ZnO на кварцових і SiO<sub>2</sub>–Si підкладках базується на *розчинних методах нанесення, контрольованій підготовці поверхні та послідовних етапах сушіння і термообробки*. Розчинні підходи (spin coating, dip coating, drop casting, спрей-нанесення, Langmuir–Blodgett та шар-за-шаром (layer-by-layer, LbL) збірка) забезпечують масштабованість, сумісність з великими площами підкладок і можливість тонкого регулювання товщини та морфології плівок. Для систем на основі GO та GO–ZnO особливо ефективно застосування spin coating і LbL-збірки, оскільки такі підходи дають рівномірні плівки на кварцових і SiO<sub>2</sub>–Si підкладках та сумісні з подальшими циклами термічного чи лазерного відпалу [28].

Формування плівок GO на кварцових та SiO<sub>2</sub>–Si підкладках за допомогою spin coating здійснюється з водних або водно-органічних сполук. Товщина плівок визначається концентрацією суспензії GO, швидкістю обертання (приблизно 1000 – 4000 об/хв), часом розгону та кількістю нанесених шарів [59]. Багат шарові плівки формуються шляхом послідовних циклів нанесення з проміжним сушінням при помірних температурах (60–100 °C), що зменшує внутрішні напруження і ризик тріщиноутворення. Оптимізація в'язкості дисперсії, введення поверхнево-активних добавок та контроль швидкості випаровування розчинника забезпечують рівномірність товщини на масштабних площах кварцових пластин і SiO<sub>2</sub>–Si структур [28].

Альтернативні способи включають dip-coating і drop-casting з наступним розтіканням та самовирівнюванням шару, а також LbL-збірку, де заряджені листи GO чергуються з протиіонами, поліелектролітами або SiO<sub>2</sub>-наночастинками. LbL-процес дає змогу формувати нанометрично контрольовані багат шарові покриття, регулювати шорсткість і пористість плівок та інтегрувати GO у гібридні SiO<sub>2</sub>/GO-структури [60]. Такі гібридні плівки на кварцових і SiO<sub>2</sub>-Si підкладках демонструють високу механічну стабільність та сумісність з подальшими процедурами силіцифікації або інфільтрації неорганічними прекурсорами.

Технологія формування композитних плівок GO-ZnO на кварцових і SiO<sub>2</sub>-Si структурах реалізується двома основними підходами: спільним нанесенням змішаних дисперсій GO і ZnO та послідовним формуванням багат шарових гетероструктур. У першому випадку застосовується золь-гель або колоїдна дисперсія ZnO у поєднанні з водною суспензією GO; після змішування системи й ультразвукової обробки композитна дисперсія наноситься методом spin coating з подальшим сушінням і термообробкою [61]. Такий сценарій забезпечує утворення наноструктурованих GO-ZnO плівок з розподіленими у матриці ZnO листами GO, що впливають на оптичну прозорість, ширину забороненої зони та транспорт заряду.

Кварцові та SiO<sub>2</sub>-Si підкладки у такій технології виконують подвійні функції: забезпечують оптичні умови для подальших УФ-видимих, FTIR і раманівських вимірювань та слугують електронними платформами для електрофізичних досліджень і створення прототипів елементів на основі GO та GO-ZnO. Оптимізований комплекс процедур очищення, гідрофілізації, розчинного нанесення та контрольованого сушіння формує відтворювану технологічну схему, придатну для дослідження впливу подальших термічних і лазерних обробок на структуру та властивості плівок на одних і тих самих кварцових і SiO<sub>2</sub>-Si структурах [28, 62].

## 2.2. Режими лазерного відновлення плівок оксиду графену на структурах SiO<sub>2</sub>–Si

Режими лазерного відновлення плівок оксиду графену на структурах SiO<sub>2</sub>–Si розглядаються як один з ключових інструментів формування локально провідних областей у КМОН-сумісних платформах. Лазерне випромінювання забезпечує просторово селективне видалення кисневмісних функціональних груп, перебудову sp<sup>2</sup>-каркаса та одночасне патернування провідних каналів без додаткової літографії. Порівняно з суцільним термічним відпалом, локальна дія лазера створює різкий температурний градієнт через товщу GO/SiO<sub>2</sub>–Si, підвищує ступінь відновлення при нижчих середніх температурах підкладки і зменшує ризик деградації кремнієвих структур [45].

### 2.2.1. Фізичні основи лазерного відновлення

Лазерне відновлення ґрунтується на комбінації фототермічного та фотохімічного внеску. Інтенсивність гаусового променя описується залежністю:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega^2} e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}} \quad (2.1)$$

де  $P$  – потужність лазера,  $\omega$  – радіус пучка на рівні  $1/e^2$ . Для імпульсного режиму вводиться флюєнс:

$$F = \frac{2E}{\pi\omega^2} \quad (2.2)$$



де  $E$  – енергія імпульсу.

Для безперервного сканування по поверхні  $\text{SiO}_2$  – Si ефективний флюенс уздовж треку зручно задавати виразом  $F_{eff} \approx \frac{P}{vd}$ , де  $v$  – швидкість сканування,  $d$  – ефективна ширина треку [44].

Розподіл температури у багатошаровій системі  $\text{GO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  описується рівнянням теплопровідності

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + AI(t, r) \quad (2.3)$$

де  $\rho$ ,  $c$ ,  $k$  – густина, теплоємність і теплопровідність відповідно,  $A$  – коефіцієнт поглинання GO в робочому спектральному діапазоні. Тонкий шар  $\text{SiO}_2$  виконує роль теплового бар'єра, тоді як кремнієва підкладка відводить тепло, тому пікове значення температури формується у GO на межі з  $\text{SiO}_2$  та різко спадає у глибину кремнію [44, 63].

Кінетика відпалу апроксимується законом Арреніуса для швидкості елементарного акту відриву кисневмісних груп:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

де  $E_a$  – енергія активації,  $k_B$  – стала Больцмана. Ефективна частка кисневих груп  $f_o$  після випромінювання певним флюенсом ( $F$ ) може бути подана у вигляді узагальненої експоненти

$$f_o(F) \approx \exp(-\alpha F^n) \quad (2.5)$$

де параметри  $\alpha$ ,  $n$  акумулюють вплив конкретного спектрального діапазону, тривалості імпульсу, тепловідводу у  $\text{SiO}_2$ –Si та атмосфери (повітря,  $\text{N}_2$ , інертні гази) [44, 64].

### 2.2.2 Неперервне лазерне відновлення на структурах SiO<sub>2</sub>–Si

Для КМОН-орієнтованих структур SiO<sub>2</sub>–Si актуальним є використання безперервних (CW) джерел у видимому діапазоні (зокрема 455–532 нм), що дозволяють поєднувати відновлення та пряме нанесення провідних доріжок при помірному нагріві підкладки. Анотаційні дані для CW-відновлення GO на SiO<sub>2</sub>–Si 455-нм лазером демонструють існування оптимального інтервалу потужностей 0,1–0,8 Вт, у межах якого відношення  $I_D/I_G$  досягає мінімуму, а якість графеноподібної структури перевищує результат класичного відпалу при 250 °C у повітрі.

При фіксованій швидкості сканування  $v$  і відомому діаметрі плями  $d$  режим вибирається через ефективну енергетичну густину:

$$F_{eff} \approx \frac{P}{vd} \in [F_{red,1}, F_{red,2}] \quad (2.6)$$

де верхня межа  $F_{red,2}$  визначається початком локальної абляції GO на межі з SiO<sub>2</sub>. Залежності  $I_D/I_G$  та  $I_{2D}/I_G$  від  $F_{eff}$  мають, відповідно, мінімальний та максимальний характер; оптимум відповідає мінімальній дефектності та достатній товщині відновленої плівки для формування неперервних провідних шляхів [44, 64].

*З огляду на сильну залежність результату від тепловідводу у Si, доцільним є використання додаткового м'якого підгріву підкладки (до ~100 °C), що зменшує термічні напруження в GO-плівці та зменшує використану потужність.*

### 2.2.3 Вплив атмосферних умов при обробці

Атмосфера відпалу істотно модулює баланс між відновленням і повторним окисненням GO. Порівняльні дослідження лазерного відновлення у повітрі,  $N_2$ , Ar та відновних газах демонструють, що інертні атмосфери ( $N_2$ , Ar) забезпечують глибше видалення кисневих груп (55–75 % зниження вмісту кисню) та вищу електрохімічну активність rGO-електродів, хоча й супроводжуються дещо більшим  $I_D/I_G$  (вища густина дефектів, корисних для функціоналізації) [64].

Класичні термо- та лазерні дослідження відновлення графітового оксиду вказують на переваги інертних та відновних середовищ (Ar,  $N_2$ ,  $H_2$ ) над вакуумом або повітрям, оскільки наявність кисню і водяної пари в атмосфері сприяє рециркуляції кисневих груп та стабілізації дефектів, що обмежує досягну C/O та провідність [64].

Для структур  $SiO_2$ –Si цей ефект особливо важливий через високу термостійкість підкладки: при CW-обробці 455 нм у  $N_2$  оптимальне мінімум  $I_D/I_G$  досягається при потужностях, приблизно на порядок вищих, ніж у повітрі, що вказує на необхідність корекції режимів з урахуванням відсутності окиснювальної компоненти у газовому середовищі.

## 2.3 Методика УФ–видимої спектrophотометрії та побудови Таус-залежностей; оцінювання ширини забороненої зони і товщини плівок

Методика УФ–видимої спектrophотометрії для плівок оксиду графену, відновленого GO та композитів GO–ZnO ґрунтується на вимірюванні спектральної залежності коефіцієнтів пропускання на прозорих підкладках (кварц, скла, структури типу  $SiO_2$ –Si з домінуванням

прозорого шару у відповідному спектральному вікні). Вихідні спектри залежать від товщини плівки, ступеня її відновлення, вмісту ZnO та інтерференційних ефектів на межах розділу повітря/плівка/підкладка.

### 2.3.1 Отримання спектрів поглинання та коефіцієнта абсорбції

При реєстрації інтенсивності падаючого  $I_o(\lambda)$  та переданого  $I(\lambda)$  сигналів вводиться спектральна пропускна здатність  $T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_o(\lambda)}$ , а оптична густина (поглинання у логарифмічній шкалі):

$$A(\lambda) = \log_{10}(1/T(\lambda)) \quad (2.7)$$

Для плівки товщиною  $d$  на прозорій підкладці, після корекції на власне поглинання та відбивання підкладки, коефіцієнт абсорбції  $\alpha(\lambda)$  визначається як  $\alpha(\lambda) \approx \frac{2,303A(\lambda)}{d}$  за умови слабкого багаторазового відбивання та відсутності сильних інтерференційних коливань [22, 38]. Якщо внесок відбивання суттєвий, використовується уточнена формула для тонкої плівки на прозорій підкладці з коефіцієнтом відбивання  $R(\lambda)$  в нормальному падінні:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R(\lambda))^2}{T(\lambda)} \right] \quad (2.8)$$

Такий підхід активно застосовується при аналізі GO/rGO-плівок та оксидних плівок ZnO і SnO<sub>2</sub>, відкладених на склі або кварці.

### 2.3.2 Залежність Тауца і визначення ширини забороненої зони

Метод Тауца застосовується для визначення ширини оптичної забороненої зони напівпровідника за спектрами поглинання. У межах цієї методики залежність між коефіцієнтом поглинання  $\alpha$ , енергією фотона  $h\nu$  та шириною забороненої зони  $E_g$  описується співвідношенням:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g), \quad (2.9)$$

де  $B$  – матеріалозалежна стала, а показник степеня  $n$  визначає тип оптичного переходу:  $n = 1/2$  – для прямих дозволених переходів,  $n = 3/2$  – для прямих заборонених,  $n = 2$  – для непрямих дозволених переходів тощо.

У ділянці сильного міжзонного поглинання, де виконується наближене лінійне співвідношення між  $(\alpha h\nu)^n$  та  $h\nu$ , графік функції  $Y(h\nu) = (\alpha h\nu)^n$  має виражену лінійну область. Екстраполяція цієї лінійної ділянки до перетину з віссю енергії дає оцінку ширини забороненої зони  $E_g$  [22, 38]. Таким чином, залежність Тауца фактично реалізує геометричну процедуру знаходження  $E_g$  за положенням точки перетину прямої, що апроксимує лінійну частину кривої, з віссю абсцис.

Для плівки на прозорій підкладці реєструється спектр пропускання  $T_{\text{зразка}}(\lambda)$  та окремо спектр пропускання чистої підкладки, у якості референсу  $T_{\text{реф}}(\lambda)$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda$ .

З урахуванням впливу підкладки ефективне пропускання плівки визначається як  $T(\lambda) = \frac{T_{\text{зразка}}(\lambda)}{T_{\text{реф}}(\lambda)}$

На основі відомого типу напівпровідника задається  $n$  (наприклад,  $n = 1/2$  для прямих дозволених переходів). Для кожної енергії обчислюється  $Y(h\nu) = (\alpha h\nu)^n$  та будується відповідний графік (рисунок 2.1) [22, 38]. У низькоенергетичній області крива тяжіє до нуля, а в ділянці міжзонного поглинання формується майже лінійний відрізок.

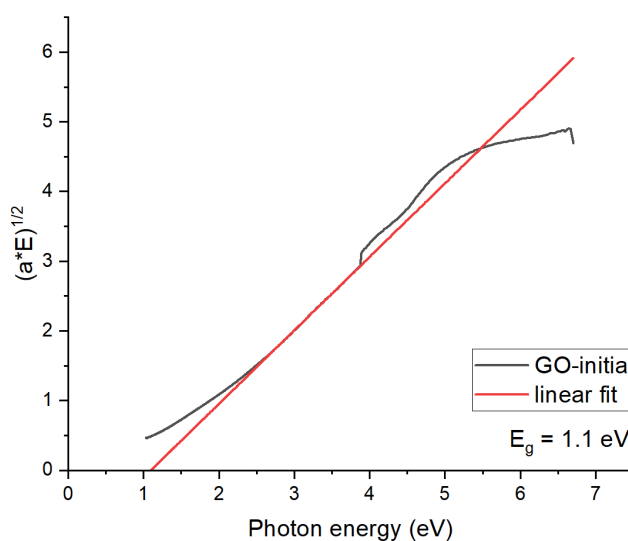


Рисунок 2.1 – Графік Тауца для визначення ширини забороненої зони у невідновленому оксиді графену

За візуальним аналізом або за допомогою алгоритмів (таких, як критерій максимальної кореляції при лінійній регресії) визначається інтервал енергій  $[h\nu_1, h\nu_2]$ , у якому залежність  $Y(h\nu)$  є майже лінійною.

Для вибраного інтервалу виконується лінійна апроксимація:

$$Y(h\nu) \approx a(h\nu) + b \quad (2.10)$$

де коефіцієнти  $a$  та  $b$  визначаються методом найменших квадратів. Оцінюються також стандартні похибки  $\sigma_a$  та  $\sigma_b$  і коефіцієнт детермінації  $R^2$ .

Енергія забороненої зони визначається з умови  $Y(h\nu) = 0$ :

$$E_g = -\frac{b}{a}. \text{ Похибка } \sigma_{E_g} \text{ оцінюється: } \sigma_{E_g}^2 \approx \left(\frac{\partial E_g}{\partial a}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{\partial E_g}{\partial b}\right)^2 \sigma_b^2 =$$

$$\sigma_{E_g}^2 = \left(\frac{b}{a^2}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{-1}{a}\right)^2 \sigma_b^2$$

## 2.4 Методика раманівської спектроскопії плівок GO/rGO на структурах SiO<sub>2</sub>–Si

Методика раманівської спектроскопії плівок GO/rGO на структурах SiO<sub>2</sub>–Si забезпечує цілісне дослідження ступеня дефектності, розмірів sp<sup>2</sup>-доменів, рівня відновлення та просторової неоднорідності плівок. Аналіз інтенсивностей, положень і ширин смуг D, G, 2D та супутніх мод у поєднанні з субстратними ефектами SiO<sub>2</sub>–Si (оптична інтерференція, калібрування за піком Si при ~520 см<sup>-1</sup>) формує основу кількісної раманівської метрології для систем GO/rGO [55].

### 2.4.1 Фізичні основи раманівської діагностики GO/rGO

Коли електромагнітна енергія взаємодіє з матеріалом, вона може відбиватися, поглинатися, пропускатися або ж розсіюватися. Одним із типів розсіювання є *комбінаційне розсіювання*, яке є основою *комбінаційної спектроскопії*. Комбінаційна спектроскопія корисна, оскільки комбінаційне розсіювання світла дає дані про коливальні моди молекул зразка. Раманівська спектроскопія використовується як основний структурно-чутливий метод контролю плівок GO/rGO та композитів GO–ZnO, сформованих на кварцових та SiO<sub>2</sub>–Si-підкладках. Метод дозволяє простежити еволюцію π-вуглецевої мережі від сильно окисненого

GO до частково відновленого rGO за зміною інтенсивностей, положень та ширин характерних раманівських смуг D, G, 2D та їхніх комбінацій. Типові спектри субстрату Si/SiO<sub>2</sub> та графеноподібних плівок на Si/SiO<sub>2</sub> наведено на рисунку 2.3; стабільність положення та форми Si-піка поблизу 520 см<sup>-1</sup> використовується як референс, що введений для калібрування частотної шкали та/чи контролю стабільності спектрометра. Таким чином, комбінаційний спектр дозволяє ідентифікувати молекули та їхні функціональні групи з використанням діапазону видимого світла.

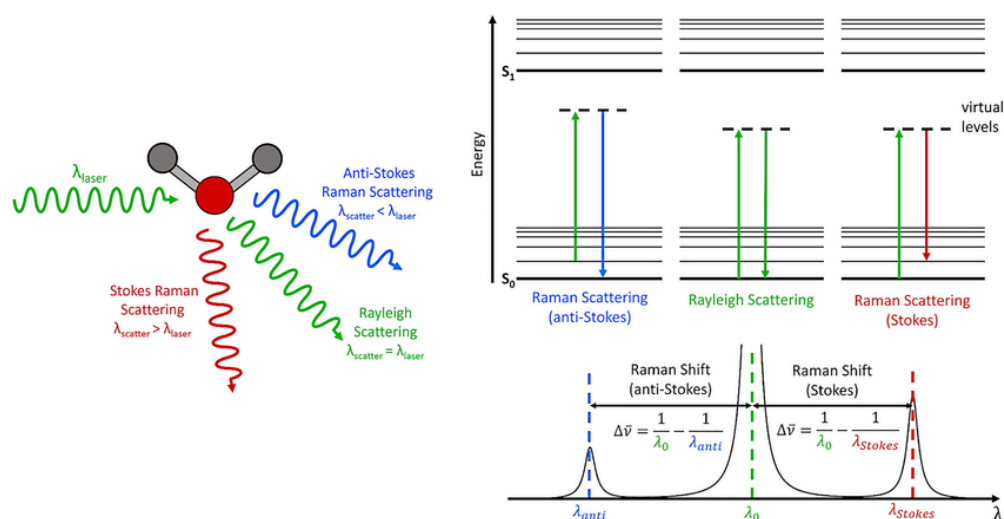


Рисунок 2.2 – Схематична ілюстрація раманівського розсіювання [65]

Зелена хвиля зліва відповідає падаючому лазерному випромінюванню з довжиною хвилі  $\lambda_0$ , яке збуджує молекулу (або елементарну комірку ґратки) у віртуальний енергетичний стан. Далі можливі три канали розсіювання. У випадку пружного розсіювання Релея молекула повертається в той самий коливально-електронний стан, тому довжина хвилі розсіяного випромінювання не змінюється  $\lambda_{scatter} = \lambda_0$ .

Якщо після збудження система повертається на коливально вищий рівень, частина енергії фотона передається фонону, й розсіяна хвиля має більшу довжину хвилі  $\lambda_{Stokes} > \lambda_0$  (меншу частоту) – це стоксове



раманівське розсіювання (червона хвиля). Якщо ж початковий стан уже збуджений, можливий зворотний процес: система переходить на нижчий коливальний рівень, а фотон отримує додаткову енергію. Тоді довжина хвилі розсіяного випромінювання стає  $\lambda_{Anti-Stokes} < \lambda_0$  – антистоксове раманівське розсіювання (синя хвиля).

Раманівський зсув задається у хвильових числах ( $\text{см}^{-1}$ ) як різниця між частотами падаючого і розсіяного випромінювання. Для стоксової- і антистоксової-компонент відповідні зсуви можна записати через довжини хвиль:

$$\Delta\nu_{Stokes} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{Stokes}}, \quad (2.11)$$

$$\Delta\nu_{Anti-Stokes} = \frac{1}{\lambda_{Anti-Stokes}} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (2.12)$$

У подальшому аналізі використовується переважно *стоксова гілка*, оскільки її інтенсивність при кімнатних температурах істотно перевищує інтенсивність антистоксових ліній.

Раманівська спектроскопія характеризує непружне розсіювання випромінювання на фонах, що формує спектральний відбиток  $\text{sp}^2$ -вуглецевих систем. Для графену, графіту, GO та rGO ключовими є смуги першого порядку G ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ) та дефект-індукована смуга D ( $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ), а також вищі порядки 2D ( $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ ), D+G ( $\sim 2900\text{--}2950 \text{ см}^{-1}$ ) тощо [15].

Смуга G відповідає  $E_{2g}$ -фонону у центрі зони Бріллюена та відображає впорядковану  $\text{sp}^2$ -решітку. Смуга D є результатом подвійно-резонансного процесу, активується лише за наявності дефектів (краї, вакансії, функціональні групи), а значення інтенсивності смуги D

прямо пов'язана з концентрацією дефектів і середнім розміром  $sp^2$ -доменів [30; 68].

Для GO характерні широкий D-пік з максимумом у діапазоні  $1320\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ , розширена G-смуга ( $\sim 1580\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ) та часто згладжений 2D-пік через високий рівень функціоналізації й розупорядкування. Під час переходу до rGO відбувається зміна відношення інтенсивностей ( $I_D/I_G$ ), звуження смуг та поява більш структурованого 2D-піка, що відображає реконфігурацію  $sp^2$ -мережі та часткове видалення кисневмісних груп. [5, 57, 67, 68]

#### **2.4.2 Особливості структур GO/rGO на $\text{SiO}_2\text{--Si}$ у раманівському експерименті**

Структура  $\text{SiO}_2\text{--Si}$  формує комбінацію оптично прозорого шару  $\text{SiO}_2$  (товщина зазвичай  $\sim 300\text{ нм}$ ) та сильно розсіювального кремнію, що створює систему багат шарової інтерференції. Інтерференційні ефекти істотно змінюють інтенсивність смуг G та 2D навіть без зміни внутрішніх параметрів плівки, а товщина  $\text{SiO}_2$  визначає контраст та підсилення сигналу плівки. Для товщини  $\sim 300\text{ нм}$  досягається оптимізація видимості та посилення раманівського сигналу в області  $500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  [69].

Субстрат  $\text{Si/SiO}_2$  формує інтенсивний пік кремнію при  $\sim 520\text{ см}^{-1}$  (відображеного на рисунку 2.3), який використовується для калібрування шкали хвильових чисел та контролю фокусування. Відносна стабільність положення та форми Si-піка забезпечує внутрішній стандарт для спектрів GO/rGO на одних і тих самих структурах.

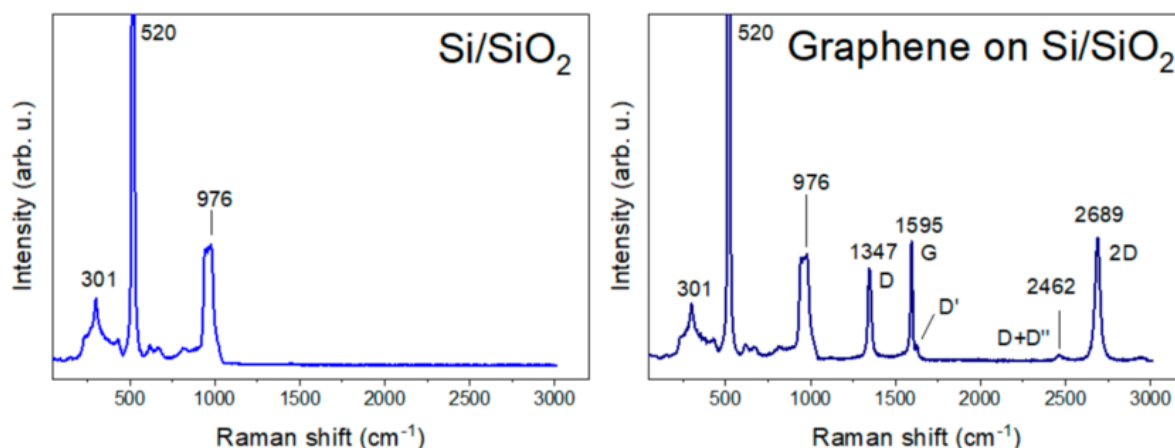


Рисунок 2.3 – Раманівські спектри субстрату Si/SiO<sub>2</sub> і графену на субстраті Si/SiO<sub>2</sub> [70].

Разом з тим SiO<sub>2</sub>–Si-структура викликає механічний напружений стан та допущання графеноподібних плівок (через різницю коефіцієнтів теплового розширення, зарядові пастки в оксиді, адсорбований кисень), що відбивається у зміщеннях положень смуг G та 2D і зміні ( $I_{2D}/I_G$ ). Облік цих ефектів є обов’язковою умовою коректної інтерпретації раманівських параметрів GO/rGO на SiO<sub>2</sub>–Si [71].

### 2.4.3 Обробка спектрів

GO і частково rGO демонструють значний люмінесцентний фон у видимій області, тому першим етапом обробки виступає корекція базової лінії. Застосовуються лінійна апроксимація (у деяких випадках – сплайнова), що видаляє повільнокомпонентний фон та зберігає форму раманівських смуг [72].

Спостережувана форма спектральної лінії визначається сумою однорідного (часо-життєве, радіаційне, ангармонічне) й неоднорідного (розподіли напружень, домішок, мікросередовищ) уширень [65]. У

граничних випадках використовують *лоренцівські* (2.13) та *гаусівські* (2.14) профілі:

$$L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{1}{2}\Gamma\right)}{\left(\omega - \omega_0\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma\right)^2} \quad (2.13)$$

$$G(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.14)$$

У реальних матеріалах, зокрема в плівках GO, спектральні лінії рідко є суто лоренцівськими або суто гаусівськими, тому практичною моделлю виступає Voigt-профіль або його аналітичне наближення *Pseudo-Voigt*:

$$pV(\omega) = \eta L(\omega) + (1 - \eta)G(\omega), \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.15)$$

для асиметричних ліній застосовують *Split Pseudo-Voigt*, дозволяючи різні ширини крил зліва / справа.

У дефектному вуглецю G-смука нерідко набуває асиметрії через інтерференцію дискретної фононої моди з електронним континуумом (профіль Брейта – Вігнера – Фано), для якого

$$I(\omega) \propto \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2}, \quad \varepsilon = \frac{\omega - \omega_0}{\Gamma/2} \quad (2.16)$$

де  $q$  – параметр асиметрії,  $\Gamma$  – характерна ширина резонансу. Вона пояснює доцільність асиметричних фітів *G-niku*; *D-смука* в GO може бути помірно асиметричною через статистику доменів і множинні канали розсіювання [14, 55].

На рисунку 2.4 ілюструється реалізація описаної процедури для характерного спектра плівки GO на структурі SiO<sub>2</sub>-Si. На лівому графіку подано вихідний раманівський спектр із вираженим люмінесцентним

фоном. На правому графіку показано результат корекції базової лінії та деконволюції першопорядкової області: спектр представлено сумою окремих компонент, апроксимованих профілями типу Pseudo-Voigt (D, D'', G), тоді як сумарний фіт позначено суцільною лінією. Заштриховані області відповідають окремим пікам, а у вставці наведено числові параметри кожної компоненти (тип профілю, FWHM, площа, положення максимуму), що використовуються в подальшому кількісному аналізі.

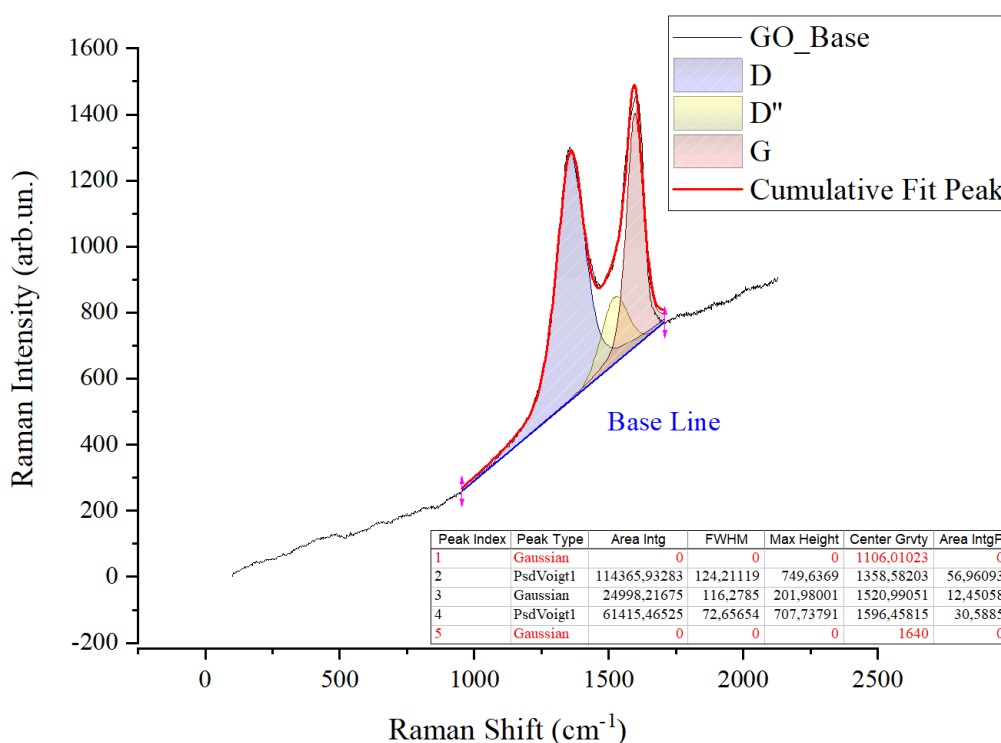


Рисунок 2.4 – Раманівський спектр плівки GO на структурі SiO<sub>2</sub>–Si та ілюстрація процедури числової обробки: (праворуч) вихідний спектр з вираженим люмінесцентним фоном; (ліворуч) результат корекції базової лінії та деконволюції першопорядкової області сумою ліній Лоренца/Гауса /Voigt/Pseudo-Voigt) зі включенням асиметричного фіту G-смуги.

Заштриховані області відповідають окремим пікам D, D'' та G, червона крива відображає кумулятивний фіт;

У таблиці на рисунку 2.4 наведено тип профілю, FWHM, площу та положення максимуму кожної компоненти, що використовуються для обчислення параметрів  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$ ,  $\omega_D$ ,  $\omega_G$ ,  $\omega_{2D}$  та відповідних FWHM.

Кількісна раманівська метрологія базується на параметрах, отриманих після такої деконволюції: відношеннях інтенсивностей  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$  положеннях максимумів  $\omega_D$ ,  $\omega_G$ ,  $\omega_{2D}$  повних ширинах на пів висоті FWHM(D), FWHM(G), FWHM(2D), а також інтегральних площах піків  $A_D$ ,  $A_G$ ,  $A_{2D}$ , які надалі використовуються для оцінювання ступеня дефектності, розмірів  $sp^2$ -доменів і характеру відновлення плівок GO/rGO.

#### 2.4.4 Оцінювання дефектності та розмірів $sp^2$ -доменів

Відношення  $I_D/I_G$  слугує основним індикатором щільності дефектів у  $sp^2$ -мережі. Для нанокристалічного графіту та споріднених систем застосовується узагальнена *формула Кансадо* [73] для середньої довжини кристалітів  $L_a$  у площині:

$$L_a(nm) = C(\lambda_L) \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2.17)$$

де  $\lambda_L$  – довжина хвилі збуджувального лазера,  $C(\lambda_L) \propto \lambda_L^4$ . Для збудження 514–532 нм використовується апроксимація:

$$L_a(nm) \approx 2,4 \cdot 10^{-10} \lambda_L^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2.18)$$

Для сильно окисненого GO інтерпретація  $I_D/I_G$  у термінах єдиного  $L_a$  ускладнюється значним вмістом  $sp^3$ -та кисневмісних фрагментів, тому більш інформативними стають комбіновані метрики, які поєднують  $I_D/I_G$ , FWHM(G), положення  $\omega_G$  та форму 2D-смуги. У сучасних роботах вводяться спеціалізовані Raman-індекси ступеня окиснення та відновлення

GO, що дозволяє будувати карти параметрів і відстежувати кінетику відновлення при термічній чи лазерній обробці [67, 74, 72].

#### 2.4.5 Специфіка аналізу GO/rGO на SiO<sub>2</sub>–Si

При дослідженні GO/rGO на SiO<sub>2</sub>–Si варто врахувати:

- ❖ *інтерференційне підсилення* сигналу з боку SiO<sub>2</sub>-шару, що змінює абсолютні інтенсивності, але не впливає на положення піків;

- ❖ *фон від субстрату* (Si-пік  $\sim 520\text{ см}^{-1}$ ), який використовується для калібрування та при потребі віднімається;

- ❖ *локальний вплив субстрату* на напружений стан та допущання плівок, який проявляється у корельованих зміщеннях  $\omega_G$  та  $\omega_{2D}$  при раманівському картуванні [71, 75].

Для GO-плівок після термічного або лазерного відновлення на SiO<sub>2</sub>–Si карти  $I_D/I_G$  та FWHM(G) демонструють просторову мозаїчність, пов'язану з неоднорідним ступенем відновлення, товщини та локального перегріву. Аналіз кореляцій  $\omega_G$ – $\omega_{2D}$  дає можливість відокремити вклад напруження від допущання, а порівняння перед- та після-відпалу/лазерного випромінювання фіксує еволюцію структурних параметрів [76].

## Висновки до розділу 2-го розділу

1. Отримано узагальнену схему формування тонких плівок оксиду графену та композитів GO–ZnO на кварцових і SiO<sub>2</sub>–Si підкладках де послідовно фіксуються етапи очищення підкладки, нанесення розчину, сушіння та термообробки.

2. З’ясовано, що параметри термічного й лазерного відновлення (температура, газове середовище, потужність та траєкторія сканування лазера) є ключовими керованими факторами формування локальних провідних областей у GO-плівках, від яких залежать ступінь відновлення, просторовий розподіл провідності.

3. Визначено підхід до аналізу УФ–видимих спектрів пропускання і відбивання з використанням Таус-залежностей та інтерференційних моделей, що дає змогу оцінювати товщину плівок і ефективну ширину оптичної забороненої зони для GO та GO–ZnO й пов’язувати ці параметри зі зміною складу та режимів обробки.

4. Показано, що раманівська спектроскопія плівок GO/rGO на підкладках SiO<sub>2</sub>–Si, із детальним аналізом інтенсивностей, положень і ширин смуг D, G, 2D та пов’язаних компонент, забезпечує кількісну оцінку дефектності, розмірів sp<sup>2</sup>-доменів і ступеня відновлення, а також придатна для картування структурної неоднорідності по площі зразка.

5. З’ясовано, що поєднання розроблених технологічних сценаріїв формування плівок із комплексом УФ–видимих та раманівських вимірювань формує узгоджену експериментальну платформу, на основі якої в подальших розділах вибудовується план порівняльних термічних і лазерних обробок та здійснюється кількісний аналіз еволюції оптичних і електрофізичних параметрів плівок.



## **РОЗДІЛ 3 ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ**

### **3.1. Послідовність термічного відпалу плівок GO та GO–ZnO і проведення оптичних вимірювань**

Розглянемо реальну послідовність дій, за якою здійснюється термічний відпал плівок графен-оксиду (GO) та композитів GO–ZnO, а також яким чином виміряти подальші оптичні та електрофізичні характеристики. Окремо розглядається на типових експериментальних проблемах та способах їх мінімізації, оскільки коректність інтерпретації результатів безпосередньо залежить від якості реалізації саме цього етапу.

#### **3.1.1 Підготовка та маркування зразків перед відпалом**

Початкові плівки GO та GO–ZnO наносяться на підкладки (скляні, кварцові або  $\text{SiO}_2\text{--Si}$ ) за уніфікованою процедурою. До початку термообробки кожен зразок отримує унікальний код, який однозначно фіксує: тип матеріалу (GO чи GO–ZnO), тип підкладки, номінальну товщину плівки та запланований режим відпалу. Така система маркування забезпечує просте відстеження історії обробки кожної плівки та коректне зіставлення оптичних і електрофізичних параметрів на різних стадіях експерименту.

Перед завантаженням у піч перевіряється візуальна однорідність покриття: наявність плям, мікротріщин чи зон з відшаруванням фіксується окремо. Ці дефекти згодом враховуються під час вибору областей для оптичних та 4-зондових вимірювань, аби мінімізувати вплив крайових ефектів та локальних неоднорідностей.

Типовою проблемою на цьому етапі є раптове відшарування або розтріскування плівки ще до відпалу, пов'язане із занадто високою концентрацією дисперсії або нерівномірністю сушіння. Для таких зразків термічна обробка може призвести до катастрофічної деградації структури, тому вони або виключаються з серії, або відпалюються окремо з відповідною позначкою в протоколі.

### **3.1.2 Термічний відпал: режими, послідовність та контроль відтворюваності**

Термічний відпал проводиться в лабораторній печі з контрольованим профілем нагрівання. Зразки розташовуються на інертній підкладці (кварцова човник-пластина), що мінімізує механічні напруження та контакт із металевими елементами печі. Плівки розміщуються так, щоб активна поверхня була орієнтована догори і не контактувала з іншими зразками; між окремими підкладками витримується однаковий проміжок для забезпечення однорідних умов теплообміну.

Режими відпалу задаються як набір пар температура–час ( $T_a$ ,  $\tau_a$ ), впорядкованих за зростанням температури. Всі зразки однієї серії проходять однакову послідовність відпалів, що дозволяє розглядати їх як точку на спільній температурно-часовій шкалі.

Нагрівання здійснюється зі сталою швидкістю (градієнт нагріву задається в паспорті печі й попередньо перевіряється на холостому ході). Перед початком серії проводиться калібрування термопари за еталонним термометром або зовнішнім датчиком, оскільки зміщення показів навіть на 10–20 °C може істотно впливати на ступінь відновлення GO. Коли піч досягає заданої температури, витримується ізотермічний інтервал  $\tau_a$ , після чого зразки або виймаються для швидкого охолодження на повітрі, або охолоджуються разом із піччю до температури, близької до кімнатної.

Обраний режим охолодження фіксується в протоколі, оскільки він впливає на релаксацію напружень та можливість формування тріщин.

Типові проблеми на цьому етапі:

*Розтріскування і короблення плівок* (через занадто швидкий нагрів або охолодження). Для зниження ризику використовується попереднє “прогрівання” при нижчій температурі та плавніший температурний профіль; зразки з очевидними тріщинами або сильним коробленням виділяються в окрему підгрупу під час подальших вимірювань.

*Неоднорідність відпалу* вздовж робочого об’єму печі. Для її контролю зразки час від часу переставляються між позиціями (центральна / крайова зона), або температурний профіль узгоджується з попередніми вимірюваннями референсних зразків.

*Забруднення атмосфери печі* (улітки органічних залишків, продуктів попередніх відпалів). Перед серією проводиться “чистий прогрів” порожньої печі до максимальної робочої температури, після чого внутрішній об’єм продувається повітрям або інертним газом.

### **3.1.3 Оптичні вимірювання після кожного ступеня відпалу**

Оптичні дослідження виконуються на УФ-видимому спектрофотометрі типу SPECORD (Analytik Jena) у режимі вимірювання спектрів пропускання/поглинання плівки на прозорій підкладці (схему оптичного тракту якого наведено на рисунку 3.1). Після завершення чергового циклу відпалу зразок охолоджується до кімнатної температури, очищається від видимих пилових частинок повітряним потоком або безконтактною мікрогрушею, після чого встановлюється в тримачі кювет таким чином, щоб світло проходить крізь активну область, вільну від макродефектів.

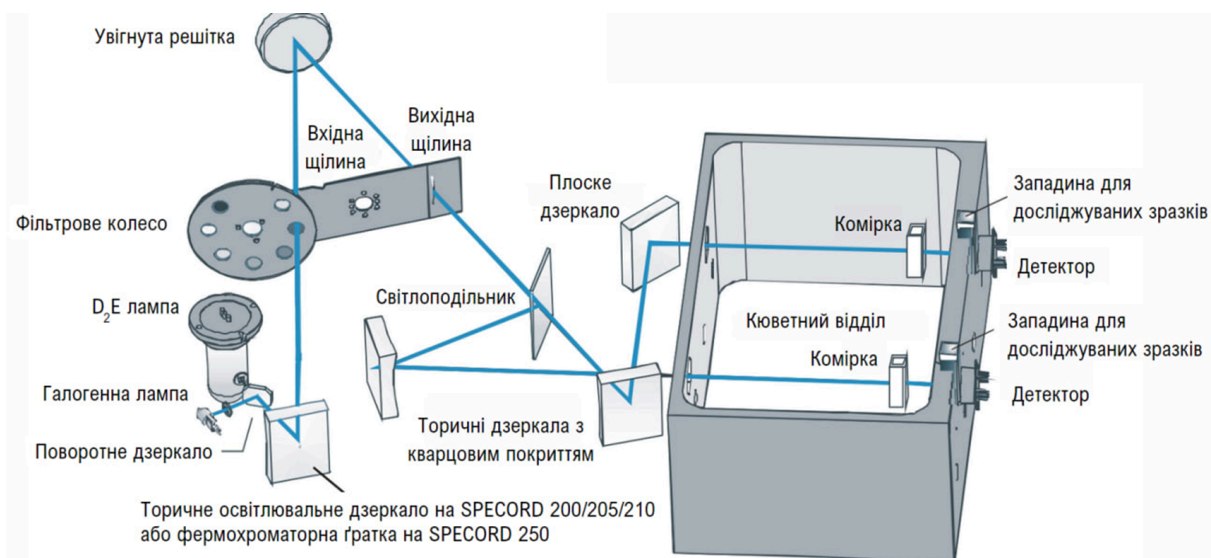


Рисунок 3.1 – Схематична оптична схема спектрофотометра SPECORD 200/205/210.

D<sub>2</sub>E та галогенна лампа формують УФ- та видимий/ближній ІЧ-пучки, які через поворотне дзеркало та фільтрове колесо подаються на увігнуту дифракційну решітку. Відібране за довжиною хвилі випромінювання проходить через вхідну та вихідну щілини, розподіляється світлоподільником і спрямовується торичними дзеркалами з кварцовим покриттям у кюветний відділ на вимірювальну та опорну комірки, після чого реєструється окремими детекторами.

Крок сканування та час інтеграції задаються відповідно до рекомендацій виробника приладу, з урахуванням компромісу між роздільною здатністю та рівнем шуму. Перед початком серії вимірювань виконується запис “порожнього” спектра підкладки, який використовується як референс для корекції спектрів плівок.

Найбільш поширеними похибками при зборі таких даних є:

1. *Неточне позиціювання зразка* в пучку світла, що призводить до різних ефективних площ або часткового потрапляння в дефектні зони. Для мінімізації цього ефекту площа вимірювання щоразу вибирається за допомогою однакової геометричної прив'язки (наприклад, на відстані фіксованого відступу від краю підкладки), а для кожного стану зразка знімається кілька спектрів у різних точках із подальшим усередненням.

2. *Структуроване розсіяння та інтерференційні ефекти*, характерні для тонких напівпрозорих плівок. У такому випадку важливо зберігати однаковий кут падіння пучка, уникати перекосу підкладки в тримачі й, за можливості, використовувати діафрагмування пучка для зменшення впливу країв зразка.

3. *Дрейф базової лінії та нестабільність джерела світла*. Для контролю цього ефекту періодично повторюється вимірювання референсу, а у разі виявлення зміщення бази проводиться корекція на рівні постобробки або повторне зняття серії спектрів.

За результатами оптичних вимірювань для кожного режиму відпалу обчислюються інтегральні та спектрально-селективні параметри (наприклад, середня прозорість у заданому вікні довжин хвиль, положення краю поглинання, зміни у смугах, пов'язаних із дефектними станами та міжзонними переходами). Ці величини згодом співставляються з електрофізичними параметрами та раманівськими характеристиками.

### 3.2 Електрофізичні вимірювання поверхневого опору: чотиризондовий метод

Після кожного ступеня термічного відпалу на частині зразків вимірюється поверхневий опір  $R_s$  за допомогою чотиризондової методики (рисунок 3.2). [22, 77] Зразок розміщується на вакуумному столі або в механічному тримачі так, щоб робоча область була горизонтальною і добре контактувала з опорною поверхнею. Зондова головка опускається таким чином, щоб чотири колінеарні голки з фіксованим кроком  $d$  торкались плівки з мінімальним, але відтворюваним зусиллям.

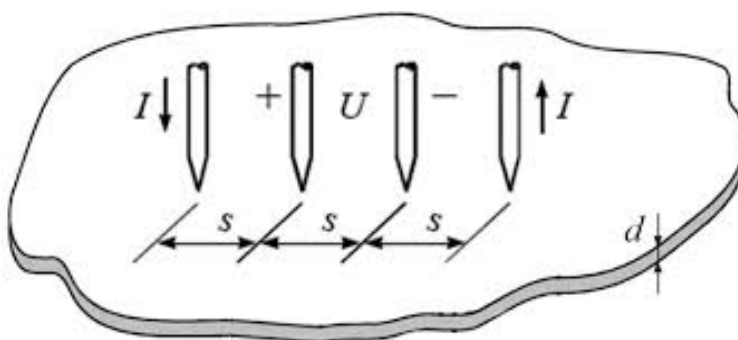


Рисунок 3.2 – Схема вимірювання поверхневого опору плівки чотиризондовим методом [22]

Через два крайні зонди пропускається стабілізований струм  $I$ , а падіння напруги  $V$  вимірюється між двома внутрішніми зондами. За умови, що товщина плівки  $t$  значно менша за крок між зондами ( $t \ll d$ ), а розмір зразка суттєво перевищує зондову відстань, поверхневий опір оцінюється за співвідношенням

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

з подальшим введенням геометричного коефіцієнта корекції для скінченних розмірів зразка у разі потреби. За відомої товщини плівки  $t$  масовій провідності можна перейти до питомої провідності  $\sigma$  (3.3) або питомого опору  $\rho$  (3.2), користуючись співвідношенням

$$\rho = R_s t \quad (3.2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.3)$$

На практиці саме електричні вимірювання найчастіше виявляються чутливими до технологічних недосконалостей. Типові проблеми:

1. *Поганий електричний контакт між зондами та плівкою* через залишки органічних домішок або поверхневу окислену плівку. Для зниження цього ризику поверхня перед вимірюванням обережно обдувається сухим повітрям. Уникається будь-яке тертя, яке може механічно пошкодити плівку.

2. *Пробивання або подряпини плівки* через надмірне зусилля при опусканні зондової головки. Для кожної серії відпалу встановлюється референсне положення головки, при якому контакт є стабільним, але не руйнує покриття.

3. *Нелінійні вольт-амперні характеристики* через контактні бар'єри або локальні перегріви. У таких випадках вимірювання проводяться на декількох рівнях струму, перевіряється лінійність залежності  $V(I)$ ; якщо лінійність порушується, для аналізу обирається інтервал малих струмів або зразок виключається з розгляду.

4. *Просторова неоднорідність провідності*. Для кожного зразка вимірюється  $R_s$  у кількох точках (центральна область, ближче до країв), після чого обчислюється середнє та стандартне відхилення. Значні

флуктуації інтерпретуються як ознака морфологічних або структурних неоднорідностей, пов'язаних з відпалом.

Усі електрофізичні параметри ( $R_s$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$ ) фіксуються в єдиній базі даних разом із інформацією про режим відпалу, позицію вимірювання та стан зразка. Це надалі дозволяє будувати температурні залежності провідності, карти однорідності та співставляти їх із оптичними та раманівськими характеристиками.

### 3.3 Збір раманівських спектрів

Збір спектрів здійснюється на мікроскопічній установці з конфокальною оптикою та збудженням твердотільним лазером ( $\lambda_L \approx 532$  нм). Збуджувальний пучок фокусується через об'єтив оптичного мікроскопа до плями діаметром порядку 1 – 2 мкм на поверхні зразка; розсіяне світло збирається тим самим об'єктивом і подається на спектрограф із роздільною здатністю, достатньою для коректного визначення положень і повних ширин на піввисоті (FWHM) основних смуг. Для кожної серії термічного або лазерного відпалу фіксуються значення потужності збуджувального лазера на зразку, часу експозиції й кількості накопичень, які залишаються незмінними в межах серії, що мінімізує вплив експериментальних артефактів на порівняльність спектрів.

Випромінювання безперервного лазера після плазмалайнового фільтра спрямовується системою дзеркал на об'єтив мікроскопа, фокусується на поверхні зразка, закріпленого на XYZ-координатному столику, а розсіяне світло повертається тим самим шляхом, проходить через набір notch-фільтрів і фокусувальну лінзу та надходить на вхід спектрографа з ПЗЗ-детектором (рисунок 3.3).



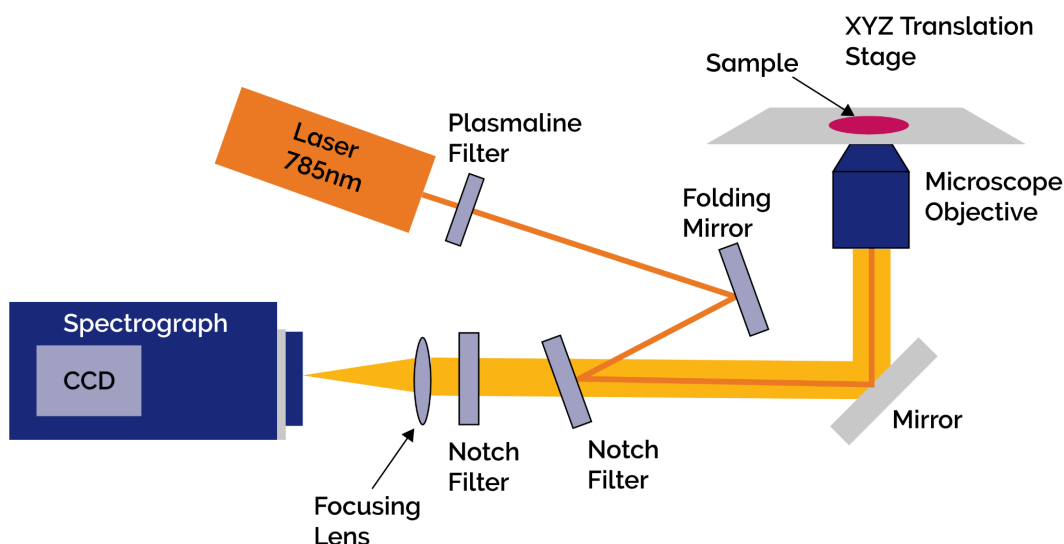


Рисунок 3.3 – Схематична оптична схема мікрораманівської установки [55]

Перед вимірюванням зразок встановлюється на XYZ-координатний столик мікроскопа; в режимі відбитого світла визначаються однорідні ділянки плівки та області, модифіковані термічним чи лазерним відпалом. Поверхня очищається від випадкових пилових частинок, після чого виконується фокусування за оптичним зображенням та/або за максимумом інтенсивності G-смуги. Для кожного режиму обробки реєструються спектри в кількох точках по площі плівки (центр зони відпалу, перехідна область, немодифікована частина), що дає змогу оцінити як середні параметри, так і можливу просторову неоднорідність структури. Для лазерно відновлених доріжок додатково знімаються лінійні профілі вздовж траєкторії сканування пучка (від центру плями до країв), що дозволяє простежити зміну параметрів спектра в межах однієї доріжки.

Остаточно для кожної серії зразків формуються масиви даних, у яких кожному експериментальному стану (температура відпалу, потужність лазера, наявність підігріву підкладки, склад композиту) відповідає набір раманівських параметрів.

### Висновки до розділу 3-го розділу

1. Отримано узагальнену картину проведення експериментів та умов створених для спостереження поведінки плівок GO та GO–ZnO при послідовних впливах термічного та лазерного відпалу, яка конкретизує теоретичні уявлення попередніх розділів на рівні реально реалізованих режимів. Експериментальні серії, побудовані за принципом поетапного підвищення температури з проміжними вимірюваннями, дали змогу простежити еволюцію плівок у часі й виділити ділянки, де домінують процеси дегідратації, декомпозиції кисневмісних груп та структурної релаксації каркасів GO.

2. З'ясовано, що реалізовані експериментальні схеми дозволяють не лише варіювати температуру, тривалість і атмосферу відпалу, але й порівнювати поведінку серій GO та GO–ZnO за єдиною шкалою – ступеня обробки. Визначено, що за рахунок включення референсних підкладок і контрольних зразків (Si, SiO<sub>2</sub>/Si без плівок) вдається відділити власний внесок системи GO/GO–ZnO від артефактів, пов'язаних із підкладкою та оптичною схемою. На рівні експерименту це проявляється у характерних відмінностях оптичного контрасту та стабільності плівок при повторних нагрівах, які надалі розглядаються в аналізі оптичних та раманівських параметрів.

3. Показано, що чотиризондові вимірювання поверхневого опору є достатньо чутливими до змін, індукованих термічним та лазерним відпалом, щоб розглядатися як один із основних індикаторів ступеня відновлення плівок. Експериментально продемонстровано, що варіація  $R_s$  у межах однієї плівки корелює з оптично виявленими неоднорідностями та геометрією зони відпалу, що підтверджує доцільність картувальних вимірювань, а не одиничних точкових тестів. Отримано набір робочих

вікон за струмом та напругою, у яких зберігається лінійність  $VAX$  і відсутні ознаки деградації зразків, що є важливим саме як експериментальний результат для подальшого використання цих вимірювань.

4. З'ясовано, що раманівська відповідь плівок GO та GO–ZnO демонструє виражену чутливість як до режимів попереднього відпалу, так і до параметрів збуджувального лазера. Визначено діапазон потужностей, у якому спектри є стабільними, а зміни інтенсивностей та положень D-, G- і пов'язаних із ними смуг відображають структурні перетворення, а не локальне ушкодження або перегрів. Показано, що вихід за межі цього діапазону веде до появи характерних експериментальних ознак деградації (розширення смуг, нестабільність інтенсивностей при повторних експозиціях), що враховується при виборі умов збору спектрів.

5. Подальший аналіз комплексу оптичних, електрофізичних та раманівських експериментів дав змогу визначити сукупність практично важливих закономірностей:

а. По-перше, експериментально підтверджено, що для плівок GO й композитів GO–ZnO реальні інтервали відпалу, у яких відбувається суттєва зміна провідності та раманівських параметрів, є відчутно вужчими, ніж “формально допустимі” температурні режими, вказані в літературі, що видно з порівняння серій із різними максимальними температурами.

б. По-друге, показано, що в межах однієї плівки просторові варіації опору й раманівських характеристик систематично співпадають з експериментально спостережуваною мікронеоднорідністю та зоною дії лазера, що слугує прямим аргументом на користь мультиканального картування.

## РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

### 4.1 Вплив термічного відпалу на оптичні властивості плівок GO та GO–ZnO ширину забороненої зони і товщину плівок

Зразки готувалися шляхом крапельного нанесення водних суспензій графен-оксиду (GO) та сумішей GO із наночастинками ZnO на кварцові підкладки. Чисті плівки GO сушили при 80 °C. Для модифікації частинок GO використовувались комерційні порошки ZnO з торговими назвами B01 і B03. Наночастинки B01 мають розмір 15 – 25 нм, а B03: 30 – 40 нм. Позначення сумішей (наприклад, 12:1) вказує на масове співвідношення GO до ZnO; чим більше число, тим більша частка GO.

У цьому дослідженні були підготовлені суміші B01 і B03 у співвідношеннях 12:1, 6:1 та 1:1 (рисунок 4.1). Після сушіння плівки піддавали відпалу при 120°C у повітрі, що приводило до часткового відновлення GO та утворення гетероструктури GO – ZnO.

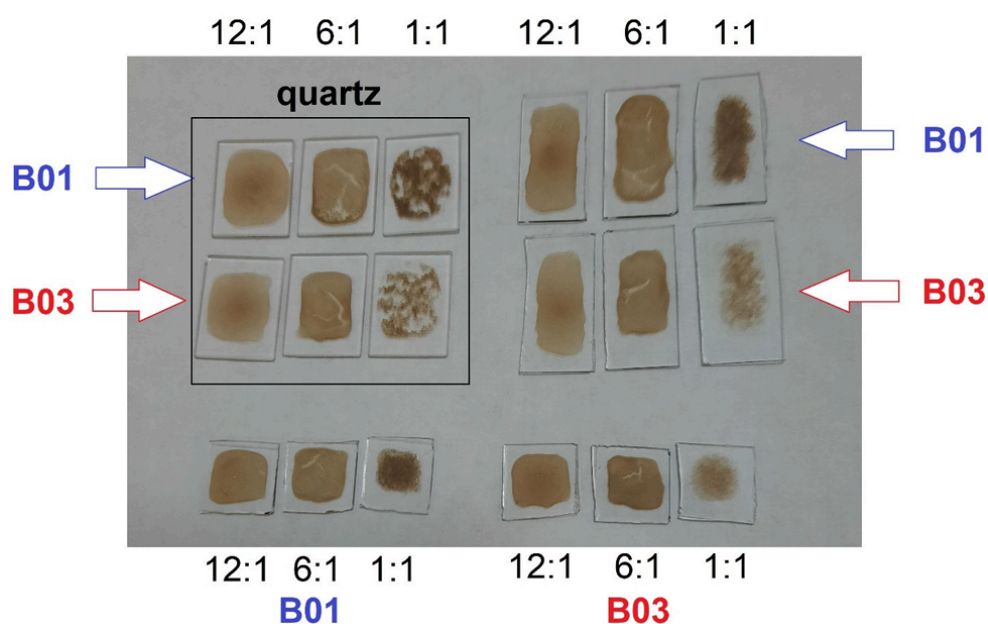


Рисунок 4.1 – Фотографія плівок композиту GO – ZnO на кварцових підкладках після крапельного нанесення суспензій B01 і B03

### 4.2.1 Спектри пропускання

У всіх серіях на рисунку 4.2 найвищим є пропускання вихідних зразків (криві без індексу температури), тоді як підвищення температури відпалу призводить до монотонного зменшення пропускання в діапазоні 400–1200 нм.

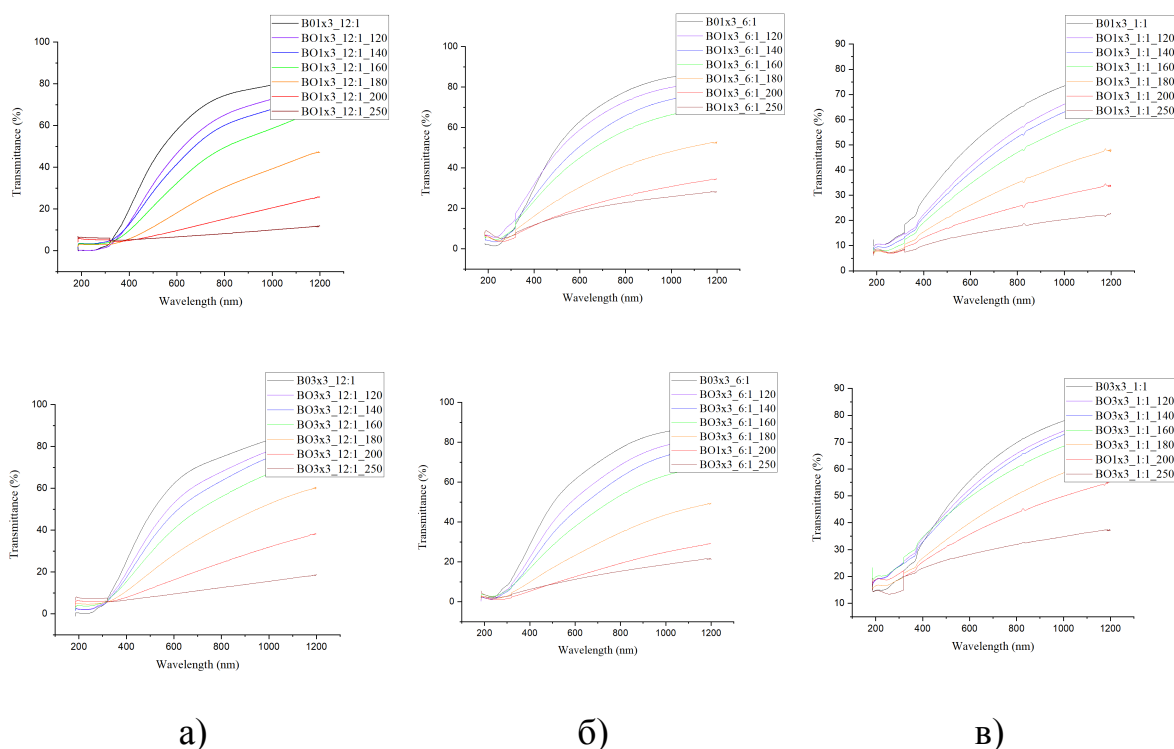


Рисунок 4.2 – Температурна еволюція спектрів оптичного пропускання плівок композиту GO – ZnO на кварцових підкладках для двох типів наночастинок ZnO (B01x3 – верхній ряд, B03x3 – нижній ряд) та трьох масових співвідношень GO:ZnO а) 12:1, б) 6:1 і в) 1:1.

Для композитів з B01 зменшення прозорості найбільш помітне: при співвідношенні 12:1 пропускання в області 600 – 800 нм падає з ~70–75 % до ~20–30 % після відпалу при 250 °C, а для більш “насичених” плівок 1:1 воно знижується до ~10–20 %. Зразки з B03 за тих самих умов зберігають дещо вищу прозорість, що особливо помітно для співвідношення 12:1, де

навіть після відпалу при 180 °С пропускання в ближній видимій та ІЧ-області перевищує 50 %. Така поведінка свідчить, що термічний відпал не лише змінює ступінь відновлення GO-матриці, а й по-різному впливає на мікроструктуру композиту залежно від розміру наночастинок ZnO та співвідношення компонентів.

#### 4.1.2 Графіки Тауца. Визначення ширини забороненої зони для зразків GO–ZnO

У межах аналізу енергетичних характеристик композитів GO–ZnO з нанопорошками B01 та B03 на рисунку 4.3 наведено серію побудов Тауца для всіх температур відпалу та співвідношень компонентів GO:ZnO. Для кожного зразка відображено залежність  $Y(h\nu) = (\alpha h\nu)^n$  від  $(h\nu)$ ; помаранчевою пунктирною лінією виділено інтервал, де крива набуває максимально лінійного характеру (відбір здійснюється автоматично за критерієм максимальної кореляції  $R^2$  при лінійній регресії). Значення енергетичної ширини оптичної забороненої зони  $E_g$  визначається як абсциса точки перетину цієї лінії з віссю  $h\nu/\lambda$  і вказується на кожному графіку (рисунок 4.3 та рисунок A.1). Такий формат представлення дозволяє для всієї серії зразків порівняти не лише форму Таус-кривих, а й стабільність та протяжність лінійної ділянки, що є критерієм коректності інтерпретації отриманих значень  $E_g$ . Зведені в таблиці A.1 значення ширини оптичної забороненої зони  $E_g$  для плівок GO–ZnO демонструють чітку залежність як від температури термічного відпалу, так і від складу композиту та типу нанопорошку ZnO (B01 – 15–25 нм, B03 – 30–40 нм).

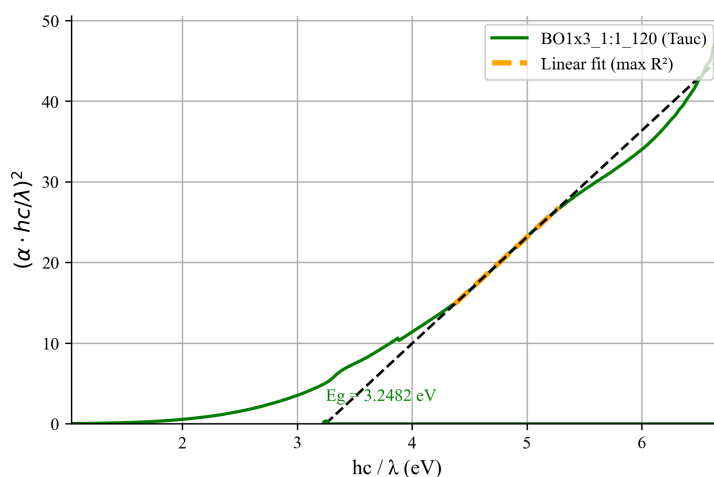


Рисунок 4.3 – Фрагмент серії графіків Тауца для плівки GO–ZnO з наночастинками ZnO (BO1x3\_1:1) відпаленої за 120 °C

Для всіх серій спостерігається загальне зменшення забороненої зони при підвищенні температури від 120 до 200–250 °C, причому величина зсуву становить від  $\approx 0,2$  до  $\approx 0,9$  eV залежно від співвідношення GO:ZnO. Така тенденція узгоджується з уявленням про термічним відпалом GO, коли видалення епоксидних, гідроксильних та інших кисневмісних груп супроводжується зростанням розміру та зв'язності  $sp^2$ -доменів, тобто ефективним “нарощуванням”  $\pi$ -кон'югованої підсистеми і зменшенням оптичного зазору.

Для GO-багатих композицій із співвідношенням GO : ZnO = 12 : 1 (BO1x3\_12:1 і BO3x3\_12:1)  $E_g$  вже за 120 °C має значення близько 3,2 – 3,4 eV, а при відпалі до 200 °C звужується до 2,3 – 2,5 eV, тобто на  $\approx 0,9$  eV. Це означає, що оптичний край формується переважно в GO-матриці: при низьких температурах він відповідає переходам у сильно окисненій, майже ізолюючій  $\pi$ -системі, тоді як при 160 – 200 °C відновлений GO (rGO) набуває характерної для дефектного  $\pi$ -напівпровідника ширини забороненої зони  $\sim 2,3$  – 2,6 eV.

У діапазоні 200 – 250 °C у цих зразках з'являється слабка немонотонність:  $E_g$  після мінімуму при 200 °C дещо зростає. Це можна

пов'язати з подальшим структурним “дозріванням” композиту: частина найбільш дефектних  $sp^2$ -областей рекристалізується або вигоряє, а внесок у край поглинання частково переходить до більш “жорсткої” підсистеми ZnO.

Для композицій зі співвідношенням  $GO : ZnO = 1 : 1$  звуження забороненої зони з ростом температури менш різке. У серії BO1x3\_1:1  $E_g$  зменшується з 3,25 при 120 °C до  $\approx 2,74 - 2,76$  eV (200–250 °C), тобто всього лиш на  $\approx 0,5$  eV. Тут частка ZnO більша, і оптичний край формується вже як *суперпозиція переходів* у rGO та поблизу краю зони провідності ZnO. Термічний відпал зменшує кількість глибоких локалізованих станів у GO і вирівнює вигин зон на межі GO/ZnO, що приводить до плавного червоного зсуву  $E_g$ , але повністю “затиснути” край поглинання до рівня чистого rGO не вдається через фіксований внесок широкозонного ZnO.

Для зразків зі співвідношенням  $GO : ZnO = 6 : 1$   $E_g$  на низьких температурах найбільший розрив майже відповідає оптичному зазору ZnO-наночастинок. Це вказує, що в цих композиціях домінує поглинання саме в оксиді цинку, тоді як GO відіграє роль матриці і провідних шляхів для носіїв.

Порівняння серій BO1x3 (ZnO B01, 15 – 25 нм) та BO3x3 (B03, 30 – 40 нм) показує, що розмір наночастинок впливає на  $E_g$  переважно на початкових стадіях відпалу. Після відпалу до 180–250 °C різниця між B01 і B03 майже зникає, що свідчить про часткове вирівнювання дефектної структури й перегрупування контактів GO/ZnO; у цьому режимі ключову роль відіграє вже не розмір частинок, а ступінь відновлення GO-матриці та густина інтерфейсних станів.

Таким чином, термічний відпал у діапазоні 160–200 °C послідовно зменшує ширину оптичної забороненої зони композитів GO–ZnO за рахунок відновлення  $\pi$ -вуглецевої мережі GO, появи проміжних станів у



забороненій зоні та модифікації зонної структури на межі розділу GO/ZnO. Зміна співвідношення GO:ZnO дозволяє зміщувати компенсацію між вузькозонною (rGO) та широкозонною (ZnO) підсистемами, тоді як вибір розміру наночастинок ZnO істотно впливає лише на початкові значення  $E_g$ . Отримані ряди  $E_g(T)$  демонструють можливість керованого налаштування оптичної активності GO–ZnO-плівок у широкому діапазоні енергій.

#### 4.1.3 Графіки Тауца. Визначення ширини забороненої зони для зразків GO

За результатами аналізу Тауца для серії відпалу (фрагмент наведено на рисунку 4.4) чистого оксиду графену теж спостерігається послідовне зменшення оптичної забороненої зони від  $E_g \approx 4,16$  еВ для вихідної плівки до  $E_g \approx 2,68$  еВ після відпалу при 200 °С. Вибір степеня  $Y(h\nu) = (\alpha h\nu)^n$  відповідає моделі дозволеного *непрямого переходу в сильно дисордерній π-вуглецевій системі*, де Таус – «щілина» описує радше рухливісний зазор між локалізованими π-станами і смугою делокалізованих станів, ніж класичну зонну щілину кристалічного напівпровідника.

Еволюція  $E_g(T)$  чітко розбивається на кілька температурних режимів. На стадії до 160 °С (вихідний GO, 120, 140, 160 °С) оптична щілина зменшується від  $\approx 4,16$  до  $\approx 3,77$  еВ. З літературних даних відомо, що в цьому інтервалі температур відбувається, головним чином, десорбція адсорбованої води та часткове видалення найменш термічно стабільних кисневмісних груп (гідроксильних, частини епоксидних) з базальної площини, тоді як карбоксильні та залишкові епоксидні групи ще зберігаються. З точки зору зонної структури це означає помірне збільшення середнього розміру і зв'язності  $sp^2$ -доменів та зменшення

густини глибоких локалізованих станів у верхній частині валентної зони й нижній частині зони провідності. У Таус-побудовах це проявляється у витягуванні лінійної ділянки до трохи менших енергій при збереженні досить крутого схилу; оптичний край ще формується переважно переходами між сильно фрагментованими  $\pi$ -орбіталями, характерними для “класичного” сильно-окисненого GO, де  $E_g \propto 3,5 - 4,5$  eV

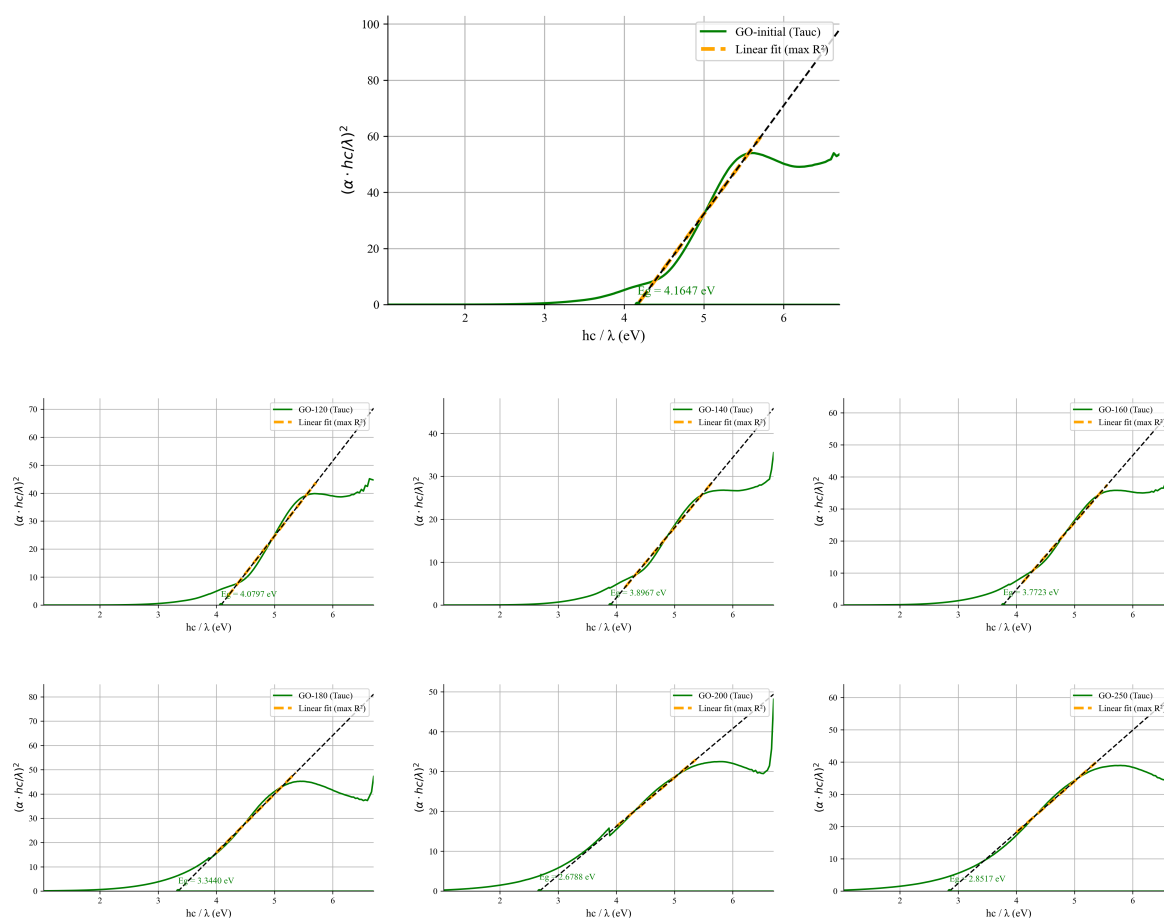


Рисунок 4.4 – Серія графіків Тауца для плівки GO за таких параметрів: не відпалена; відпаленої за 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200°C та 250 °C

## 4.2. Вплив термічного відпалу на поверхневий опір плівок

Поверхневий опір  $R_s$  є важливою характеристикою тонких провідних плівок. Він визначається як відношення падіння напруги до протікаючого струму для квадратної ділянки матеріалу і не залежить від розміру цієї ділянки. Для вимірювання  $R_s$  часто застосовують метод чотиризондового контакту, у якому струм подають через крайні зонди, а напругу зчитують між двома внутрішніми зондами. Якщо зонди розташовані на одній лінії і відстань між ними істотно перевищує товщину плівки, поверхневий опір можна оцінити через падіння напруги  $\Delta V$  та струм  $I$  за виразом

$$R_s = \frac{\pi \Delta V}{\ln(2)I} \text{ (Ом/}\square \text{ – Ohms per square)} \quad (4.1)$$

де  $\Delta V$  – різниця потенціалів між внутрішніми зондами, а  $I$  – струм між зовнішніми зондами [50]. У цьому підрозділі проаналізовано зміни поверхневого опору плівок оксиду графену (GO) на кварцових підкладках під впливом послідовного термічного відпалу.

Опис експерименту та обробка даних. До аналізу включено сім наборів вимірювань, виконаних методом чотирьох зондів для GO-плівок на кварцових підкладках. Вихідний зразок (позначений *ini*) висушували при 80 °C без додаткового відпалу, а решта зразків піддавали послідовному відпалу при 120, 140, 160, 180, 200 та 250 °C у повітрі. Кожен файл містить стовпці  $V_4$ ,  $I_4$ ,  $R_{sh}$ ,  $V_2$  і  $V_3$ ; у стовпці  $R_{sh}$  одразу наведено поверхневий опір (в омах на квадрат), обчислений за стандартною формулою вище.

Таблиця 4.1 узагальнює статистичні характеристики поверхневого опору для кожної температури відпалу. Зазначено як медіану, так і усічене середнє. Значення наведені у Омах на квадрат.

Таблиця 4.1 – Температурна залежність поверхневого опору  $R_{sh}$  плівок графен-оксиду на кварцовій підкладці: медіанні та усічені середні значення  $R_{sh}$  для різних температур термічного відпалу.

**Температура відпалу, °C    Медіана  $R_{sh}$ , Ом/□    Усічене середнє ( $R_{sh}$ ), Ом/□**

|                  |                   |                   |
|------------------|-------------------|-------------------|
| вихідний (25 °C) | $1.74 \cdot 10^8$ | $1.90 \cdot 10^8$ |
| 120              | $3.41 \cdot 10^8$ | $3.65 \cdot 10^8$ |
| 140              | $3.76 \cdot 10^8$ | $3.69 \cdot 10^8$ |
| 160              | $2.38 \cdot 10^8$ | $2.36 \cdot 10^8$ |
| 180              | $2.53 \cdot 10^7$ | $4.17 \cdot 10^7$ |
| 200              | $3.61 \cdot 10^4$ | $3.61 \cdot 10^4$ |
| 250              | $1.81 \cdot 10^3$ | $1.81 \cdot 10^3$ |

З рисунку 4.5 видно, що поверхневий опір GO-плівок суттєво залежить від температури відпалу. Вихідний матеріал та плівки, відпалені до 160 °C, мають дуже високий  $R_{sh}$  ( $10^8$  Ом/□), що характерно для сильно окисненого оксиду графену. При таких температурах у структурі GO переважають епоксидні, гідроксильні та карбоксильні групи, які розривають  $\pi$ -кон'юговану мережу та ізолюють  $sp^2$ -домени. Від 120 до 160 °C поступово десорбуються адсорбована вода та частина нестійких кисневих груп, тому зміни  $R_{sh}$  незначні.

Драматичне зниження опору спостерігається після 160 °C: усереднений  $R_{sh}$  зменшується від  $\sim 10^8$  Ом/□ до  $4 \cdot 10^7$  Ом/□ при 180 °C та до  $\sim 3.6 \cdot 10^4$  Ом/□ при 200 °C.

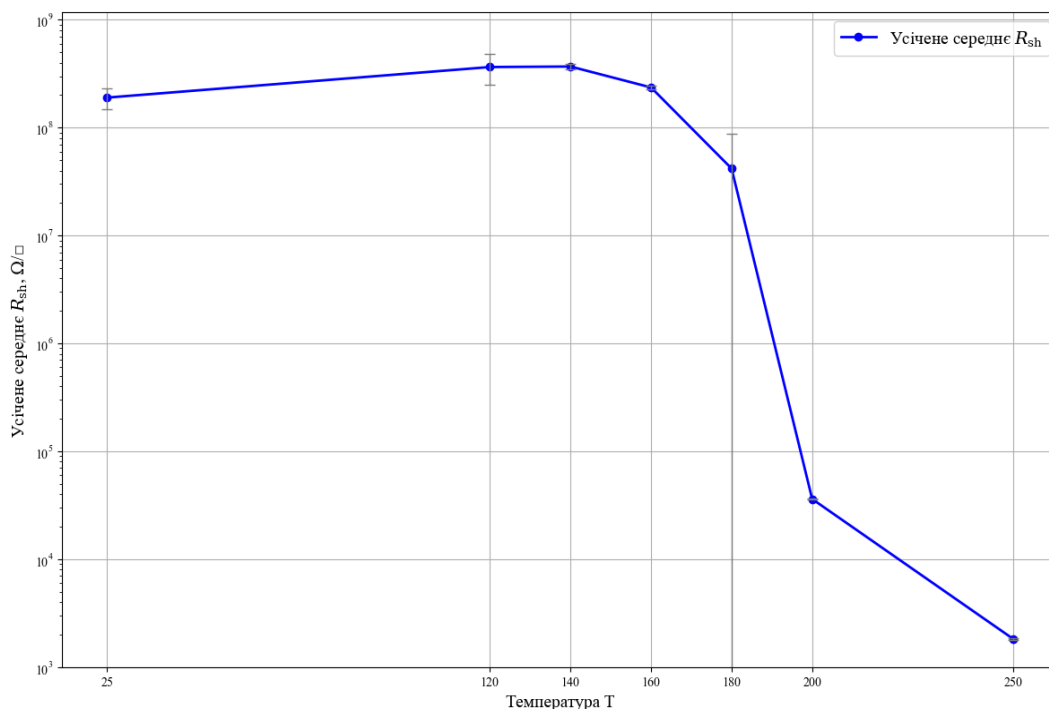


Рисунок 4.5 – Залежність усередненого середнього поверхневого опору  $R_{sh}$  GO-плівок від температури термічного відпалу.

Ця різка зміна узгоджується з даними літератури: при підвищенні температури відпалу кількість кисневих функціональних груп стрімко зменшується, що призводить до відновлення  $\pi$ -мережі та покращення провідності. Дослідження термічно відпалених плівок GO описують, що поверхневий опір зменшується із збільшенням температури відпалу через видалення поверхневих груп  $-OH$  та інших оксигеновмісних дефектів; при цьому зразки, відпалені при максимальній температурі, мають найнижчий вміст кисню і найменший опір [21]. Зниження концентрації кисню корелює з ростом площі  $sp^2$ -кластерів і зменшенням кількості локалізованих станів, що блокують рух носіїв заряду. У нашому випадку поверхневий опір при 200 °C зменшується майже на чотири порядки порівняно з вихідним матеріалом.

При подальшому відпалі до 250 °C  $R_{sh}$  падає до  $\sim 1.8 \cdot 10^3$  Ом/□, що на п'ять порядків нижче за вихідний рівень. Такий низький опір свідчить

про суттєвий перехід від GO до частково відновленого графену (rGO). Відомо, що у ряду термооброблених GO плівок зростання температури до 200 – 500 °C сприяє видаленню поверхневих –ОН груп та інших оксигеновмісних фрагментів, що зменшує опірність [21]. Водночас, значення опору нижче 10 кОм/□ свідчать про формування добре перколюючої  $\pi$ -мережі та наближення до провідності напівметалевого графену.

Загалом отримані результати демонструють, що термічний відпал є ефективним інструментом регулювання електропровідності GO-плівок. При невисоких температурах десорбція води та часткове видалення нестабільних груп не суттєво впливають на  $R_{sh}$ . У діапазоні 160 – 200 °C починається інтенсивне відновлення GO, внаслідок якої поверхневий опір падає на кілька порядків. Подальше підвищення температури до 250 °C доводить опір до значень, характерних для частково відновленого графену, що робить такі плівки перспективними як прозорі електроди чи активні елементи сенсорів.

#### **4.3. Раманівський аналіз дефектної структури плівок GO/rGO**

Раманівська спектроскопія використовується як основний інструмент для кількісної характеристики дефектної структури плівок оксиду графену та частково відновленого оксиду графену, сформованих на твердих підкладках і підданих термічному та лазерному відпалу. Метод дозволяє простежити еволюцію  $\pi$ -вуглецевої мережі від сильно окисненого, аморфізованого стану до більш впорядкованої, наближеної до графітоподібної структури за зміною інтенсивностей, положень та ширин характерних раманівських смуг.

Об'єктами аналізу є суцільні плівки GO на діелектричних підкладках (скло,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), отримані з водних дисперсій, які далі частково відновлюються двома типами впливу:

- а) термічним відпалом у повітрі та інертній атмосфері (азот),
- б) локальною лазерною обробкою безперервним випромінюванням видимого діапазону з можливістю попереднього і одночасного підігріву підкладки.

У першому випадку відпал змінює ступінь окиснення та дефектність в об'ємі плівки; у другому – реалізується просторово селективне відновлення у вигляді провідних доріжок та мікроструктур. Для кожного режиму обробки реєструється набір раманівських спектрів у репрезентативних точках плівки та вздовж лазерно модифікованих траєкторій, що дає змогу побудувати просторово розподілену картину дефектної структури GO/rGO.

Раманівські вимірювання здійснюються у мікрораманівській конфігурації з фокусуванням збуджувального пучка ( $\lambda \approx 532$  нм) через об'єктив оптичного мікроскопа до плями діаметром порядку 1 мкм. Для кожної серії обробки реєструються множини спектрів, які надалі підлягають статистичній обробці, що дозволяє відокремити систематичні тенденції від локальної флуктуаційної неоднорідності плівок.

#### **4.3.1. Раманівські спектри плівок після відпалу в повітрі та азоті**

На морфологічному рівні (рис 4.6) добре видно, що у атмосфері повітря зі зростанням потужності поверхня відпалених зразків – світлішає, а на потужностях 20 – 30% з'являються майже біля ділянки, що є наслідком окиснення; у азоті ж текстура залишається темною та рівномірною – відповідає м'якшому відновленню (без значного пошкодження матеріалу).

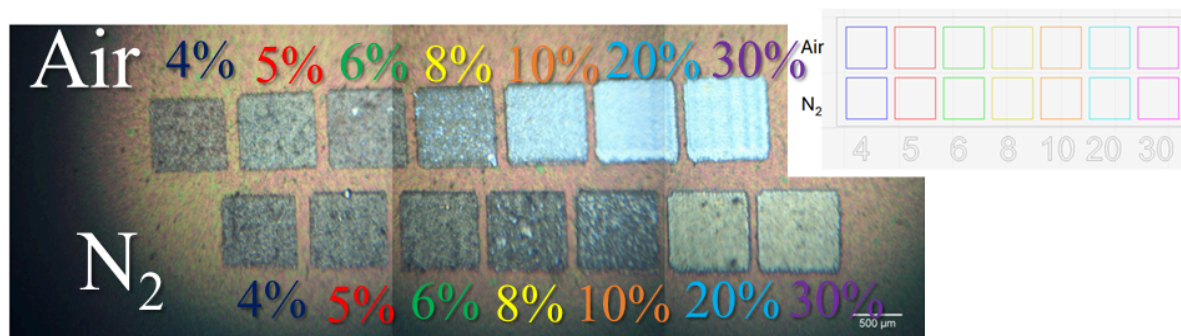


Рисунок 4.6 – Оптична мікрофотографія ділянок лазерного відпалу плівок оксиду графену за різних потужностей у двох атмосферах: верхній ряд – повітря (Air), нижній – азот ( $N_2$ ). Масштабна лінійка: 500 мкм.

Розклад раманівських спектрів плівок оксиду графену після лазерного відпалу за різних потужностей випромінювання лазера зображено на рисунках 4.7 (у атмосфері “повітря”) та 4.8 (у атмосфері “азот”)

Усі додаткові порівняльні графіки й таблиці наведено у:

1. Додатку Б (Б.1 – Б.7) – зображені відповідні рисунки та таблиці – описують розклад за піками відпалених зразків GO за потужностей 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, 20%, 30%
2. Додатку В – загальні метрики до дослідження у повітрі
3. Додатку Г – загальні метрики до дослідження у азоті



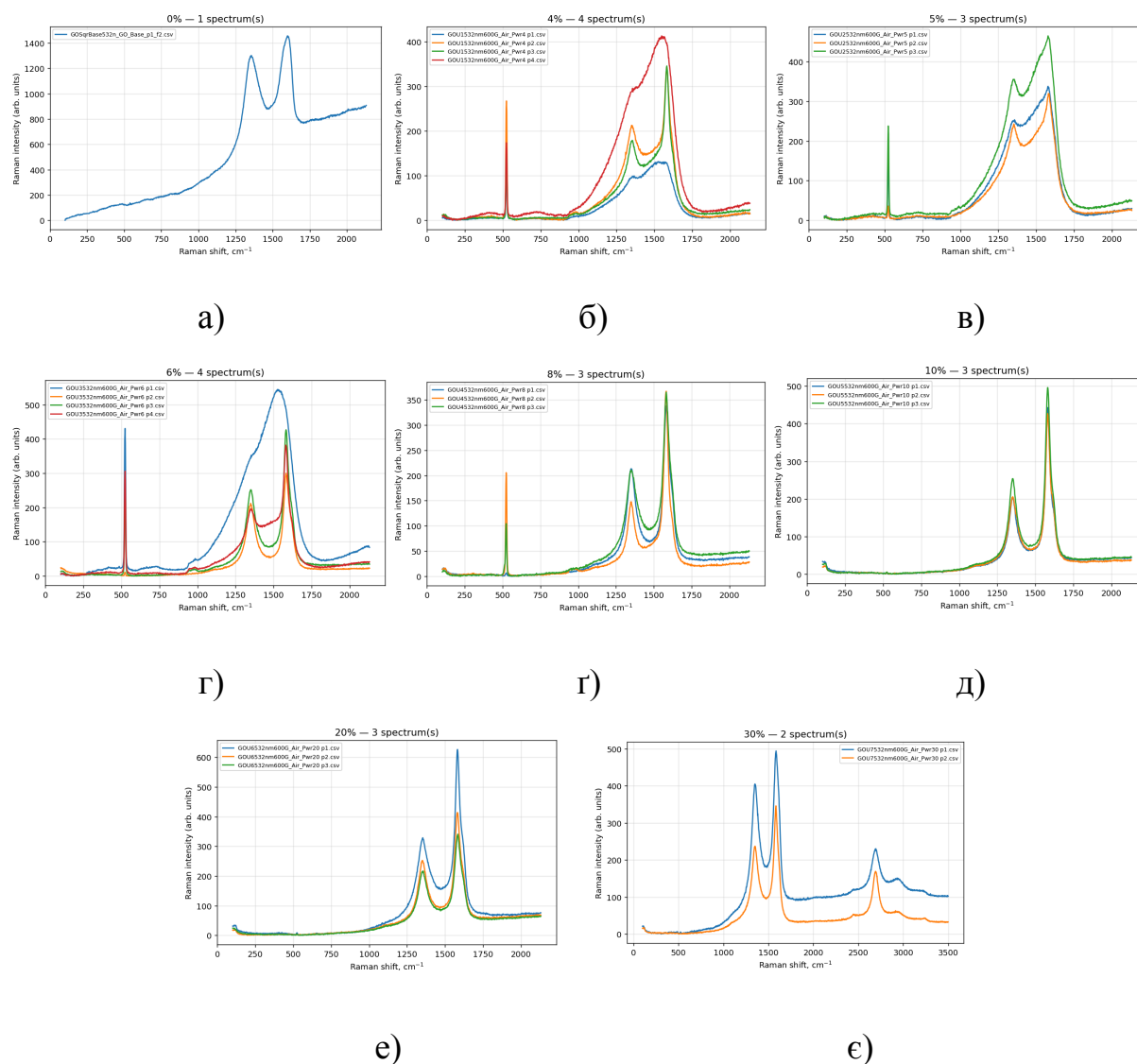


Рисунок 4.7 – Раманівські спектри плівок оксиду графену після лазерного відпалу у атмосфері “повітря” за різних потужностей випромінювання лазера: а) 0% (вхідний зразок GO); б) 4%; в) 5%; г) 6%; ґ) 8%; д) 10%; е) 20%; є) 30%

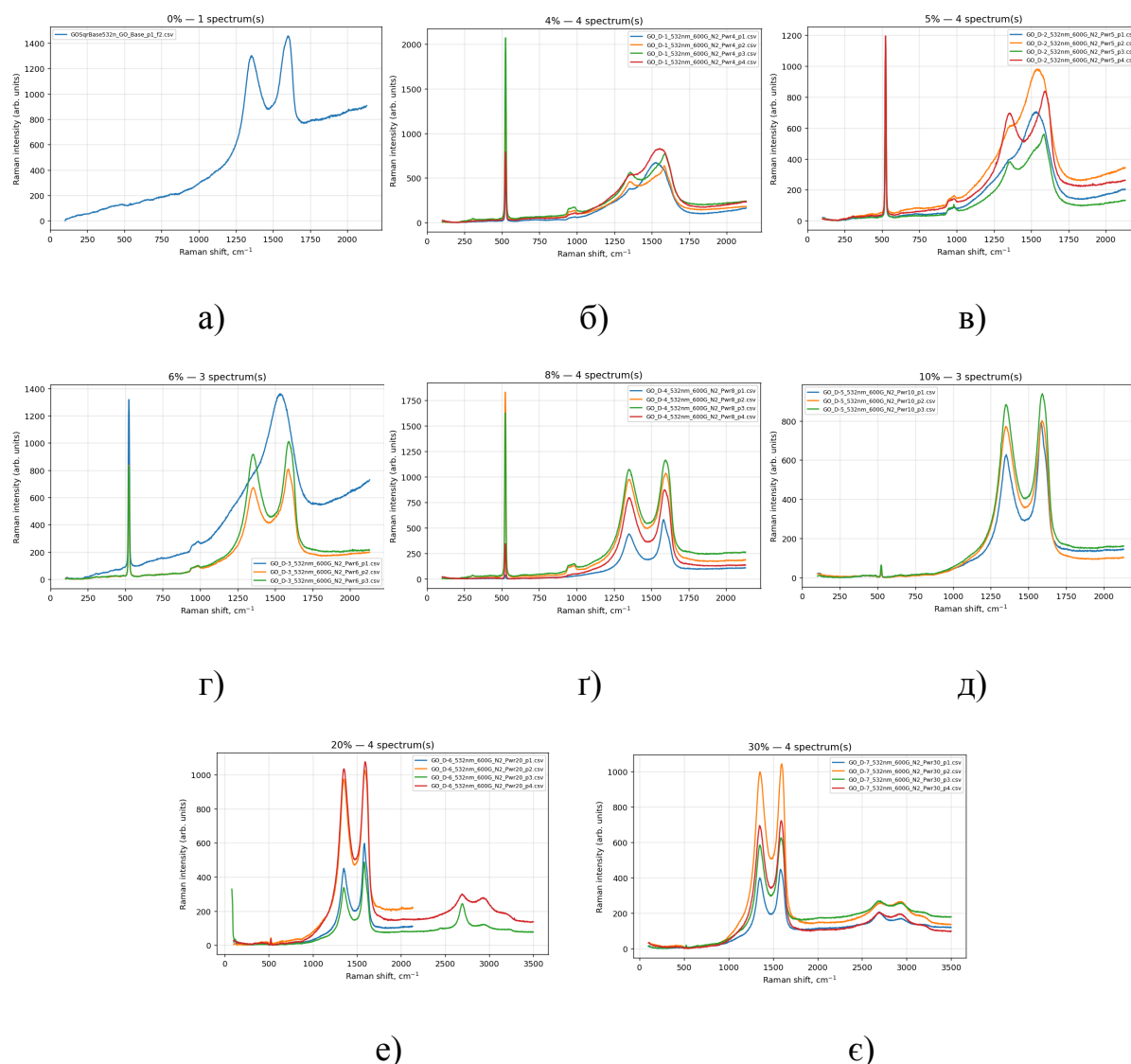


Рисунок 4.8 – Раманівські спектри плівок оксиду графену після лазерного відпалу у атмосфері “азот” за різних потужностей випромінювання лазера: а) 0% (вхідний зразок GO); б) 4%; в) 5%; г) 6%; ґ) 8%; д) 10%; е) 20%; є) 30%

Лазерний відпал суттєво змінює раманівський портрет GO, причому реакція зразка на малих і високих потужностях різна для повітря та азоту. На рисунках 4.9(а) – 4.9(б) показано “розсіяння всіх вимірювань” і лінію з найкращими значеннями для кожного відсотка потужності.

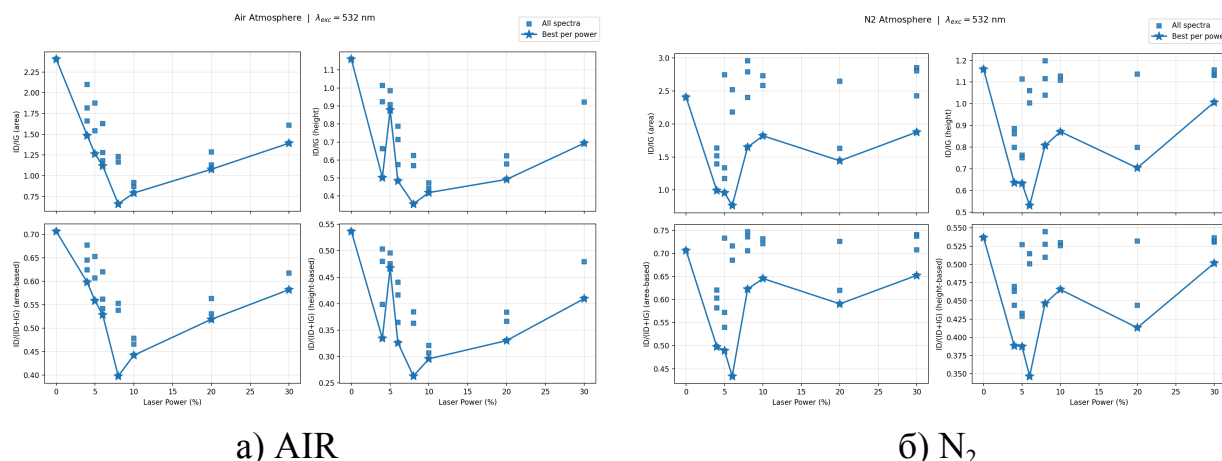


Рисунок 4.9 – Еволюція показників дефектності для повітря (2.2(a)) та азоту (2.2(б)): квадратами зображені усі індивідуальні спектри, starline – мінімальні значення співвідношення.

Для обох атмосфер перший відгук на низькі потужності (4 – 6 %) – це падіння показників дефектності відносно вихідного GO. Так, відношення  $I_D/I_G$  у повітрі знижується від стартових  $\approx 2.3 - 2.4$  (чистий GO) до  $\approx 1.2 - 1.5$  на 4 – 6 %, а в азоті – до  $\approx 1.0 - 0.9$  (рисунок 4.9a, 4.9b). Узгоджено падає і частка дефектного розсіяння  $I_D/(I_D+I_G)$ : у повітрі – з  $\approx 0.70$  до  $\approx 0.50 - 0.40$ , у  $N_2$  – до  $\approx 0.49 - 0.43$ . Такий тренд фізично логічний для так званого м'якшого відновлення: перші порції енергії швидко знімають частину  $sp^3$ -вузлів (епоксида/гідроксили) і розвантажують напруження в матриці, внаслідок чого G-смуга відносно підсилюється, а внесок дефектно-активованої D-смуги поступово спадає. Цей режим супроводжується згасанням  $D^*$  і  $D''$ , тобто зменшенням  $sp^3$ -компоненти й аморфної фази.

### 4.3.2. Вплив підігріву підкладки під час лазерної обробки на параметри раманівських піків

Мета цієї серії експериментів полягає у з'ясуванні того, як додатковий підігрів підкладки до  $T_{\text{sub}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  змінює сценарій лазерного відпалу плівок оксиду графену в атмосфері повітря. Усі інші параметри обробки (довжина хвилі, швидкість сканування, крок між доріжками, щоправда геометрія лазерного пучка – змінилася до тієї що зображена на рисунку 4.10) зберігаються ідентичними до серії без підігріву, описаної у підпункті 4.5.1. Таким чином, додаткове нагрівання підкладки розглядається як єдиний змінний фактор, що впливає на мікроструктуру плівки та параметри раманівських піків.



Рисунок 4.10 – Оптичні зображення плівок оксиду графену після лазерного відпалу (Sample 1 та Sample 3) в атмосфері повітря за умови підігріву підкладки (Sample 2 – зразок, що піддається термічному відпалу, зазначаємо для подальшого референсу). Кольоровими контурами L1 – L6 позначено окремі лазерно відпалені доріжки за потужностей 3%; 3,5%; 4%; 4,5%; 5%; 5,5% відповідно, червоними маркерами – положення точок, у яких реєстрували раманівські спектри для подальшого аналізу параметрів піків.

Раманівські спектри реєструються уздовж відпаленої доріжки для набору потужностей лазера  $P$  у діапазоні кількох відсотків від максимальної потужності джерела (за залежністю узгодженою у розділі 3). Для кожної точки виконується багатопіковий фітинг у першій (D–G область) та другій (2D область) спектральних зонах із виділенням компонент D\*, D, D'', G, D' у діапазоні 1D та G\*, G', D+D' (D+G), 2D' у діапазоні 2D (типовий фрагмент такого розкладу наведений на рисунку 4.11).

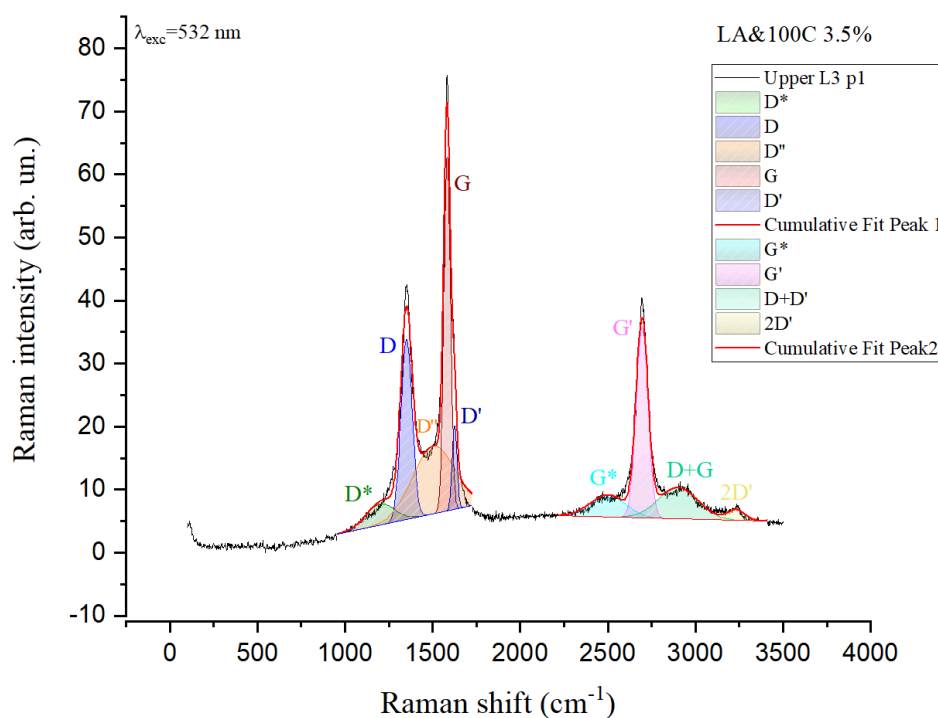


Рисунок 4.11 – Фрагмент серії багатопікового фітування раманівського спектру плівки оксиду графену після лазерного відпалу в повітрі при підігріві підкладки (режим LA&100C, потужність 3,5 %, доріжка L3, точка p1). У Додатку Д – зведені числові параметри для відповідних піків.



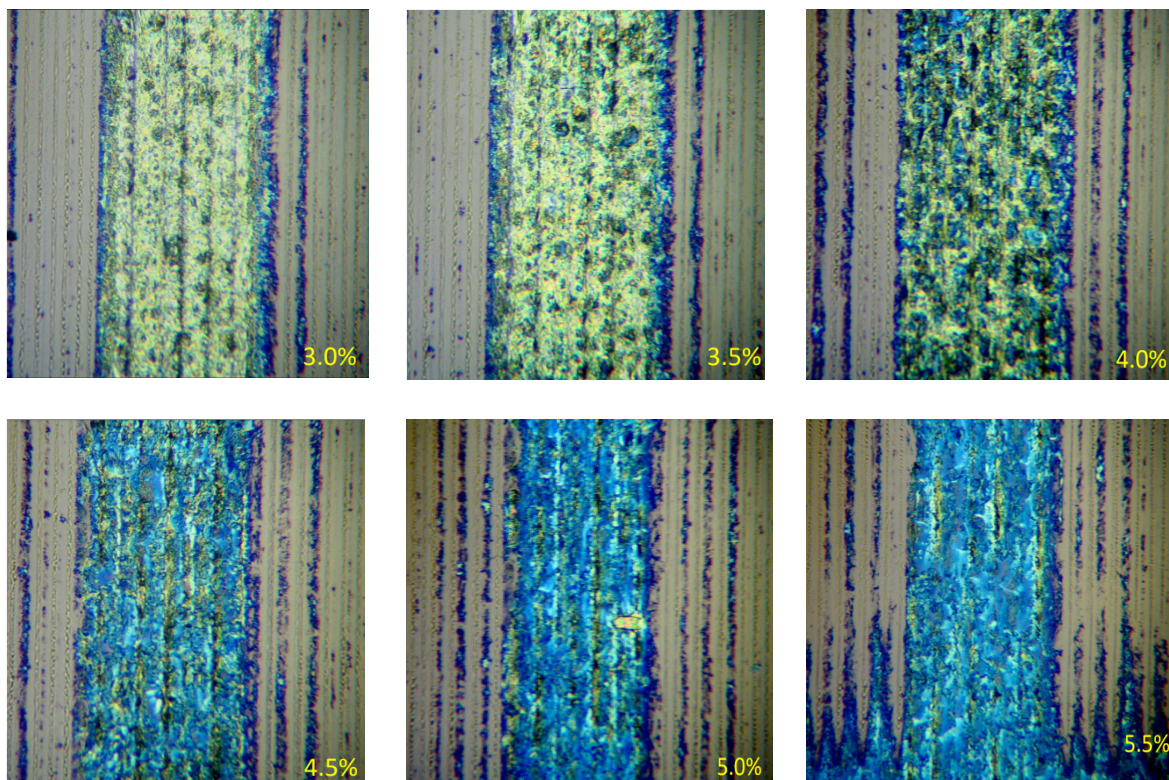


Рисунок 4.12 – Оптичні мікрофотографії лазерно відпалених доріжок плівки оксиду графену на підігрітій Si/SiO<sub>2</sub>-підкладці в атмосфері повітря для різних відносних потужностей лазера (3.0; 3.5; 4.0; 4.5; 5.0; 5.5 % відповідно).

Візуальний вигляд відпаленої області для серії з підігрівом підкладки ілюструється на рисунку 4.12. При низьких потужностях (3.0–3.5 %) доріжки зберігають світліший GO-подібний колір і слабкий контраст відносно не відпаленого фону. У проміжному діапазоні потужностей 3.5–4.0 % ширина доріжки та її оптична однорідність є максимальними, що відповідає області найбільш рівномірного відновлення плівки. Подальше збільшення потужності до 4.5–5.5 % призводить до появи темніших, оптично більш контрастних зон, що узгоджується з посиленням локального нагрівання і зростанням частки rGO-фази, але одночасно супроводжується появою ділянок із надмірною деструкцією каркасу.

### 4.3.3. Кількісна оцінка ступеня відновлення за інтенсивностями та спектральними параметрами характеризуючих піків

Кількісна оцінка ступеня відновлення ґрунтується на аналізі співвідношень інтенсивностей між основними раманівськими смугами, які чутливі до характеру й концентрації дефектів у  $\pi$ -вуглецевій мережі. Для кожного спектра обчислювалися, зокрема, відношення

$$R_{DG}^{(1)} = \frac{I_D}{I_D + I_G}; R_{D'G}^{(2)} = \frac{I_{D'}}{I_G}; R_{D^*G}^{(3)} = \frac{I_{D^*}}{I_G}; R_{DG}^{(4)} = \frac{I_D}{I_G}; R_{D''G}^{(5)} = \frac{I_{D''}}{I_G} \quad (4.2)$$

Параметри  $R_{DG}^{(1)}$  та  $R_{DG}^{(4)}$  використовуються як сумарні показники дефектності й середнього розміру  $sp^2$ -доменів, тоді як  $R_{D^*G}^{(3)}$  та  $R_{D''G}^{(5)}$  відображають вклад  $sp^3$ -гібридизованих і аморфних областей, а  $R_{D'G}^{(2)}$  – концентрацію дефектів, пов'язаних із межами зерен, краями та точковими порушеннями симетрії кристалічної решітки (більш докладніше на рисунках 4.13 – 4.17).

В обох серіях спостерігається спільна закономірність: зі зростанням значення потужності параметри  $R_{DG}^{(1)}$  та  $R_{DG}^{(4)}$  спадають, досягаючи мінімуму в області *оптимального відновлення*, а при подальшому підвищенні потужності знову зростають. Важливо, що для режиму без підігріву мінімум для них реалізується в околі  $P \sim 8\%$  (близько 800 мВт), тоді як для режиму LA&100 °C аналогічний тип спектрів та мінімальне значення дефектних показників спостерігається вже при  $P \sim 3 - 4\%$  ( $\approx 140 - 160$  мВт). Це підтверджує висновок про зсув “вікна оптимального відновлення” до нижчих потужностей за рахунок попереднього підігріву підкладки: фонове підвищення  $T_{sub} = 100$  °C наближає систему до

температури десорбції кисневих функціональних груп, і для досягнення того самого ступеня відновлення потрібен менший локальний фототермічний внесок.

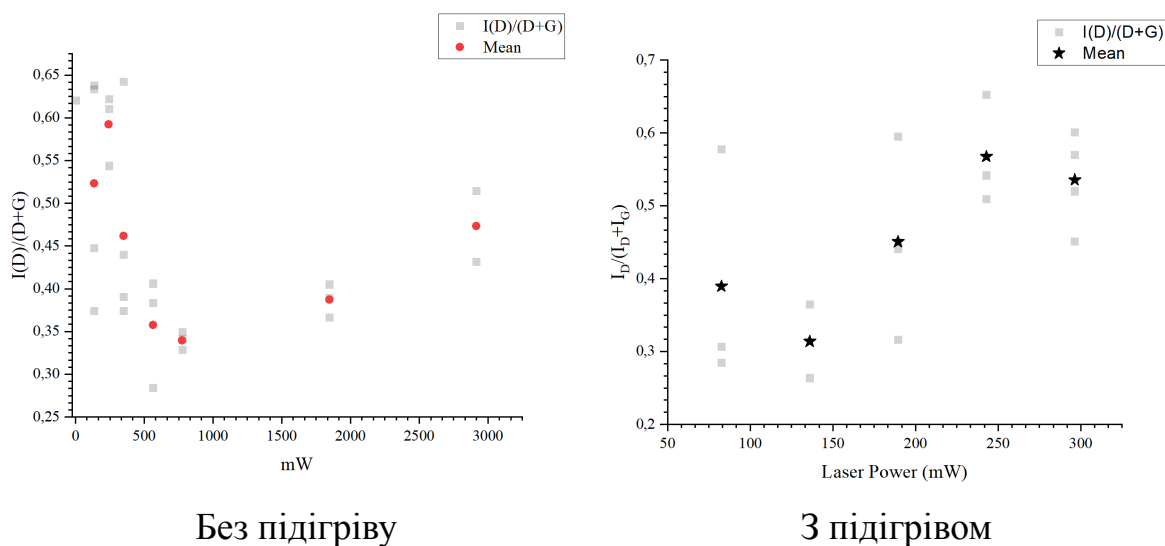


Рисунок 4.13 – серія залежностей параметрів  $R_{DG}^{(1)}$  від оптичної потужності лазера

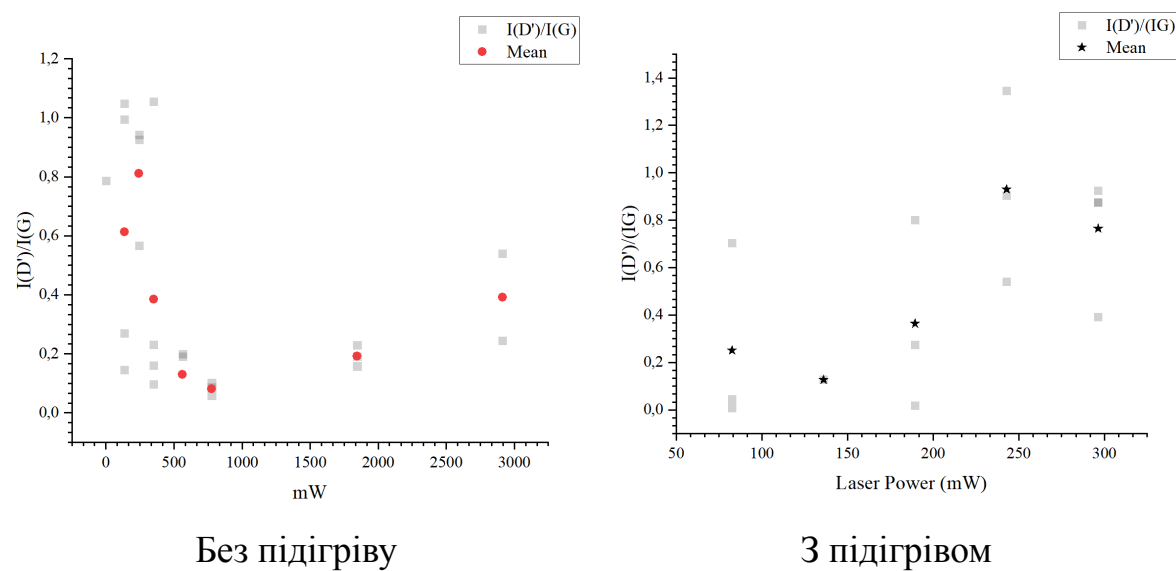
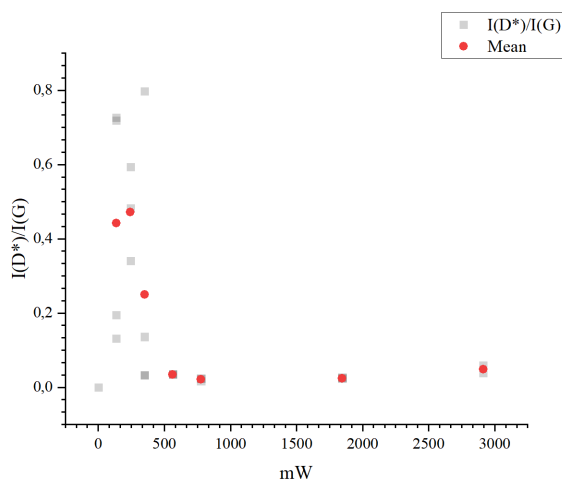
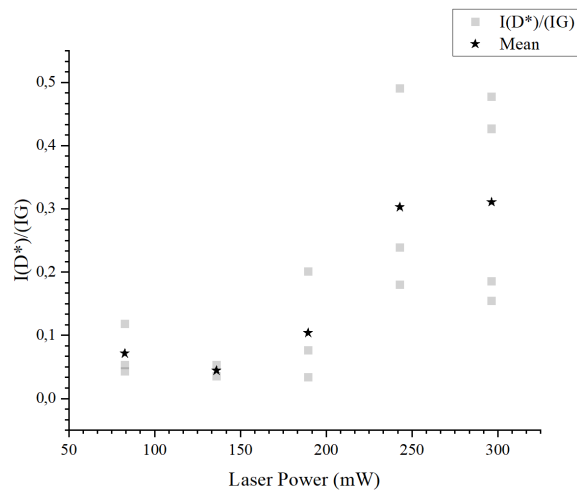


Рисунок 4.14 – серія залежностей параметрів  $R_{D'G}^{(2)}$  від оптичної потужності лазера



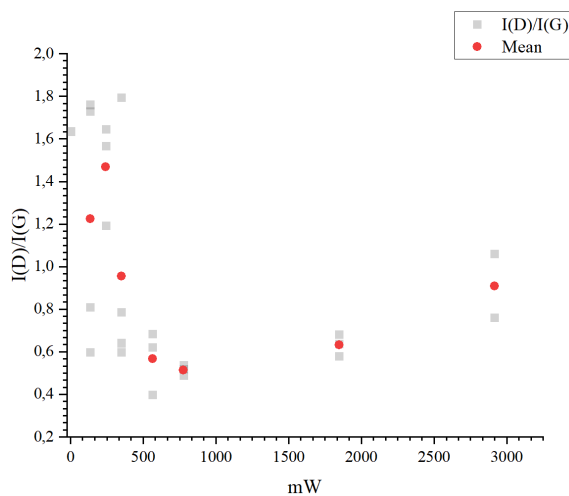


Без підігріву

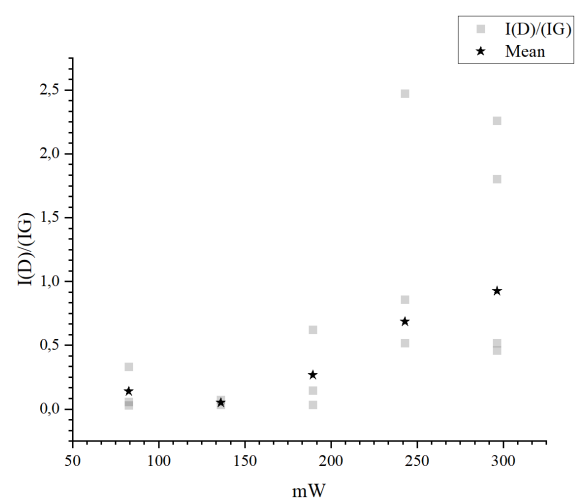


З підігрівом

Рисунок 4.15 – серія залежностей параметрів  $R_{D*G}^{(3)}$  від оптичної потужності лазера



Без підігріву



З підігрівом

Рисунок 4.16 – серія залежностей параметрів  $R_{DG}^{(4)}$  від оптичної потужності лазера

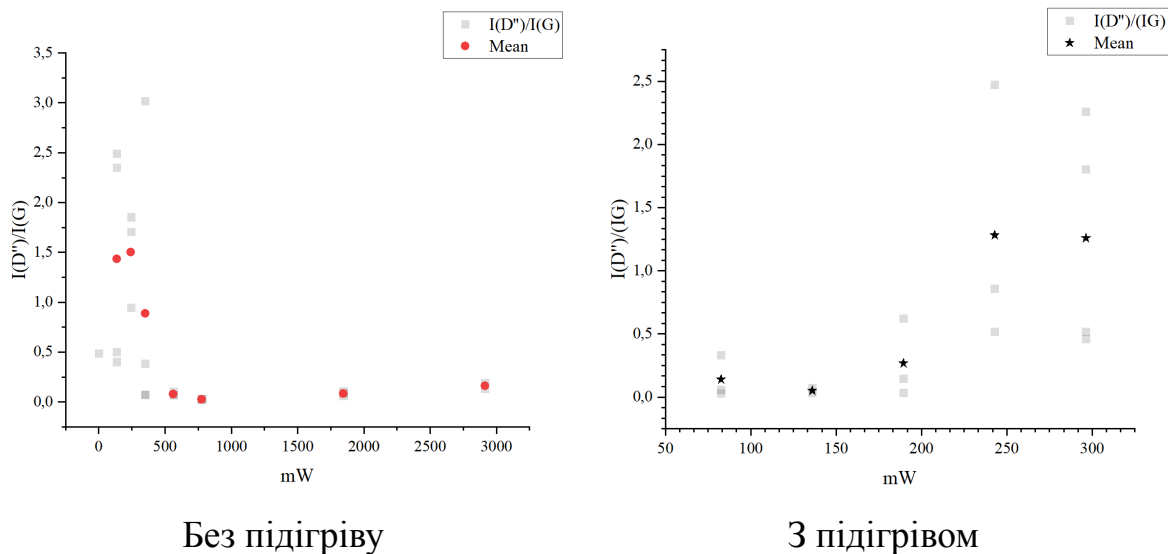


Рисунок 4.17 – серія залежностей параметрів  $R_{D''G}^{(5)}$  від оптичної потужності лазера

Сірим маркерами показано окремі точки, що відповідають різним положенням уздовж доріжки, а червоними/чорними маркерами – середні значення для кожної потужності.

Додаткову інформацію про еволюцію різних типів дефектів несе аналіз відносних інтенсивностей  $R_{D'G}^{(2)}$ ;  $R_{D*G}^{(3)}$ ;  $R_{D''G}^{(5)}$  смуг  $D'$ ,  $D^*$  та  $D''$  відповідно (рисунки 4.14 – 4.17). Для серії *без підігріву* параметр  $R_{D*G}^{(3)}$  монотонно зменшується із зростанням потужності: на малих потужностях внесок  $D^*$  ( $sp^3$ -гібридизовані та сильно окисненні фрагменти) є значним, тоді як при великих потужностях він стає практично нульовим. Це узгоджується з послідовною деоксигенацією та зменшенням частки  $sp^3$ -областей у міру наростання сумарного теплового навантаження. У серії з підігрівом підкладки початкові значення  $R_{D*G}^{(3)}$  менші, що може вказувати на часткове “попереднє” вилучення  $sp^3$ -тих оксидних фрагментів за рахунок самого підігріву до 100 °C, однак навіть за таких умов подальше

збільшення потужності лазера призводить до майже повного згасання  $D^*$ -компоненти в оптимальному діапазоні потужностей.

Для порівняння двох режимів параметр  $R_{D''G}^{(5)}$  – який характеризує вклад аморфної  $sp^2$ -фази та сильно дисордерних конфігурацій. Для серії без підігріву початкові значення  $R_{D''G}^{(5)}$  великі (понад одиницю) і монотонно зменшуються майже до нуля зі зростанням потужності, що узгоджується з поступовим “очищенням” спектра від широкого аморфного фону в процесі лазерного відпалу. Натомість для режиму LA&100 °C початковий внесок  $D''$  є істотно меншим, однак із наростанням потужності значення  $R_{D''G}^{(5)}$  знову зростає, досягаючи максимуму в області найбільших потужностей. Такий протилежний тренд свідчить про те, що в поєднанні з підігрівом високі лазерні потужності вже не просто відновлюють GO, а призводять до повторного аморфізування частини rGO-структури (перегорання, локальні плавлення, формування вуглецевого “нагару”), що проявляється у відновленні значного аморфного внеску в спектр.

Отже, сукупний аналіз інтенсивнісних співвідношень для смуг  $D$ ,  $D^*$ ,  $D'$  та  $D''$  підтверджує таку узагальнену картину. У серії без підігріву зростання потужності переважно веде до монотонного зменшення внеску оксидних і аморфних компонент до моменту, коли при дуже великих флюєнсах починається руйнування  $\pi$ -каркасу. У серії з підігрівом підкладки частина цієї роботи виконується вже на стадії термічного прогріву, тому оптимальний ступінь відновлення досягається за суттєво нижчих потужностей. У термінах ступеня відновлення це означає, що підігрів підкладки не лише зсуває оптимальну потужність лазерної обробки, але й робить робочий діапазон потужностей вузьким, вимагаючи більш точного контролю режиму, якщо метою є отримання rGO-плівок із мінімальним рівнем дефектності.

У проміжному діапазоні потужностей, близько  $P \approx 3-4 \%$ , фіксується якісно інший тип спектрів. Пік D звужується, його форма наближається до переважно лоренцівської; інтенсивність  $D^*$  і  $D''$  помітно зменшується; G-мода стає більш симетричною та вузькою, тоді як у другій зоні формується чіткіший максимум типу 2D. Сумарний вклад дефектних компонент зменшується, що проявляється у відносному мінімумі параметра  $R_{DG}(P) = I_D/I_G$ . Така поведінка інтерпретується як область оптимального часткового відновлення  $GO \rightarrow rGO$ , коли десорбція кисневмісних груп і рекомбінація  $sp^2$ -кластерів приводять до укрупнення та більш однорідного розподілу  $\pi$ -зв'язаних доменів.

## Висновки до 4-го розділу

У четвертому розділі отримано цілісний експериментальний опис еволюції плівок оксиду графену та композитів GO–ZnO під дією термічного та лазерного відпалу, побудований на узгодженому аналізі оптичних, електрофізичних та раманівських характеристик. З’ясовано, як саме змінюються ширина забороненої зони, товщина, поверхневий опір та показники дефектності  $\pi$ -мережі при послідовному підвищенні температури та зміні режимів лазерної обробки, і яким чином ці зміни узгоджуються з фізичною картиною, викладеною у теоретичних розділах роботи.

1. Аналіз УФ–видимих спектрів пропускання та Таус-побудов показав, що термічний відпал у м’яких режимах призводить до помірного звуження оптичної щілини GO-плівок за рахунок десорбції води та часткового видалення найменш стабільних кисневмісних груп; у діапазоні 25–160 °C ширина забороненої зони зменшується приблизно з 4,16 до 3,77 еВ. Визначено, що подальше підвищення температури сприяє укрупненню та зв’язуванню  $sp^2$ -доменів, але супроводжується більш суттєвими структурними перебудовами, що відбивається в характері Таус-залежностей і поведінці оптичного краю. Для композитів GO–ZnO показано, що наявність оксидних наночастинок модифікує як ефективну товщину, так і положення оптичної щілини, формуючи окремий сценарій відновлення порівняно з чистим GO.

2. Показано, що поверхневий опір GO-плівок є надзвичайно чутливим до температури відпалу: на стадії 25 – 160 °C матеріал зберігає ізолюючий характер із  $R_{sh}$  порядку  $10^8$  Ом/□, тоді як у діапазоні 160 – 200 °C поверхневий опір падає на декілька порядків, до  $\sim 10^4$  Ом/□, а при 250 °C досягає значень  $\sim 10^3$  Ом/□, характерних для частково відновленого графену. Визначено температурні «вікна», у яких перехід від сильно

окисненого GO до провідного rGO відбувається найбільш ефективно, і показано, що саме в цих режимах формується добре перколююча  $\pi$ -мережа, придатна для застосувань як прозорі електроди та сенсорні елементи.

3. Порівняння серій без підігріву та з підігрівом підкладки показує, що додаткове нагрівання до  $T_{\text{sub}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  істотно зсуває оптимальні параметри до менших потужностей лазера. Якщо для чистого лазерного відпалу в повітрі мінімум  $R_{\text{DG}}(P)$  та максимальне “впорядкування” rGO-структури досягаються при потужностях порядку ( $P \sim 8, \%$ ), то для режиму LA&100  $^{\circ}\text{C}$  аналогічний тип спектрів спостерігається вже поблизу ( $P \sim 3 - 4 \%$ ). Фізично це означає, що попередній підігрів підкладки піднімає вихідну температуру плівки до значень, близьких до порога десорбції кисневих функціональних груп, і локальний перегрів від лазера не мусить бути таким сильним, як у випадку холодної підкладки, щоб запустити відновлення. З точки зору температурного профілю, додатковий підігрів зменшує вертикальний градієнт температури через товщу GO-плівки, вирівнюючи температурне поле між поверхнею і приінтерфейсною областю. Це сприяє більш однорідному ходу реакцій деоксигенації та переконфігурації  $sp^2$ -кластерів по товщині плівки, що опосередковано відображається у параметрах раманівських піків: середнє значення  $\text{FWHM}(G)$  в оптимальній області потужностей стає меншим, а його статистична дисперсія – нижчою, ніж у серії без підігріву.

Узагальнюючи, отримано взаємодоповнювальний комплекс оптичних, електрофізичних та спектроскопічних критеріїв стану плівок GO/rGO та композитів GO–ZnO. Визначено діапазони температур та режимів лазерної обробки, у яких досягається керований перехід від ізолюючого GO до провідного частково відновленого графену, а також встановлено кореляції між шириною забороненої зони, поверхневим опором та раманівськими показниками дефектності.

## ВИСНОВКИ

Розроблено та експериментально обґрунтовано комплексний підхід до дослідження тонких плівок оксиду графену (GO) та композитів GO–ZnO, що передбачає послідовний термічний (ТА) і лазерний відпал (ЛА) із дотичними оптичними, електрофізичними та спектроскопічними дослідженнями. Така методика допомагає відстежувати еволюцію плівок на кожному етапі обробки, встановити реальні умови й обмеження процесу відновлення (температурні режими, потужності лазера) та забезпечити коректність інтерпретації отриманих результатів шляхом мінімізації впливу артефактів підкладки й вимірювальної апаратури.

Встановлено, що просторові варіації чотиризондового поверхневого опору та раманівських характеристик всередині однієї плівки корелюють із локальними ділянками впливу термічного чи лазерного відпалу. Це обґрунтовує необхідність вимірювання розподілів провідності й спектральних показників по площі зразка для надійної оцінки ступеня відновлення плівки.

Встановлено закономірності змін оптичних властивостей GO при низькотемпературному термічному відпалі. Помірне нагрівання в діапазоні 25 – 160 °C викликає поступове звуження ширини оптичної забороненої зони плівок GO приблизно з ~4,16 до ~3,77 еВ. Що може бути пов'язане з десорбцією адсорбованої води та часткового видалення найбільш нестабільних кисневмісних функціональних груп.

Виявлено вплив наночастинок ZnO на процес відновлення GO. У композитних плівках GO–ZnO присутність оксидних наночастинок модифікує ефективну оптичну товщину шару та положення краю поглинання, формуючи окремий сценарій еволюції при відпалі порівняно з чистим GO. Яке свідчить, що додавання ZnO змінює механізм термічного відновлення GO.

Визначено критичні температурні пороги різкого зростання електропровідності плівок. До  $\sim 160^\circ\text{C}$  зразки зберігають ізоляційні властивості (поверхневий опір  $\sim 10^8 \text{ Ом}/\square$ ), тоді як у діапазоні  $160 - 200^\circ\text{C}$  опір зменшується на 3–4 порядки (до  $\sim 10^4 \text{ Ом}/\square$ ). При  $250^\circ\text{C}$  поверхневий опір досягає  $\sim 10^3 \text{ Ом}/\square$ , що відповідає частково відновленому графену.

Продемонстровано ефективність комбінованого термо-лазерного відпалу з підігрівом підкладки (LA&100°C). Попередній підігрів підкладки ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) перед лазерною обробкою суттєво знижує необхідну інтенсивність лазерного випромінювання для відновлення GO та підвищує однорідність одержаних rGO-структур. Зокрема, для лазерного відпалу (без підігріву) в повітрі оптимальне впорядкування  $\pi$ -мережі досягається при потужності пучка  $\sim 8\%$  від максимальної, тоді як із підігрівом підкладки ідентичний рівень відновлення спостерігається вже при  $\sim 3\text{--}4\%$ . Комбінований режим відпалу (LA + TA) забезпечує кращу відтворюваність локальних електрофізичних властивостей плівок, що є важливим з точки зору їх у подальшому використанні у прозорій/гнучкій електроніці та сенсорних пристроях.

Сформовано комплекс умовних критеріїв та встановлено кореляції між структурними і функціональними параметрами плівок. Узагальнення результатів дозволило визначити взаємодоповнювальні показники стану GO/rGO (ширина оптичної щілини, поверхневий опір, раманівські спектри) та встановити тісний зв'язок між ними.



## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Electrical performance of nanocrystalline graphene oxide/SiO<sub>2</sub>-based hybrid heterojunction device / A. Ashery та ін. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021. Т. 121. С. 105415. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105415>.
2. Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide / G. Eda та ін. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Т. 113, № 35. С. 15768–15771. URL: <https://doi.org/10.1021/jp9051402>.
3. Amorphous structural models for graphene oxides / L. Liu та ін. *Carbon*. 2012. Т. 50, № 4. С. 1690–1698. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.014>.
4. Modification of graphene oxide film properties using KrF laser irradiation / S. Mortazavi та ін. *RSC Advances*. 2018. Т. 8, № 23. С. 12808–12814. URL: <https://doi.org/10.1039/c8ra00097b>.
5. A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide / S. Muhammad Hafiz та ін. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Т. 193. С. 692–700. URL: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.017>.
6. Glemser O. Über eine neue Modifikation des Mangandioxyds. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1939. Т. 72, № 10. С. 1879–1881. URL: <https://doi.org/10.1002/cber.19390721014>.
7. Ruess G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie*. 1947. Т. 76, № 3-5. С. 381–417. URL: <https://doi.org/10.1007/bf00898987>.
8. Scholz W., Boehm H. P. Die thermische Zersetzung von Graphitoxyd. *Die Naturwissenschaften*. 1964. Т. 51, № 7. С. 160. URL: <https://doi.org/10.1007/bf00622288>.

9. Nakajima T., Matsuo Y. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*. 1994. T. 32, № 3. C. 469–475. URL: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90168-6).
10. Recyclable N-heterocyclic carbene/palladium catalyst on graphene oxide for the aqueous-phase Suzuki reaction / J. H. Park та ін. *Tetrahedron Letters*. 2014. T. 55, № 23. C. 3426–3430. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.04.078>.
11. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019. T. 27, № 10. C. 2251–2260. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>.
12. Structure of Graphite Oxide Revisited // A. Lerf та ін. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. T. 102, № 23. C. 4477–4482. URL: <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
13. Hu Y., Gao H. Chemical synthesis of reduced graphene oxide: a review. *Minerals and Mineral Materials*. 2023. T. 2, № 2. URL: <https://doi.org/10.20517/mmm.2023.07>.
14. Thomsen C., Reich S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. *Physical Review Letters*. 2000. T. 85, № 24. C. 5214–5217. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.85.5214>.
15. Feicht P., Eigler S. Defects in Graphene Oxide as Structural Motifs. *ChemNanoMat*. 2018. T. 4, № 3. C. 244–252. URL: <https://doi.org/10.1002/cnma.201700357>.
16. Raman study of D\* band in graphene oxide and its correlation with reduction / A. Y. Lee та ін. *Applied Surface Science*. 2021. T. 536. C. 147990. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147990>.
17. Sinclair R. C., Coveney P. V. Modeling Nanostructure in Graphene Oxide: Inhomogeneity and the Percolation Threshold. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2019. T. 59, № 6. C. 2741–2745. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00114>.

18. Graphene Oxide Research: Current Developments and Future Directions / M. Zhan та ін. *Nanomaterials*. 2025. Т. 15, № 7. С. 507. URL: <https://doi.org/10.3390/nano15070507>.
19. Mombeshora E. T., Muchuweni E. Dynamics of reduced graphene oxide: synthesis and structural models. *RSC Advances*. 2023. Т. 13, № 26. С. 17633–17655. URL: <https://doi.org/10.1039/d3ra02098c>.
20. Mafamadi M., Etale A., Daramola M. O. Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with dicarboxylic acids. *Materials Today: Proceedings*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.291>.
21. Impact of Thermally Reducing Temperature on Graphene Oxide Thin Films and Microsupercapacitor Performance / V. M. Maphiri та ін. *Nanomaterials*. 2022. Т. 12, № 13. С. 2211. URL: <https://doi.org/10.3390/nano12132211>.
22. Politano G. G., Versace C. Electrical and Optical Characterization of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Thin Films. *Crystals*. 2022. Т. 12, № 9. С. 1312. URL: <https://doi.org/10.3390/cryst12091312>.
23. Farmani H., Goudarziafshar H., Farmani A. Green synthesis and characterization of monolayer rGO functionalized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for efficient and recyclable catalytic production of benzimidazoles. *Scientific Reports*. 2025. Т. 15, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-19910-x>.
24. Saini R., Mishra R. K., Kumar P. Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide Using the *Tinospora cordifolia* Plant Extract: Exploring Its Potential for Methylene Blue Dye Degradation and Antibacterial Activity. *ACS Omega*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00748>.
25. Ghamarpoor R., Fallah A., Jamshidi M. A Review of Synthesis Methods, Modifications, and Mechanisms of ZnO/TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts

for Photodegradation of Contaminants. *ACS Omega*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08717>.

26. Advances and Challenges in Developing Efficient Graphene Oxide-Based ZnO Photocatalysts for Dye Photo-Oxidation / A. A. Yaqoob та ін. *Nanomaterials*. 2020. Т. 10, № 5. С. 932. URL: <https://doi.org/10.3390/nano10050932>.

27. Microstructure and electrothermal characterization of transparent reduced graphene oxide thin films manufactured by spin-coating and thermal reduction / S.-Y. Kim та ін. *Results in Physics*. 2021. Т. 24. С. 104107. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104107>.

28. Eda G., Chhowalla M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Advanced Materials*. 2010. Т. 22, № 22. С. 2392–2415. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.200903689>.

29. Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films / C. Mattevi та ін. *Advanced Functional Materials*. 2009. Т. 19, № 16. С. 2577–2583. URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.200900166>.

30. Band-like transport in highly crystalline graphene films from defective graphene oxides / R. Negishi та ін. *Scientific Reports*. 2016. Т. 6, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep28936>.

31. Reduction Kinetics of Thermally Reduced Graphene Oxide Thin Films / Fitrilawati та ін. *Materials Science Forum*. 2015. Т. 827. С. 317–320. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.827.317>.

32. Substrate and buffer layer effect on the structural and optical properties of graphene oxide thin films / J. R. Rani та ін. *RSC Advances*. 2013. Т. 3, № 17. С. 5926. URL: <https://doi.org/10.1039/c3ra00028a>.

33. Electrical performance of nanocrystalline graphene oxide/SiO<sub>2</sub>-based hybrid heterojunction device / A. Ashery та ін. *Materials Science in*

*Semiconductor Processing*. 2021. T. 121. C. 105415. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105415>.

34. Efficient Direct Reduction of Graphene Oxide by Silicon Substrate / S. Chan Lee та ін. *Scientific Reports*. 2015. T. 5, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep12306>.

35. Optical contrast determination of the thickness of SiO<sub>2</sub> film on Si substrate partially covered by two-dimensional crystal flakes / Y. Lu та ін. *Science Bulletin*. 2015. T. 60, № 8. C. 806–811. URL: <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0774-3>.

36. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide / C. Gómez-Navarro та ін. *Nano Letters*. 2010. T. 10, № 4. C. 1144–1148. URL: <https://doi.org/10.1021/nl9031617>.

37. Sánchez-Trujillo D. J., Osorio-Maldonado L. V., Prías-Barragán J. J. Temperature dependence of electrical conductivity and variable hopping range mechanism on graphene oxide films. *Scientific Reports*. 2023. T. 13, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31778-3>.

38. Sánchez-Trujillo D. J., Osorio-Maldonado L. V., Prías-Barragán J. J. Temperature dependence of electrical conductivity and variable hopping range mechanism on graphene oxide films. *Scientific Reports*. 2023. T. 13, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31778-3>.

39. Venugopal G., Krishnamoorthy K., Kim S.-J. An investigation on high-temperature electrical transport properties of graphene-oxide nano-thinfilms. *Applied Surface Science*. 2013. T. 280. C. 903–908. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.089>.

40. Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide / H. Bi та ін. *Scientific Reports*. 2013. T. 3, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep02714>.

41. The effect of ambient humidity on the electrical properties of graphene oxide films / Y. Yao та ін. *Nanoscale Research Letters*. 2012. T. 7, № 1. C. 363. URL: <https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-363>.

42. Humidity Sensor Based on High Proton Conductivity of Graphene Oxide / S. Ghosh та ін. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2015. T. 14, № 5. C. 931–937. URL: <https://doi.org/10.1109/tnano.2015.2465859>.
43. The Effect of Moisture Content on the Electrical Properties of Graphene Oxide/Cementitious Composites / Z. Liang та ін. *Applied Sciences*. 2024. T. 14, № 7. C. 2819. URL: <https://doi.org/10.3390/app14072819>.
44. Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser / Z. Wan та ін. *Carbon*. 2019. T. 141. C. 83–91. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.030>.
45. Laser-Assisted Reduction of Graphene Oxide for Flexible, Large-Area Optoelectronics / E. Kymakis та ін. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2014. T. 20, № 1. C. 106–115. URL: <https://doi.org/10.1109/jstqe.2013.2273414>.
46. Explosive percolation yields highly-conductive polymer nanocomposites / M. Meloni та ін. *Nature Communications*. 2022. T. 13, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34631-9>.
47. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy / R. Muzyka та ін. *Materials*. 2018. T. 11, № 7. C. 1050. URL: <https://doi.org/10.3390/ma11071050>.
48. Jaramillo-Fierro X., Cuenca G. Theoretical and Experimental Analysis of Hydroxyl and Epoxy Group Effects on Graphene Oxide Properties. *Nanomaterials*. 2024. T. 14, № 8. C. 714. URL: <https://doi.org/10.3390/nano14080714>.
49. Shafiul Islam M. A Review on Common Methods for Characterizing Graphene Oxide (GO). *Asian Journal of Applied Chemistry Research*. 2019. C. 1–8. URL: <https://doi.org/10.9734/ajacr/2019/v4i230109>.
50. Functionalization of graphene oxide via epoxide groups: a comprehensive review of synthetic routes and challenges / M. G. Gonçalves та

ін. *Frontiers in Carbon*. 2024. Т. 3. URL: <https://doi.org/10.3389/frcrb.2024.1393077>.

51. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2004. Т. 362, № 1824. С. 2477–2512. URL: <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.

52. Towards Understanding the Raman Spectrum of Graphene Oxide: The Effect of the Chemical Composition / D. López-Díaz та ін. *Coatings*. 2020. Т. 10, № 6. С. 524. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings10060524>.

53. Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide / D. López-Díaz та ін. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Т. 121, № 37. С. 20489–20497. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06236>.

54. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers / A. C. Ferrari та ін. *Physical Review Letters*. 2006. Т. 97, № 18. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.97.187401>.

55. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013. Т. 8, № 4. С. 235–246. URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.

56. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide / S. Claramunt та ін. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Т. 119, № 18. С. 10123–10129. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01590>.

57. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films / X. Díez-Betriu та ін. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013. Т. 1, № 41. С. 6905. URL: <https://doi.org/10.1039/c3tc31124d>.

58. Raman study of D\* band in graphene oxide and its correlation with reduction / A. Y. Lee та ін. *Applied Surface Science*. 2021. T. 536. C. 147990. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147990>.
59. Fabrication and Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Electrodes for p- and n-Channel Bottom-Contact Organic Thin-Film Transistors / H. A. Becerril та ін. *ACS Nano*. 2010. T. 4, № 11. C. 6343–6352. URL: <https://doi.org/10.1021/nn101369j>.
60. Yang S. H. Formation of Silica/Graphene Oxide Hybrid Nano Films by Layer-by-Layer Self-Assembly and Biomimetic Silicification. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015. T. 15, № 2. C. 1209–1212. URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9306>.
61. Enhanced UV detection by transparent graphene oxide/ZnO composite thin films / R. Paul та ін. *RSC Advances*. 2016. T. 6, № 66. C. 61661–61672. URL: <https://doi.org/10.1039/c6ra05039e>.
62. Bottom-up Fabrication of Graphene on Silicon/Silica Substrate via a Facile Soft-hard Template Approach / Y. Yang та ін. *Scientific Reports*. 2015. T. 5, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep13480>.
63. Photo-induced reduction of graphene oxide coating on optical waveguide and consequent optical intermodulation / W. Y. Chong та ін. *Scientific Reports*. 2016. T. 6, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep23813>.
64. Effect of Ambient Environment on Laser Reduction of Graphene Oxide for Applications in Electrochemical Sensing / A. A. Faqihi та ін. *Sensors*. 2023. T. 23, № 18. C. 8002. URL: <https://doi.org/10.3390/s23188002>.
65. Long D. A. Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2002. 624 c.
66. Yoshikawa M., Murakami M., Fujita Y. Characterization of inhomogeneity at edges of graphene oxide films using tip-enhanced Raman



spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1002/jrs.6374>.

67. A comprehensive study on the characteristic spectroscopic features of nitrogen doped graphene / N. Solati та ін. *Applied Surface Science*. 2019. T. 495. C. 143518. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.260>.

68. Raman spectroscopy study on the vibration and structural changes of graphene oxide: effect of laser power and time / S. Yadav та ін. *Journal of Ovonic Research*. 2024. T. 20, № 2. C. 221–232. URL: <https://doi.org/10.15251/jor.2024.202.221>.

69. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Graphene / F. Schedin та ін. *ACS Nano*. 2010. T. 4, № 10. C. 5617–5626. URL: <https://doi.org/10.1021/nn1010842>.

70. Deposition of Tetracoordinate Co(II) Complex with Chalcone Ligands on Graphene / J. Hrubý та ін. *Molecules*. 2020. T. 25, № 21. C. 5021. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules25215021>.

71. Raman imaging of doping domains in graphene on SiO<sub>2</sub> / C. Stampfer та ін. *Applied Physics Letters*. 2007. T. 91, № 24. C. 241907. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2816262>.

72. Sparavigna A. C. Graphene and Graphene Oxide (Raman Spectroscopy). *Chemistry*, 2024. DOI:10.26434/chemrxiv-2024-86stv.

73. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy / L. G. Cançado та ін. *Applied Physics Letters*. 2006. T. 88, № 16. C. 163106. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2196057>.

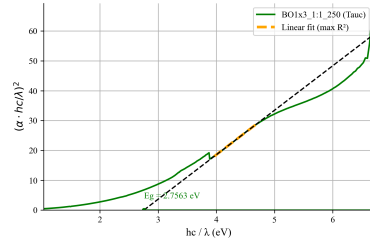
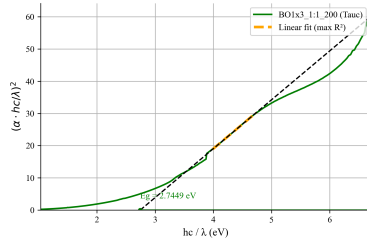
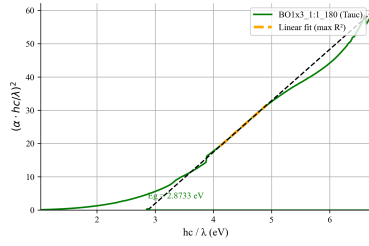
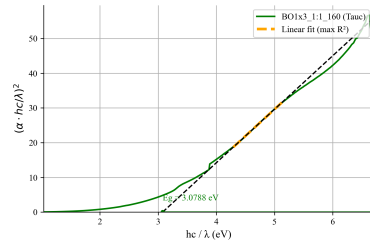
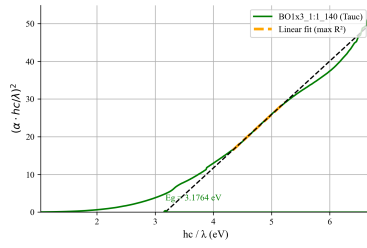
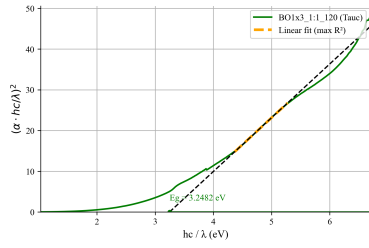
74. Improved sensitivity in graphene-mediated surface-enhanced Raman scattering via H<sub>2</sub>/Ar annealing / T. Uchino та ін. *Journal of Applied Physics*. 2025. T. 138, № 17. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0293913>.

75. Interference enhancement of Raman signal of graphene / Y. Y. Wang та ін. *Applied Physics Letters*. 2008. T. 92, № 4. C. 043121. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2838745>.

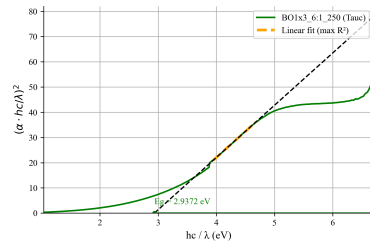
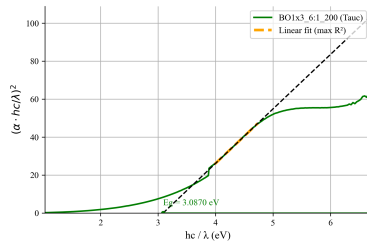
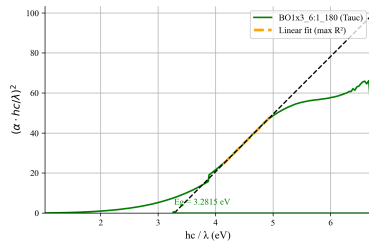
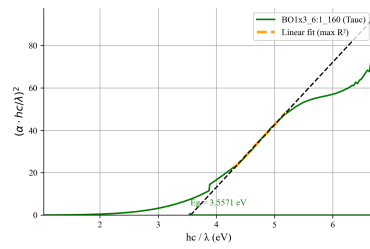
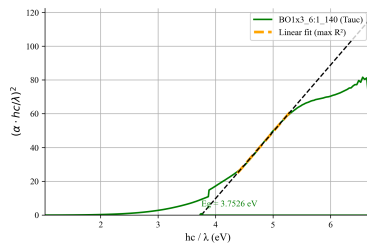
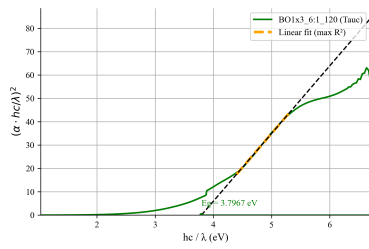
76. Raman study of directly synthesized graphene oxide films on Si, SiO<sub>2</sub>/Si and GaAs by remote-catalyzed CVD / L. E. Rocha-Arredondo та ін. *Physica B: Condensed Matter*. 2023. T. 669. C. 415302. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415302>.

77. A new development of four-point method to measure the electrical resistivity in situ during plastic deformation / S. Saberi та ін. *Measurement*. 2021. T. 180. C. 109547. URL: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109547>.

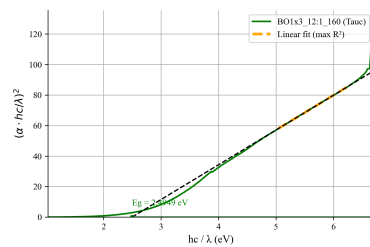
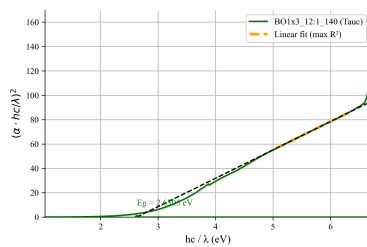
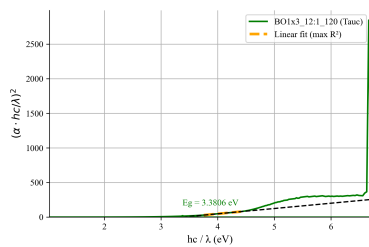
# ДОДАТОК А



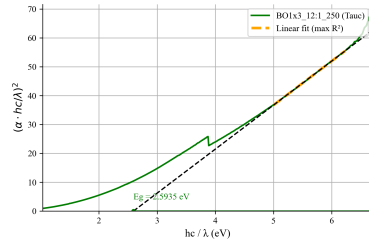
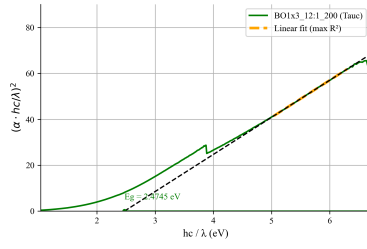
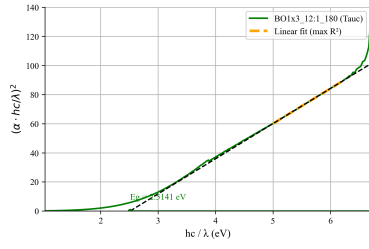
## BO1x3\_1:1



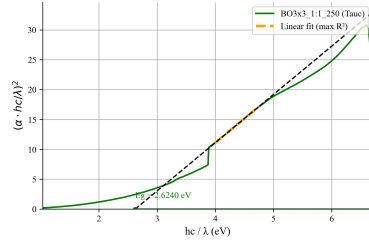
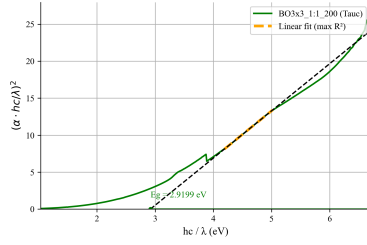
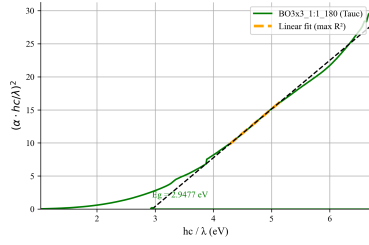
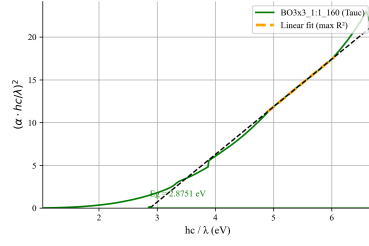
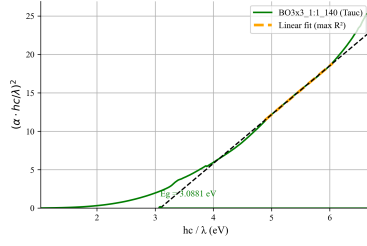
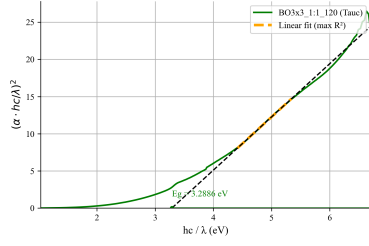
## BO1x3\_6:1



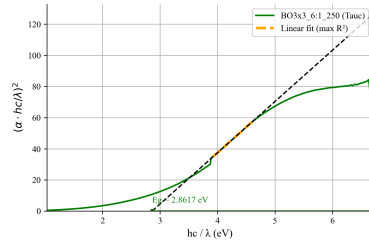
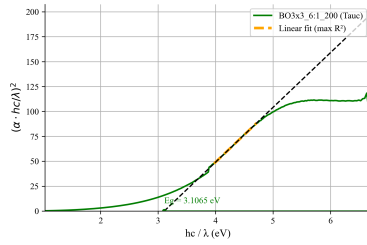
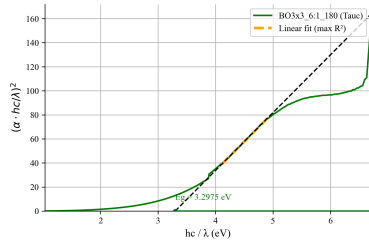
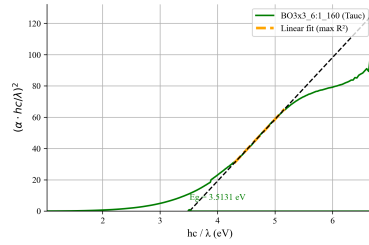
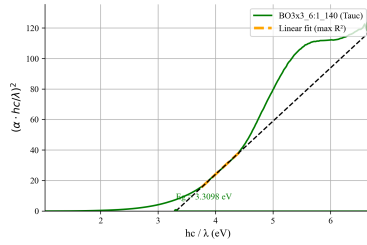
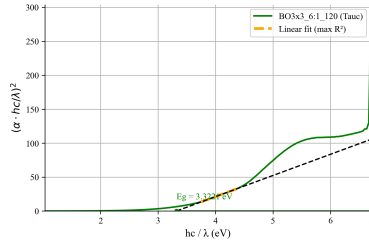
# ДОДАТОК А



## BO1x3\_12:1

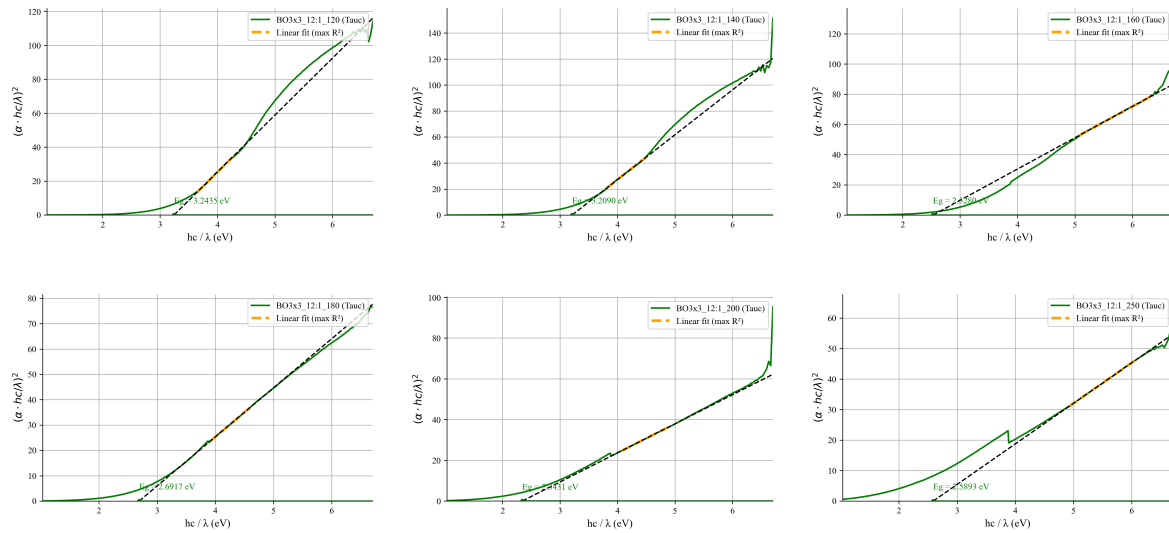


## BO3x3\_1:1



## BO3x3\_6:1

## ДОДАТОК А



### BO3x3\_12:1

Рисунок А.1 – Серія побудов графіків Тауца для плівок GO–ZnO з наночастинками ZnO (серії B01 та B03) за різних температур відпалу та співвідношень GO:ZnO.

## ДОДАТОК А

Таблиця А.1 – Ширина  $E_g$  плівок GO – ZnO за різних температур.

| Sample     | Temp_C | $E_g$ _eV | Sample     | Temp_C | $E_g$ _eV |
|------------|--------|-----------|------------|--------|-----------|
| BO1x3_12:1 | 120    | 3.3805579 | BO3x3_12:1 | 120    | 3.2435006 |
| BO1x3_12:1 | 140    | 2.6305412 | BO3x3_12:1 | 140    | 3.2089777 |
| BO1x3_12:1 | 160    | 2.4949189 | BO3x3_12:1 | 160    | 2.5280477 |
| BO1x3_12:1 | 180    | 2.5140601 | BO3x3_12:1 | 180    | 2.6916752 |
| BO1x3_12:1 | 200    | 2.4745308 | BO3x3_12:1 | 200    | 2.3431413 |
| BO1x3_12:1 | 250    | 2.5935199 | BO3x3_12:1 | 250    | 2.5892986 |
| BO1x3_1:1  | 120    | 3.2481883 | BO3x3_1:1  | 120    | 3.2885919 |
| BO1x3_1:1  | 140    | 3.1763547 | BO3x3_1:1  | 140    | 3.0881055 |
| BO1x3_1:1  | 160    | 3.0787614 | BO3x3_1:1  | 160    | 2.8751132 |
| BO1x3_1:1  | 180    | 2.8732705 | BO3x3_1:1  | 180    | 2.9476798 |
| BO1x3_1:1  | 200    | 2.7448568 | BO3x3_1:1  | 200    | 2.9198979 |
| BO1x3_1:1  | 250    | 2.7563315 | BO3x3_1:1  | 250    | 2.6239515 |
| BO1x3_6:1  | 120    | 3.7967042 | BO3x3_6:1  | 120    | 3.3220608 |
| BO1x3_6:1  | 140    | 3.7525910 | BO3x3_6:1  | 140    | 3.3097945 |
| BO1x3_6:1  | 160    | 3.5570716 | BO3x3_6:1  | 160    | 3.5131077 |
| BO1x3_6:1  | 180    | 3.2815115 | BO3x3_6:1  | 180    | 3.2975201 |
| BO1x3_6:1  | 200    | 3.0869962 | BO3x3_6:1  | 200    | 3.1064664 |
| BO1x3_6:1  | 250    | 2.9371870 | BO3x3_6:1  | 250    | 2.8616759 |

## ДОДАТОК Б

### Б.1 Дослідження у повітрі (4%)

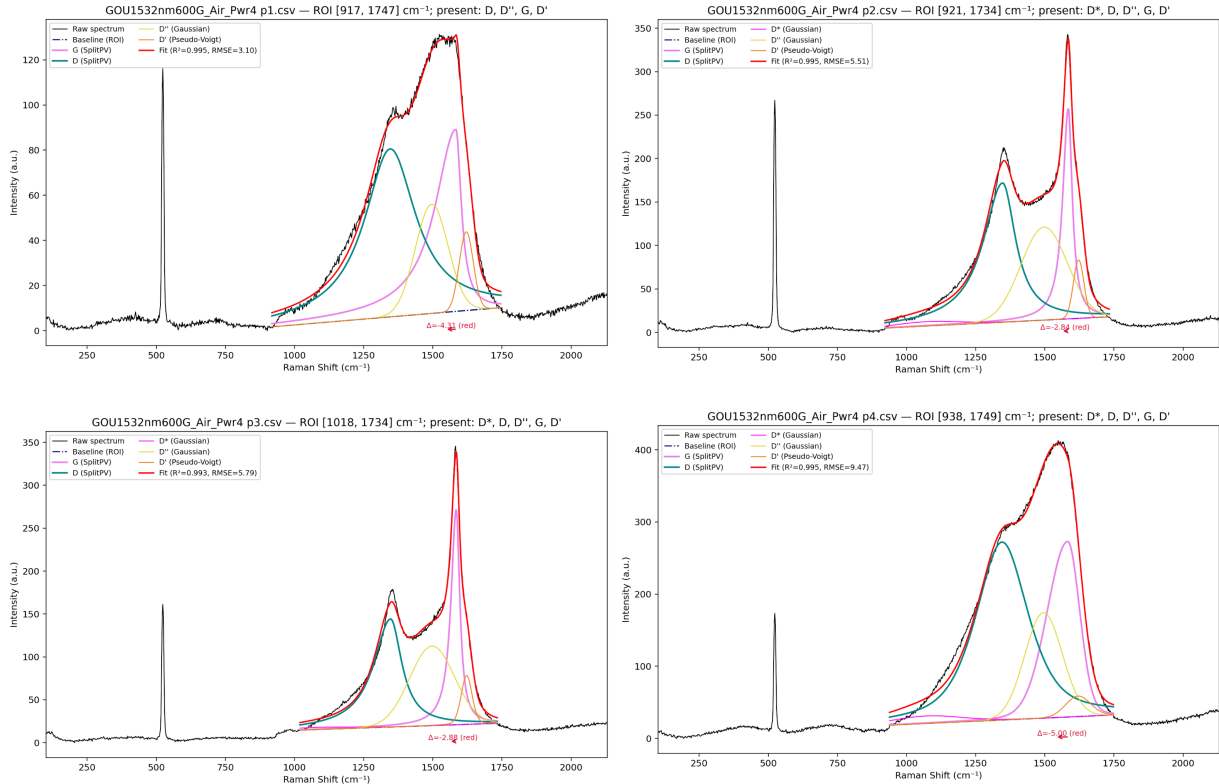


Рисунок Б.1 – Розклад за піками відпалених зразків GO за потужності 4%

Таблиця Б.1.1 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 4% (Point 1)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)      | Amplitude       | Area            | Model R2        |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| G    | SplitPV      | 1583.1854152347            | 113.80087615126 | 80.573414842696 | 13149.375172392 | 0.9945519148769 |
| D    | SplitPV      | 1345.6854152347            | 225             | 74.386774091006 | 21844.698156242 |                 |
| D''  | Gaussian     | 1495.6854152347            | 139.93490585867 | 48.344048905618 | 7201.0482633005 | Model RMSE      |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.6854152347            | 60.235745712806 | 34.839866440865 | 2233.8950594520 | 3.1002924888749 |

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.1.2 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 4% (Point 2)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)      | Amplitude       | Area               | Model R2        |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| G    | SplitPV      | 1584.6571786468            | 41.558650214357 | 241.70047252737 | 15071.275752641905 | 0.9948477799149 |
| D    | SplitPV      | 1347.1571786468            | 141.65609789852 | 160.04298234361 | 31613.307037607    |                 |
| D*   | Gaussian     | 1072.1571786468            | 278.72404444643 | 4.9679653910555 | 1323.2185818547    | Model RMSE      |
| D''  | Gaussian     | 1497.1571786468            | 197.61015449115 | 106.94572322781 | 22440.104597433    | 5.5101805563927 |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1622.1571786468            | 45.287985512718 | 67.177103552750 | 3238.4447288375    |                 |

Таблиця Б.1.3 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 4% (Point 3)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)      | Amplitude       | Area            | Model R2        |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| G    | SplitPV      | 1584.618156169             | 38.277755624412 | 250.57092991571 | 14431.965366459 | 0.9929647373941 |
| D    | SplitPV      | 1347.118156169             | 122.73484105391 | 125.83556366139 | 21429.700087813 |                 |
| D*   | Gaussian     | 1072.118156169             | 299.99999993631 | 2.5427884963917 | 536.64559675063 | Model RMSE      |
| D''  | Gaussian     | 1497.118156169             | 191.00391689145 | 92.633025398493 | 18799.513973823 | 5.7857127513099 |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1622.118156169             | 46.736990801365 | 56.892668283917 | 3014.1975229266 |                 |

Таблиця Б.1.4 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 4% (Point 4)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)      | Amplitude       | Area            | Model R2        |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| G    | SplitPV      | 1582.5                     | 138.90800065317 | 243.22419828527 | 37066.021979606 | 0.9946289567804 |
| D    | SplitPV      | 1345.0                     | 224.99999745963 | 246.4913264072  | 67289.183526684 |                 |
| D*   | Gaussian     | 1070.0                     | 299.99999999487 | 10.424259210331 | 2827.6115928479 | Model RMSE      |
| D''  | Gaussian     | 1495.0                     | 159.71973664021 | 145.93451897116 | 24808.835731219 | 9.4692401950598 |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.0                     | 106.06570124350 | 28.424219748171 | 3201.8106510533 |                 |



## ДОДАТОК Б

### Б.2 Дослідження у повітрі (5%)

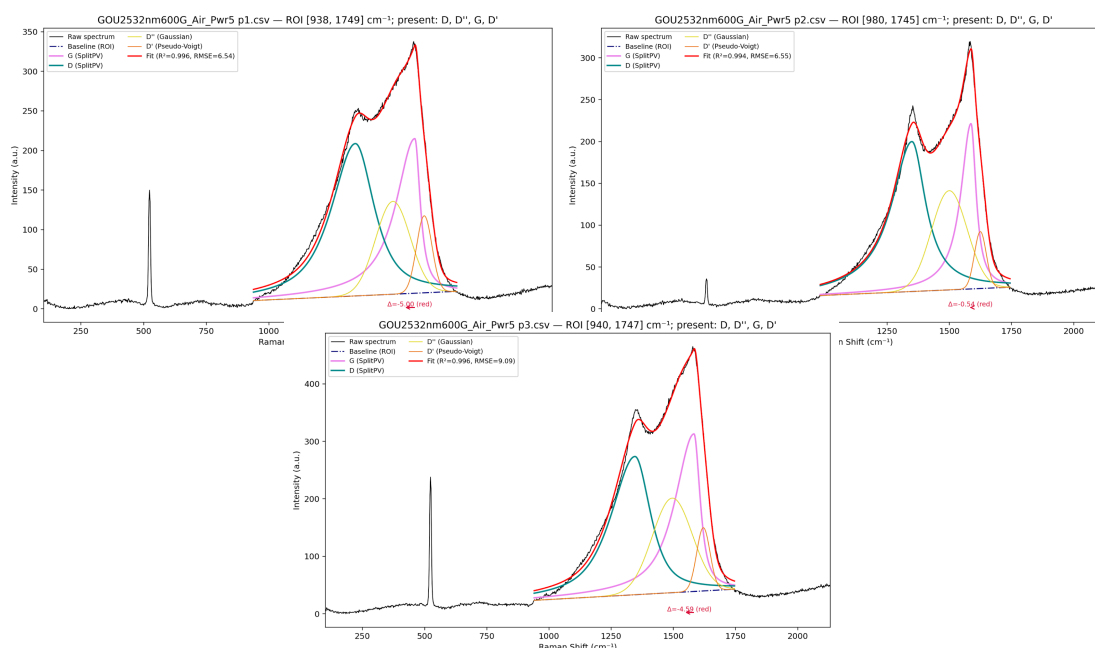


Рисунок Б.2 – Розклад за піками відпалених зразків GO за потужності 5%

Таблиця Б.2.1 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 5% (Point 1)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)      | Amplitude       | Area            | Model R2        |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| G    | SplitPV      | 1582.5                     | 115.88356016699 | 195.39689474047 | 31801.080655467 | 0.9959633896925 |
| D    | SplitPV      | 1345.0                     | 200.99640519322 | 192.43768686879 | 48995.766111992 |                 |
| D''  | Gaussian     | 1495.0                     | 162.92990607785 | 117.23813684428 | 20330.632587273 | Model RMSE      |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.0                     | 72.798092387083 | 97.272371825042 | 7537.6436208016 | 6.5374730246033 |

Таблиця Б.2.2 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 5% (Point 2)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)      | Amplitude       | Area            | Model R2        |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| G    | SplitPV      | 1586.9606913089            | 73.494836790926 | 197.57654914878 | 21275.937947524 | 0.9940437137417 |
| D    | SplitPV      | 1349.4606913089            | 165.35618830855 | 179.19843648898 | 39923.186893538 |                 |
| D''  | Gaussian     | 1499.4606913089            | 169.48065814234 | 118.54592948927 | 21379.182559796 | Model RMSE      |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1624.4606913089            | 56.191979827592 | 68.009104438328 | 4067.9301224456 | 6.5484142256411 |

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.2.3 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 5% (Point 3)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)      | Amplitude       | Area            | Model R2        |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| G    | SplitPV      | 1582.9076751233            | 119.45968230655 | 274.03246147083 | 44584.617720491 | 0.9957101569855 |
| D    | SplitPV      | 1345.4076751234            | 186.18167713835 | 240.43041085451 | 56374.325092488 |                 |
| D''  | Gaussian     | 1495.4076751235            | 189.39678709066 | 164.41947688251 | 33117.386359783 | Model RMSE      |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.4076751236            | 63.19376567837  | 109.98516396181 | 7398.4357452909 | 9.0929653072415 |

### Б.3 Дослідження у повітрі (6%)

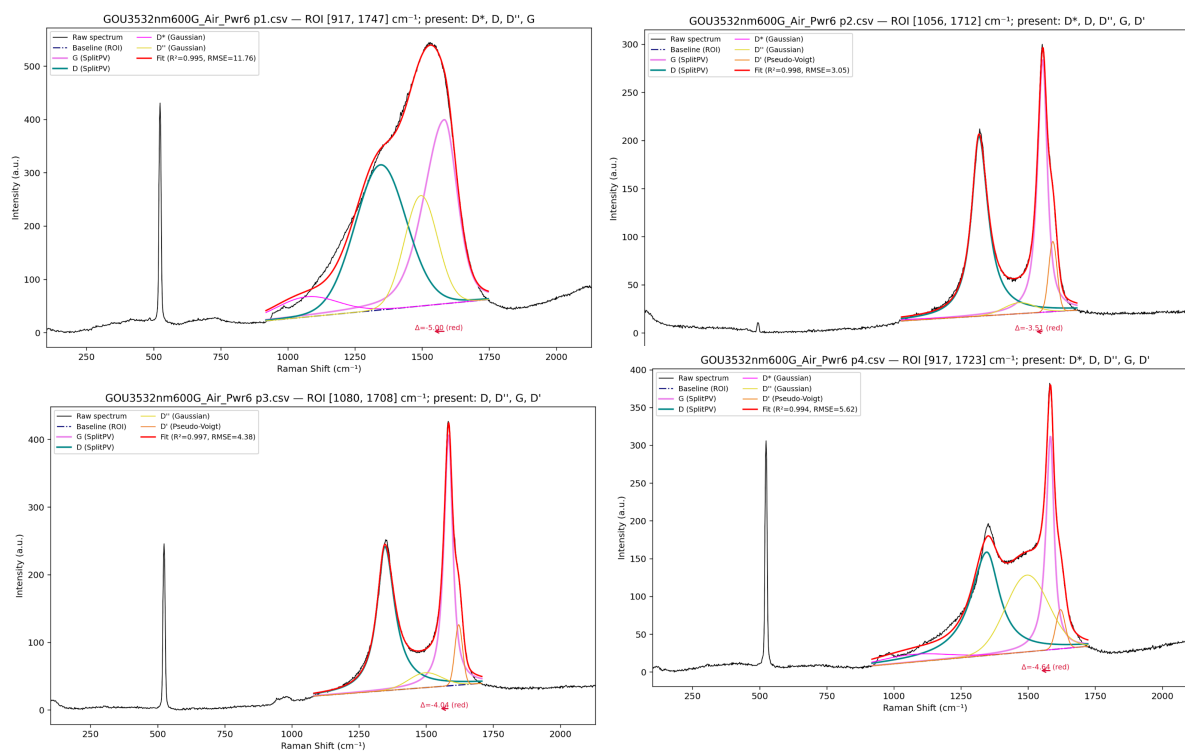


Рисунок Б.3 – Розклад за піками відпалених зразків GO за потужності 6%

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.3.1 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 6% (Point 1)

| Peak | Function | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)     | Amplitude      | Area           | Model R2       |
|------|----------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| G    | SplitPV  | 1582.5                     | 146.5164025348 | 345.1759163571 | 59279.27970115 | 0.994776711298 |
| D    | SplitPV  | 1345.0                     | 224.9999999999 | 272.0406480753 | 66280.48972467 |                |
| D*   | Gaussian | 1070.0                     | 269.7086828997 | 37.88361830443 | 9874.475608997 | Model RMSE     |
| D"   | Gaussian | 1495.0                     | 145.0311550221 | 207.1055498141 | 31972.39277437 | 11.76088663248 |

Таблиця Б.3.2 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 6% (Point 2)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)     | Amplitude      | Area           | Model R2       |
|------|--------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| G    | SplitPV      | 1583.985421056             | 43.08951033208 | 262.0922601730 | 15769.45092946 | 0.997890401956 |
| D    | SplitPV      | 1346.485421056             | 74.13815439198 | 186.8222323834 | 20190.73092753 |                |
| D*   | Gaussian     | 1071.485421056             | 299.9999999999 | 1.215668133238 | 211.1205849475 | Model RMSE     |
| D"   | Gaussian     | 1496.485421056             | 135.9444311313 | 11.42807083228 | 1653.566486488 | 3.050976265016 |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1621.485421056             | 36.90696895604 | 72.91280217962 | 2864.470636363 |                |

Таблиця Б.3.3 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 6% (Point 3)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)     | Amplitude      | Area           | Model R2       |
|------|--------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| G    | SplitPV      | 1583.45577288772           | 39.08946215284 | 370.5734210158 | 20729.54218363 | 0.997423091574 |
| D    | SplitPV      | 1345.95577288772           | 79.61782498216 | 212.8672129077 | 24472.18678358 |                |
| D"   | Gaussian     | 1495.95577288772           | 144.9769378236 | 21.99928977063 | 3393.967766465 | Model RMSE     |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.95577288772           | 34.16485554649 | 89.25067433438 | 3245.811522401 | 4.381802083586 |

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.3.4 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 6% (Point 4)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)     | Amplitude      | Area           | Model R2       |
|------|--------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| G    | SplitPV      | 1582.859288493             | 35.87100807747 | 282.7597610828 | 15148.97535184 | 0.994170531707 |
| D    | SplitPV      | 1345.359288493             | 127.7213804285 | 136.7591336398 | 24681.39418104 |                |
| D*   | Gaussian     | 1070.359288493             | 299.9999999976 | 10.19878031927 | 2879.986719916 | Model RMSE     |
| D''  | Gaussian     | 1495.359288493             | 187.7878186903 | 101.5626468455 | 20255.91064617 | 5.620211670646 |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.359288493             | 40.85789936428 | 51.84041617891 | 2254.637487541 |                |

### Б.4 Дослідження у повітрі (8%)

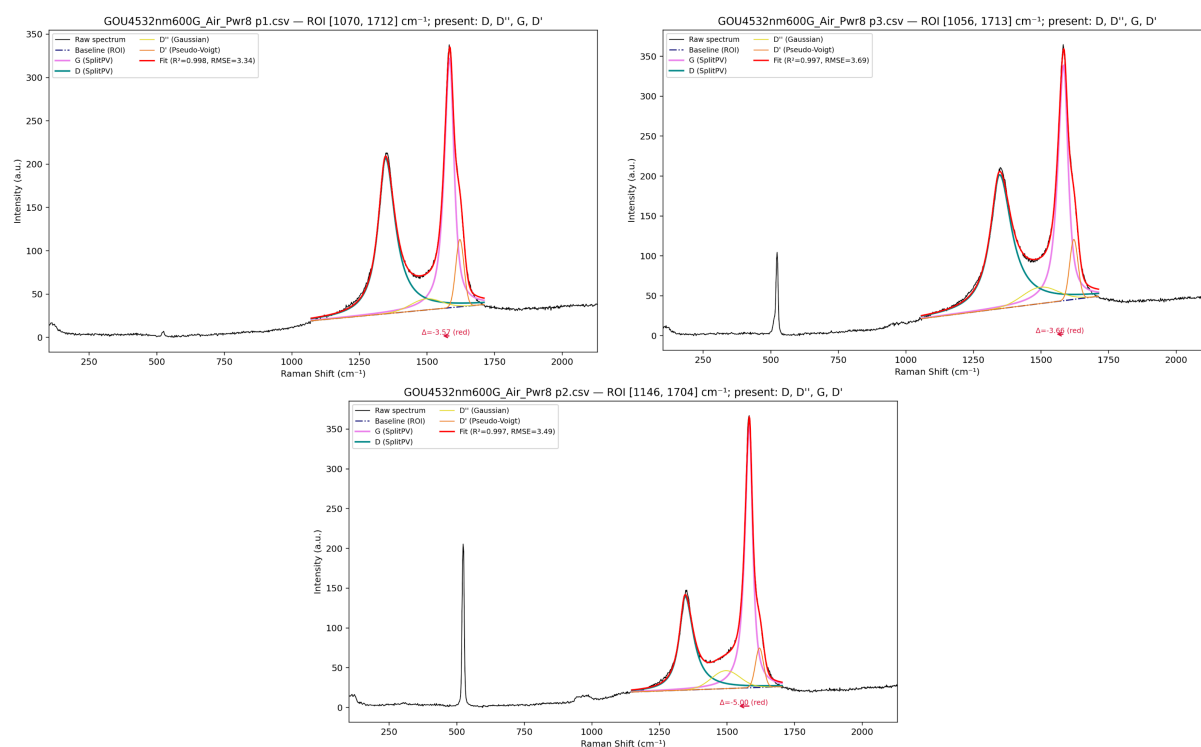


Рисунок Б.4 – Розклад за піками відпалених зразків GO за потужності 8%

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.4.1 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 8% (Point 1)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1583.9332867170697         | 42.71770388253501  | 287.6464555968773  | 17001.852742837236 | 0.9977343052778783 |
| D    | SplitPV      | 1346.4332867170697         | 75.80576198321423  | 179.57612914141785 | 19776.205743099887 |                    |
| D''  | Gaussian     | 1496.4332867170697         | 134.46100990762778 | 12.867160981435612 | 1841.5066542385919 | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1621.4332867170697         | 35.98743712772487  | 77.77707046906148  | 2979.440428030805  | 3.3415655092160303 |

Таблиця Б.4.2 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 8% (Point 2)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1582.5000000000005         | 34.02442882145968  | 330.3608033824809  | 16258.773408408626 | 0.9973782283386922 |
| D    | SplitPV      | 1345.0000000000005         | 62.54852516707908  | 117.78183145292701 | 10735.50162602968  |                    |
| D''  | Gaussian     | 1495.0000000000005         | 123.89278841206283 | 22.580415018421178 | 2977.788272282045  | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.0000000000005         | 35.151394554114454 | 49.484238497625554 | 1851.5764556343477 | 3.485402473671907  |

Таблиця Б.4.3 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 8% (Point 3)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1583.8393484803187         | 44.54994060826465  | 294.96287146128304 | 18303.612435705905 | 0.9973893937526245 |
| D    | SplitPV      | 1346.3393484803187         | 94.16065846851515  | 167.8968763270527  | 22575.533478198362 |                    |
| D''  | Gaussian     | 1496.3393484803187         | 156.41763825471565 | 20.590681904958846 | 3426.434602682393  | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1621.3393484803187         | 36.30927455498012  | 75.11323087114638  | 2903.1282492019263 | 3.689358324220668  |

# ДОДАТОК Б

## Б.5 Дослідження у повітрі (10%)

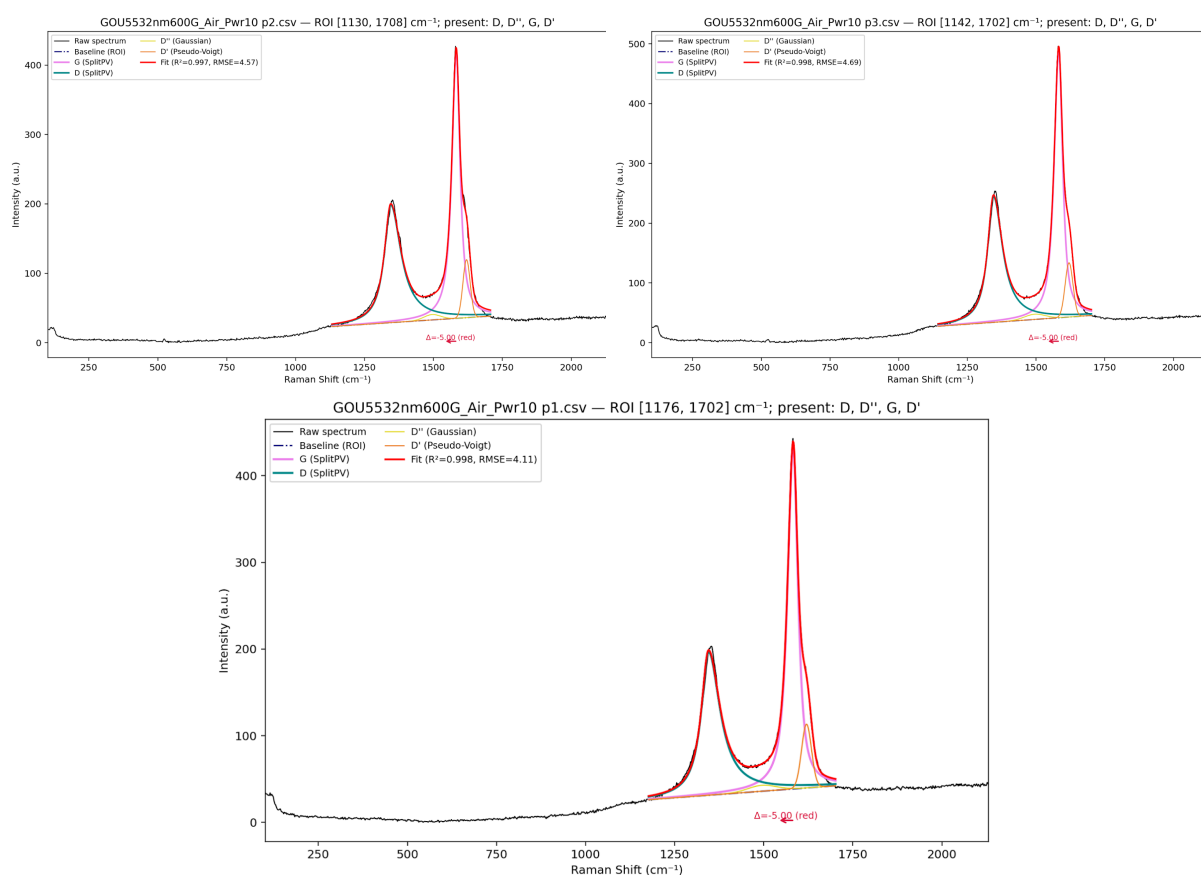


Рисунок Б.5 – Розклад за піками відпалених зразків GO за потужності 10%

Таблиця Б.5.1 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 10% (Point 1)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)            | Amplitude              | Area                   | Model R2               |
|------|--------------|----------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| G    | SplitPV      | 1582.5000000000<br>055     | 34.927212951562<br>48 | 394.70443943672<br>973 | 19372.207389360<br>14  | 0.9976447759163<br>805 |
| D    | SplitPV      | 1345.0000000000<br>055     | 64.047744998626<br>75 | 165.54698604910<br>487 | 15342.409950017<br>933 |                        |
| D''  | Gaussian     | 1495.0000000000<br>055     | 93.006147105974<br>14 | 6.8711356632802<br>5   | 680.25595932285<br>06  | Model RMSE             |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.0000000000<br>055     | 32.680814551584<br>14 | 73.557857298103<br>73  | 2558.9048642969<br>115 | 4.1099922497350<br>18  |

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.5.2 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 10% (Point 2)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area              | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1582.5                     | 35.35010721399733  | 383.2056569999684  | 19539.34136043353 | 0.9968874374947706 |
| D    | SplitPV      | 1345.0                     | 73.27191102148942  | 169.34718090767902 | 17918.79905302128 |                    |
| D''  | Gaussian     | 1495.0                     | 71.47529217798221  | 7.755799593594445  | 590.0852141053201 | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.0                     | 30.794204844509043 | 83.59709419311109  | 2740.263760359693 | 4.57008204458178   |

Таблиця Б.5.3 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 10% (Point 3)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)        | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1582.50000000008397        | 36.72206494298153 | 445.4291196496901  | 23019.7368938312   | 0.9977059131142255 |
| D    | SplitPV      | 1345.00000000008397        | 65.55388389005421 | 210.65321997042673 | 20070.485609338146 |                    |
| D''  | Gaussian     | 1495.00000000008397        | 89.29041309198671 | 8.742479710362389  | 830.9438341363483  | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.00000000008397        | 33.42656546381591 | 90.77333384175374  | 3229.8491576436204 | 4.689581177910789  |

## ДОДАТОК Б

### Б.6 Дослідження у повітрі (20%)

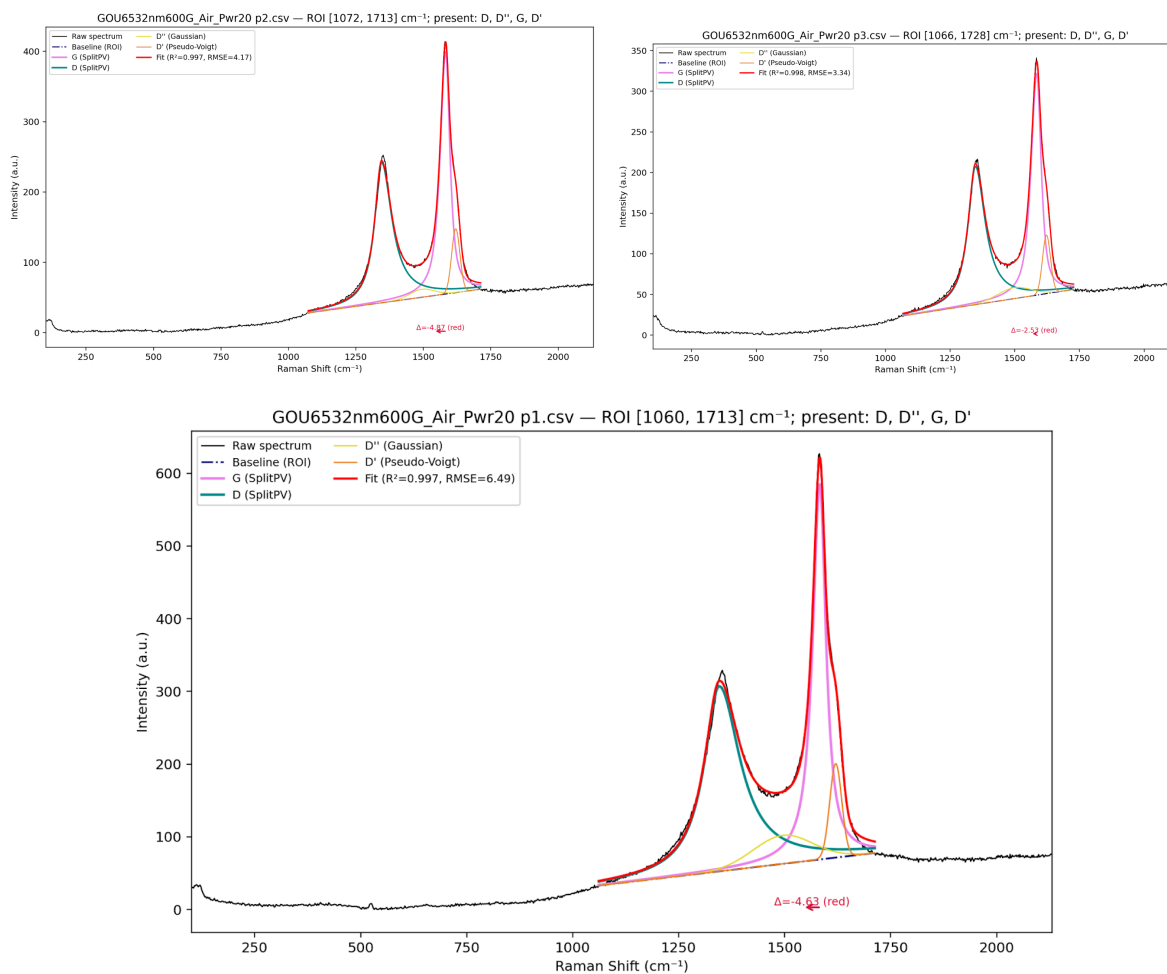


Рисунок Б.6 – Розклад за піками відпалених зразків GO за потужності 20%

Таблиця Б.6.1 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 20% (Point 1)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1582.8746435481983         | 37.71633108313786  | 516.6745620242624  | 28628.874732935587 | 0.9969785429170684 |
| D    | SplitPV      | 1345.3746435481983         | 102.39542390798232 | 254.39260121299682 | 36847.1806047169   |                    |
| D''  | Gaussian     | 1495.3746435481983         | 164.09786005378268 | 39.17136981183134  | 6836.069083331444  | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.3746435481983         | 33.32802817823608  | 129.1319248628234  | 4581.159842514596  | 6.494121548044304  |



## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.6.2 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 20% (Point 2)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1582.6281550362899         | 43.01213532875039  | 344.94387657376546 | 20769.41215908187  | 0.9974303743790875 |
| D    | SplitPV      | 1345.1281550362899         | 77.42852630611009  | 199.385563198357   | 22383.710481641487 |                    |
| D"   | Gaussian     | 1495.1281550362899         | 105.21873941794554 | 11.307793176881244 | 1266.4933656162616 | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1620.1281550362899         | 35.98927671178432  | 90.65585986643516  | 3472.9713903712704 | 4.172118857565374  |

Таблиця Б.6.3 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 20% (Point 3)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1584.9681639361886         | 46.492456035526445 | 272.74102110405863 | 17500.473327813983 | 0.9975920769973887 |
| D    | SplitPV      | 1347.4681639361886         | 80.11494249640384  | 169.90770569068266 | 19737.29589241881  |                    |
| D"   | Gaussian     | 1497.4681639361886         | 151.25383882177348 | 13.450435258370387 | 2165.210016669531  | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1622.4681639361886         | 36.16965770606917  | 71.98294538044532  | 2771.4447221826517 | 3.3411379404719868 |

## ДОДАТОК Б

### Б.7 Дослідження у повітрі (30%)

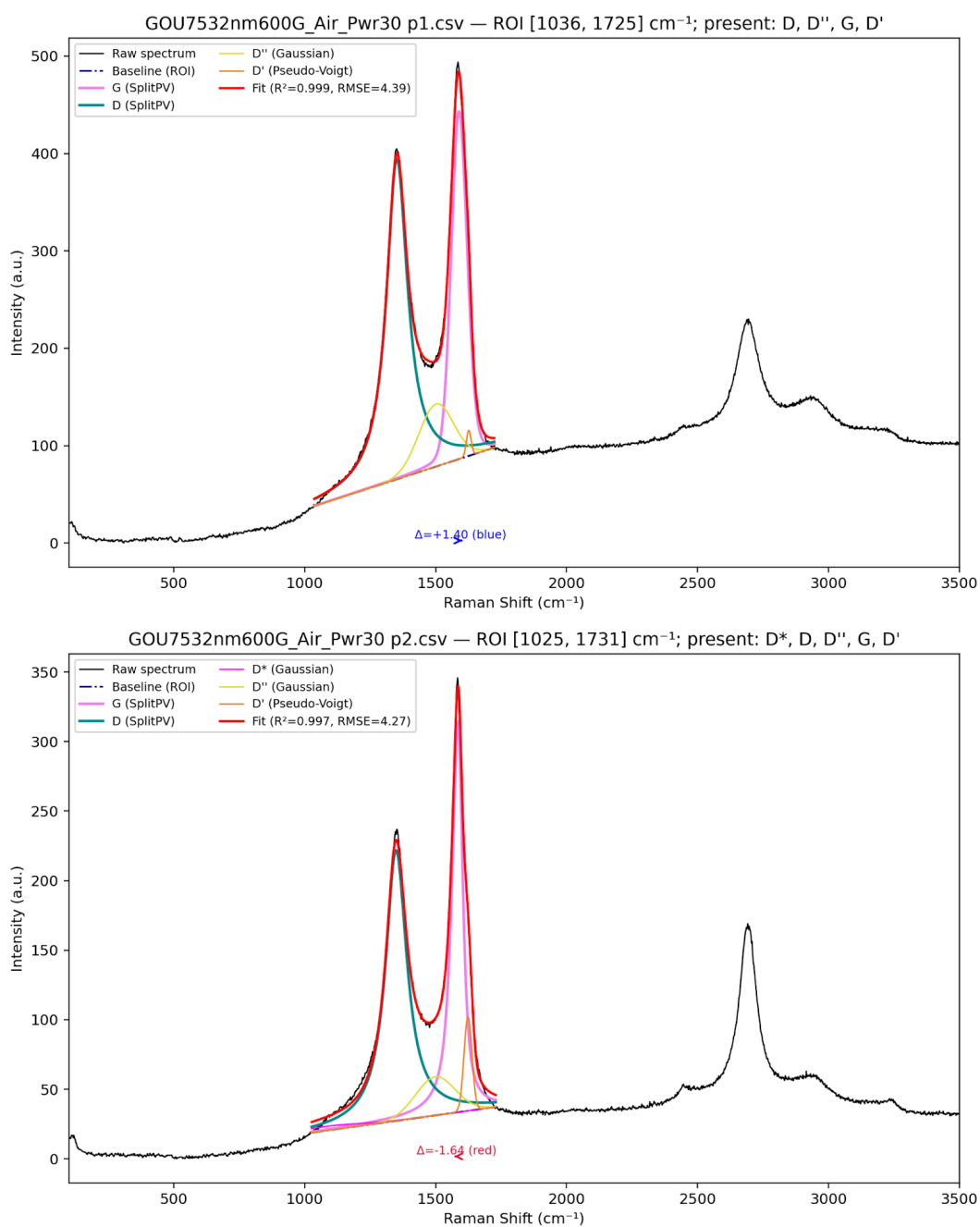


Рисунок Б.7 – Розклад за піками відпалених зразків GO за потужності 30%

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.7.1 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 30% (Point 1)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1588.899535506316          | 71.80960414975164  | 356.93800676317977 | 28510.274054984584 | 0.9985225094817245 |
| D    | SplitPV      | 1351.399535506316          | 97.68527788404523  | 328.80954419743347 | 45901.481847353316 |                    |
| D''  | Gaussian     | 1501.399535506316          | 155.35440096188321 | 64.10878941574849  | 10597.657277584018 | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1626.399535506316          | 21.042950649745247 | 26.16083513104594  | 585.9903309295626  | 4.389726286152253  |

Таблиця Б.7.2 – Параметри пікового розкладу раманівського спектру відпалених зразків GO за потужності 30% (Point 2)

| Peak | Function     | Center (cm <sup>-1</sup> ) | FWHM (eff)         | Amplitude          | Area               | Model R2           |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G    | SplitPV      | 1585.859590561684          | 49.85518338992357  | 280.7565714831351  | 19652.377572981633 | 0.9966710164290354 |
| D    | SplitPV      | 1348.359590561684          | 98.19924264571173  | 194.55385801320682 | 27350.167574508807 |                    |
| D*   | Gaussian     | 1073.359590561684          | 299.9999960589048  | 3.0377302390098753 | 624.8517538211704  |                    |
| D''  | Gaussian     | 1498.359590561684          | 177.1934571889323  | 27.708595533062397 | 5220.653946149025  | Model RMSE         |
| D'   | Pseudo-Voigt | 1623.359590561684          | 35.579533573726984 | 67.56716220688837  | 2558.9873529047295 | 4.265056191109109  |

## ДОДАТОК В

Таблиця В.1 – Загальні метрики до дослідження у повітрі

| file                          | ROI_lo      | ROI_hi      | Peaks present     | $\Delta$ (cm <sup>-1</sup> ) | R2                 | RMSE               | ID/IG (area)       | ID/IG (height)     | FWHM(G)            | Assignment |         |          |         |              |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------------|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------|---------|----------|---------|--------------|
|                               |             |             |                   |                              |                    |                    |                    |                    |                    | D*         | D       | D''      | G       | D'           |
| GOU1532nm600G_Air_Pwr4 p1.csv | 917.3433838 | 1746.81897  | D, D'', G, D'     | -4.314584765325859           | 0.994551914876943  | 3.1002924888748766 | 1.6612727121899826 | 0.9232173445326982 | 113.80087615126244 |            | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GOU1532nm600G_Air_Pwr4 p2.csv | 921.4076538 | 1733.867554 | D*, D, D'', G, D' | -2.8428213532384605          | 0.9948477799149333 | 5.510180556392749  | 2.0975866646236527 | 0.6621541971767944 | 41.55865021435677  | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GOU1532nm600G_Air_Pwr4 p3.csv | 1018.407837 | 1733.867554 | D*, D, D'', G, D' | -2.88184383067155            | 0.9929647373940559 | 5.785712751309839  | 1.484877460807751  | 0.5021953811789661 | 38.27775562441166  | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GOU1532nm600G_Air_Pwr4 p4.csv | 937.6540527 | 1748.667114 | D*, D, D'', G, D' | -4.999999999999999           | 0.9946289567804214 | 9.469240195059847  | 1.8153872450544244 | 1.0134325784398008 | 138.90800065316526 | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GOU2532nm600G_Air_Pwr5 p1.csv | 937.6540527 | 1749.498657 | D, D'', G, D'     | -4.999999999999999           | 0.9959633896924677 | 6.537473024603237  | 1.5406950047645493 | 0.984855399695025  | 115.8835601669939  |            | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GOU2532nm600G_Air_Pwr5 p2.csv | 980.145996  | 1744.96875  | D, D'', G, D'     | -0.539308691089352           | 0.9940437137417406 | 6.54841422564104   | 1.8764477971315296 | 0.9069823177954239 | 73.49483679092575  |            | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GOU2532nm600G_Air_Pwr5 p3.csv | 939.6818237 | 1746.81897  | D, D'', G, D'     | -4.592324876450216           | 0.9957101569855213 | 9.09296530724151   | 1.2644344165045716 | 0.8773793059552929 | 119.4596823065513  |            | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GOU3532nm600G_Air_Pwr6 p1.csv | 917.3433838 | 1746.81897  | D*, D, D'', G     | -4.999999999999999           | 0.9947767112978314 | 11.76088663248307  | 1.1181055177933656 | 0.7881217523700776 | 146.51640253477473 | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV |              |
| GOU3532nm600G_Air_Pwr6 p2.csv | 1056.494019 | 1711.616333 | D*, D, D'', G, D' | -3.5145789443695286          | 0.997890401955655  | 3.0509762650158527 | 1.280369939184296  | 0.7128109477941463 | 43.08951033207276  | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GOU3532nm600G_Air_Pwr6 p3.csv | 1080.45874  | 1707.901978 | D, D'', G, D'     | -4.044227112279535           | 0.9974230915739627 | 4.381802083585959  | 1.1805464185748817 | 0.574426553108449  | 39.089462152843204 |            | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |

## ДОДАТОК В

|                                |                 |                 |                        |                         |                        |                        |                        |                        |                        |          |         |          |         |                  |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|---------|----------|---------|------------------|
| GOU3532nm600G_Air_Pwr6 p4.csv  | 917.34<br>33838 | 1722.7<br>50122 | D*, D,<br>D", G,<br>D' | -4.6407115<br>07353868  | 0.99417053<br>17070071 | 5.62021167<br>0646153  | 1.62924512<br>10591503 | 0.4836584000<br>359129 | 35.87100807<br>747211  | Gaussian | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU4532nm600G_Air_Pwr8 p1.csv  | 1070.4<br>82666 | 1711.6<br>16333 | D, D",<br>G, D'        | -3.5667132<br>829303325 | 0.99773430<br>52778783 | 3.34156550<br>92160303 | 1.16317945<br>12178366 | 0.6242946007<br>062405 | 42.71770388<br>253501  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU4532nm600G_Air_Pwr8 p2.csv  | 1146.0<br>09644 | 1704.1<br>85791 | D, D",<br>G, D'        | -4.9999999<br>99999473  | 0.99737822<br>83386922 | 3.48540247<br>3671907  | 0.66028976<br>21094559 | 0.3565248366<br>240442 | 34.02442882<br>145968  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU4532nm600G_Air_Pwr8 p3.csv  | 1056.4<br>94019 | 1713.4<br>73877 | D, D",<br>G, D'        | -3.6606515<br>196813505 | 0.99738939<br>37526245 | 3.68935832<br>4220668  | 1.23339223<br>6505127  | 0.5692135945<br>62836  | 44.54994060<br>826465  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU5532nm600G_Air_Pwr10 p1.csv | 1175.6<br>34766 | 1702.3<br>28125 | D, D",<br>G, D'        | -4.9999999<br>99994493  | 0.99764477<br>59163805 | 4.10999224<br>9735018  | 0.79198047<br>19024686 | 0.4194201268<br>304754 | 34.92721295<br>156248  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU5532nm600G_Air_Pwr10 p2.csv | 1130.1<br>65527 | 1707.9<br>01978 | D, D",<br>G, D'        | -4.9999999<br>99999999  | 0.99688743<br>74947706 | 4.57008204<br>458178   | 0.91706259<br>29749204 | 0.4419224450<br>74168  | 35.35010721<br>399733  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU5532nm600G_Air_Pwr10 p3.csv | 1142.0<br>52612 | 1702.3<br>28125 | D, D",<br>G, D'        | -4.9999999<br>9916029   | 0.99770591<br>31142255 | 4.68958117<br>7910789  | 0.87188162<br>49683814 | 0.4729219772<br>072737 | 36.72206494<br>298153  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU6532nm600G_Air_Pwr20 p1.csv | 1060.4<br>93286 | 1713.4<br>73877 | D, D",<br>G, D'        | -4.6253564<br>51801708  | 0.99697854<br>29170684 | 6.49412154<br>8044304  | 1.28706353<br>10834173 | 0.4923652525<br>417941 | 37.71633108<br>313786  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU6532nm600G_Air_Pwr20 p2.csv | 1072.4<br>78394 | 1713.4<br>73877 | D, D",<br>G, D'        | -4.8718449<br>63710093  | 0.99743037<br>43790875 | 4.17211885<br>7565374  | 1.07772479<br>59737624 | 0.5780231995<br>384294 | 43.01213532<br>875039  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU6532nm600G_Air_Pwr20 p3.csv | 1066.4<br>87915 | 1728.3<br>10669 | D, D",<br>G, D'        | -2.5318360<br>638115047 | 0.99759207<br>69973887 | 3.34113794<br>04719868 | 1.12781497<br>52126865 | 0.6229635168<br>296078 | 46.49245603<br>5526445 |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU7532nm600G_Air_Pwr30 p1.csv | 1035.7<br>90649 | 1725.1<br>06812 | D, D",<br>G, D'        | 1.39953550<br>6315966   | 0.99852250<br>94817245 | 4.38972628<br>6152253  | 1.60999791<br>72009449 | 0.9211951038<br>197821 | 71.80960414<br>975164  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GOU7532nm600G_Air_Pwr30 p2.csv | 1024.8<br>93188 | 1730.5<br>55542 | D*, D,<br>D", G,<br>D' | -1.6404094<br>383159498 | 0.99667101<br>64290354 | 4.26505619<br>1109109  | 1.39169764<br>43659521 | 0.6929627933<br>032855 | 49.85518338<br>992357  | Gaussian | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |

Кінець таблиці В.1

## ДОДАТОК Г

Таблиця Г.1 – Загальні метрики до дослідження у азоті

| file                             | ROI_lo      | ROI_hi      | Peaks present     | $\Delta$ (cm <sup>-1</sup> ) | R2                 | RMSE               | ID/IG (area)       | ID/IG (height)     | FWHM(G)            | Assignment |         |          |         |              |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------------|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------|---------|----------|---------|--------------|
|                                  |             |             |                   |                              |                    |                    |                    |                    |                    | D*         | D       | D''      | G       | D'           |
| GO_D-1_532nm_600G_N2_Pwr4_p1.csv | 925.4720459 | 1746.81897  | D*, D, D'', G     | -4.999999999999999           | 0.9950905588259361 | 12.73763520281172  | 0.9909375889956759 | 0.6351471852912948 | 142.9525179702557  | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV |              |
| GO_D-1_532nm_600G_N2_Pwr4_p2.csv | 907.1687012 | 1743.119873 | D*, D, D'', G, D' | 0.9139553925016852           | 0.9929819348603897 | 12.055779461321494 | 1.6355941318368221 | 0.8621805837185478 | 81.37895982340657  | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GO_D-1_532nm_600G_N2_Pwr4_p3.csv | 905.1315918 | 1746.81897  | D*, D, D'', G, D' | 3.511218494040737            | 0.9923715875200396 | 14.731425775536053 | 1.5183828329334366 | 0.8852724542099981 | 86.64183299819504  | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GO_D-1_532nm_600G_N2_Pwr4_p4.csv | 915.3085938 | 1749.498657 | D, D'', G         | -2.2509389256146397          | 0.998369767309823  | 8.777970660117328  | 1.3925062031948943 | 0.7985769428484625 | 144.7910186216301  |            | SplitPV | Gaussian | SplitPV |              |
| GO_D-2_532nm_600G_N2_Pwr5_p1.csv | 919.3757324 | 1748.667114 | D*, D, D'', G     | -4.999999999999999           | 0.9958846131773718 | 11.643591095378003 | 0.9571632021218246 | 0.6331627679490641 | 145.6886831820786  | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV |              |
| GO_D-2_532nm_600G_N2_Pwr5_p2.csv | 913.2752686 | 1749.498657 | D, D'', G         | -4.999999999999999           | 0.9978148066376459 | 11.157853096400146 | 1.3365557270572035 | 0.7508624778849525 | 147.3857942135547  |            | SplitPV | Gaussian | SplitPV |              |
| GO_D-2_532nm_600G_N2_Pwr5_p3.csv | 909.2033691 | 1739.420776 | D*, D, D'', G, D' | 2.3845353863839165           | 0.9949310472729058 | 9.637318084545731  | 1.1731697391391862 | 0.7633207136698671 | 94.02365282992025  | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GO_D-2_532nm_600G_N2_Pwr5_p4.csv | 911.239563  | 1737.570679 | D*, D, D'', G, D' | 4.999999999999999            | 0.9975234088968601 | 9.737990133873138  | 2.7457393538625987 | 1.1136169221570187 | 79.34045067651488  | Gaussian   | Lorentz | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |
| GO_D-3_532nm_600G_N2_Pwr6_p1.csv | 915.3085938 | 1749.498657 | D*, D, D'', G     | -4.999999999999999           | 0.9946720055026784 | 20.174829157120286 | 0.7655538681997573 | 0.530693334159257  | 145.38838810590704 | Gaussian   | SplitPV | Gaussian | SplitPV |              |
| GO_D-3_532nm_600G_N2_Pwr6_p2.csv | 915.3085938 | 1732.016235 | D*, D, D'', G, D' | 4.999999999999999            | 0.9976805576276667 | 9.143965774792417  | 2.178388450686052  | 1.0039167321022153 | 74.34292033969498  | Gaussian   | Lorentz | Gaussian | SplitPV | Lorentz      |
| GO_D-3_532nm_600G_N2_Pwr6_p3.csv | 919.3757324 | 1730.16272  | D, D'', G, D'     | 2.0421734973357797           | 0.9984570755145828 | 9.969236792741967  | 2.518433944057105  | 1.0610888686800826 | 69.34263233606052  |            | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-Voigt |

## ДОДАТОК Г

|                                       |                      |                 |                     |                         |                        |                        |                        |                        |                        |          |         |          |         |                  |
|---------------------------------------|----------------------|-----------------|---------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|---------|----------|---------|------------------|
| GO_D-4_532nm_60<br>0G_N2_Pwr8_p1.csv  | 1056.4<br>94019      | 1715.3<br>29224 | D, D",<br>G, D'     | -1.8151587<br>529912017 | 0.9973787<br>858796798 | 6.6091771<br>78392242  | 1.6478658<br>33535301  | 0.80706427<br>7813863  | 53.4081110<br>40921526 |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-4_532nm_60<br>0G_N2_Pwr8_p2.csv  | 911.23<br>9563       | 1730.1<br>6272  | D*, D,<br>D", G, D' | -0.4601301<br>369049540 | 0.9968686<br>836821867 | 15.307118<br>317304624 | 2.9534381<br>439885484 | 1.19747364<br>6670121  | 70.4813062<br>5055853  | Gaussian | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-4_532nm_60<br>0G_N2_Pwr8_p3.csv  | 911.23<br>9563       | 1724.6<br>03394 | D*, D,<br>D", G, D' | 0.87262324<br>47138048  | 0.9972769<br>749812297 | 15.284317<br>602602083 | 2.7861659<br>37106285  | 1.11569688<br>08051877 | 68.1306577<br>527423   | Gaussian | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-4_532nm_60<br>0G_N2_Pwr8_p4.csv  | 1012.3<br>78784      | 1732.0<br>16235 | D, D",<br>G, D'     | 2.28324623<br>7776205   | 0.9981129<br>690684512 | 10.055232<br>197828902 | 2.3989532<br>890204304 | 1.04005707<br>09670691 | 68.9694527<br>2349289  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-5_532nm_60<br>0G_N2_Pwr10_p1.csv | 1046.4<br>89014      | 1722.7<br>50122 | D, D",<br>G, D'     | -0.6701932<br>687840761 | 0.9975056<br>792444451 | 9.0282476<br>58784483  | 1.8201298<br>602252258 | 0.87104157<br>48734741 | 57.0811499<br>8159054  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-5_532nm_60<br>0G_N2_Pwr10_p2.csv | 1004.3<br>31055<br>0 | 1730.1<br>6272  | D, D",<br>G, D'     | 3.60265130<br>3727835   | 0.9981399<br>060323076 | 9.6231856<br>2027466   | 2.7267973<br>260036604 | 1.12709171<br>25111086 | 70.5783619<br>0834284  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-5_532nm_60<br>0G_N2_Pwr10_p3.csv | 1022.4<br>24316<br>0 | 1724.6<br>03394 | D, D",<br>G, D'     | 1.29650916<br>51229361  | 0.9982803<br>834485481 | 10.313891<br>347137316 | 2.5812511<br>257565935 | 1.10860404<br>0110557  | 68.7894421<br>2594553  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-6_532nm_60<br>0G_N2_Pwr20_p1.csv | 1058.4<br>94873      | 1719.0<br>40405 | D, D",<br>G, D'     | -1.1943341<br>816817319 | 0.9975869<br>788492592 | 6.4889024<br>36431501  | 1.6314535<br>897674938 | 0.79852010<br>00810419 | 54.3012843<br>6765542  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-6_532nm_60<br>0G_N2_Pwr20_p2.csv | 1014.3<br>87695<br>0 | 1730.1<br>6272  | D, D",<br>G, D'     | -0.4498742<br>025910124 | 0.9984048<br>785410158 | 10.642236<br>814104532 | 2.6442667<br>651621092 | 1.13665520<br>38975444 | 70.4270430<br>2593827  |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-6_532nm_60<br>0G_N2_Pwr20_p3.csv | 1058.6<br>36353      | 1721.3<br>63647 | D, D",<br>G, D'     | -2.1526540<br>983098656 | 0.9973011<br>811649385 | 5.3629234<br>49221175  | 1.4423408<br>983868355 | 0.70409385<br>82820989 | 50.5811609<br>66147905 |          | SplitPV | Gaussian | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |

## ДОДАТОК Г

|                                           |                 |                 |                 |                         |                        |                        |                        |                        |                       |  |                  |                  |         |                  |
|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--|------------------|------------------|---------|------------------|
| GO_D-7_532nm_60<br>0G_N2_Pwr30_p1.cs<br>v | 1024.8<br>93188 | 1737.8<br>20557 | D, D",<br>G, D' | 1.78554866<br>18859455  | 0.9988036<br>768126421 | 3.6708612<br>97352837  | 1.8759615<br>900538122 | 1.00684365<br>353268   | 78.1718541<br>3530406 |  | SplitPV          | Pseudo-V<br>oigt | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-7_532nm_60<br>0G_N2_Pwr30_p2.cs<br>v | 994.01<br>709   | 1730.5<br>55542 | D, D",<br>G, D' | 4.99999998<br>5058329   | 0.9978790<br>37811937  | 13.268048<br>970596437 | 2.8532264<br>58095291  | 1.13687318<br>19796125 | 71.9113387<br>3271615 |  | SplitPV          | Gaussian         | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-7_532nm_60<br>0G_N2_Pwr30_p3.cs<br>v | 1021.2<br>60742 | 1732.3<br>71826 | D, D",<br>G, D' | -0.0759218<br>524942032 | 0.9988589<br>545140252 | 5.2140367<br>10664088  | 2.4234553<br>996301265 | 1.13094191<br>04324199 | 73.6865487<br>3226083 |  | SplitPV          | Gaussian         | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |
| GO_D-7_532nm_60<br>0G_N2_Pwr30_p4.cs<br>v | 986.75<br>2136  | 1728.7<br>39258 | D, D",<br>G, D' | 4.22976763<br>3364915   | 0.9982850<br>388853121 | 8.1704651<br>46055502  | 2.8020699<br>51732225  | 1.15650480<br>07516403 | 71.6753981<br>8210952 |  | Pseudo-<br>Voigt | Gaussian         | SplitPV | Pseudo-<br>Voigt |

Кінець таблиці Г.1



## ДОДАТОК Д

Таблиця Д.1 – Дані отримані з вимірів амплітуд, площ та функцій для різних значень потужностей лазера PWR (%).  
Позиції, амплітуди та площі для смуг D\*, D, D\*, G та D' при різних значеннях функції.

| PWR (%) | D*   |       |         |      |      | D       |        |         |       |      | D''    |        |        |       |      | G      |        |         |      |      | D'     |        |         |      |      |
|---------|------|-------|---------|------|------|---------|--------|---------|-------|------|--------|--------|--------|-------|------|--------|--------|---------|------|------|--------|--------|---------|------|------|
|         | Pos  | Amp   | Area    | FWHM | Func | Pos     | Amp    | Area    | FWHM  | Func | Pos    | Amp    | Area   | FWHM  | Func | Pos    | Amp    | Area    | FWHM | Func | Pos    | Amp    | Area    | FWHM | Func |
| 3,5     | 1200 | 2,68  | 671,49  | 180  | PV   | 1350,87 | 22,31  | 2963,1  | 89,55 | SPV  | 1500   | 2,83   | 286,7  | 70    | PV   | 1581,7 | 50,49  | 3740,1  | 50   | PV   | 1620   | 2,19   | 116,6   | 50   | PV   |
| 3,5     |      | 2,39  | 597,8   |      |      | 1351,4  | 22,04  | 2515,2  | 76,36 | SPV  | 1500   | 1,69   | 125,6  | 70    | G    | 1584,7 | 55,42  | 4059,3  | 50   | PV   | 1620   | 0,46   | 29      | 59,3 | PV   |
| 3,5     |      | 7,1   | 1776,54 |      |      | 1352,07 | 82,24  | 12133,7 | 100   | SPV  | 1500   | 19,81  | 3992,3 | 160   | PV   | 1588,8 | 60,18  | 5537,4  | 65   | SPV  | 1619,3 | 42,32  | 2725,3  | 50   | PV   |
| 4       |      | 3,34  | 835,2   |      |      | 1350,78 | 35,99  | 4281,5  | 79,64 | SPV  | 1500   | 4,43   | 638,9  | 135,6 | PV   | 1582,8 | 62,81  | 4685,9  | 50   | SPV  | 1620   | 7,99   | 425,5   | 50   | PV   |
| 4       |      | 2,43  | 609,26  |      |      | 1351,6  | 24,59  | 2688,4  | 72,94 | SPV  | 1500   | 2,24   | 166,7  | 70    | PV   | 1584,2 | 68,71  | 4946,6  | 50   | PV   |        |        |         |      |      |
| 4,5     |      | 2,62  | 656,09  |      |      | 1351,62 | 35,75  | 3849,5  | 71,75 | SPV  | 1500   | 2,62   | 195,1  | 70    | PV   | 1585,8 | 77,32  | 5520,5  | 50   | PV   | 1620   | 1,41   | 89,5    | 59,5 | PV   |
| 4,5     |      | 3,88  | 971,11  |      |      | 1350,93 | 40     | 5431,2  | 91,55 | SPV  | 1500   | 7,44   | 1267,5 | 160   | G    | 1582,9 | 50,78  | 3828,8  | 50   | L    | 1617,8 | 13,87  | 799,8   | 50   | PV   |
| 4,5     |      | 10,58 | 2252,49 |      |      | 1351,29 | 77,42  | 11422,4 | 100   | PV   | 1500   | 32,75  | 6285,4 | 160   | PV   | 1586,4 | 52,74  | 3568,3  | 62,4 | SPV  | 1620   | 42,16  | 3247,9  | 56,3 | PV   |
| 5       |      | 47,98 | 9842,39 |      |      | 1348,39 | 115,7  | 17071   | 100   | L    | 1503,1 | 242,02 | 48614  | 160   | PV   | 1580   | 97,9   | 6773,8  | 65   | SPV  | 1620   | 88,52  | 7900    | 60   | PV   |
| 5       |      | 15,87 | 3411,81 |      |      | 1352    | 91,27  | 13466,6 | 100   | L    | 1500   | 45,48  | 7813   | 160   | PV   | 1586,3 | 88,12  | 8609,1  | 65   | SPV  | 1620   | 47,6   | 4204,7  | 60   | PV   |
| 5       |      | 23,3  | 5833,97 |      |      | 1352,88 | 183,2  | 27028,9 | 100   | PV   | 1500   | 83,56  | 17006  | 160   | PV   | 1582,1 | 97,65  | 6756,1  | 65   | SPV  | 1616   | 131,44 | 10073,4 | 60   | PV   |
| 5,5     |      | 18,58 | 4652,19 |      |      | 1354,42 | 98,82  | 14047,6 | 96,09 | SPV  | 1500   | 55,06  | 9783,8 | 160   | PV   | 1585,8 | 120,16 | 10297,3 | 56,9 | SPV  | 1620   | 46,9   | 4185,3  | 60   | PV   |
| 5,5     |      | 45,18 | 9744,42 |      |      | 1350,17 | 114,65 | 16916,4 | 100   | L    | 1509,3 | 239,27 | 48763  | 160   | PV   | 1580   | 105,94 | 7330,2  | 65   | SPV  | 1620   | 92,62  | 8265,8  | 60   | L    |
| 5,5     |      | 32,12 | 8041,94 |      |      | 1351,09 | 89,23  | 13164,6 | 100   | L    | 1500   | 121,29 | 24656  | 160   | PV   | 1580   | 67,33  | 4658,7  | 65   | SPV  | 1620   | 62,18  | 5453,5  | 60   | PV   |
| 5,5     |      | 14    | 3505,34 |      |      | 1354,71 | 113,63 | 16764,8 | 100   | L    | 1500   | 39,14  | 7466,6 | 160   | PV   | 1587,9 | 75,56  | 6514,4  | 65   | SPV  | 1620   | 66,03  | 5139,8  | 58,3 | PV   |

## ДОДАТОК Д

Таблиця Д.2 – Дані отримані з вимірів амплітуд, площ та функцій для різних значень потужностей лазера PWR (%).  
Позиції, амплітуди та площі для смуг G\*, G', D+G та 2D" при різних значеннях функції.

| PWR (%) | G*     |      |         |       |      | G'       |        |          |         |      | D+G      |        |          |         |      | 2D"      |        |          |        |      |
|---------|--------|------|---------|-------|------|----------|--------|----------|---------|------|----------|--------|----------|---------|------|----------|--------|----------|--------|------|
|         | Pos    | Amp  | Area    | FWHM  | Func | Pos      | Amp    | Area     | FWHM    | Func | Pos      | Amp    | Area     | FWHM    | Func | Pos      | Amp    | Area     | FWHM   | Func |
| 3,5     | 2470,3 | 1,5  | 231,46  | 135,6 | PV   | 2694,53  | 30,378 | 2839,351 | 63,023  | SPV  | 2924,957 | 2,265  | 595,964  | 194,835 | SPV  | 3234,113 | 1,545  | 87,104   | 40     | PV   |
| 3,5     | 2467,6 | 2,02 | 321,9   | 116,8 | PV   | 2698,834 | 35,428 | 3140,839 | 60,778  | SPV  | 2934,424 | 2,346  | 566,932  | 175,769 | SPV  | 3237,703 | 1,66   | 125,428  | 56,472 | PV   |
| 3,5     | 2480   | 2,22 | 329,71  | 140   | G    | 2701,925 | 17,236 | 3635,498 | 149,594 | SPV  | 2934,017 | 9,665  | 2343,208 | 220     | PV   | 3175,64  | 2,666  | 438,056  | 160    | PV   |
| 4       | 2470,2 | 2,2  | 390,88  | 140   | PV   | 2696     | 33,8   | 3580,191 | 70,791  | SPV  | 2934,086 | 4,159  | 1067,026 | 186,953 | SPV  | 3220,824 | 1,519  | 175,367  | 89,929 | PV   |
| 4       | 2467,5 | 2,84 | 403,67  | 102,3 | PV   | 2698,828 | 47,786 | 4096,502 | 60      | PV   | 2924,121 | 3,256  | 800,381  | 181,761 | SPV  | 3239,239 | 2,342  | 160,534  | 50,584 | PV   |
| 4,5     | 2466,7 | 2,7  | 376,42  | 100,2 | PV   | 2700,231 | 52,62  | 4576,656 | 60      | SPV  | 2935     | 3,946  | 918,826  | 167,826 | SPV  | 3238,971 | 2,375  | 179,607  | 56,732 | PV   |
| 4,5     | 2479,3 | 1,77 | 321,59  | 140   | PV   | 2697,357 | 22,836 | 2625,723 | 77,266  | SPV  | 2930,619 | 4,831  | 1375,658 | 210,425 | SPV  | 3216,037 | 1,038  | 94,293   | 86,442 | G    |
| 4,5     | 2480   | 1,9  | 299,33  | 140   | PV   | 2697,296 | 15,929 | 3609,753 | 162,268 | SPV  | 2928,744 | 9,903  | 2360,662 | 220     | PV   | 3160,935 | 2,961  | 493,465  | 160    | G    |
| 5       | 2480   | 5,76 | 856,93  | 140   | PV   | 2704,341 | 29,521 | 7917,032 | 214,37  | SPV  | 2935     | 27,836 | 6518,475 | 220     | PV   | 3150     | 13,749 | 2426,728 | 160    | PV   |
| 5       | 2480   | 4,26 | 798,97  | 140   | PV   | 2699,854 | 34,952 | 5384,613 | 105,462 | SPV  | 2932,27  | 13,501 | 3488,485 | 220     | SPV  | 3150     | 4,073  | 683,696  | 160    | PV   |
| 5       | 2480   | 3,78 | 562,76  | 140   | PV   | 2703,639 | 31,51  | 7997,357 | 184,698 | SPV  | 2935     | 21,945 | 5138,856 | 220     | PV   | 3159,846 | 7,636  | 1273,63  | 160    | PV   |
| 5,5     | 2480   | 5,73 | 1075,46 | 140   | PV   | 2701,213 | 56,402 | 7137,96  | 85,424  | SPV  | 2932,698 | 15,561 | 4582,224 | 220     | PV   | 3157,645 | 2,876  | 480,418  | 160    | PV   |
| 5,5     | 2480   | 5,45 | 811,32  | 140   | G    | 2710     | 34,764 | 8887,727 | 198,067 | SPV  | 2935     | 32,066 | 7508,881 | 220     | SPV  | 3150     | 16,041 | 2692,458 | 160    | G    |
| 5,5     | 2480   | 3,03 | 451,17  | 140   | PV   | 2701,028 | 24,437 | 4972,907 | 143,051 | SPV  | 2935     | 14,719 | 3446,811 | 220     | SPV  | 3150     | 5,723  | 960,6    | 160    | PV   |
| 5,5     | 2480   | 2,42 | 360,31  | 140   | G    | 2703,235 | 22,693 | 4990,568 | 156,633 | SPV  | 2935     | 13,246 | 3123,255 | 220     | PV   | 3167,084 | 4,551  | 754,418  | 160    | PV   |

## ДОДАТОК Д

Таблиця Д.3 – Дані отримані з співвідношень амплітуд, площ для різних значень потужностей лазера PWR(%).

| PWR (%) | ID/ID+G  |          | I(D')/I(G) |          | I(D'')/I(G) |          | I(D*)/I(G) |          | I(G')/(G'+D+G) |          | I(G*)/I(D+G) |          | I(2D'')/I(D+G) |          |
|---------|----------|----------|------------|----------|-------------|----------|------------|----------|----------------|----------|--------------|----------|----------------|----------|
|         | Amp      | Area     | Amp        | Area     | Amp         | Area     | Amp        | Area     | Amp            | Area     | Amp          | Area     | Amp            | Area     |
| 3,5     | 0,306455 | 0,442049 | 0,043409   | 0,031188 | 0,056019    | 0,076669 | 0,053122   | 0,179541 | 0,930601       | 0,826518 | 0,662512     | 0,388371 | 0,682079       | 0,146156 |
| 3,5     | 0,284489 | 0,382569 | 0,008276   | 0,007133 | 0,03042     | 0,030948 | 0,043081   | 0,147266 | 0,937885       | 0,847096 | 0,859356     | 0,567794 | 0,707484       | 0,22124  |
| 3,5     | 0,577455 | 0,68664  | 0,703177   | 0,49216  | 0,329181    | 0,720962 | 0,117911   | 0,320825 | 0,640726       | 0,608074 | 0,229225     | 0,140709 | 0,2759         | 0,186947 |
| 4       | 0,364289 | 0,477455 | 0,127271   | 0,090802 | 0,07048     | 0,136341 | 0,053106   | 0,178237 | 0,890426       | 0,770395 | 0,528763     | 0,36633  | 0,365221       | 0,164351 |
| 4       | 0,263554 | 0,35211  |            |          | 0,032553    | 0,033692 | 0,035416   | 0,123168 | 0,936214       | 0,836553 | 0,87117      | 0,504347 | 0,719228       | 0,200572 |
| 4,5     | 0,316213 | 0,410835 | 0,018288   | 0,01622  | 0,03387     | 0,035346 | 0,033892   | 0,118847 | 0,930233       | 0,832803 | 0,683158     | 0,409676 | 0,601821       | 0,195474 |
| 4,5     | 0,440603 | 0,586521 | 0,273052   | 0,208891 | 0,146559    | 0,331052 | 0,076381   | 0,253631 | 0,825372       | 0,656204 | 0,365717     | 0,23377  | 0,214774       | 0,068544 |
| 4,5     | 0,594792 | 0,761968 | 0,799283   | 0,910223 | 0,620963    | 1,761476 | 0,200614   | 0,631256 | 0,616639       | 0,604607 | 0,19173      | 0,126798 | 0,299024       | 0,209037 |
| 5       | 0,541659 | 0,71592  | 0,904204   | 1,166245 | 2,472091    | 7,177503 | 0,490066   | 1,452998 | 0,514682       | 0,548442 | 0,206847     | 0,131462 | 0,493917       | 0,372285 |
| 5       | 0,508782 | 0,61002  | 0,540124   | 0,488399 | 0,516078    | 0,907534 | 0,180098   | 0,396305 | 0,721364       | 0,606847 | 0,315523     | 0,22903  | 0,301712       | 0,195986 |
| 5       | 0,652313 | 0,800026 | 1,346139   | 1,491003 | 0,855758    | 2,517127 | 0,23863    | 0,863509 | 0,589467       | 0,608802 | 0,172308     | 0,109511 | 0,347978       | 0,247843 |
| 5,5     | 0,451273 | 0,577023 | 0,390304   | 0,406446 | 0,458191    | 0,950131 | 0,154638   | 0,451786 | 0,78376        | 0,609031 | 0,367992     | 0,234704 | 0,184808       | 0,104844 |
| 5,5     | 0,519742 | 0,69768  | 0,874264   | 1,127628 | 2,258468    | 6,652291 | 0,426485   | 1,329349 | 0,52019        | 0,542047 | 0,170007     | 0,108048 | 0,500254       | 0,35857  |
| 5,5     | 0,569922 | 0,738616 | 0,923494   | 1,170602 | 1,801326    | 5,29245  | 0,47704    | 1,726216 | 0,62409        | 0,590626 | 0,205954     | 0,130895 | 0,388814       | 0,278692 |
| 5,5     | 0,600611 | 0,720162 | 0,873889   | 0,788985 | 0,518033    | 1,146163 | 0,185285   | 0,538089 | 0,631427       | 0,61507  | 0,182766     | 0,115364 | 0,343551       | 0,241549 |