МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА

Рудченко Світлана Олегівна Явешар

УДК: 539.234; 539.213; 538.975; 538.915

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК, ОСАДЖЕНИХ ІЗ ПОТОКІВ С60

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Харків 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор,

Пугачов Анатолій Тарасович

Національній технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки металів України, завідувач кафедри фізики i напівпровідників.

Офіційні опоненти: професор доктор фізико-математичних наук, Стржемечний Михайло Олексійович,

> ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України, керівник відділу структурних досліджень твердого тіла при низьких температурах

> кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Дукаров Сергій Валентинович,

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, провідний науковий співробітник

Захист відбудеться « 22 » січне 2016 р. о 1400 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (61022, М. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. ім. К. Д. Синельникова).

дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці 3 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, та на сайті фізичного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна. Режим доступу: http://physics.karazin.ua/ua/dis zachyst.html

Автореферат розісланий «<u>17</u>» <u>рудие</u> 2015 р.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради

Диц Д.В. Чібісов

Актуальність теми. Вуглець є унікальним елементом, який має різноманітні алотропні модифікації, що характеризуються різним типом і просторовою орієнтацією хімічних зв'язків (sp^3 , sp^2 , sp^1 типи гібридизації) та структурою, кожна з яких має свої фізичні властивості. Крім алмазу (sp^3), графіту (sp^2) і карбіну (sp^1) існують також аморфні форми вуглецю з переважанням того чи іншого виду гібридизації, а також наноструктуровані форми.

Однією з форм вуглецю, яка представляє великий інтерес для дослідників, є фулерен С₆₀. Унікальні електронні властивості молекули фулерену С₆₀ та електричні, оптичні, механічні властивості фулеренів в конденсованому стані вказують на значні перспективи використання цих матеріалів у електроніці, опто- і наноелектроніці та інших галузях техніки. Напівпровідникові властивості, висока фоточутливість і унікальні механічні властивості визначили застосування фулеренів як: функціональних шарів в електронних пристроях – напівпровідник транзисторів n-типу органічних сонячних перетворювачів; для i напівпровідникових колекторів; активних шарів сенсорів; матеріалу для модифікації електронних властивостей напівпровідників та металів з можливістю досягнення надпровідного стану. Також на основі фулерену створюють надтверді матеріали, як у вигляді твердих плівкових покриттів, так і у вигляді різних розчинних композицій тощо. Фулерени є також перспективним будівельним матеріалом, на основі якого можна створювати нові плівкові наноструктури.

Особливий інтерес для дослідників становить метастабільна фаза аморфного вуглецю, що містить значну кількість sp³ зв'язків, яка має назву «алмазоподібний вуглець» (DLC). Вперше плівки з цього матеріалу були отримані і досліджені в 70-х роках. Вони характеризуються унікальним поєднанням фізико-хімічних і механічних властивостей, близьких до властивостей алмазу, що визначило широкі перспективи практичного застосування DLC плівок в якості багатофункціональних покриттів.

При розвитку методів отримання алмазоподібних плівок і становленні таких нових напрямків як наноелектроніка і фізика наноструктур, галузі можливих застосувань цих матеріалів вийшли за рамки традиційних. Було встановлено, що такі плівки мають нанокластерну структуру, яка стала об'єктом інтенсивних досліджень. На відміну від класичних аморфних напівпровідників, таких як a-Si i a-Ge, структура DLC плівок утворена алмазоподібною аморфною матрицею, в яку вбудовані фрагменти графітових площин нанометрового розміру – графітоподібні нанокластери. Співвідношення sp² і sp³ зв'язків у таких плівках, структура, розміри і концентрація нанокластерів істотно пов'язані з параметрами осаджуваних частинок (енергія, густина потоку, склад попередника тощо), і температурними режимами при нанесенні.

Одним з перспективних методів синтезу таких вуглецевих матеріалів є осадження прискорених фулеренових молекул з іонізованого, або нейтрального пучка з енергіями іонів C_{60} 100-1000 еВ. Ці енергії дають можливість формувати полімерні структури, конденсати зі складними об'ємними молекулярними структурами, фрагментами графенових площин і графітовими нанокристалами. Такі плівки мають унікальні електричні, фотовольтаїчні і оптичні характеристики. Вони можуть функціонувати як ефективні перетворювачі сонячної енергії.

Однак більшість досліджень було присвячено вивченню фулерену і різних модифікацій аморфного вуглецю в якості самостійного функціонального матеріалу. Основні дослідження особливостей формування структури і зміни фізичних властивостей алмазоподібного вуглецю були сконцентровані на плівках, одержаних при енергіях осаджуваних частинок до 1000 еВ. В експериментальних розробках, спрямованих на створення нових типів сонячних перетворювачів, плівки фулерену C_{60} і DLC застосовувалися лише в якості допоміжних шарів (донори вільних носіїв заряду) у відомих напівпровідникових системах і неорганічних сонячних елементах.

У зв'язку з наведеним вище тема дисертаційної роботи, яка спрямована на вивчення закономірностей формування структури вуглецевих плівок одержаних із прискорених потоків іонів C_{60} в інтервалі енергій понад 1 кеВ і дослідження фізичних властивостей фулериту C_{60} та плівок, синтезованих в інтервалах енергій іонів фулерену і температурах підкладки, при яких можливе формування нанокомпозитних систем на основі декількох форм вуглецю, а також отримання чисто вуглецевої фотоперетворюючої гетеросистеми на їх основі, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у ході виконання таких держбюджетних НДР: «Дослідження процесів формування та еволюції наноструктурованих матеріалів в умовах радіаційно-термічного впливу» (№ ДР 0112U000411, 2012-2014 р.); «Проведення проблемно-орієнтованих пошукових досліджень і створення науково-технічного доробку створення нового класу відсіків перспективних ракет-носіїв» обтічників композитних i (No ЛP 0113U004592, 2013 р.); «Синтез, структура та фізичні властивості нанорозмірних плівок та систем на їх основі» (№ ДР 0113U000445, 2013-2015р.). У вказаних вище НДР здобувач брала участь в якості виконавця.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей формування структури тонких вуглецевих плівок, одержаних осадженням прискорених іонів фулерену C_{60} з середньою енергією 5 кеВ при варіації температури підкладки в інтервалі 100-400°С, дослідження структури та залежних від неї механічних, електричних і оптичних властивостей вуглецевих плівок, одержаних з молекулярних та іонних потоків фулерена C_{60} . А також дослідження фотоперетворюючої гетеросистеми на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Дослідити структурні зміни в алмазоподібних вуглецевих плівках, одержаних з прискорених іонів C_{60} , що виникають при високих іонних енергіях і різних температурах синтезу, а також модифікації поверхні плівок іонним потоком C_{60} .

2. Встановити вплив структурних змін на фізичні властивості алмазоподібних вуглецевих плівок.

3. Провести вимірювання електричних, механічних та оптичних характеристик тонких плівок С₆₀ та алмазоподібних вуглецевих плівок.

4. Визначити температурний інтервал формування алмазоподібних вуглецевих плівок з оптимальним поєднанням електричних, оптичних і механічних властивостей.

5. Дослідити електричні та оптичні властивості багатошарових гетеросистем на основі вуглецевих плівок.

Об'єкт дослідження. Структурні зміни та фізичні явища в вуглецевих плівках, що виникають при зміні температурних і енергетичних режимів синтезу, і фотовольтаїчні явища в гетеросистемах на їх основі.

Предмет дослідження. Закономірності формування структури, механічних, оптичних та електричних властивостей алмазоподібних вуглецевих плівок, конденсованих у вакуумі з прискорених іонів фулерену C_{60} при середній енергії іонів 5 кеВ в температурному діапазоні 100-400°С, а також можливість формування p-n переходу в вуглець-вуглецевих гетеросистемах.

Методи дослідження. Для вуглецевих плівок з різною структурою та характеристики вимірювали властивостями оптичні використовуючи спектрофотометр СФ-26. Структура зв'язків була проаналізована методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS, VGESCALAB 200i) і комбінаційного розсіювання HR). спектрометрією (прилад JY LabRam мікроскопічний аналіз матеріалів виконано методом електронної просвічувальної мікроскопії (ПЕМ-125К). Механічні випробування проведені на наноінденторі МТС G200 з використанням методики безперервного сканування по глибині. Для гетеросистем на основі вуглецевих плівок були отримані так звані «темнова» та «навантажувальна» вольт-амперні характеристики двухзондовим методом.

Наукова новизна одержаних результатів Під час виконання дисертаційного дослідження було одержано такі нові наукові результати:

1. Вперше визначені модулі пружності (14,1 ГПа) і нанотвердості (0,42 ГПа) полікристалічних плівок фулериту С₆₀ товщиною ~ 4 мкм, одержаних за методом вакуумного термічного осадження на кремнієвих підкладках і лужно-галоїдних кристалах.

2. Вперше встановлені закономірності формування структури, структурний стан нанокристалічних включень алмазоподібних вуглецевих плівок, отриманих з іонних потоків фулерену С₆₀ з енергією 5 кеВ при різних температурних режимах.

3. Вперше отримані високотемпературні надтверді вуглецеві плівки (300-400°С) які є нанокомпозитами, що складаються з нанокристалів графіту, які мають провідність n-типу, оточених аморфною вуглецевою фазою з p-типом провідності.

4. Показано, що за рахунок контрольованих структурних змін формується новий тип нанокомпозитних вуглецевих матеріалів, з особливими механічними, електричними і оптичними властивостями. В інтервалі температур 300-400°С новий надтвердий вуглецевий матеріал має твердість Н до 50 ГПа (модуль пружності E = 370 ГПа) і високу електропровідність ($\sigma \sim 10^3$ См/м).

5. Встановлено, що для низькотемпературних (100, 200°С) алмазоподібних плівок ширина забороненої зони визначається двомірними sp²-графітоподібними кластерами і лежить в межах 1,2-1,4 еВ. Для високотемпературних (300, 400°С) плівок, які є нанокомпозитами, присутні дві енергетичні компоненти: одна – вузькозонна з енергією ~ 1 еВ, яка пов'язана з тривимірними нанокристалами графіту, а інша – з широкою оптичною щілиною (3,45-3,55 еВ), яка відповідає алмазоподібній аморфній матриці нанокомпозиту.

6. Вперше створена гетеросистема на основі фулериту C_{60} і алмазоподібної вуглецевої плівки (скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag), яка проявляє фотовольтаїчний ефект, а також багатошарова гетеросистема з квантовими точками DLC/Qdots/C₆₀.

7. Вперше одержані «темнова» і «навантажувальна» вольт-амперні характеристики для гетеросистеми скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag, які дають можливість оцінити ефективність роботи гетеросистеми такого типу для перетворення світлової енергії в електричну.

Практичне значення одержаних результатів. Синтезовані та досліджені алмазоподібні вуглецеві плівки, які характеризуються високою механічною міцністю, зносостійкістю, хімічною інертністю, а також напівпровідниковими властивостями, можуть застосовуватися як захисні покриття, оптичні вікна, біомедичні покриття, функціональні шари в оптоелектроніці тощо. Новий нанокомпозитний вуглецевий матеріал. який був надтвердий вперше експериментально досліджений під час виконання дисертаційної роботи, є матеріалом з унікальною електронною структурою, що визначає широкі перспективи його використання в електроніці, опто- і наноелектроніці, та в інших галузях науки і техніки. Результати досліджень фотовольтаїчних явищ у гетеросистемі C₆₀/DLC відкривають перспективи створення фотоелектричного перетворювача на основі таких вуглецевих матеріалів, який поєднує в собі високі характеристики і хімічну стабільність.

Особистий внесок здобувача полягає В безпосередній участі в формулюванні завдань дисертації, плануванні та проведенні експериментів. Особисто здобувачем виконані оптичні та електричні дослідження та опрацьовані експериментальні дані. Структурні дослідження та фізико-механічні випробування проведені спільно зі співавторами. Здобувач брала участь в обробці та тлумаченні експериментальних результатів, написанні текстів статей та пілготовці ілюстративного матеріалу, а також тез доповідей за темою дисертації. Обговорення та узагальнення всіх експериментальних результатів, одержаних у дисертаційній роботі, а також підготовка матеріалу до друку, виконувалися спільно з науковим керівником проф. Пугачовим А.Т.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені й доповідалися на таких наукових конференціях: 10-тій Міжнародній конференції «Физические явления в твердых телах», фізичний факультет, ХНУ імені В.Н. Каразіна (Харків, 6-9 грудня 2011 р.); II Всеукраїнської конференції молодих вчених «Современное материаловедение: материалы и технологии» (Київ, 16-18 листопада 2011 р.); І Міжнародній конференції «Актуальные проблемы прикладной физики» (Севастополь, 24-28 вересня 2012 р.); VI Всеросійській конференції «ФАГРАН-2012» (Вороніж, 15-18 жовтня 2012 р.); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013 (Львів, 15-17 травня 2013 р.); XXI Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології:наука, техніка, технології, освіта, здоров'я» МісгоСАД-2013, (Харків, 29-31 травня 2013 р.); Х Російській щорічній конференції молодих наукових співробітників та аспірантів «Физико-химия и технология неорганических материалов», (Москва, 22-25 жовтня 2013 р.); 8th International Conference of Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT) Granada, Spain during 22-25 September 2013.

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 14 наукових праць, в тому числі 6 статей у фахових наукових виданнях та 8 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків та переліку використаних джерел із 143 найменувань. Дисертація викладена на 128 сторінках друкованого тексту, містить 39 рисунків й 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані її мета та основні завдання дослідження. Також вказані методи досліджень, новизна і практичне значення отриманих результатів, представлені дані про апробацію результатів дисертаційної роботи.

Перший розділ «Структура та фізичні властивості фулерену C_{60} , фулериту и алмазоподібного аморфного вуглецю» — це літературний огляд, в якому проаналізовано літературні дані за темою дисертації. Розглянуто основні дані щодо особливостей енергетичних спектрів молекули фулерену C_{60} та фізико-електричні характеристики фулеритів. Описано результати досліджень з впливу легування на фізикоелектричні характеристики плівок фулериту C_{60} , а також

модифікації властивостей металів за рахунок отримання сполук метал/ C_{60} . Наведено основні відомості щодо особливостей мезоскопічної будови аморфного вуглецю, наслідком якої є особливі механічні та оптичні властивості. Проаналізовано основні результати досліджень аморфного вуглецю, як матеріалу перспективного для напівпровідникових технологій, зокрема оптоелектроніки, і в якості високоміцних багатофункціональних покриттів. Сформульовані основні завдання досліджень.

Другий розділ «Отримання об'єктів і методи досліджень» містіть інформацію про виготовлення вуглецевих плівок і багатошарових гетеросистем, та методи, що використовувались у дисертаційній роботі для їх дослідження.

Для отримання фулерита C_{60} , алмазоподібних вуглецевих плівок, і квантових точок на їх поверхні, як вихідний матеріал використовували порошок фулерену C_{60} з чистотою 99,5% (NeoTechProduct, Санкт-Петербург, Росія). Перед використанням порошок фулерену очищався з використанням вакуумної дистиляції.

Плівки C_{60} були отримані з використанням технології вакуумного термічного осадження з молекулярних потоків фулерену. Тиск у вакуумній камері становив P = 5·10⁻⁶ Па, температура підкладки 50°C, швидкість осадження 0,1 нм/с. Плівки DLC були отримані осадженням з мас-сепарованого іонного пучка з середньою енергією іонів C_{60} E = 5 кеВ при температурах підкладки 100°C, 200°C, 300°C та 400°C. Тиск у вакуумній камері становив P = 6·10⁻⁶ Па, швидкість осадження 0,1 нм/с. Синтезовані плівки мали товщину від 20 нм до 1 мкм. Квантові точки були отримані на поверхні DLC плівки при температурі підкладки 400°C з пучка прискорених іонів C_{60} з енергією 5 кеВ. Передбачалося, що один іон C_{60} при зіткненні з поверхнею утворює квантову точку.

При дослідженні мікроструктури і морфології поверхні вуглецевих плівок використовували електронний мікроскоп ПЕМ-125К з роздільною здатністю 0,2 нм. Підготовка зразків для ПЕМ була виконана шляхом хімічного травлення кремнієвої підкладки в кислотній суміші HF: HNO3 = 1:10 і розчинення сольових підкладок у воді після осадження плівки. Після відділення від підкладки плівки були промиті в деіонізованій воді і поміщені на мідну сітку.

Структура зв'язків була проаналізована за методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS, VGESCALAB 200і), з використанням монохроматичного Al-Kα рентгенівського випромінювання.

Вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання проводили в геометрії зворотного розсіювання з використанням приладу JY LabRam HR, оснащеного детектором CCD, який охолоджувався рідким азотом. Спектри були отримані з використанням лінії 514,5 нм аргон-іонного лазера.

Нанотвердість та модуль пружності плівок вимірювали наноіндентором МТС G200. Застосовувалася методика безперервного сканування по глибині, що

дало можливість реєструвати модуль пружності і твердість в залежності від глибини проникнення індентора.

Вимірювання оптичних характеристик плівок здійснювали з використанням спектрофотометра СФ-26 в інтервалі довжин хвиль λ від 300 до 1200 нм. Знімали спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ і пропускання $T(\lambda)$. При зйомках враховувалася поправка на матеріал підкладки. Для вимірювання спектрів $R(\lambda)$ використовували приставку ПЗО-2, що забезпечує подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків.

Електричний опір плівок оцінювали за двохзондовим методом. Для експериментальних багатошарових зразків скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag знімали вольтамперні і навантажувальні характеристики.

У **третьому розділі** «Структура, механічні та оптичні властивості плівок фулериту С₆₀» представлені основні результати експериментальних досліджень.

При конденсації фулерену C_{60} у вакуумі на підкладці NaCl/a-C сформувались полікристалічні плівки фулеритів, які мають гранецентровану кубічну (ГЦК) решітку з параметром 1,42 нм. Електронограми містять відбиття типу (111), (220), (311), (420) та інші, характерні для ГЦК решітки фулерита C_{60} , з відповідними міжплощинними відстанями ~ 0,815, ~ 0,49, ~ 0,425, ~ 0,32 нм, а також зафіксовано відбиття типу (320) з міжплощинною відстанню 0,195 нм яка відповідає ГПУ фазі.



Рис.1. ПЕМ зображення і дифракційна картина плівки C₆₀.

виключення впливу підкладки

тонкі плівки $(t \sim 100)$ Одержані HM) фулерита С₆₀, характеризуються відсутністю помітної текстури і розміром зерна ~ 50-100 нм електронних (рис.1). Ha зображеннях спостерігається смуговий контраст, характерний двійників, пов'язаних для 3 зародженням ГПУ-фази.

За методом наноіндентування були проведені механічні випробування для плівок фулериту С₆₀ товщиною 4,3 мкм нанесених на пластини кремнію, KCl і LiF при температурі підкладки $T_s = 50^{\circ}$ C. В експерименті були використані різні підкладки і товсті плівки для на дійсні значення нанотвердості і модуля

пружності фулерита. Електрономікроскопічні дослідження плівок фулериту на KCl і LiF підкладках показали, що отримані плівки мали ГЦК решітку і текстуру росту (110). У таблиці 1 наведені результати щодо визначення модуля Юнга і нанотвердості плівки фулериту на різних підкладках.

Таблиця 1

Підкладка	Е, ГПа	Н, ГПа
Si	14,16	0,411
KCl	13,99	0,419
LiF	14,23	0,421

Модуль Юнга і твердість плівки фулериту С₆₀ на різних підкладках.

Як видно з таблиці 1 при товщині плівки 4,3 мкм підкладка істотно не впливає на величину Е і Н, і за результатами наноіндентування плівка фулерита має середню твердість H = 0,42 ГПа і модуль Юнга E = 14,1 ГПа. Значення модуля Юнга добре узгоджується з даними, отриманими при теоретичному розрахунку модуля пружності для напрямку (110) в ГЦК решітці монокристалічного фулерита ($E_{110} = 14,7$ ГПа), і розрахунками, виконаними на основі вимірів швидкості звуку в монокристалічному C₆₀ ($E_{110} = 13.2 \pm 1$ ГПа), і величиною модуля пружності полікристалічного C₆₀ ($E = 12.6 \pm 0.45$ ГПа) розрахованої за значеннями модулів Сіј для монокристала. Значення ж твердості значно перевершує значення, наведені у літературі (H = 0,024 ГПа), але добре узгоджується з даними, отриманими на полімеризованому фулериті (H = 0,4 - 0,65).



Рис. 2. Спектри відбиття (1) та пропускання (2) плівки C_{60} .

Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ і пропускання $T(\lambda)$ для плівки C_{60} , товщиною 120 нм, представлені на рис.2. Плівка характеризується C_{60} досить високим коефіцієнтом відбиття в ІЧ області ~ 20% (рис.2 – крива 1), який зменшується у видимій області спектра до УФ діапазону. Спектр пропускання плівки С₆₀ представлений на рис.2 – крива 2. У видимій області спектра коефіцієнт пропускання становив 80-90% i В міру наближення до області УФ зменшувався. На

залежностях $R(\lambda)$ і $T(\lambda)$ спостерігаються максимуми та мінімуми інтенсивності, пов'язані з інтерференцією випромінювання. Досить високі коефіцієнти дзеркального відбиття всіх досліджуваних плівок обумовлені їх слабо вираженим рельєфом. Інтерференційні піки, присутні на спектрах відбиття плівок, свідчить про їх однорідність за площею.

На основі залежностей $R(\lambda)$ і $T(\lambda)$ для плівки C_{60} був виконаний розрахунок спектрів поглинання (рис. 3) і визначено оптичну ширину забороненої зони досліджуваного матеріалу. Як показують розрахунки, коефіцієнт поглинання отриманої плівки C_{60} в інтервалі енергій випромінювання, які перевищують ширину забороненої зони, становив $\alpha = (1 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^5)$ см⁻¹. На рис. 3 наведена залежність коефіцієнта поглинання від енергії випромінювання в координатах

 $(\alpha hv)^2$ -hv, яка використовувалась для визначення ширини забороненої зони фулериту C₆₀. Як видно з рис. З ця залежність в інтервалі енергій, близьких до червоної межі фотоефекту, апроксимується прямими лініями, а їх перетин з віссю енергій дає можливість визначити E_g.



Рис.3. Визначення оптичної ширини забороненої зони плівки C_{60} . Для кращої візуалізації енергетичних переходів $E_{g1,2,3}$ на рисунках 3b та 3c наведені збільшені зображення відповідних ділянок спектра.

На спектрі плівки C₆₀ (рис.3) було зафіксовано 5 характерних енергетичних переходів. Розрахунок енергії переходів дав такі значення: $E_{g1} = 1,2 \text{ eB}$, $E_{g2} = 1,8 \text{ eB}$, $E_{g3} = 2,4 \text{ eB}$, $E_{g4} = 2,8 \text{ eB}$, $E_{g5} = 3,25 \text{ eB}$. З них перехід E_{g2} з енергією 1,8 еВ відповідає ширині забороненої зони плівки фулериту C₆₀.

На отриманих спектрах поглинання переходи E_{g3} і E_{g5} пов'язані із збудженням молекулярного електронно-діркового стану (наслідок серії збуджень, що виникають при переході електрона з НОМО однієї молекули на LUMO найближчого сусіда), перехід E_{g4} пов'язаний з СТ-екситонами, та оптичний перехід E_{g1} обумовлений топологічним безладом в структурі плівок, який виникає за рахунок наявності дефектів кристалічної будови.

У четвертому розділі «Особливості формування структури алмазоподібних вуглецевих плівок при різних умовах синтезу» представлені результати досліджень щодо формування структури алмазоподібних вуглецевих плівок, при різних умовах синтезу, їх структури зв'язків, а також результати оптичних, електричних вимірювань та механічних випробувань.

Плівки DLC були отримані осадженням з мас-сепарованого іонного пучка з середньою енергією іонів C₆₀ E = 5 кеВ при температурах підкладки 100°C, 200°C, 300° C та 400° C.

За даними електронної просвічувальної мікроскопії DLC плівки, отримані при температурі підкладки 100°С, мають аморфну структуру і слабо розвинений рельєф поверхні (рис. 4,а). На фотознімках поверхні видно контраст, властивий аморфним плівкам, а мікродифракція має вигляд двох гало з максимумами, характерними для аморфного вуглецю (рис.4,а), з відповідними міжплощинними відстанями ~ 0,112 та ~ 0,207 нм. Підвищення температури підкладки до 200°С і більше супроводжувалося процесами графітизації. Так, на електронограмі плівки,

отриманої при $T_s = 200^{\circ}$ C (рис. 4,b), зафіксовано появу додаткового третього гало поблизу первинного пучка, при збереженні інтенсивного гало аморфної фази, яке пояснюється як початок формування sp² графітоподібних структур. При подальшому зростанні температури це гало перетворюється на широке кільце, з періодом решітки, близьким до періоду площин (002) графіту. На фотознімках поверхні цих плівок спостерігаються контрастуючи елементи з характерним розміром ~ 1 нм, які пов'язані з нанокластерами графіту. Осадження вуглецевих плівок на підкладку, що нагрівається до ~ 400°C, призводить до подальшої еволюції структури плівок. У цьому випадку на картині мікродифракції (рис. 4,c) спостерігається інтенсивне кільце від площин графіту (002) і додаткове більш слабке кільце від площин (004), а на знімках поверхні фіксуються яскраві елементи контрасту з характерним розміром близько 2 нм що відповідають нанокристалам графіту, укладеним в аморфну матрицю.



Рис.4. Електронномікроскопічні знімки структури і електронограми DLC плівок: a) $E = 5 \kappa eB$, $T_s = 100^{\circ}C$, b) $E = 5 \kappa eB$, $T_s = 200^{\circ}C$, c) $E = 5 \kappa eB$, $T_s = 400^{\circ}C$. Відповідні позиції для сімейства площин графіту (G) і алмазу (D) відзначені на електронограмі.

Таким чином, зміни на картинах мікродифракції і знімках поверхні свідчать про: утворення графітової фази в вуглецевих плівках, зростаючих при T_s > 200°C, збільшення розміру нанокристалів графіту при подальшому підвищенні температури осадження, та формування вуглецевого нанокомпозиту при 400°C.

Те, що плівки, отримані при 100°С і E = 5 кеB, мають структуру зв'язків, властиву алмазоподібним аморфним плівкам, підтверджується результатами досліджень за методом Раманівської спектрометрії. На рис.5 наведено спектр комбінаційного розсіювання (КР) для таких зразків. Для оцінки співвідношення sp³ і sp² зв'язків у плівках положення та інтенсивності D- і G-смуг були визначені шляхом підгонки з використанням функції Гаусса та проаналізовані на основі феноменологічної триступеневої моделі (TSM). Отримані параметри представлені в таблиці 2. Плівки мають низьке I(D)/I(G) співвідношення (~ 0,36) і малий зсув G- смуги. Це свідчить про те, що вони містять велику кількість sp^3 зв'язків. Відсоткова частка sp^3 зв'язків становила 80%, що характерно для тетраедричного аморфного вуглецю (ta-C – вміст sp^3 зв'язків до 90%).

Таблиця 2

Позиції і співвідношення інтенсивності D- і G-смуг плівок, отриманих з пучка іонів С₆₀.

Е, кеВ	T _s , ^o C	G позиція, см ⁻¹	D позиція, см ⁻¹	I(D)/I(G)
5	100	1564	1396	0.36



Рис.5. Результати згладжування широкої смуги спектра комбінаційного розсіювання між 900 і 1850 см⁻¹ функціями Гаусса (E = 5 кеB, $T_s = 100^{\circ}$ C).

Зміна температури осадження призводить до зрушення положення Gпіку. Відбувається зсув від 1564 до 1585 см⁻¹ при збільшенні температури осадження від 100 до 400°С. Цей зсув положення G-піку пов'язаний зі зміною співвідношення sp³ і sp² зв'язків, а, отже, і з структурними змінами в плівках.

 $T_{s} = 200^{\circ}C$ Вже при (початок шарових sp^2 формування структур) кількість sp³ зв'язків становить близько 20%. У плівках, отриманих при температурі підкладки $T_s = 400^{\circ}C$, коли дифракційна картина містить переважно відбиття, характерні для

нанокристалічного графіту, кількість sp³ зв'язків зменшується до ~ 10%. Оцінка розміру областей графіту, за спектрами КР, узгоджується з розмірами зерна, які спостерігаються на ПЕМ зображеннях (1-2 нм). Дані КР для вуглецевої плівки, отриманої при 400°С, яка є нанокомпозитом, узгоджуються з результатами



Рис.6. РФС спектр вуглецевої плівки, отриманої при температурі підкладки 400°С.

рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (рис.6). Так, кількість sp² зв'язків становила 84%, a sp³ зв'язків - близько 9,3%, інша частка зв'язків припадає на вуглець-кисневі сполуки типу С-ОН, С=О, СООН, які утворюються на поверхні плівки при зберіганні зразків.

Величини нанотвердості і модуля пружності DLC плівок, отриманих при різних температурах підкладки, наведені в таблиці 3. Нанотвердість і модуль пружності для всіх плівок склали в середньому 50 ГПа і 360 ГПа, відповідно. Встановлено, що плівки з найменшим модулем пружності (340 ГПа) і значенням нанотвердості (46 ГПа) були отримані при найбільш низькій T_s ~ 100°C.

Таблиця 3

Значення нанотвердості і модуля пружності DLC плівок при різних температурах підкладки.

T _s , C	Модуль пружності, ГПа	Нанотвердість, ГПа
100	340	46
200	360	50
300	370	50
400	360	46

Високі механічні характеристики високотемпературного нанокомпозиту можуть бути обумовлені як міцністю алмазоподібної матриці, яка є носієм нанокристалів графіту, так і залежати від орієнтації площин в самих графітових включеннях.

Встановлено, що електричний опір плівок падає від 10^2 до 10^{-4} Ом·м зі збільшенням температури підкладки. Опір для плівки, отриманої при температурі підкладки 400°С, має той же порядок, що і опір графіту (2·10⁻⁴ Ом·м). Виявляється незвичайне для вуглецевих плівок поєднання електричних і механічних властивостей: при T_s = 400°С провідність плівок зростає на п'ять порядків (від 10^{-1} до 10^4 См/м) при малій зміні механічних властивостей. Іншими словами зміною T_s можна отримати надтверді (Н ~ 46 ГПа) пружні плівки з високою провідністю (більше 3000 См/м).

На рис. 7 наведено залежності коефіцієнта поглинання, розрахованого за спектрами пропускання і відбиття, в координатах (α hv)^{1/2}-hv. Вони використані для визначення ширини забороненої зони алмазоподібного вуглецю. Згідно з розрахунками, для плівки DLC, отриманої при 100°С ширина забороненої зони (або ж щілина Тауца) E_g^{T} становила 1,35 еВ. Для плівки DLC 200°С - 1,24 еВ. Для високотемпературних плівок на залежностях (α hv)^{1/2}-hv зафіксовано 2 енергетичних переходи з енергіями: для плівки DLC 300°С - 3,55 та 0,82 еВ, і для плівки DLC 400°С - 3,45 та 0,8 еВ.

Плівки, отримані при низьких температурах $T_s = 100-200^{\circ}$ С, мають залежності оптичного поглинання від енергії фотонів, які близькі за своїм виглядом до зазвичай спостережуваних для аморфних вуглецевих плівок. Однак ширина забороненої зони досліджуваних плівок, визначена з графіків Тауца, майже вдвічі менше E_g^{T} характерної для тетраедричного аморфного вуглецю. На нашу думку це пов'язано з дещо підвищеним вмістом sp² зв'язків, що визначають величину E_g^{T} , для 100°С плівки (~ 20%), і переважаючим вмістом sp² зв'язків для 200°С плівки (~ 80%), малим розміром sp² нанокластерів (графітових сіток, площин) ~ 1 нм і ступенем їх деформації.

Підвищення температури підкладки до 300-400°С призводить до появи, крім низькоенергетичного переходу, стрибка поглинання в інтервалі енергій поблизу 4 еВ. Поява двох прямолінійних ділянок і, відповідно, двох щілин Тауца вказує на композитну будову зразка, що узгоджується з результатами ПЕМ досліджень. Широкозонна компонента композиту має оптичну щілину Тауца (Е_g^т ~ 3,55 та 3,45 еВ для Т_s 300 та 400°С, відповідно) ширшу, ніж у алмазоподібних плівок (ta-C), що мають концентрацію sp³ зв'язків до 88% (3eB). Отже, ми можемо припустити, що аморфна матриця нанокомпозиту містить понад 90% sp³ зв'язків і близька за вузькозонної компоненти властивостями аморфному алмазу. Для до 3i збільшенням T_s оптична щілина немонотонно зменшується від 1,35 до 0,8 еВ. В області Т_s ~ 200-300°С спостерігається різка зміна щілини від 1,24 до 0,82 еВ (~35%), що відповідає формуванню тривимірних нанокристалів графіту з розміром ~ 1,5-2 нм.



Рис.7. Визначення оптичної ширини забороненої зони DLC плівок, отриманих при температурі підкладки: $T_s = 100^{\circ}C$ (a), $T_s = 200^{\circ}C$ (b), $T_s = 300^{\circ}C$ (c), $T_s = 400^{\circ}C$ (d).

Таким чином, можна зробити висновок, про те що для низьких температур нанесення (до 200°С) низькоенергетичний перехід пов'язаний з двомірними графітоподібними кластерами, а для високих температур ($T_s \ge 300^{\circ}$ С) з тривимірними нанокристалами. Графіт не має забороненої зони, але при малих розмірах кристалів (порядку нанометрів) через просторове квантування з'являється щілина між зоною провідності і валентною зоною. Розмір забороненої

зони E_g^т при цьому залежить від кількості шестикутних осередків в графенових площинах, і зменшується зі збільшенням діаметра кластеру.

Розглянута двохкомпонентна модель, для нанокомпозитів одержуваних з іонного потоку C_{60} з E = 5кеВ при високих температурах нанесення, підтверджується результатами скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) і тунельної спектроскопії (МС).

У п'ятому розділі «Синтез і властивості гетеросистем на основі вуглецевих плівок» представлені результати дослідження гетеросистеми скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag, яка демонструє фотовольтаїчний ефект, і результати дослідження оптичних властивостей і структури багатошарової системи алмазоподібна вуглецева плівка / вуглецеві квантові точки/плівка фулерита C₆₀ (DLC/Qdots/C₆₀).

При отриманні системи скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag у якості зовнішнього провідного прозорого контакту застосовували плівки ITO (In_2O_3 з 10% SnO₂), отримані шляхом магнетронного розпилення у вакуумі на скляну підкладку, товщиною t = 0,4 мкм.

Після отримання на скляній підкладці контакту з ІТО на неї наносилася DLC плівка з іонного пучка з середньою енергією іонів $C_{60} E = 5$ кеВ при температурі підкладки 100°С. Ця плівка мала аморфну структуру і слабо розвинений рельєф поверхні. Потім термічним вакуумним випаровуванням при температурі підкладки 50°С була отримана плівка C_{60} . На завершення на отриману систему були нанесені срібні контакти. При освітленні поверхні зафіксовано падіння опору зразка на 2 порядки.

Для досліджуваної системи було знято так звану «темнову» вольтамперну характеристику, яка представлена на рис.8а.



Рис.8. «темнова» (а) і «навантажувальна» (б) вольтамперні характеристики системи скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag.

Асиметрія вольтамперної характеристики вказує на те, що для системи скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag в зоні контакту шарів DLC і C₆₀ формується p-n перехід, здатний ефективно сепарувати збуджені світлом в плівці фулерита носії заряду.

Відомо, що багатошарові системи Ag/a-C/ITO/ та Ag/C₆₀/ITO демонструють омічну поведінку на вольт-амперних характеристиках. Отже, p-n перехід формується на міжфазній границі шарів DLC і C₆₀. Це відкриває перспективу створення на основі таких систем фотоелектричних перетворювачів нового типу.

Крім того, для системи скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag було знято так звану «навантажувальну» вольтамперну характеристику, яка представлена на рисунку 86. Ця крива дає можливість визначити максимальне значення напруги, яку здатна генерувати така система. А також максимальний струм, який визначається внутрішнім опором такої системи. Максимальна потужність, що видається системою, визначається, як максимальна площа прямокутника, вписаного під кривою, і може бути визначена шляхом диференціювання величини добутку напруги на струм і знаходження екстремуму цієї функції. Значення максимальної потужності використовується для розрахунку ККД фотоелектричного перетворювача. Напруга холостого ходу і струм короткого замикання такої системи (на контактах площею 8 см²) складають 0,0425 В та 20 нА, відповідно.

У досліджуваній багатошаровій системі DLC/Qdots/C₆₀ плівка C₆₀ мала спектр, подібний до спектрів, які були одержані раніше, з шириною забороненої зони 1,8 еВ. При отриманні багатошарової системи використовували DLC плівку, отриману при 100°C і E = 5кеВ, яка мала алмазоподібну структуру. Квантові точки були отримані на дослідженій DLC плівці при $T_s = 400^{\circ}$ C з пучка прискорених іонів C₆₀ з енергією 5 кеВ. Попередньо було встановлено, що відпал самої DLC плівки при T = 400°C не змінює її структуру. Потім на систему DLC/Qdots була нанесена тонка плівка фуллерита C₆₀ шляхом вакуумного термічного напилення. Для оптичних досліджень було отримано дві системи, з квантовими точками (DLC/Qdots/C₆₀) і без (DLC/C₆₀), в єдиному технологічному циклі.

На спектрі поглинання синтезованої системи DLC/Qdots/C₆₀ було зафіксовано 5 енергетичних переходів з енергіями $E_{g1} = 1,8$ eB, $E_{g2} = 2,2$ eB, $E_{g3} = 3$, $E_{g4} = 3,8$ i $E_{g5} = 4,3$ eB (рис. 9).



Рис. 9. Визначення оптичної ширини заборонених зон шарів системи DLC/Qdots/ C_{60} .

Переходи 1, 3, 4 є характерними для плівки C_{60} , а перехід 2 відповідають ширині забороненої зони DLC плівки. У той час як на спектрах поглинання системи без квантових точок (DLC/ C_{60}) переходи 1, 2, 3, 4 зберігаються, а перехід 5 відсутній (рис. 10). Для кращої візуалізації енергетичних переходів E_{g1} і E_{g2} для обох багатошарових систем на рисунках 9 і 10 наведені збільшені зображення відповідних ділянок спектра (b та c).



Рис. 10. Визначення оптичної ширини заборонених зон шарів системи DLC/C₆₀.

Отже, перехід E_{g5} з енергією 4,3 еВ вказує на наявність в системі із квантовими точками додаткової структури. За даними електронної мікроскопії DLC плівки без квантових точок мали аморфну структуру. На знімках поверхні було видно контраст, властивий аморфним плівкам, а на картині мікродифракції два гало з максимумами, характерними для аморфного вуглецю. Для DLC плівок з квантовими точками на електронограмі зафіксовано слабке широке кільце відповідне площинам графіту (002) при збереженні інтенсивного гало аморфної фази. Це свідчать про те, що при опроміненні DLC плівки прискореними іонами C_{60} на її поверхні формується додаткова структура відповідна графітової фазі.

ВИСНОВКИ

дисертаційній роботі розв'язана наукова задача, У яка полягає y встановленні закономірностей формування структури вуглецевих плівок, одержаних осадженням прискорених іонів фулерену С₆₀ з середньою енергією 5 кеВ і варіації температури підкладки в інтервалі 100-400°С. Досліджені структура та залежні від неї механічні, оптичні та електричні властивості вуглецевих плівок, одержаних з молекулярних та іонних потоків фулерена С₆₀, на основі яких сформовані багатошарові фотопреобразуючі гетеросистеми. Основні наукові та практичні результати узагальнені в таких висновках:

1. Вперше визначені модулі пружності (E = 14,1 ГПа) і нанотвердості (H = 0,42 ГПа) полікристалічних плівок фулериту C₆₀ товщиною ~ 4 мкм, одержаних за методом вакуумного термічного осадження на кремнієвих

підкладках і лужно-галоїдних кристалах. Експериментально визначене значення Е теоретичних розрахунків модуля відповідає даним пружності моноi полікристалічних фулеритів C_{60} , а твердості H, отриманим для даним полімеризованого фулерита.

2. Вперше встановленні закономірності формування структури плівок при осадженні з пучка іонів С₆₀ з середньою енергією 5 кеВ і температурі підкладки в діапазоні 100-400°С. При цій енергії в області 300-400°С отримано і досліджено новий надтвердий вуглецевий матеріал з твердістю H до 50 ГПа (модуль пружності $E = 370 \Gamma \Pi a$) і високою електропровідністю ($\sigma = 10^3 C m/m$).

3. Показано, що за рахунок контрольованих структурних змін формується новий тип нанокомпозитних вуглецевих матеріалів, з особливими механічними, електричними і оптичними властивостями. Встановлено, що високотемпературні надтверді вуглецеві плівки являють собою нанокомпозит, що складається з нанокристалів графіту, які мають n-тип провідності, оточених аморфною вуглецевою фазою з p-типом провідності.

4. За результатами дослідження оптичних характеристик вуглецевих плівок, встановлено, що плівки фулериту C_{60} характеризуються складним енергетичним спектром та шириною забороненої зони, яка лежить у видимій області спектра. Така енергія відповідає максимуму сонячного спектра, що визначає ефективність застосування фоточутливого шару C_{60} в якості одного з базових шарів для фотоперетворювача сонячного випромінювання. Для низькотемпературних (100, 200° C) алмазоподібних плівок ширина забороненої зони визначається двомірними sp²-графітоподібними кластерами і знаходиться в межах 1,2-1,4 еВ. Для високотемпературних (300, 400°C) плівок, які є нанокомпозитами, присутні дві енергетичні компоненти: одна - вузькозонна з 1еВ, яка пов'язана з тривимірними нанокристалами графіту, і інша - з широкою оптичної щілиною (3,45-3,55 еВ), яка відповідає алмазоподібній аморфної матриці нанокомпозиту.

розроблена гетеросистема основі 5. Вперше на фулерита C₆₀ i (скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag), алмазоподібної вуглецевої плівки що проявляє фотовольтаїчний ефект. Встановлено, що між шарами С₆₀ і DLC відбувається утворення р-п переходу, що дає можливість здійснювати просторове розділення фотогенерованого заряду. Поєднання фоточутливості і здібності сепарації фотозаряду, в такій системі, дає можливість створення фотоелектричного перетворювача.

6. Показана можливість модифікації структури і властивостей алмазоподібних вуглецевих плівок, що застосовуються в гетеросистемах, за рахунок формування на їх поверхні квантових точок. За допомогою електронної просвічувальної мікроскопії та спектрального аналізу, встановлено, що при опроміненні DLC плівки прискореними іонами C_{60} на її поверхні формується додаткова структура, що відповідає графітовій фазі, а на спектрах поглинання

багатошарової гетеросистеми з квантовими точками DLC/Qdots/C₆₀, зафіксовано наявність додаткового енергетичного переходу з $E_g = 4,3$ eB.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Рудченко С.О. Исследование оптических и электрических характеристик пленок на основе углеродных материалов для фотопреобразователей / Рудченко С.О., Стариков В.В., Пуха В.Е. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, спецвипуск. – С.117—123.

2. Рудченко С.О. Влияние условий синтеза на структуру и свойства алмазоподобных углеродных пленок для ФЭП / Рудченко С.О., Пуха В.Е., Стариков В.В. // Вісник ХНУ ім.В.Н. Каразіна. Серія «Фізика». – 2012. – № 1019 (16). –С.89-93.

3. Рудченко С.О. Модификация свойств углеродных пленок для фотоэлектрических преобразователей / Рудченко С.О.,. Пугачев А.Т, Пуха В.Е., Стариков В.В. // Ж. Нано- та Електронної Фізики. – 2012. – №4. – С. 04018.

4. Рудченко С.О. Структура и механические свойства фуллерита С₆₀ / **Рудченко С.О.**, Пугачев А.Т., Пуха В.Е. // Ж. Нано- та Електронної Фізики. – 2013. – Т.5, №4. – С. 04073.

5. Rudchenko S.O. Carbon films for photovoltaic devices / **Rudchenko S.O.**, Pugachov A.T., Pukha V.E., Starikov V.V., Lavrynenko S.N. and Mamalis A.G. // Nanotechnology Perceptions. -2013. - Vol. 9, No. -2013. - P.159-166.

6. Pukha V. E. Electronic and optical properties of superhard nanocomposite films obtained from C_{60} ion beam / Pukha V. E., Karbovskii V. L., **Rudchenko S.O.**, Drozdov A. N., Maleyev M. V., Starikov V. V. and Pugachov A. T. // Materials Research Express. $-2014. - N_{\odot} 1. - P. 035049$.

7. Рудченко С.О. Исследование свойств пленок на основе углеродных материалов для применения в фотопреобразователях / Рудченко С.О., Стариков В.В., Пуха В.Е. // матеріали II Всеукраїнської конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (16-18 листопада 2011 р.).: – Київ, 2011. с. 53.

8. Рудченко С.О. Синтез и исследование алмазоподобных углеродных пленок для ФЭП / Рудченко С.О., Стариков В.В., Пуха В.Е. // Матеріали 10-ої Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах» (6-9 грудня 2011 р.).: – Харків: ХНУ, 2011. – с. 57.

9. Рудченко С.О. Формирование и исследование пленок на основе углерода для ФЭП / Рудченко С.О., Пугачев А.Т., Стариков В.В., Пуха В.Е. // Материалы конференции ФАГРАН-2012 (15-19 октября).: – Воронеж, 2012.

10. Рудченко С.О. Модификация свойств углеродных пленок для ФЭП / Рудченко С.О., Пугачев А.Т., Пуха В.Е., Стариков В.В. // Актуальные проблемы

прикладной физики, 24-28 сентября 2012 г., Материалы I Международной научнопрактической конференции.: – Севастополь, 2012. – с. 123-124

11. Рудченко С.О. Синтез та дослідження плівок на основі вуглецевих матеріалів для ФЕП / Рудченко С.О., Пугачев А.Т., Стариков В.В., Пуха В.Е. // у матеріалах XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології:наука, техніка, технології,освіта, здоров'я» (МісгоСАD-2013, 29-31 травня 2013 р.).: – Харків, 2013. с. 90.

12. Рудченко С.О. Дослідження властивостей плівок на основі вуглецевих матеріалів для ФЭП / Рудченко С.О., Пугачев А.Т., Стариков В.В., Пуха В.Е. // матеріали Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013(15-17 травня 2013 р.).: – Львів, 2013. с. ВЗ1.

13. Рудченко С.О. Формирование квантових точек в углеродных пленках // Х Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2013. с. 416-417.

14. Pukha V.E. Electronic and optical properties of superhard nanocomposite films obtained from C60 ion beam / Pukha V.E., Karbovskii V.L., **Rudchenko S.O.**, Drozdov A.N., Pugachov A.T. // 8th International Conference of Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT) Granada, Spain during 22-25 September, 2013.

АННОТАЦИЯ

Рудченко С.О. «Структура и свойства пленок, осажденных из потоков С₆₀». – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2015.

В работе выполнено комплексное исследование структуры, оптических, механических и электрических свойств углеродных пленок, полученных из молекулярных и ионных потоков фуллерена C_{60} . Изучены особенности формирования структуры пленок, полученных осаждением из ускоренных ионов фуллерена C_{60} со средней энергией ионов 5 кэВ при вариации температуры подложки в интервале 100-400°С, и исследованы фотопреобразующие гетеросистемы на их основе.

Экспериментально исследованы механические свойства поликристаллических пленок C_{60} , толщиной t ~ 4мкм, осажденных на подложках кремния и щелочно-галоидных кристаллах. Установлено, что экспериментально определенные значения модуля упругости (E = 14,1 ГПа), поликристаллических пленок фуллерита C_{60} , соответствуют данным теоретических расчетов модуля

упругости моно- и поликристаллических фуллеритов C_{60} , а значение твердости (H = 0,42 ГПа) – данным, полученным для полимерного фуллерита C_{60} .

Исследованы закономерности формирования структуры тонких углеродных пленок, сформированных из ускоренных ионных потоков фуллерена С₆₀, в зависимости от условий синтеза. При энергии ионов Е = 5 кэВ и температурах подложки до 200°С формируются алмазоподобные углеродные пленки (DLC) с свойствами, подобными свойствам механическими алмаза, И шириной запрещенной зоны в пределах 1,2-1,4 эВ, которая определяется двухмерными sp²графитоподобными кластерами. При температуре подложки от 200°С и выше начинается формирование графитовой фазы в растущих углеродных пленках. При дальнейшем повышении температуры осаждения формируются нанокристаллы графита с размером ~ 1 нм.

При температуре подложки 400°С впервые получен и экспериментально исследован новый высокопрочный нанокомпозитный углеродный материал с высокой проводимостью и спектром фотопоглощения, охватывающим видимый и УФ диапазоны. Методом туннельной спектроскопии показано, что нанокомпозит состоит из нанокристаллов графита с проводимостью n-типа, окруженных аморфной углеродной матрицей с p-типом проводимости. Определено, что новый сверхтвердый углеродный материал имеет твердость H до 50 ГПа, модуль упругости E до 370 ГПа, и высокую электропроводность $\sigma \ge 10^3$ См/м. На спектрах поглощения нанокомпозитных пленок присутствуют две оптические щели: одна с энергией ~ 1 эВ, которая связана с трехмерными нанокристаллами графита, возникающая из-за пространственного квантования, и другая – с энергией $E_g = 3,4-3,5$ эВ, которая соответствует алмазоподобной аморфной матрице нанокомпозита.

разработана C_{60} Впервые гетеросистема на основе фуллерита И алмазоподобной (стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag), углеродной пленки имеющая фотовольтаический эффект. Ha основании экспериментально полученных «темновой» и «нагрузочной» вольтамперных характеристик установлено, что между слоями C₆₀ и DLC происходит образование p-n перехода, что позволяет осуществлять пространственное разделение фотогенерированного заряда. Впервые на основании данных электронно-микроскопического и спектрального модификации анализа, показана возможность структуры И свойств алмазоподобных углеродных пленок, применяемых в гетеросистемах, за счет формирования на их поверхности квантовых точек.

Ключевые слова:, фуллерит, алмазоподобные углеродные пленки, ионы C₆₀, нанокомпозит, нанографит, гетеросистема, p-n переход, квантовые точки.

АНОТАЦІЯ

Рудченко С.О. «Структура та властивості плівок, осаджених із потоків С₆₀». – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2015.

Експериментально визначені значення модуля пружності (E = 14,1 ГПа), товстих (~4 мкм) полікристалічних плівок фулериту С₆₀,осаджених на підкладках кремнію, LiF і KCl, відповідають даним теоретичних розрахунків модуля пружності моно- і полікристалічних фулеритів С₆₀, а значення твердості (H = 0,42 ГПа) – даним, отриманими для полімеризованого фулерита.

Встановлені закономірності формування структури тонких вуглецевих плівок, отриманих з прискорених іонних потоків фулерена C_{60} з середньою енергією іонів 5 кеВ при температурах підкладки (T_s) 100 - 400°C. До 200°C формуються алмазоподібні вуглецеві плівки (DLC). При $T_s \ge 200$ °C починається формування графітової фази в зростаючих вуглецевих плівках. При $T_s = 400$ °C вперше отримано і досліджено новий високоміцний (E = 370 ГПа, H = 50 ГПа) нанокомпозитний вуглецевий матеріал з високою провідністю ($\sigma \ge 10^3$ См/м) і спектром фотопоглинання, що охоплює видимий і УФ діапазони ($E_g \sim 1$ та 3,5 еВ), який складається з нанокристалів графіту оточених аморфною вуглецевою фазою.

Вперше розроблена гетеросистема на основі фулерита C₆₀ і алмазоподібної вуглецевої плівки (скло/ITO/DLC/C₆₀/Ag), що має фотовольтаїчний ефект.

Показана можливість модифікації структури і властивостей алмазоподібних вуглецевих плівок за рахунок формування на їх поверхні квантових точок.

Ключові слова:, фулерит, алмазоподібні вуглецеві плівки, іони С₆₀, нанокомпозит, нанографіт, гетеросистема, p-n перехід, квантові точки.

ABSTRACT

Rudchenko S.O. «Structure and properties of films deposited from flows of C_{60} ». – Manuscript.

Thesis for candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 – solid state physics. – V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2015.

Experimentally determined values of elastic modulus (E = 14,1 GPa) of polycrystalline films fullerites C_{60} with thickness about 4 microns deposited on silicon substrates and alkali halide crystals, conform to theoretical calculations modulus monoand polycrystalline fullerites C_{60} , and hardness values (H = 0,42 GPa) that was obtained for polymerized fullerites.

The regularity of structure formation of thin carbon films obtained from accelerated ion flow fullerene C_{60} with an average ion energy of 5 keV at substrate

temperature (T_s) 100-400°C was investigated. When substrate temperatures up to 200°C formed diamond-like carbon films (DLC). At $T_s \ge 200^{\circ}C$ begins the formation of graphite phase in the growing carbon films. At $T_s = 400^{\circ}C$ in the first obtained and high-strength (E = 370 GPa, H = 50 GPa)investigated experimentally new the conductivity ($\sigma \ge 10^3$ Sm/m) high nanocomposite carbon material with and photoabsorption spectrum covering the visible and UV ranges ($E_g \sim 1$ and 3,5eV), which consists of graphite nanocrystals surrounded by amorphous carbon phase.

Heterosystem based on fullerites C_{60} and diamond-like carbon film (glass/ITO/DLC/C₆₀/Ag) with photovoltaic effect was developed in the first.

The possibility of modifying the structure and properties of diamond-like carbon films used in heterosystems by forming quantum dots on the surface was shown.

Key words: fullerites, diamond-like carbon films, C_{60} ions, nanocomposite, nanographite, heterosystem, p-n junction, quantum dots.

Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. 450-15. Підписано до друку 07.12.15. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В. 61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30 Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

