

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Рудченко Светлана Олеговна



УДК: 539.234; 539.213; 538.975; 538.915

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПОТОКОВ C_{60}

01.04.07 – физика твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Пугачев Анатолий Тарасович

доктор физико-математических наук,
профессор

Харьков – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
РАЗДЕЛ 1 Структура и физические свойства фуллерена C_{60} , фуллерита и алмазоподобного аморфного углерода.....	13
1.1 Фуллерен C_{60} и фуллериты.....	13
1.1.1 Структура фуллерена C_{60} и фуллерита.....	16
1.1.2 Электронная структура фуллерена C_{60} и фуллерита.....	20
1.1.3 Оптические свойства фуллеренов и фуллеритов.....	23
1.1.4 Электрические свойства фуллеренов. Проводимость и фотопроводимость. Влияние кислорода на проводимость.....	26
1.1.5 Легирование пленок C_{60} и перспективы их использования...	28
1.2 Алмазоподобные углеродные пленки и модификация их свойств.....	31
1.3 Постановка задачи диссертационного исследования.....	37
РАЗДЕЛ 2 Получение объектов и методы исследований.....	40
2.1 Схема экспериментальной установки для получения углеродных пленок.....	40
2.2 Выращивание образцов.....	43
2.3 Общая схема экспериментального прибора СФ-26 для оптических исследований и методика определения оптической ширины запрещенной зоны материала.....	44
2.3.1 Оптическая схема спектрофотометра СФ-26.....	45
2.3.2 Расчет спектра поглощения и ширины запрещенной зоны..	47
2.4 Испытания нанотвердости углеродных пленок.....	48
2.5 Структурные исследования углеродных пленок.....	50
Выводы к разделу 2.....	51
РАЗДЕЛ 3 Структура, механические и оптические свойства пленок фуллерита C_{60}	52
3.1 Структура пленок фуллерита C_{60}	53

3.2 Механические свойства пленок фуллерита C_{60}	55
3.3 Электрические и оптические характеристики тонких пленок фуллерита C_{60}	63
Выводы к разделу 3.....	68
РАЗДЕЛ 4 Особенности формирования структуры алмазоподобных углеродных пленок при различных условиях синтеза.....	70
4.1 Структура DLC пленок полученных при различных температурах подложки.....	71
4.2 Механические свойства углеродных пленок.....	77
4.3 Оптические характеристики DLC пленок, полученных при различных температурах подложки.....	83
Выводы к разделу 4.....	94
РАЗДЕЛ 5 Синтез и свойства гетеросистем на основе углеродных пленок.....	97
5.1 Особенности формирования системы стекло/ITO/DLC/ C_{60} /Ag.....	97
5.2 Темновая и нагрузочная вольтамперные характеристики системы стекло/ITO/DLC/ C_{60} /Ag.....	99
5.3 Модификация свойств углеродных пленок гетеросистем за счет формирования в них дополнительных структур.....	101
5.3.1 Оптические свойства системы DLC/Qdots/ C_{60}	102
5.3.2 Структурные характеристики системы DLC/Qdots/ C_{60}	106
Выводы к разделу 5.....	109
ВЫВОДЫ	110
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации. Углерод является уникальным материалом, который имеет аллотропные модификаций характеризующиеся разным типом и пространственной ориентацией химических связей (sp^3 , sp^2 , sp^1 типы гибридизации) и структурой, каждая из которых имеет свои физические свойства. Кроме алмаза (sp^3), графита (sp^2), и карбина (sp^1) существуют также разнообразные аморфные формы с преобладанием того или иного вида гибридизации, а также наноструктурированные формы углерода [1].

Для создания солнечных элементов наиболее подходящими являются полупроводниковые материалы со значениями энергии запрещенной зоны в интервале 1-2 эВ. Активно разрабатываются и производятся солнечные преобразователи на основе таких традиционных полупроводниковых элементов как германий и кремний. Известными двухэлементными системами являются соединения GaAs, InSb, AlAs и др. Разрабатываются и исследуются такие материалы, как CdSe и ZnSe [2,3,4].

В связи с актуальностью и развитием тематики фотоэлектрического преобразования солнечной энергии, в настоящее время ведется поиск новых материалов и отмечается существенный рост интереса к материалам на основе углерода, в частности пленкам C_{60} и аморфному углероду.

Одной из форм углерода представляющей большой интерес для исследователей, является фуллерен C_{60} . Активные исследования фуллерена, как нового и перспективного материала для материаловедения, начались в 90-х годах. Создание эффективной технологии синтеза, разделения и глубокой очистки фуллеренов привлекло к проблеме изучения фуллеренов тысячи исследователей – специалистов в области физики, химии, материаловедения. Интенсивные усилия этих специалистов, работающих в сотнях лабораторий различных стран, привели к открытию многих новых

интересных свойств фуллеренов. Установленные свойства позволяют относиться к фуллеренам не только как к новому привлекательному объекту фундаментальной науки, но и как к основе для широкого круга прикладных разработок. Уникальные электронные свойства молекулы фуллерена C_{60} и электрические, оптические, механические свойства фуллеренов в конденсированном состоянии указывают на значительные перспективы использования этих материалов в электронике, опто- и наноэлектронике и других областях техники.

Полупроводниковые свойства, молекулярная структура [5], высокая фоточувствительность и обещающие механические свойства определили применение фуллеренов как: функциональных слоев в электронных устройствах – полупроводник p-типа для органических транзисторов и солнечных преобразователей, полупроводниковые коллекторы для магнитных туннельных транзисторов, активные слои сенсоров; материалов для модификации электронных свойств полупроводников и металлов с возможностью достижения сверхпроводящего состояния. Так же на основе фуллерена создают высокоэффективные сверхтвердые материалы в виде твердых пленочных покрытий, различных растворных композиций, сверхтвердых полимеризованных давлением фуллеритовых фаз и др. Также фуллерены являются перспективным строительным материалом, на основе которого можно создавать новые пленочные наноструктуры.

В 2000-х годах интерес в материаловедении и опто- и наноэлектронике так же вызвал аморфный углерод. Особый интерес для исследователей представляла метастабильная фаза аморфного углерода, содержащая существенное количество sp^3 связей, известная как алмазоподобный углерод (DLC). Впервые DLC плёнки были получены Айзенбергом (США) и несколько позднее Голяновым с сотрудниками (ИАЭ им. Курчатова) и Стрельницким с сотрудниками (Харьковский ФТИ) конденсацией ионов углерода из потоков, создаваемых распылением графитовой мишени, и

осаждением из плазмы вакуумной дуги с графитовым катодом, соответственно. Эти плёнки обладали уникальным сочетанием физико-химических и механических свойств, близких к свойствам алмаза, что определило широкие перспективы практического применения DLC плёнок в качестве многофункциональных покрытий.

По мере развития методов получения алмазоподобных плёнок, и становления таких новых направлений как наноэлектроника и физика наноструктур, области возможных применений этих материалов вышли за рамки традиционных. Было установлено, что такие пленки обладают нанокластерной структурой, которая стала объектом интенсивных исследований фундаментального характера. В отличие от классических аморфных полупроводников, таких как a-Si и a-Ge, структура DLC плёнок образована алмазоподобной аморфной матрицей, в которую встроены фрагменты графитовых плоскостей нанометрового размера – графитоподобные нанокластеры. Соотношение sp^2 и sp^3 связей в таких пленках, структура, размеры и концентрация нанокластеров, существенно связаны с параметрами осаждаемых частиц (энергия, плотность потока, состава прекурсора и т.д.), и температурными режимами при нанесении.

Одним из перспективных методов синтеза таких углеродных материалов является осаждение ускоренных фуллереновых молекул из ионизированного, либо нейтрального пучка. В пленках, осажденных из ионов C_{60} с малыми энергиями (~ 100 эВ), происходит перестройка молекулярной кристаллической решетки фуллерита, возникают ковалентные связи между молекулами с образованием полимерных структур [6-9]. Дальнейшее увеличение энергии приводит к частичному разрушению молекул и появлению в конденсате сложных объемных молекулярных структур. В интервале энергий от 700 эВ до 900 эВ ионы фуллерена, сталкиваясь с поверхностью подложки, теряют объемную форму и перестраиваются в шестидесятиатомные фрагменты графеновых плоскостей [10]. Используя

более высокую энергию осаждаемых ионов (~ 1 кэВ), Габер и др. [11] при комнатной температуре подложки получили аморфные твердые пленки, а при температуре свыше 700°C – аморфные пленки с графитовыми нанокристаллами. Такие пленки обладают уникальными электрическими и оптическими характеристиками, и могут функционировать как эффективные преобразователи солнечной энергии.

Однако большинство работ было посвящено исследованию фуллерена и различных модификаций аморфного углерода в качестве самостоятельного функционального материала. Основные исследования особенностей формирования структуры и изменения физических свойств алмазоподобного углерода были сконцентрированы для пленок, получаемых при энергиях осаждаемых частиц до 1000 эВ. В экспериментальных работах направленных на создание новых типов солнечных преобразователей, пленки фуллерена C_{60} и DLC применялись лишь в качестве вспомогательных слоев (доноры свободных носителей заряда) в известных полупроводниковых системах и неорганических солнечных элементах [12-18].

В связи с приведенным выше тема диссертационной работы, которая направлена на изучение формирования структуры углеродных пленок в интервале энергий более 1 кэВ и исследование физических свойств фуллерита C_{60} и пленок, синтезированных в интервалах энергий ионов фуллерена и температурах подложки, при которых возможно формирование нанокомпозитных систем на основе нескольких форм углерода, а так же получение чисто углеродной фотопреобразующей гетеросистемы на их основе, является актуальной.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена на кафедре физики металлов и полупроводников Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» в ходе выполнения следующих госбюджетных НИР: «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 композитних обтічників і відсіків перспективних ракет-носіїв» (№ ДР 0113U004592, 2013 р.); «Синтез, структура та фізичні властивості нанорозмірних плівок та систем на їх основі» (№ ДР 0113U000445, 2013-2015р.). В указанных выше НИР соискатель брала участие в качестве исполнителя.

Цель и задачи исследований. Целью работы является установление закономерностей формирования структуры тонких углеродных пленок, полученных осаждением ускоренных ионов фуллерена C_{60} со средней энергией 5 кэВ при вариации температуры подложки в диапазоне 100 - 400°C, исследование структуры и зависящих от нее механических, оптических и электрических свойств углеродных пленок, полученных из молекулярных и ионных потоков фуллерена C_{60} . А так же создание и исследование фотопреобразующей гетеросистемы на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать структурные изменения в алмазоподобных углеродных пленках, полученных из ускоренных ионов C_{60} , которые возникают при высоких ионных энергиях и разных температурах синтеза, а так же модификации поверхности пленок ионным потоком C_{60} .

2. Установить влияние структурных изменений на физические свойства алмазоподобных углеродных пленок.

3. Провести измерения электрических, механических и оптических характеристик тонких пленок C_{60} и алмазоподобных углеродных пленок.

4. Определить температурный интервал формирования алмазоподобных углеродных пленок с оптимальным сочетанием электрических, оптических и механических свойств.

5. Исследовать электрические и оптические свойства многослойных гетеросистем на основе углеродных пленок.

Объект исследования. Структурные изменения и физические явления в углеродных пленках, возникающие при изменении температурных и энергетических режимов синтеза, и фотовольтаические явления в системах на их основе.

Предмет исследования. Закономерности формирования структуры, механических, оптических и электрических свойств алмазоподобных углеродных пленок, конденсированных в вакууме из ускоренных ионов фуллерена C_{60} при средней энергии ионов 5 кэВ в температурном диапазоне 100-400°C, а также возможность формирования р-п перехода в углерод-углеродных гетеросистемах.

Методы исследования. Для углеродных пленок с различной структурой и свойствами оптические характеристики измерялись с помощью спектрофотометра СФ-26. Структура связей была проанализирована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS, VGESCALAB 200i) и спектрометрией комбинационного рассеяния (прибор JY LabRam HR), микроскопический анализ материалов выполнялся методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ-125К). Механические испытания проведены на наноинденторе МТС G200 с использованием методики непрерывного сканирования по глубине. Для гетеросистем на основе углеродных пленок были получены так называемые «темновая» и «нагрузочная» вольт-амперные характеристики двухзондовым методом.

Научная новизна полученных результатов. Во время выполнения диссертационного исследования было получено следующие новые научные результаты:

1. Впервые определены значения модуля упругости (14,1 ГПа) и нанотвердости (0,42 ГПа) поликристаллических пленок фуллерита C_{60}

толщиной $t \sim 4$ мкм, полученных методом вакуумного термического осаждения на кремниевых подложках и щелочно-галогенидных кристаллах.

2. Впервые установлены закономерности формирования структуры и структурное состояние нанокристаллических включений алмазоподобных углеродных пленок, полученных из ионных потоков фуллерена C_{60} со средней энергией 5 кэВ при различных температурных режимах.

3. Впервые получены высокотемпературные сверхтвердые углеродные пленки ($300-400^\circ\text{C}$) которые являются нанокомпозитами состоящими из нанокристаллов графита, имеющих проводимость n-типа, окруженных аморфной углеродной фазой с p-типом проводимости.

4. Показано, что за счет контролируемых структурных изменений формируется новый тип нанокомпозитных углеродных материалов с особыми механическими, электрическими и оптическими свойствами. В интервале температур $300-400^\circ\text{C}$ новый сверхтвердый материал обладает твердостью H до 50 ГПа (модуль упругости $E = 370$ ГПа) и высокой электропроводностью ($\sigma \sim 10^3$ См/м).

5. Установлено, что для низкотемпературных ($100, 200^\circ\text{C}$) алмазоподобных пленок ширина запрещенной зоны определяется двумерными sp^2 -графитоподобными кластерами и лежит в пределах 1,2-1,4 эВ. Для высокотемпературных ($300, 400^\circ\text{C}$) пленок, которые являются нанокомпозитом, присутствуют две энергетические компоненты: первая – узкозонная с энергией ~ 1 эВ, которая связана с трехмерными нанокристаллами графита, и вторая – с широкой оптической щелью ($E_g = 3,45-3,55$ эВ), которая соответствует алмазоподобной аморфной матрице нанокомпозита.

6. Впервые создана гетеросистема на основе фуллерита C_{60} и алмазоподобной углеродной пленки (стекло/ITO/DLC/ C_{60} /Ag), которая проявляет фотовольтаический эффект, а также многослойная гетеросистема с квантовыми точками DLC/Qdots/ C_{60} .

7. Впервые получены «темновая» и «нагрузочная» вольт-амперные характеристики для гетеросистемы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag, которые позволяют оценить эффективность работы гетеросистемы такого типа для преобразования световой энергии в электрическую.

Практическое значение полученных результатов. Синтезированные и исследованные алмазоподобные углеродные пленки, которые характеризуются высокой механической прочностью, износостойкостью, химической инертностью, а также полупроводниковыми свойствами, могут использоваться в качестве защитных покрытий, оптических окон, биомедицинских покрытий, функциональных слоев в оптоэлектронике и др. Новый сверхтвердый нанокompозитный углеродный материал, который был экспериментально исследован во время выполнения диссертационной работы, является материалом с уникальной электронной структурой, что определяет широкие перспективы его использования в электронике, опто- и наноэлектронике, и других направлениях науки и техники. Результаты исследований фотовольтаических явлений в гетеросистеме C₆₀/DLC открывают перспективы для создания фотоэлектрического преобразователя на основе таких углеродных материалов, который сочетает в себе высокие характеристики и химическую стабильность.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке задач диссертации, планировании и проведении экспериментов. Лично автором выполнены оптические и электрические исследования и обработка экспериментальных данных. Структурные исследования и физико-механические испытания проведены совместно с соавторами. Автор принимала участие в обработке и интерпретации экспериментальных результатов, написании текстов статей и подготовке иллюстративного материала, а также тезисов докладов по теме диссертации. Обсуждение и обобщение всех экспериментальных результатов, полученных в

диссертационной работе, а также подготовка материала к печати, выполнялись совместно с научным руководителем проф. Пугачевым А.Т.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертации докладывались на таких научных конференциях: 10-той Международной конференции «Физические явления в твердых телах», физический факультет, ХНУ имени В.Н. Каразина (Харьков, 6-9 декабря 2011 г.); II Всеукраинской конференции молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии» (Киев, 16-18 ноября 2011г.); I Международной конференции «Актуальные проблемы прикладной физики» (Севастополь, 24-28 сентября 2012 г.); VI Всероссийской конференции «ФАГРАН-2012» (Воронеж, 15-18 октября 2012 г.); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013 (Львів, 15-17 травня 2013 р.); XXI Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технології, освіта, здоров'я» MicroCAD-2013, (Харків, 29-31 травня 2013 р.); X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», (Москва, 22-25 октября 2013г.); 8th International Conference of Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT) Granada, Spain during 22-25 September 2013.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, в том числе 6 статей в реферируемых научных журналах и 8 тезисов докладов на международных и национальных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, выводов и перечня использованных источников из 143 наименований. Диссертация изложена на 128 страницах печатного текста, содержит 39 рисунков и 8 таблиц.

РАЗДЕЛ 1

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C_{60} , ФУЛЛЕРИТА И АЛМАЗОПОДОБНОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

1.1 Фуллерен C_{60} и фуллериты

Термином «фуллерены» называют замкнутые молекулы типа C_n с четным числом атомов углерода $n \geq 20$, в которых все атомы углерода находятся на сферической или сфероидальной поверхности. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, которые покрывают поверхность сферы или сфероида. При синтезе фуллеренов образуются преимущественно C_{60} и C_{70} , а также высшие фуллерены C_n с $n \geq 72$. Малая вероятность образования фуллеренов с $n < 60$ объясняется напряженностью связей (отклонением углов между атомами от оптимальных), а соответственно, и более напряженной структурой фуллереновых углеродных каркасов [22]. Стабильность фуллеренов возрастает, когда все пятиугольные грани отделены друг от друга шестиугольными гранями и не имеют общих ребер. Поскольку в подобных структурах каждую пятиугольную грань должны окружать пять шестиугольных, а каждая шестиугольная может иметь общие ребра не более чем с тремя пятиугольными, то минимальное число шестиугольных граней в такой структуре – 20, что соответствует шестидесяти атомам углерода. Таким образом, центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} , которая характеризуется наиболее высокой симметрией и наибольшей стабильностью.

Возможность существования стабильной молекулы C_{60} , имеющей замкнутую сферическую форму, неоднократно обсуждалась в литературе задолго до экспериментального обнаружения такой молекулы. История современных исследований началась с работы [19], в которой молекула C_{60}

была зарегистрирована как кластер. Это послужило началом для изучения различных свойств данного кластера. В результате исследований была надежно установлена замкнутая сферическая структура молекулы C_{60} , объясняющая ее повышенную стабильность. Наряду с этим было показано, что повышенной стабильностью обладает также молекула C_{70} , имеющая форму замкнутого сфероида. Второй этап исследования фуллеренов связан с созданием в 1990 г. относительно простой эффективной технологии производства фуллеренов в граммовых количествах. Метод основан на получении фуллеренов при горении дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере гелия. Эта технология позволяла перерабатывать графит в C_{60} с производительностью порядка 1 г/ч, что обеспечивает практически все потребности исследований. При умеренном нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого материала на отдельные атомы. При этом испаряемый слой состоит из отдельных фрагментов, представляющих собой комбинацию шестиугольников. Из этих фрагментов и происходит построение молекулы C_{60} и других фуллеренов. В настоящее время для разложения графита при получении фуллеренов также используются резистивный и высокочастотный нагрев графитового электрода, сжигание углеводородов, лазерное облучение поверхности графита, испарение графита сфокусированным солнечным лучом [20].

Фуллерены в конденсированном состоянии принято называть «фуллеритами», а легирование фуллеритов металлическими или другими присадками переводит их в класс «фуллеридов». Молекулы C_{60} конденсируются в кристаллы, относящиеся к молекулярному типу со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями между молекулами.

Исследования фуллеренов также оказались в эпицентре развития основных направлений современной физики после того, как в начале

1991 г. было открыто явление сверхпроводимости для поликристаллического C_{60} , легированного атомами щелочных металлов при $T \leq 33$ К [21].

Пленки фуллерита получают из молекул C_{60} испарением и конденсацией. Фуллерены испаряются в вакууме при относительно низких температурах (~ 700 К). Это свойство позволяет использовать для получения пленок фуллерита C_{60} традиционные методы термического вакуумного осаждения [22].

Вакуумное осаждение тонких пленок можно представить как несколько различных процессов, а именно:

1. Переход вещества из конденсированной фазы, которая может быть твердой или жидкой, в газообразную фазу.
2. Перенос паров вещества в пространстве от испарителя до подложки при пониженном давлении газа.
3. Конденсация паров вещества при достижении подложки.

При температуре испарения фуллерен C_{60} является пассивным веществом, поэтому не создает трудностей при использовании метода «горячей стенки» (квазизамкнутого объема), хорошо зарекомендовавшего себя для получения толстых высокосовершенных полупроводниковых пленок.

Для получения потока паров фуллерена применяются различные типы испарительных устройств: тигельные испарители, лодочки, эффузионные ячейки и т.д. Все эти устройства создают в вакууме поток молекул, движущийся в направлении от испарителя. В этих устройствах поток испаряемого вещества пространственно ограничен и получил название молекулярного пучка. Известно, что структура фуллереновых пленок в значительной мере зависит от скорости осаждения, и использование для генерации паров C_{60} эффузионной ячейки позволяет создавать строго контролируемый по интенсивности молекулярный пучок с широким

диапазоном скоростей осаждения (от сотых долей ангстрема в секунду до сотен ангстрем в секунду). При отсутствии препятствий в виде молекул газа в направлении испаритель-подложка молекулярный пучок движется в бесстолкновительном режиме и достигает подложки практически без потерь энергии.

В методе «горячей стенки» или его разновидности – методе квазизамкнутого объема (КЗО) также используется термическое испарение в вакууме. Метод КЗО позволяет сдвинуть условия конденсации в область более высоких температур, не увеличивая в значительной мере скорость конденсации, что дает преимущество для роста совершенных пленок как при зарождении пленки, так и при ее дальнейшем росте. В этом методе рост пленок происходит в условиях, очень близких к термодинамическому равновесию. Основной особенностью данного метода является наличие нагретого экрана (горячей стенки), служащего для сосредоточения и направления на подложку испаряемого вещества. При этом исключаются потери испаряемого материала, создается возможность поддержания высокого давления паров вещества или его различных компонент и сводится до минимума разность температур источника и подложки. Экраном могут служить стенки испарительной камеры квазизамкнутого объема, нагретые до температуры достаточной для реиспарения материала покрытия. Температура горячей стенки может быть как выше, так и ниже температуры испарителя, что позволяет регулировать тепловую энергию осаждаемых частиц.

В настоящее время опубликовано множество экспериментальных и теоретических работ, посвященных различным аспектам физики C_{60} в различных состояниях: изолированная молекула C_{60} в растворах и особенно C_{60} в твердотельном состоянии.

1.1.1 *Структура фуллерена C_{60} и фуллерита.* В молекуле C_{60} , имеющей структуру правильного усеченного икосаэдра, атомы углерода

располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, так что каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника, и принципиально не отличим от других атомов углерода. Внешний диаметр молекулы C_{60} , которая таким образом представляет собой полый кластер, составляет около 7 Å, а внутренний около 4 Å (рис.1.1).

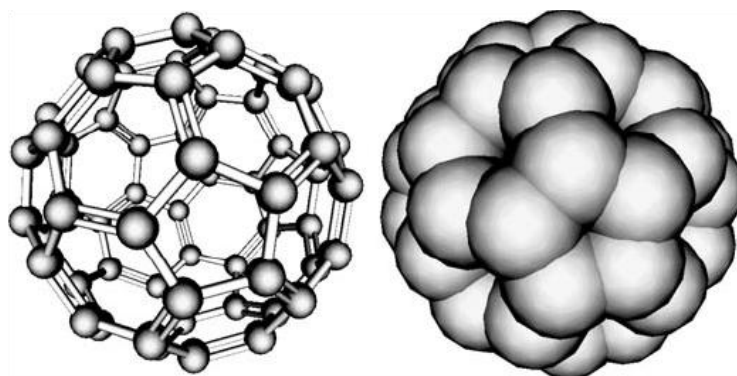


Рис.1.1. Структура молекулы фуллерена C_{60} [23].

В молекуле C_{60} атомы углерода связаны между собой ковалентной связью. В структуре C_{60} следует различать два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестиугольников, а другая (одинарная) является общей стороной пятиугольника и шестиугольника. Как следует из результатов различных экспериментов, длины указанных связей для свободной молекулы составляют $0,139 \pm 0,001$ и $0,144 \pm 0,001$ нм, соответственно [24,25]. Радиус молекулы C_{60} , установленный на основе данных рентгеноструктурного анализа [26], составляет $\sim 0,357$ нм. Средняя энергия С-С-связи в молекуле C_{60} составляет $\sim 448,78$ кДж·моль⁻¹. Между молекулами фуллерена в кристалле существует слабая Ван-дер-Ваальсовская связь, обусловленная тем, что в электрически нейтральной молекуле

отрицательный заряд электронов и положительный заряд ядра разнесены в пространстве [27].

Необходимо отметить, что хотя молекула C_{60} характеризуется двумя различными типами С-С-связей, все атомы углерода в этой молекуле находятся в равнозначном положении, так что каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это подтверждается характером полученных в работе [28] спектров ядерного магнитного резонанса ^{13}C , которые в случае образца чистого C_{60} состоят из единственного пика [21].

Ориентация молекул влияет на такие черты электронной структуры, как вырождение, дисперсия, ширина зон, положение экстремумов валентной зоны и зоны проводимости. Можно выделить как минимум 4 различных состояния твердотельного C_{60} : стекольная фаза, простая кубическая (ПК) решетка, фаза квазисвободного вращения (ГЦК, ГПУ) и полимеризованная фаза.

При температурах выше 260 К молекулы вращаются свободно, имеют квазисферическую форму и образуют ГЦК решетку или реже ГПУ. При низких температурах и не больших давлениях ($T \leq 260$ К при давлении 1 атм.) ГЦК решетка переходит в простую кубическую решетку – ориентационный фазовый переход. Переход не связан с перемещением молекул, а вызван лишь взаимным упорядочением. При температуре 90 К происходит неупорядоченное замораживание вращательного движения молекул и происходит стеклование. При повышении давления формируются термодинамически стабильные (относительно ГЦК-фуллерита) полимерные фазы фуллерена C_{60} [29].

Конденсированные системы, состоящие из замкнутых кластеров-фуллеренов, обычно называют фуллеритами. Поскольку взаимодействие между атомами углерода внутри молекулы C_{60} существенно сильнее, чем между атомами разных молекул, в конденсированной системе отдельные

молекулы C_{60} следует рассматривать как инертные молекулы, сохраняющие свою индивидуальность во взаимодействиях с другими такими молекулами. Конденсированная система C_{60} имеет структуру с плотной упаковкой, подобную конденсированным инертным газам. В структуре плотной упаковки каждая молекула имеет 12 ближайших соседей. Существуют две таких структуры – кубическая гранецентрированная решетка и гексагональная решетка, причем выбор между ними связан с деталями взаимодействия молекул и, в частности, может определяться условиями, при которых выращивается кристалл.

При температурах порядка комнатной наблюдаются обе структуры плотной упаковки, как кубическая гранецентрированная, так и гексагональная [30-33]. Период ГЦК решётки фуллерита C_{60} составляет $a = 1,415$ нм, а расстояние между соседними молекулами $1,001 \pm 0,001$ нм. Плотность фуллерита C_{60} составляет $\rho = 2m/a^3 = 1,69 \pm 0,01$ г/см³, что значительно меньше плотности графита (2,3 г/см³), и тем более алмаза (3,5 г/см³). Это связано с тем, что молекулы фуллерена, расположенные в узлах решётки фуллерита, полые.

Для фуллеритов при температуре 252-259 К имеет место фазовый переход первого рода [34,35,36]. При низких температурах устойчивой является простая кубическая решетка, при высоких температурах оптимальной считается кубическая гранецентрированная решетка. Фазовый переход сопровождается небольшим изменением постоянной решетки. Так, согласно измерениям [37], выполненным с помощью методов рентгеновского нейтронного анализа, постоянная решетки изменяется от $1,4154 \pm 0,0003$ нм до $1,4111 \pm 0,0003$ нм при переходе от гранецентрированной кубической решетки к простой кубической решетке.

Также, при фазовом переходе плотность углерода изменяется почти на 40 %. Это объясняет легкую возможность создавать интеркалированные соединения углерода, помещая в свободные места примесные атомы. Таким

образом, в частности, создаются соединения типа X_3C_{60} (X – атом щелочного металла), являющиеся сверхпроводниками.

1.1.2 *Электронная структура фуллерена C_{60} и фуллерита.* Электронная структура фуллерена C_{60} как и всех углеродных соединений определяется π -электронной системой. 60 π -электронов фуллерена распределены следующим образом. Полностью заполнены оболочки s , p , d , f , g , принимающие, соответственно, 2, 6, 10, 14 и 18 электронов, итого 50. Оставшиеся 10 электронов занимают пятый h -уровень, который может вместить 22 электрона. В икосаэдрической симметрии уровень с орбитальным квантовым числом $l = 5$ расщепляется на уровни $H_u + T_{1u} + T_{2u}$. Нижний уровень в нейтральной молекуле H_u оказывается полностью заполнен десятью электронами [38].

Энергетический спектр фуллерена C_{60} был получен почти сразу после его синтеза с помощью хюккелевского расчета [39]. При таком расчете учитываются только π -электроны; несмотря на это, удается правильно установить относительное расположение энергетических уровней и степень их вырождения. Параметры, вводимые при этом, подбираются так, чтобы достигалось согласие с экспериментальными данными.

Экспериментальные и теоретические работы свидетельствуют о том, что энергия электронных переходов между наивысшей заполненной и наинизшей незаполненной молекулярными орбиталями (НОМО—LUMO) в C_{60} (как в изолированной молекуле, так и в конденсированном состоянии) лежит в оптическом диапазоне [29, 39, 40]. Физические свойства молекулы определяются ее электронной структурой, и в этом отношении C_{60} не имеют аналогов.

Распределение по энергиям π -электронов показано на рис.1.2. Пары π -электронов с противоположным спином заполняют 30 нижних энергетических состояний. Обозначения уровней a , t , g и h соответствуют кратностям вырождения 1, 3, 4 и 5, а индексы g и u относятся к четной и

нечетной симметрии волновой функции. Число состояний на уровне определяется побочным квантовым числом L ; самый нижний уровень a_g ($L = 0$) содержит одно состояние, следующий t_{1u} ($L = 1$) содержит три состояния и т.д. Уровень h с моментом $L = 5$, содержащим 11 состояний, на которых могут разместиться 22 электрона, вследствие икосаэдрической симметрии оказывается расщепленным на три отдельных уровня: $h_u + t_{1u} + t_{2u}$. На самом нижнем из них h_u , находится 10 электронов, и это есть наивысшая заполненная молекулярная орбиталь, следующий уровень, t_{1u} , называется наинизшей незаполненной молекулярной орбиталью, на нем может располагаться до 6 электронов.

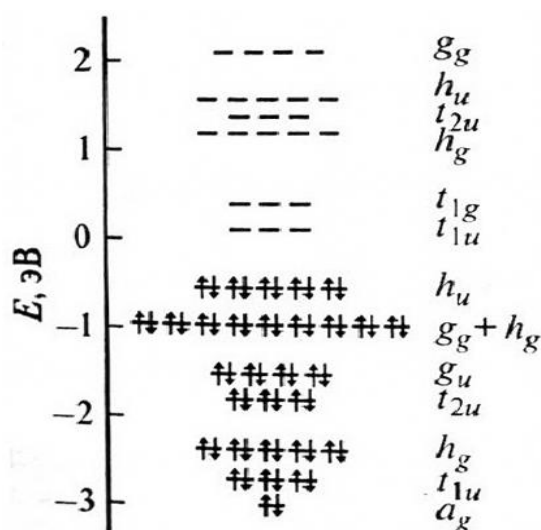


Рис. 1.2. Распределение по энергиям 60 π -электронов изолированной молекулы C_{60} [23].

Для зазора НОМО–LUMO изолированной молекулы C_{60} рассчитано значение 1.9 эВ. В конденсированном состоянии этот зазор уменьшается из-за перекрытия волновых функций, связанного с соседними молекулами. Вычисления показывают, что фуллерит C_{60} с ГЦК-решеткой представляет собой прямозонный полупроводник с минимумом энергетической щели в точке X зоны Бриллюэна и шириной запрещенной зоны 1,5-1,7 эВ [29, 41].

Однако этот параметр может изменяться ($1,6 \text{ эВ} < E_g < 2,3 \text{ эВ}$) в зависимости от симметрии молекулы и ориентации молекул в кристалле [4, 41, 42]. Расчеты в приближении квазичастиц предсказывают величину щели НОМО – LUMO¹ 2,15 эВ [43], метод локальной плотности дает явно заниженное значение 1,5 эВ [44].

Ионизационный потенциал равен 7,58 эВ [45] или 7,62 эВ [46], сродство к электрону 2,65 эВ. Работа выхода для аморфных пленок C₆₀ была определена как 4,53 эВ [47].

Энергия кулоновского взаимодействия между молекулами $U = 1,6 \text{ эВ}$. Такое значение U должно приводить к возникновению экситонов Френкеля в районе 1,5 – 2 эВ. В работе [48] представлены как расчетные значения экситонных энергий (1,58 и 1,30 эВ), так и измеренные (1,83 и 1,55 эВ).

Последовательное изучение зонной структуры фуллереновых пленок было проведено методом спектроскопии поверхностной фото-э.д.с. [49-52]. Получены следующие характеристики: край подвижности 2,25 эВ, оптическая зона 1,65 эВ. Кроме того, существуют хвосты, простирающиеся в оптическую зону пленок C₆₀, а также другие глубокие состояния в зонах. Акцепторный уровень расположен на 0,8 эВ ниже хвоста зоны проводимости, донорный – на 1,25 эВ выше хвоста валентной зоны (рис.1.3).

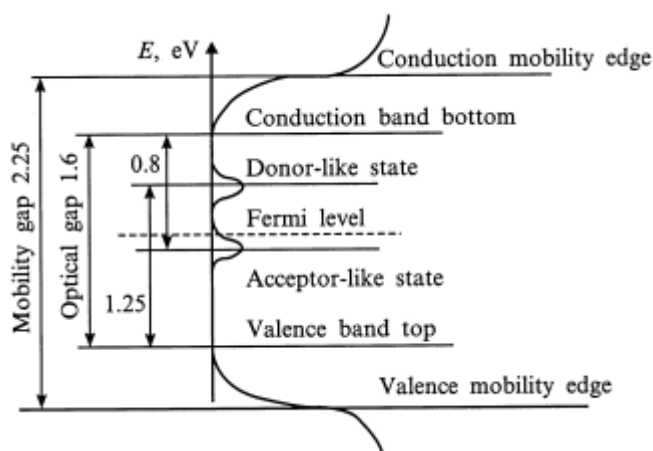


Рис. 1.3. Схема энергетической структуры тонких пленок C₆₀ [50].

Предполагается, что донорный уровень обусловлен несвязанным интеркалированным кислородом, акцепторный возникает при его химической реакции с фуллереном.

1.1.3 *Оптические свойства фуллеренов и фуллеритов.* В общих чертах оптические свойства фуллерена C_{60} следующие. Спектр инфракрасного (ИК) поглощения содержит 4 характеристические линии: 527, 576, 1183, 1429 см^{-1} . Спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой (УФ) области содержит пики, соответствующие разрешенным оптическим переходам в области 3,5 - 5,6 эВ, а также экситонам при энергиях меньше 3 эВ. Коллективные возбуждения приводят к существованию двух типов плазмонов, π и $\pi+\sigma$, соответствующих возбуждениям π -электронов или всей электронной системы в целом. Спектры комбинационного рассеяния света (КР) содержат 2 «дыхательные» A_g -моды, соответствующие симметричным колебаниям всей молекулы (497 см^{-1}) и пентагонов (1469 см^{-1}), и 8 H_g -мод: 270, 433, 709, 773, 1103, 1253, 1424, 1576 см^{-1} [29].

В целом спектры оптического поглощения фуллереновых пленок можно описать, пользуясь понятиями, привычными для аморфных полупроводников. Оптическая зона составляет 1,8 - 1,9 эВ для C_{60} , наблюдается хвост Урбаха и подзонное поглощение на дефектах. Измерения поглощения в видимой области в зависимости от температуры, гидростатического давления, магнитного поля показали, что структуры в области края поглощения обязаны своим происхождением экситонам.

Детальное исследование оптических переходов C_{60} проведено в работе [53], в которой было выполнено сравнение оптических спектров пленок C_{60} на слюде с пропусканием растворов толуола, гексана, гептана. Экспериментальные спектры были разложены на гаусс–лоренцевые составляющие и на их основе составлены таблицы электронных переходов, частично воспроизведенные в табл.1.1.

Таблица 1.1

Спектральные особенности пленок и растворов C_{60} . Все энергии даны в эВ [53].

Зона	Пленка C_{60}	Раствор C_{60}	Переход
γ_0	1,918	1,995	$h_u \rightarrow t_{1u} + T_u$, $H_u, G_u (+H_g, A_g)$
γ_1		2,035	
γ_2	1,992	2,070	
γ_3	2,028	2,105	
γ_3	2,097	2,180	
A	2,41		$h_u \rightarrow t_{1g}$
B	2,70		
C	3,2		
D_1	3,489	3,58	$h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$
D_2	3,541	3,732	
E	3,99	4,21	$h_u \rightarrow h_g$
F_1	4,36		
F_2	4,546	4,6	
G_1	5,500	5,437	$h_g, g_g \rightarrow t_{2u}$
G_2	5,77	5,73	

В первом приближении УФ и видимый спектры поглощения фуллеренов сохраняют характерные черты молекул в газовой фазе или в растворе. В этом смысле фуллерены – типичные молекулярные кристаллы. Однако понижение симметрии и наличие кристаллического поля в фуллеренах оказывает влияние на правила отбора и на энергии межмолекулярных возбуждений (сдвиг и расщепление вырожденных электронных уровней). Оптика фуллеренов в одинаковой степени зависит как

от внутримолекулярных, так и межмолекулярных электронных процессов. Первые приводят к возникновению экситонов Френкеля, вторые – к экситонам с переносом заряда (СТ-экситоны), когда два заряда расположены на различных молекулах [41,54]. Внутри зоны НОМО – LUMO C_{60} существуют запрещенные экситоны Френкеля с энергиями 1,55; 1,87; 2,2 эВ. Первый разрешенный экситон находится на 3,6 эВ.

На основе изучения спектров поглощения, флуоресценции, фосфоресценции, модуляционного электропоглощения авторы [54] составили следующую таблицу оптических свойств пленок C_{60} (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Основные спектральные особенности пленок C_{60} . Все энергии даны в эВ [54].

	C_{60}
Край поглощения	1,85
0-0 синглетный электронный переход (флуоресценция)	1,84
0-0 триплетный электронный переход (флуоресценция)	1,50
1 разрешенный оптический переход	3,60
Начало гашения люминесценции	2,35
Начало генерации фотоносителей	2,35
Межзонный переход: Электропоглощение 1	2,4
Электропоглощение 2	2,7
Электропоглощение 3	3,5

В работе [41] рассмотрена эволюция спектров поглощения C_{60} при переходе из молекулярного в твердотельное состояние.

Также в пленках C_{60} наблюдалась фотоинжекция электронно-дырочных пар, которая приводит к возрастанию поглощения пленок в области оптических переходов 1,6 и 2,3 эВ, и длинноволновому сдвигу перехода при

3,5 эВ [55]. Фотоиндуцированное поглощение пленок C_{60} обусловлено не только оптическими переходами, но и синглетными и триплетными экситонами, а также поляронами [29].

1.1.4 *Электрические свойства фуллерита C_{60} . Проводимость и фотопроводимость. Влияние кислорода на проводимость.* При анализе литературных данных по проводимости фуллерита C_{60} можно выделить следующие основные черты: наблюдается полупроводниковая проводимость n-типа; при комнатной температуре реализуется прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, что позволяет предположить, что проводимость фуллеренов можно описать схемой проводимости разупорядоченных полупроводников; доминирующий механизм проводимости определяется температурой, и лишь при высоких температурах, приближающихся к температуре сублимации, можно наблюдать проводимость по делокализованным состояниям, значения активационных энергий существенно ниже значения половины запрещенной зоны и достигаются лишь при высоких температурах. При взаимодействии с кислородом проводимость падает на несколько порядков. Проводимость кристаллического материала выше, чем аморфного. Для поликристаллических пленок значения энергии активации и темновой проводимости при комнатной температуре составляют соответственно 0,3 – 0,6 эВ и $10^{-6} - 10^{-8}$ (См/см) [56-59]. Для аморфных пленок эти значения лежат в интервале 0,5 – 1,1 эВ и $10^{-7} - 10^{-14}$ (См/см) [60-64].

Из измерений фототока на пленках были получены дрейфовые подвижности электронов $1,3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и дырок $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а также время рекомбинации $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ [65].

Транспортные механизмы в пленках C_{60} изучались с помощью эффекта поля. В работах использовалась обычная структура полевого транзистора: пленка C_{60} на сильно легированном окисленном кремнии. Результаты показали, что C_{60} – полупроводник n-типа. При комнатной температуре

полевая подвижность и концентрация носителей заряда определены как $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $5,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Подвижность зарядов на границе раздела фуллерен–диэлектрик оценивается как $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, причем значения сильно изменяются от образца к образцу [66]. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ для C_{60} определена как 2,6.

С увеличением кристалличности пленок увеличивается проводимость пленок из-за падения активационной энергии [67]. Неоднократно отмечалось, что чем выше температура подложки, на которую осаждались пленки, тем выше проводимость [68,69].

Было изучено влияние температуры отжига на изменение структуры и проводимости. Проводимость пленок, отожженных при температурах выше 473 К, на порядок ниже, чем отожженных при более низких температурах. Рентгенофазовый анализ показал, что при комнатной температуре ГЦК фаза в пленках сосуществует с гексагональной плотной упаковкой, а также некоторой новой фазой, имеющей плоскости, параллельные подложке, с периодом 0,95 нм. Эта новая фаза могла возникнуть вследствие упаковки молекул C_{60} между кристаллитами ГЦК. Падение проводимости объясняется исчезновением этой фазы вследствие отжига и соответственно увеличением межкристаллитных потенциальных барьеров. При измерении временной зависимости проводимости пленок, поддерживаемых при постоянной температуре, обнаружены рост проводимости и снижение фазы гексагональной плотной упаковки. Отжиг пленок при высокой температуре приводит к их упорядочению, исчезновению состояний дефектов в зоне и увеличению энергии активации [29].

Фуллерит C_{60} обладает фотопроводимостью. Спектральные зависимости фотопроводимости фуллеренов в целом повторяют спектры поглощения. Основные спектральные особенности обязаны своим происхождением экситонам, а не межзонным переходам. Сходство спектров

поглощения и фотопроводимости показывает, что экситоны Френкеля и СТ-экситоны могут релаксировать в одно и то же низшее состояние экситона Френкеля. Экситоны диссоциируют и создают носители заряда, рассеиваясь на поверхностях, колебаниях решетки, примесях и дефектах. Поскольку экситон Френкеля имеет меньшую энергию, чем запрещенная зона, проводимость носит фононно-ассистированный характер.

Спектральная зависимость фотопроводимости пленок в атмосфере кислорода качественно совпадает с фотопроводимостью безкислородных пленок, но абсолютные значения существенно ниже [70]. Влияние кислорода на проводимость и фотопроводимость фуллеренов C_{60} чаще всего объясняется тем, что интеркалированный кислород создает уровни ловушек для носителей заряда и нейтрализует дефекты, которые формируют локализованные электронные состояния.

Выдержка пленок C_{60} в атмосфере аргона, азота и гелия не оказывает влияния на проводимость, в то время как экспозиция в кислороде приводит к быстрому падению проводимости на несколько порядков [57]. Свойства пленок практически восстанавливаются при прогреве в вакууме до температуры $160 - 180^{\circ}\text{C}$. Однако взаимодействие с кислородом в присутствии освещения приводит к необратимым изменениям в проводимости: ее значение при комнатной температуре падает до 10^{-14} (См/см), причем активационная энергия возрастает до 0,95 эВ. Влияние кислорода на проводимость объясняется созданием потенциала беспорядка, который локализует электронные состояния на краях зон НОМО – LUMO, а также ролью кислорода, формирующего ловушки для электронов. При освещении образцов кислород вступает в химическую реакцию с образованием $\text{C} - \text{O}$ связей [29].

1.1.5 Легирование пленок C_{60} и перспективы их использования.

Легированные фуллерены привлекательны тем, что проявляют такие электронные свойства как высокая электронная проводимость и

сверхпроводимость. Примеси служат дополнительным источником свободных носителей заряда. Легирование может быть выполнено паровым со-испарением (из двух источников), интеркаляцией, электрохимическим переносом заряда и ионной имплантацией.

На практике осуществляется множество экспериментов по легированию пленок C_{60} различными химическими элементами. Так, например, было установлено, что при электрохимическом гидрировании пленки C_{60} и образовании в результате фазы H_nC_{60} формируется новый полупроводящий материал с увеличенной фотоэффективностью [71].

Легирование пленок C_{60} никелем и бором и последующее их включение в систему с металлическими электродами приводит к формированию многослойных систем, проявляющих эффективность преобразования излучения лишь в определенном диапазоне длин волн и, следовательно, имеющих волновую зону, где эффективность легированного преобразователя больше, чем для преобразователя, содержащего пленку чистого C_{60} [72,73].

Интересные результаты показали эксперименты по синтезу соединения TiC_{60} на медной подложке. В этой системе формируются проводящие каналы между металлической подложкой и акцепторными позициями в соединении TiC_{60} , что в результате способствует электронной эмиссии. Измерения плотности эмиссионных токов соединения TiC_{60} и их сопоставление с данными для других систем (например, алмазоподобной пленки, соединения $C_{60}/C_{70}+Pd$) указывает на то, что данное соединение не уступает по своим электронным свойствам другим системам. В целом исследование соединения TiC_{60} и системы на его основе привело авторов к выводу, что такая система является потенциальным кандидатом для холодно-катодных устройств [74].

Так же был выполнен ряд экспериментов по легированию пленки C_{60} , осажденной на кремниевую подложку, фосфором, В, Br, Ar, He и Al путем ионной имплантации [75]. Было установлено, что легирование пленки C_{60}

алюминием существенно улучшает фотоэлектрические свойства системы C_{60}/Si [75].

Недавние исследования показали, что эффективными преобразователями солнечной энергии могут также служить многослойные органические тонкие пленки. В этих структурах фуллерены используются в качестве акцепторного слоя. В таких многослойных системах на основе металлоорганики и фуллерена реализуются двойные гетеропереходы, что способствует повышению эффективности фотоэлектрического преобразования. Эксперименты показали, что электрические характеристики таких систем более эффективные, чем для подобных систем с одним гетеропереходом [76].

Другие исследования демонстрируют полезность применения C_{60} в системе металл/ C_{60} . Система представляет собой гранулированную электроизоляционную металлическую пленку, покрытую тонким слоем C_{60} . Присутствие слоя C_{60} уменьшает критическую толщину пленки, при которой металл становится проводящим, что позволяет реализовать тонкопленочные технологии. Эффект заключается в том, что перенос заряда между пленкой C_{60} и металлами существенно влияет на явления электрического переноса пленок системы металл/ C_{60} , а именно происходит увеличение электрической проводимости такой системы и обнаружена ее зависимость от толщины слоя C_{60} [77].

Эффективность применения C_{60} в качестве источника дополнительных электронов и в целом как буферного слоя, способствующего увеличению переноса заряда, также экспериментально подтверждается на системе LiC_{60} , проявляющей сверхпроводящие характеристики [78,79].

Еще одним перспективным применением фуллеренов является использование C_{60} как ионно-лучевого источника для время-пролетной вторичной масс-ионной спектроскопии, применяемой для исследования

глубинного профиля органических и неорганических многослойных пленок [80].

1.2 Алмазоподобные углеродные пленки и модификация их свойств

Под алмазоподобными пленками углерода (DLC) понимают пленки, для которых оптические, механические и химические свойства подобны свойствам алмаза, однако обладающие при этом аморфной структурой. Такие пленки представляют большой интерес из-за уникального сочетания вышеперечисленных свойств: высокая твердость, низкий коэффициент трения, прозрачность в ИК области спектра, возможность вариации ширины запрещенной зоны и типа проводимости в зависимости от условий синтеза и при легировании. Они обладают широкой областью применения как защитные покрытия, оптические окна, магнитные запоминающие диски, биомедицинские покрытия, микро-электромеханические устройства, а также рассматриваются как перспективный материал для формирования функционального слоя в фотоэлектрических преобразователях [81,82].

Уникальные свойства аморфного углерода связаны с особенностями его мезоскопического строения. Пленки аморфного углерода, а-С, а также гидрированного аморфного углерода, а-С:Н, состоят из двух встроенных друг в друга фаз. Первая фаза – алмазоподобная, обладающая sp^3 -гибридизацией атомов углерода, тетраэдрической структурой и большой (до 4 эВ) запрещенной зоной. Вторая фаза – графитоподобная, состоящая из фрагментов графитовых плоскостей и искаженных фрагментов наподобие частей молекулы фуллерена. Последняя фаза характеризуется sp^2 -гибридизацией углерода, сравнительно высокой электропроводностью и запрещенной зоной, которая невелика или вообще отсутствует в зависимости от размеров кластера [83]. Двухфазная модель аморфного углерода была построена в 1987 г. Робертсоном и О'Рейлли [84].

По мере развития методов получения алмазоподобных плёнок и становления таких новых направлений, как наноэлектроника и физика наноструктур, области возможных применений таких материалов вышли за рамки традиционных, а их нанокластерная структура стала объектом интенсивных исследований фундаментального характера.

DLC получают всеми известными методами ионно-плазменной технологии. Методы получения разделены на две большие группы, исходя из того, является ли источником его получения графит или углеродсодержащее вещество. Способы получения и свойства алмазоподобных пленок широко освещены в работах [85-90].

Отличительной особенностью DLC является сильная изменчивость свойств под влиянием условий осаждения. Оптимизацией условий осаждения удается получить пленки с уникальной совокупностью высоких механических, электрических, оптических свойств, что открывает широкие перспективы для их технического применения.

Структура таких пленок и соотношение в них sp^3 и sp^2 связей являются функцией температуры подложки и связаны с параметрами осаждаемых частиц (энергия, плотность потока, состав осаждаемого пучка, вакуумными условиями и т.д.). Для получения DLC пленок при комнатной температуре используются пучки ионов углерода, и для различных методов их генерации (вакуумная дуга, лазерное напыление и т.д.) оптимальная энергия составляет около 100 эВ [91-95].

Высококачественные безводородные аморфные углеродные (a-C) покрытия в последнее время чаще всего получают осаждением из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы с использованием графитовых катодов. Свойства материала пленок определяются в основном межатомными sp^3 связями. Микротвердость пленок составляет 30 - 60 ГПа, модуль упругости – в пределах 200 - 600 ГПа, коэффициент трения при скольжении по стали без смазки составляет 0,05 - 0,1. Однако прочностные

характеристики пленок DLC снижаются при повышении температуры в вакуумной среде в связи с переходом sp^3 связей в sp^2 [96,97].

Аморфные фазы с большой долей sp^3 связей предпочтительны для получения алмазных нанокompозитов. Долгое время аморфные модификации углерода с большой долей sp^3 связей синтезировались лишь в виде тонких пленок. Но эксперименты по превращению фуллерита C_{60} под давлением в алмаз открыли новые возможности для получения объёмных образцов аморфного алмазоподобного углерода. При обработке фуллерита C_{60} при давлениях 12-14 ГПа и температурах 700-1200°C образуются композиты из алмазоподобной и графитоподобной аморфных фаз. Оказалось что полученные композиты, несмотря на то, что они содержат большую долю графитоподобных кластеров, имеют чрезвычайно высокие механические характеристики: твердость, сравнимую с лучшими монокристаллическими алмазами – 70-125 ГПа [98].

Оптическая ширина запрещенной зоны аморфного углерода (a-C) (0,4 - 0,7 эВ) значительно меньше, чем у алмаза (5,5 эВ) в связи с доминированием sp^2 связей (90-100%). DLC определяется как метастабильная фаза аморфного углерода, содержащая значительную долю sp^3 связей. Существует широкий спектр модификаций DLC в зависимости от процесса и условий синтеза, которые классифицируются в соответствии с содержанием sp^3 связей и водорода. Безводородные пленки с большим содержанием sp^3 -связей (до 100%) называют тетраэдрическим аморфным углеродом (ta-C), его ширина запрещенной зоны существенно больше, чем у аморфного углерода (2,5-3,5 эВ). Гидрированный аморфный углерод (a-C:H) также содержит существенную долю sp^3 связей (до 70%) и имеет ширину запрещенной зоны в интервале 1,5-2,7 эВ. Ширина запрещенной зоны зависит от конфигурации и концентрации sp^2 связей, и для различных модификаций аморфного углерода (a-C, a-C:H, ta-C, ta-C:H) может меняться от 0,5 эВ до 4 эВ [82,84,85,99]. В ряде

экспериментальных работ были получены DLC пленки (ta-C) с шириной запрещенной зоны 2,5-2,7 эВ ($80-88\% sp^3$) [82,94,100] и 3-3,5 эВ ($sp^3 \geq 88\%$) [99, 101]. Т.е. ширина запрещенной зоны таких пленок уменьшается при увеличении содержания sp^2 состояний.

В работе [102] методом вакуумного термического осаждения были получены аморфные углеродные пленки, где в качестве источника углерода использовался порошок фуллерена C_{60} . Пленки, полученные при температуре подложки 25°C и больших скоростях осаждения, имели аморфную структуру и ширину запрещенной зоны, лежащую в интервале 2,4-2,6 эВ.

Использование ускоренных ионов C_{60} в качестве прекурсоров позволяет наносить углеродные пленки с некоторыми структурными особенностями, зависящими от энергии ионов. Для ускорения молекул C_{60} с целью получения пленок используют два основных метода: газодинамическое ускорение и ускорение ионизированных молекул электростатическим полем. Для получения ионных пучков C_{60} используют те же методы, что и для газовых ионов. В парах фуллерена создается область плазмы, из нее вытягиваются ионы, которые ускоряются и направляются на подложку. Основные методы применяемые для формирования ионных пучков C_{60} с целью получения пленок: ионизация паров ионным ударом, ионизация в тлеющем разряде, использование сфокусированного лазерного облучения фуллеритовой мишени для испарения и ионизации фуллерена, электронно-циклотронный резонанс и высокочастотная ионизация, ионизация осциллирующими электронами в источнике со специальной формой электрического поля (источник с седловидным электрическим полем), ионизация в скрещенных электрическом и магнитном полях.

Так, с 1990-х годов появились сообщения о получении пленок из ионного пучка фуллерена C_{60} в диапазоне энергий ускоренных ионов до 1 кэВ. При энергиях ~ 100 эВ наблюдались перестройка молекулярной кристаллической решетки фуллерита и возникновение ковалентных связей

между молекулами с образованием полимерных структур. Дальнейшее увеличение энергии приводит к частичному разрушению молекул и появлению в конденсате сложных объемных молекулярных структур, а в интервале энергий от 700 эВ до 900 эВ ионы фуллерена, сталкиваясь с поверхностью подложки, теряют объемную форму и перестраиваются в многоатомные фрагменты графеновой плоскости. При более высоких энергиях осаждаемых ионов (~ 1 кэВ) при комнатной температуре формировались аморфные твердые пленки, которые содержали до 35% sp^3 , а при температуре подложки (T_s) $\sim 700^\circ\text{C}$ и выше наблюдалось образование кристаллов графита с характерным размером ~ 1 нм.

Экспериментальных работ по получению и исследованию структуры углеродных пленок из ионных потоков C_{60} с энергией свыше 1 кэВ очень мало. Однако результаты теоретического моделирования удара многоатомных молекул по типу фуллерена C_{60} с энергией в диапазоне нескольких кэВ на молекулу указывают на возникновение в приповерхностных слоях ударной волны, а также области высоких давлений и температур. В такой области, охватывающей сотни атомов, твердое тело переходит в жидкообразное состояние и структура после каждого удара формируется вновь.

Повышение энергии ионов фуллерена C_{60} свыше 1 кэВ при изменении температуры подложки приводит к последовательному формированию DLC пленок, сверхтвердых проводящих нанокомпозитов и нанографитовых структур. В работах [93,103] были выполнены структурные исследования таких DLC пленок, получаемых при ускоряющем напряжении 3, 6 и 9 кВ, что соответствует средней энергии ионов C_{60} 2,5, 5 и 7,5 кэВ, и в температурных диапазонах от RT до 600°C . DLC пленки, полученные при ускоряющем напряжении 3 кВ, средней энергией ионов C_{60} $E = 2,5$ кэВ и температурах подложки от RT до 200°C , имели аморфную структуру. Нагревание подложки до 300°C сопровождалось графитизацией пленки, т.е. формированием

нанокластеров графита с размером ~ 1 нм. Такая же картина наблюдалась для ускоряющего напряжения 6 кВ и средней энергии ионов 5 кэВ, но при температуре подложки 200°C . Дальнейшее увеличение температуры подложки до 400°C приводит к росту пленок с графитоподобной структурой. Увеличение ускоряющего напряжения, а, следовательно, и средней энергии ионов до 9 кВ и 7,5 кэВ, соответственно, приводит к смещению начала процесса графитизации пленки до 100°C и формированию графитоподобной структуры при 350°C .

Размеры и концентрация нанокластеров графита решающим образом влияют на электронные свойства плёнок. В частности, благодаря размерному квантованию, оптическая щель этих плёнок отлична от нуля и определяется средним размером нанокластеров. При увеличении температуры подложки до 400°C , которое сопровождалось процессом графитизации, происходил рост величины оптической ширины запрещенной зоны алмазоподобной аморфной матрицы в пределах величин, характерных для DLC пленок, и фиксировалось появление оптической щели порядка 2 эВ, соответствующей формирующимся графитоподобным нанокластерам [103].

Таким образом, при различных условиях синтеза можно получать DLC пленки с различной структурой и оптическими характеристиками.

В перечисленных углеродных пленках возможно формирование квантовых точек – гетероструктур, в которых различные элементарные возбуждения твердого тела, например электроны, дырки, экситоны и фононы локализованы в пространственной области с характерными размерами от единиц до десятков нанометров во всех трех измерениях. Когда линейные размеры области пространственной локализации частиц становятся меньше длины их свободного пробега в неограниченном материале, возникает эффект размерного квантования энергетических спектров этих частиц. Такие низкоразмерные системы служат базой для создания новых оптоэлектронных устройств, основанных на наноструктурах.

1.3 Постановка задачи диссертационного исследования

Таким образом, в течение последних 20 лет велось активное исследование углеродных материалов, связанное с изучением структуры и свойств молекул фуллерена C_{60} , тонкопленочных фуллеритов и наноструктур на их основе.

Ряд работ были направлены на изучение электронных свойств молекулы фуллерена C_{60} и электрофизических характеристик чистых и легированных тонких пленок C_{60} – фуллеритов и фуллеридов. Установлено, что такие объекты демонстрируют полупроводниковые свойства, в ряде случаев работают особые механизмы зарядопереноса, в таких объектах обнаружена сверхпроводимость, а легирование позволяет получать соединения с перспективными свойствами. Эксперименты по исследованию механических свойств фуллерита подтвердили надежды исследователей на создание высокоэффективных твердых смазок на основе фуллеренов. Кроме того, новые материалы, созданные на основе фуллерена и его соединений, отличаются от традиционных более высокими механическими характеристиками.

Следует отметить, что одним из наиболее интересных и перспективных направлений современного материаловедения является синтез и исследование метастабильной фазы аморфного углерода, содержащей существенное количество sp^3 связей, известной как алмазоподобный углерод (DLC). Основной интерес к таким объектам обусловлен уникальным сочетанием физико-химических и механических свойств, близких к алмазу, что и определило широкие перспективы практического применения DLC плёнок в качестве многофункциональных покрытий. А последние исследования установили, что такие пленки обладают нанокластерной структурой, которая стала объектом интенсивных исследований фундаментального характера. Одним из перспективных методов синтеза

углеродных пленок является осаждение ускоренных фуллереновых молекул из ионизированного либо нейтрального пучка с энергиями ионов C_{60} 100-1000 эВ. Эти энергии позволяют формировать полимерные структуры, конденсаты со сложными объемными молекулярными структурами, фрагментами графеновых плоскостей и графитовыми нанокристаллами. Такие пленки обладают обещающими фотовольтаическими и оптическими характеристиками и могут функционировать как эффективные преобразователи солнечной энергии.

Применение фуллерена как перспективного материала для решения определенных материаловедческих задач весьма актуально и при этом не ограничено представленными исследовательскими и экспериментальными работами. Развивающиеся направления нанoeлектроники, нанofизики и оптоэлектроники видят этот материал как сверхпроводящий, энергопреобразующий и энергосберегающий (-емкий) материал. А разрабатываемые и формируемые структуры на его основе, с использованием ускоренных молекул фуллерена как прекурсора, имеют уникальное строение и физико-химические свойства и являются новыми материалами для нанотехнологий. Дальнейшая разработка систем и технологий на основе фуллерена и DLC и исследование их уникальных свойств и возможных применений являются одним из актуальных направлений современного физического материаловедения.

С учетом вышесказанного основными задачами в данной работе стали:

1. Исследование структурных изменений в алмазоподобных углеродных пленках, полученных из ускоренных ионов C_{60} , которые возникают при высоких ионных энергиях и изменении температуры синтеза, а также модификации поверхности пленок ионным потоком C_{60} .
2. Установление влияния структурных изменений на физические свойства алмазоподобных углеродных пленок.

3. Проведение измерений электрических, механических и оптических характеристик тонких пленок C_{60} и алмазоподобных углеродных пленок.

4. Определение температурного интервала формирования алмазоподобных углеродных пленок с оптимальным сочетанием электрических, оптических и механических свойств.

5. Исследование электрических и оптических свойств многослойных гетеросистем на основе углеродных пленок.

РАЗДЕЛ 2

ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕКТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Схема экспериментальной установки для получения углеродных пленок.

Установка для получения тонких пленок на основе углеродных материалов была разработана на кафедре ФМП НТУ«ХПИ». Схема нанесения углеродных пленок представлена на рис.2.1.

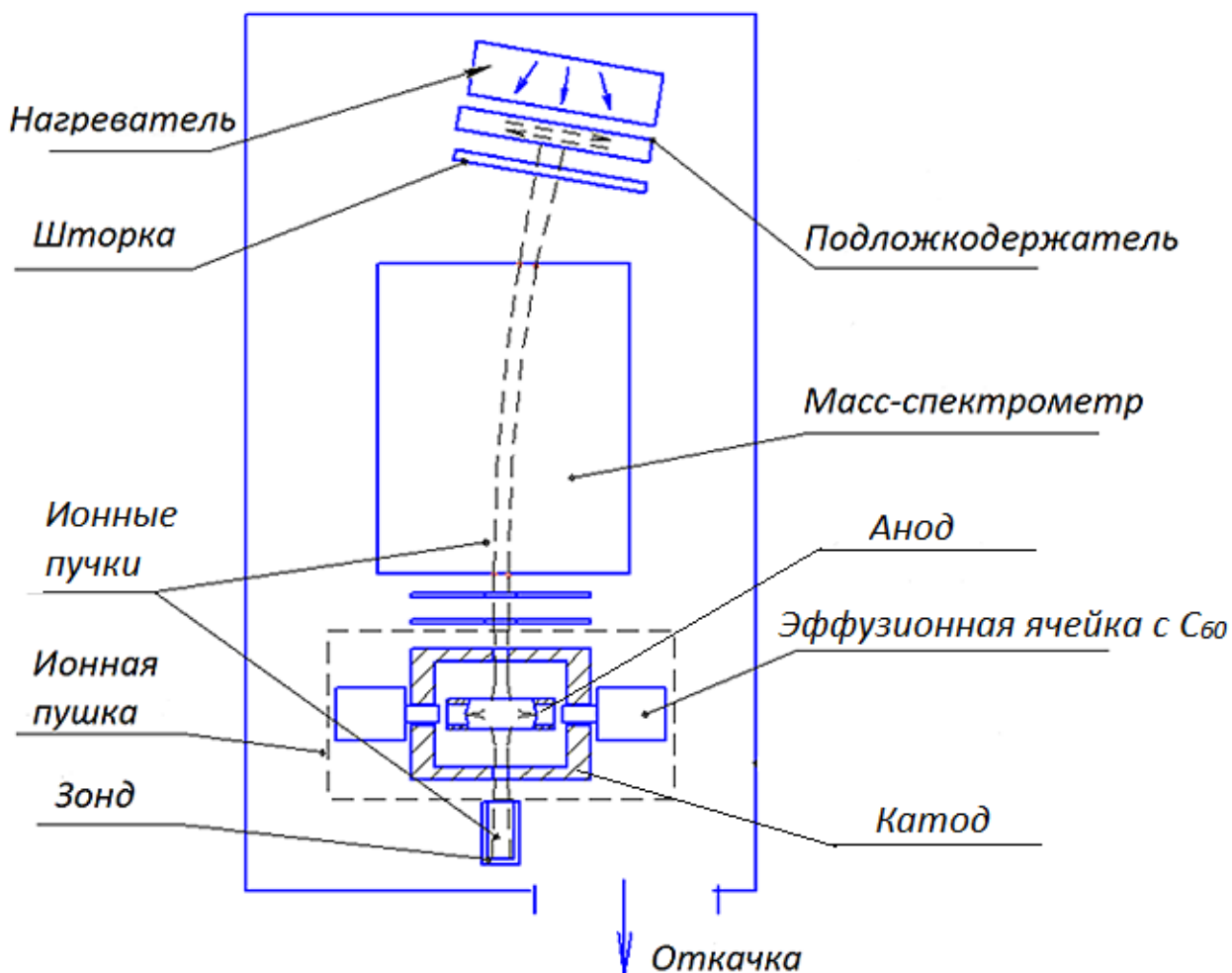


Рис. 2.1. Схема нанесения углеродных пленок [93].

Установка позволяет наносить углеродные пленки толщиной от сотен ангстрем до нескольких микрон из молекулярных и ионных пучков фуллерена C_{60} в диапазоне от тепловых энергий до 15 кэВ.

В качестве исходного материала использовался порошок фуллерена C_{60} чистотой 99.5% (NeoTechProduct, Санкт-Петербург, Россия). Предварительно порошок фуллерена очищался от примесей и остатков растворителей, подвергаясь вакуумной дистилляции путем перегонки в сверхвысоком вакууме в установке с базовым давлением $1 \cdot 10^{-6}$ Па с гетероионной откачкой. Непосредственно перед нанесением пленок фуллерен прогревался в камере в сверхвысоком вакууме при температуре 200-300°C в течение 2 часов.

Для конденсации пленок из молекулярных пучков C_{60} использованы сверхвысоковакуумные камеры с базовым давлением 10^{-6} Па и гетероионной откачкой. Конструкция эффузионных ячеек для испарения вещества представлена на рис.2.2. Ячейки изготавливались из ядерного графита. Толщина формируемых конденсатов измерялась при помощи интерферометра МИИ-4, а в процессе нанесения скорость осаждения контролировалась откалиброванным кварцевым резонатором. Температура подложек и тиглей измерялась хромель-алюмелевыми термопарами. Камера квазизамкнутого объема представляла собой кварцевую трубу, ограниченную с торцов двумя графитовыми основаниями.

Для получения ионных пучков C_{60} использованы прогреваемые конструкции газовых ионных источников, в которых рабочим телом служили пары фуллерена. Источником паров являлись эффузионные ячейки по конструкции, приведенной на рис.2.2. Для определения распределения по массам и зарядности использовалась магнитная система на постоянных магнитах по конструкции, аналогичная масс-спектрометру с постоянным однородным магнитным полем. В качестве ионного источника использовался источник с седловидным электрическим полем.

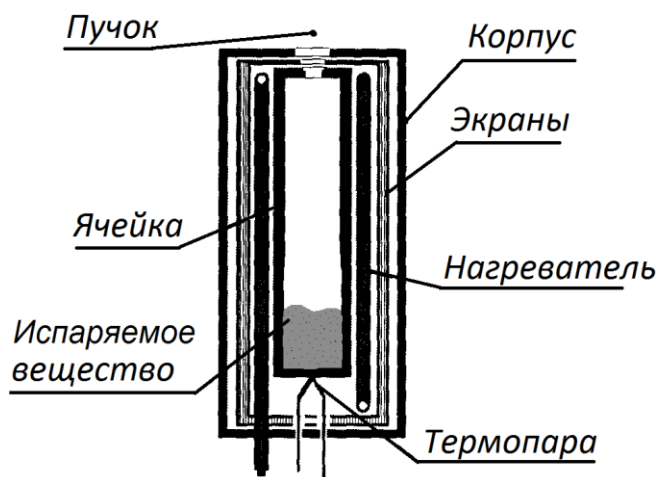


Рис. 2.2. Конструкция эффузионной ячейки [93].

Осаждение пленок проводилось следующим образом: порошок фуллерена C_{60} термически испарялся, и его пар использовался в качестве рабочего газа в ионном источнике с седловидным электрическим полем при ускоряющем напряжении 6 кВ, что соответствует средней энергии ионов 5 кэВ. Ионный пучок из камеры источника был коллимирован и направлен в магнитный масс-сепаратор. После выделения требуемых масс (однозарядные ионы C_{60}^+) пучок направлялся на подложку, нагретую до рабочих температур. Средняя энергия ионов в пучке после масс-сепаратора измерялась при помощи многосеточного зонда. Объемный заряд пучка был нейтрализован вблизи подложки при помощи пушки медленных электронов. Для однородности структуры и свойств пленки в плоскости во время нанесения подложкодержатель совершал возвратно-поступательные движения поперек пучка в направлении отклонения пучка магнитным сепаратором. Движение осуществлялось при помощи шагового двигателя. Подложки нагревались вольфрамовой печкой с термопарной обратной связью. Детали экспериментальных условий приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Режимы осаждения углеродных пленок.

Рабочее давление, Па	10^{-6}
Температура подложки, °C	100 - 400
Толщина пленок, нм	50 - 1000
Ускоряющее напряжение, кВ (средняя энергия ионов, кэВ)	3 (2,5), 6 (5), 9 (7,5)
Состав пучка	C_{60} и C_{60-x} ионы
Плотность тока, mA/cm^2	$\sim 0,01$

2.2 Выращивание образцов

На установке, описанной в пункте 2.1, были получены следующие образцы углеродных пленок и многослойные системы:

1. Для структурных исследований пленки C_{60} были получены термическим осаждением из молекулярного пучка на монокристалл NaCl, с подслоем аморфного углерода, при температуре подложки 50°C. DLC пленки осаждались из масс-сепарированного ионного пучка со средней энергией ионов C_{60} $E = 5$ кэВ при температурах подложки 100°C, 200°C и 400°C на Si.

2. Для оптических исследований пленки C_{60} толщиной 120 нм были получены с использованием технологии вакуумного термического осаждения из фуллерена чистотой 99,5%. Давление в вакуумной камере составляло $P = 5 \cdot 10^{-6}$ Па, скорость осаждения 0,1 нм/с.

Пленки DLC были получены осаждением из ионного пучка со средней энергией ионов C_{60} $E = 5$ кэВ при температурах подложки 100, 200, 300, 400°C. Пленки имели толщину $t = 20-300$ нм, и обладали проводимостью р-типа. Давление в вакуумной камере составляло $P = 6 \cdot 10^{-6}$ Па, скорость осаждения 0,1 нм/с.

Пленки ИТО (In_2O_3 с 10% SnO_2), толщиной $t = 0,4$ мкм, применяемые в качестве проводящего прозрачного контакта, были получены путем магнетронного распыления в вакууме на стеклянную подложку.

3. Многослойная система ИТО/DLC/ C_{60} /Ag формировалась на стеклянной подложке с пленкой ИТО толщиной $t = 0,4$ мкм путем последовательного нанесения DLC пленки из ионного пучка со средней энергией ионов C_{60} $E = 5$ кэВ при температуре подложки $T_s = 100^\circ\text{C}$, пленки C_{60} – термическим осаждением при температуре подложки $T_s = 50^\circ\text{C}$, и серебряных контактов.

4. При получении многослойной системы DLC/Qdots/ C_{60} в начале формировалась DLC пленка при температуре подложки $T_s = 100^\circ\text{C}$ и средней энергии ионов $E = 5$ кэВ. Квантовые точки были получены на DLC пленке при $T_s = 400^\circ\text{C}$ из пучка ускоренных ионов C_{60} с энергией 5 кэВ. Затем на систему DLC/Qdots была нанесена тонкая пленка фуллерена C_{60} путем вакуумного термического осаждения. Для оптических исследований были получены две системы: сравнительная (DLC/ C_{60}) и с квантовыми точками (DLC/Qdots/ C_{60}), сформированные в едином технологическом цикле.

2.3 Общая схема экспериментального прибора СФ-26 для оптических исследований и методика определения оптической ширины запрещенной зоны материала.

Спектрофотометр СФ-26 позволяет измерять коэффициент пропускания T , равный отношению интенсивности потока излучения I , прошедшего через измеряемый образец, к интенсивности потока излучения I_0 источника или интенсивности прошедшей через контрольный образец, коэффициент пропускания которого принимается за единицу:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

Измерение проводится по методу электрической автокомпенсации. В монохроматический поток излучения поочередно вводятся контрольный и измерительный образцы. При введении контрольного образца стрелка измерительного прибора устанавливается на деление 100 регулировкой ширины щели, и значение установленного при этом светового потока принимается за 100% пропускание. При введении измеряемого образца в поток излучения стрелка измерительного прибора отклоняется пропорционально изменению потока, величина коэффициента пропускания отсчитывается по шкале в процентах пропускания.

Для измерения спектров отражения использовалась приставка ПЗО-2, обеспечивающая двойное отражение света от поверхности экспериментальных образцов. Расчет коэффициента отражения проводился по формуле $R=10\sqrt{B}$, где B – отсчет по шкале измерительного прибора.

2.3.1 Оптическая схема спектрофотометра СФ-26. Оптическая схема монохроматора автоколлимационная. Излучение от источника 1 (рис.2.3) или 1' падает на зеркальный конденсор 2, который направляет его на плоское поворотное зеркало 3 и дает изображение источника излучения в плоскости линзы 4, расположенной вблизи входной щели 5. Прошедшее через входную щель излучение падает на зеркальный объектив 6 и, отразившись, параллельным пучком направляется на призму 7. Пройдя призму под углом, близким к углу наименьшего отклонения, и отразившись от ее алюминированной границы, диспергирующий пучок направляется обратно на объектив и фокусируется им на выходной щели 8, расположенной над входной щелью. При вращении призмы монохроматическое излучение различных длин волн проходит через выходную щель 8, линзу 9, контрольный или измеряемый образец, линзу 10 и с помощью поворотного

зеркала 11 собирается на светочувствительном слое одного из фотоэлементов 12 или 13.

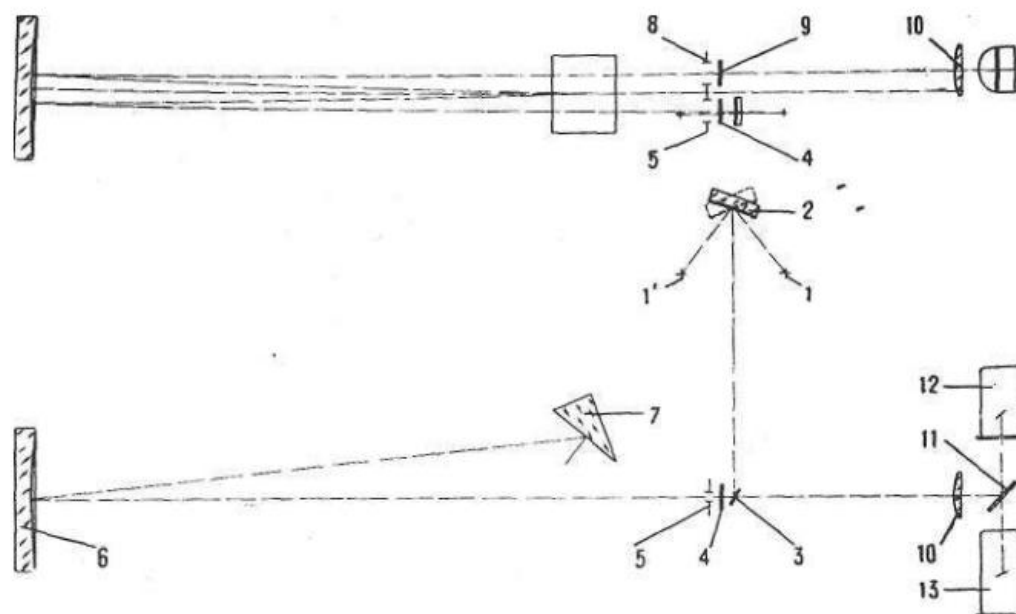


Рис. 2.3. Оптическая схема спектрофотометра СФ-26 [104].

Объектив представляет собой сферическое зеркало с фокусным расстоянием 500 мм. Диспергирующая призма имеет угол преломления 30° , основание 30 мм и эффективный диаметр 44 мм. Призма, линзы и защитные пластинки изготовлены из кварцевого стекла с высоким коэффициентом пропускания в ультрафиолетовой области спектра. Для обеспечения работы спектрофотометра в широком диапазоне спектра используются два фотоэлемента и два источника излучения сплошного спектра. Сурьмяно-цезиевый фотоэлемент с окном из кварцевого стекла применяется для измерений в области спектра от 186 до 650 нм, кислородно-цезиевый фотоэлемент – для измерений в области спектра от 600 до 1100 нм. Длина волны, при которой следует переходить от измерений с одним фотоэлементом к измерению с другим фотоэлементом, указывается в паспорте спектрофотометра. Дейтериевая лампа предназначена для работы в области спектра от 186 до 350 нм, лампа накаливания – для работы в

области спектра от 340 до 1100 нм. Для проверки градуировки используется ртутно-гелиевая лампа.

2.3.2 Расчет спектра поглощения и ширины запрещенной зоны. Ширину запрещенной зоны полупроводника определяют по спектральному распределению коэффициента поглощения α см⁻¹. Коэффициент поглощения определяют, измеряя коэффициенты отражения $R = I_r/I_0$ и пропускания $T = I_x/I_0$. Здесь I_0 – интенсивность первичного пучка света; I_r и I_x – интенсивность отраженного и прошедшего света, соответственно.

Для определения оптической ширины E_g запрещенной зоны тонких пленок ИТО, C₆₀, DLC, нами было использованы следующие соотношения, справедливые для кристаллических прямозонных (2.2) и аморфных не прямозонных (2.3) полупроводников:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.2)$$

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^2 \quad (2.3)$$

где A – некоторая константа, зависящая от эффективной массы носителей заряда в материале; $h\nu$ – энергия оптических квантов; α – коэффициент поглощения материала.

Из этих соотношений следует, что экстраполяция линейной части графика на ось энергий позволяет определить ширину запрещенной зоны полупроводника. Коэффициенты поглощения пленок при различных длинах падающего излучения находились по спектрам пропускания и отражения света с использованием соотношения:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right) \right). \quad (2.4)$$

Для определения ширины запрещенной зоны кривые спектрального распределения коэффициента поглощения строятся в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ и $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$, соответственно. Эти зависимости в области энергий, близких к красной границе фотоэффекта, аппроксимируются прямыми линиями, а их пересечение с осью энергий позволяет определить E_g исследуемого материала.

2.4 Испытания нанотвердости углеродных пленок

Приборы, реализующие концепцию наноиндентирования, принципиально устроены сходным образом (рис. 2.4) и обычно называются наноиндентометрами (или нанотестерами при большом числе функций).

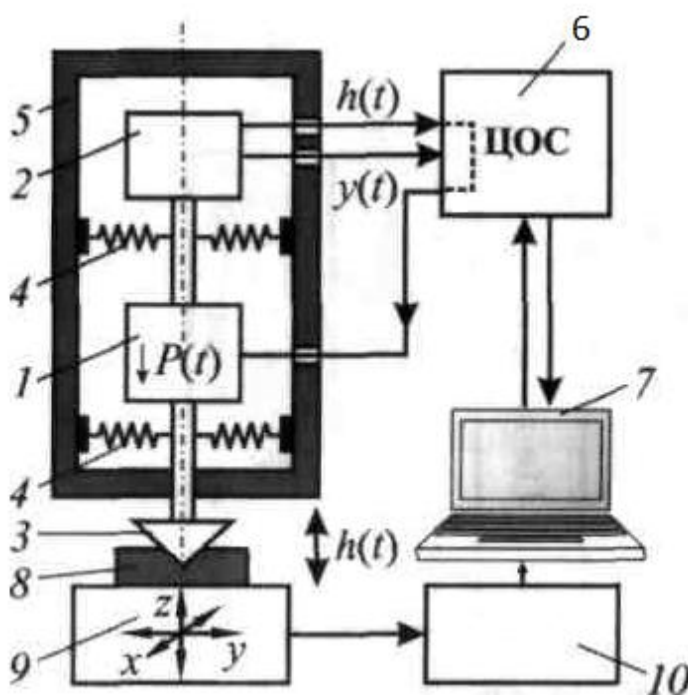


Рис. 2.4. Принципиальная схема устройства наноиндентометра [105].

1 - силовая ячейка; 2 - датчик регистрации перемещения подвижного штока с индентором; 3, 4 - пружины подвески штока; 5 - корпус измерительной головки; 6 - блок контроллера; 7 - компьютер; 8 - образец; 9 - предметный столик; 10 - контроллер столика.

Они содержат силовую ячейку 1 и прецизионный датчик 2 для регистрации перемещения алмазного индентора 3, подвешенного на мягких пружинах 4, которые конструктивно объединены в одну измерительную головку 5; контроллерный блок 6 и компьютер 7 с пакетом программ для управления всеми рабочими циклами прибора, сбора, обработки и хранения данных. Цепи обратной связи (ЦОС) между датчиками перемещения и силовой ячейкой позволяют значительно расширить набор методов нагружения и обработки сигналов.

Нанотвердость (Н) и модуль Юнга (Е) углеродных пленок были измерены наноиндентором MTS G200 (рис. 2.5), используя алмазный индентор Берковича ($R < 20$ nm) методом непрерывного измерения жесткости (CSM), который позволяет регистрировать твердость и модуль Юнга как функцию глубины внедрения. Величина Н была взята для глубины индентации 10% от толщины пленки. Результаты усреднялись после 5-6 измерений для данного образца.

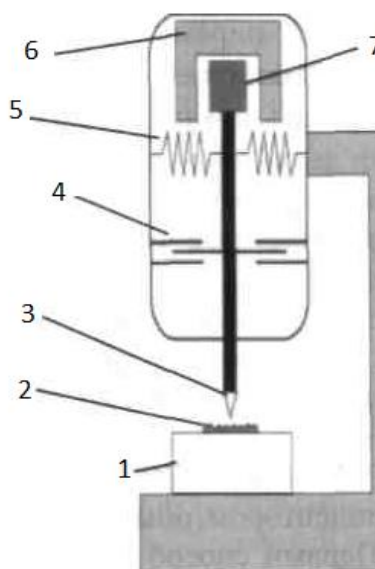


Рис. 2.5. Принципиальная схема наноиндентометра фирмы MTS.

1 - моторизованный стол-позиционер, 2 - образец, 3 - индентор, 4 - емкостный датчик перемещения, 5 - пружины, 6 - постоянный магнит, 7 - катушка [106].

Технические характеристики наноиндентометра G200 корпорации MTS (США):

- максимальная сила 10 Н;
- разрешение по силе 50 нН;
- максимальная глубина погружения индентора 500 мкм;
- разрешение по глубине внедрения индентора $< 0,01$ нм;
- размер рабочей области образца 100x100 мм;
- точность позиционирования 1 мкм;
- оптическое увеличение 250... 1000^x;
- разрешение атомно-силового микроскопа по $X, Y, Z < 1$ нм, сканируемая площадка в режиме AFM равна 100x100 мкм.

Для измерений были использованы пленки толщиной порядка 1 и 4 микрон. Величина H определялась при глубине проникновения индентора 10% (100 и 400 нм) от толщины пленки. Результаты усреднялись после 5 измерений для данного образца.

2.5 Структурные исследования углеродных пленок

Анализ структуры материалов выполнялся с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, структура связей была проанализирована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектрометрией комбинационного рассеяния.

Микроскопические исследования структуры пленок C_{60} и DLC были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К с разрешением 0,2 нм. Микроскоп является стационарным лабораторным прибором многоцелевого назначения. Он предназначен для проведения исследований микроструктуры и фазового состава объектов. С помощью микроскопа можно производить визуальное наблюдение и фотографирование изображения объекта в широком диапазоне увеличений, получать

дифракционные картины от объектов, исследовать объекты при их наклоне и вращении. Микроскоп может работать в следующих режимах: 1 – в светлом поле «на просвет», 2 – в темном поле «на просвет», 3 – в режиме «микродифракции».

Подготовка образцов для ПЭМ была выполнена путем растворения подложки из NaCl или химического травления кремниевой подложки в кислотной смеси $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:10$ после осаждения пленки. После отделения пленок от подложек они промывались в деионизированной воде и помещались на медную сетку.

Измерение спектров комбинационного рассеяния проводилось в геометрии обратного рассеяния с использованием прибора JY LabRam HR, оснащенного детектором CCD с охлаждением жидким азотом. Спектры были получены с использованием линии 514,5 нм аргон-ионного лазера.

Структура связей была проанализирована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS, VG ESCALAB 200i), используя монохроматическое Al-K_α рентгеновское излучение.

Выводы к разделу 2

1. В разделе описана методика синтеза тонких пленок фуллерита C_{60} , алмазоподобных углеродных пленок и гетеросистем на их основе из молекулярных и ионных потоков сублимированных молекул фуллерена C_{60} .

2. Перечислены научно-исследовательские методики изучения структуры и свойств полученных пленок и систем.

РАЗДЕЛ 3

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА C_{60}

Для создания солнечных элементов или датчиков для видимой области спектра наиболее подходящими являются полупроводниковые материалы со значениями энергии запрещенной зоны в интервале 1-2 эВ. К числу таких материалов можно отнести пленки C_{60} , к которым в настоящее время, как и другим материалам на основе углерода, растет интерес.

Предполагается, что пленки фуллерена C_{60} и структуры на их основе из-за сверхбыстрого переноса фотоиндуцированного заряда обладают высокой эффективностью преобразования энергии. По оптическим и электронным свойствам кристаллы и тонкие пленки чистого C_{60} ведут себя подобно полупроводникам n-типа и одновременно сохраняют особенности, связанные с молекулярной структурой. Установлено, что фуллерен C_{60} имеет ширину запрещенной зоны в интервале 1,43-2,53 эВ. Этот параметр может изменяться в зависимости от симметрии молекулы и степени кристалличности пленки. Так, например, установлено, что ширина запрещенной зоны фуллерита C_{60} уменьшается с увеличением степени его кристалличности [102]. Кроме того, для пленок C_{60} характерна относительно высокая фотопроводимость.

Поскольку молекулы C_{60} имеют сфероидальную форму, в конденсированном состоянии наиболее выгодными типами их упаковок являются плотнейшие шаровые упаковки (ПШУ), которые можно рассматривать как совокупность плотноупакованных плоских шаровых слоев, в которых каждый шар окружен шестью другими. Шары каждого следующего слоя попадают в треугольные выемки между шарами предыдущего, поскольку все слои образуют с каждой стороны два эквивалентных семейства таких выемок, то теоретически может

существовать бесконечное многообразие плотнейших упаковок, отличающихся совокупностью взаиморасположения слоев – так называемое явление политипии.

В фуллерите C_{60} молекулы образуют трехслойную ПШУ (АВСАВС...), что означает, что через каждые три слоя молекулы расположены друг над другом. Такая упаковка также известна как гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК). Однако могут быть получены и другие, чуть менее устойчивые модификации фуллерита, такие как гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ), являющаяся двухслойной ПШУ (АВАВ...). Различные ПШУ отличаются топологией системы межмолекулярных пустот.

При нормальных условиях (300 К) молекулы фуллерена образуют гранецентрированную кубическую кристаллическую решётку. Период такой решётки составляет $a = 1,417$ нм, средний диаметр молекулы фуллерена C_{60} составляет 0,708 нм, расстояние между соседними молекулами C_{60} равно 1,002 нм

3.1 Структура пленок фуллерита C_{60}

Для образования совершенных пленок при конденсации из молекулярных пучков фуллерена C_{60} скорость осаждения не должна превышать сотых долей нанометра в секунду. Увеличение скорости осаждения приводит к нарушению структуры в форме дефектов упаковки, двойникования, роста политипов – прослоек ГПУ фазы, так как малая энергия дефекта упаковки в ГЦК кристалле C_{60} ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) создает некоторую нестабильность структуры.

При получении пленок из молекулярных пучков в качестве подложек нами использовался щелочно-галогидный кристалл (ЩГК) NaCl. Перед установкой в вакуумную камеру ЩГ подложки скалывались по плоскостям спайности (100) на воздухе. Конденсация пленок производилась в вакууме

$2 \cdot 10^{-6}$ Па при температуре подложек $T_s = 50^\circ\text{C}$ и скорости нанесения 0,1-0,15 нм/с. Перед нанесением фуллерен в тигле предварительно обезгаживался при закрытой шторке в течение 2 часов при температуре 250°C . Для исключения влияния подложки на рост пленок на неё предварительно методом магнетронного распыления был нанесен слой аморфного углерода. Полученные пленки исследовались методом электронной просвечивающей микроскопии.

Электронно-микроскопические (ПЭМ) исследования структуры пленок фуллерита C_{60} (рис.3.1) были выполнены для образцов толщиной ~ 100 нм, полученных на монокристалле NaCl с подслоем аморфного углерода при температуре подложки 50°C . Пленки исследовались в свободном состоянии после растворения подложек в воде.

При конденсации в вакууме на подложке NaCl/a-C формировались поликристаллические пленки фуллеритов, имеющие гранецентрированную кубическую решетку с параметром 1,42 нм. Электронограммы содержали отражения типа (111), (220), (311), (420) и др., характерные для ГЦК решетки фуллерита C_{60} , с соответствующими межплоскостным расстояниям $\sim 0,815$, $\sim 0,49$, $\sim 0,425$, $\sim 0,32$ нм, а так же отражение (320) с межплоскостным расстоянием 0,195 нм, соответствующее ГПУ фазе.

Полученные пленки фуллерита характеризуются отсутствием заметной текстуры и имеют размер зерна ~ 50 -100 нм (рис.3.1). На электронных изображениях присутствует полосчатый контраст, характерный для двойников, интерпретируемых как зарождение ГПУ-фазы.

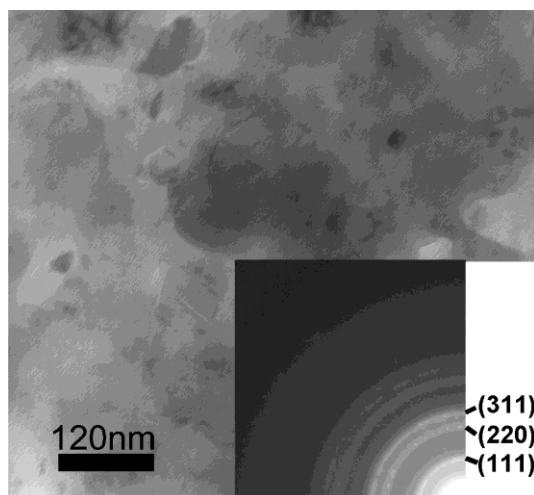


Рис. 3.1. ПЭМ изображение структуры и микродифракция тонких пленок фуллерита C_{60} толщиной 100 нм, полученных при $T_s = 50^\circ\text{C}$ и скорости нанесения 0,1-0,15 нм/с. На вставке указаны положение трех наиболее сильных отражений для ГЦК решетки фуллерита.

3.2 Механические свойства пленок фуллерита C_{60}

К фундаментальным свойствам кристаллических твердых тел традиционно относят их упругие, пластические и прочностные свойства. Упругие свойства зависят от квантово-механического состояния материальных частиц, образующих кристалл – атомов, ионов или молекул, т.е. от характера химической связи.

Первые экспериментальные измерения упругих постоянных фуллерита были выполнены на основе измерений скоростей ультразвука (частота 5 МГц) в монокристаллических образцах различных кристаллографических ориентаций [106]. Такие измерения возможны только после получения монокристаллического C_{60} достаточно большого размера и высокого качества. Кроме того, были определены упругие постоянные монокристаллического C_{60} по рентгено-дифрактометрическим данным, а также выполнен теоретический расчет упругих постоянных

монокристаллического C_{60} на основе силовых моделей. Измерены твердость и модуль упругости монокристаллического C_{60} в направлении (111) ГЦК решетки методом наноиндентирования [107-109]. Измерения для монокристаллов дают более полную информацию, однако в случае очень малых размеров и неправильной геометрической формы монокристаллов выполнять измерения с высокой точностью затруднительно. В настоящее время имеются работы по измерению упругих свойств поликристаллических образцов фуллерита, полученных компактированием [110] и вакуумным испарением [111], методом поверхностных акустических волн.

Приведенные в перечисленных работах экспериментальные и расчетные значения модуля упругости иногда существенно отличаются. Ситуация еще более неоднозначна, когда объект является не монокристаллом, а поликристаллом.

Целью данной работы является экспериментальное определение модуля упругости и твердости поликристаллического фуллерита, применяя технологию наноиндентирования.

Использование метода непрерывного измерения жесткости (CSM) позволяет регистрировать нанотвердость H и модуль Юнга E как функцию глубины внедрения индентора. Механические испытания были выполнены для пленок фуллерита C_{60} толщиной 4,3 мкм, нанесенных на пластины кремния, KCl и LiF при температуре подложки $T_s = 50^\circ\text{C}$. В эксперименте были использованы различные подложки и толстые пленки для исключения влияния подложки на действительные значения нанотвердости и модуля упругости фуллерита.

Электронно-микроскопические исследования пленок фуллерита на KCl и LiF подложках подтвердили, что пленки имели гранецентрированную кубическую структуру с параметром 1,42 нм и размер зерна 1 мкм. Электронограммы содержали отражения типа (111), (220), (311), (420) и др., характерные для (211)-ориентировки в ГЦК решетке (рис.3.2).

Неравномерное распределение интенсивности по кольцу (220) указывает на то, что плоскости (220) большинства зерен ориентированы вдоль первичного пучка и в исследуемых пленках реализуется текстура (110).

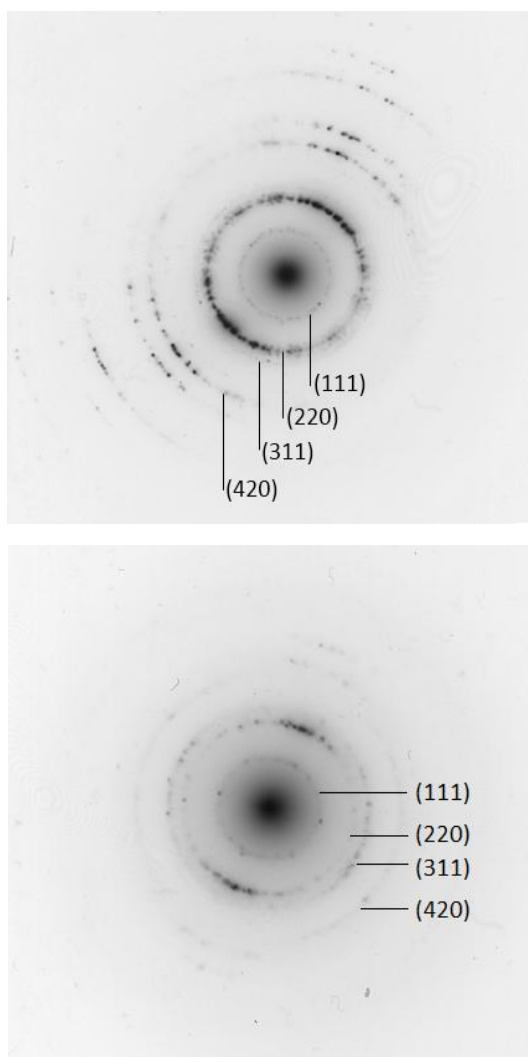


Рис. 3.2. ПЭМ изображения структуры и микродифракция тонких пленок фуллерита C_{60} на подложке: а – KCl, б – LiF.

Для индентирования применяли индентор Берковича. Нагружение происходило автоматически при комнатной температуре. Диаграммы нагружения и разгрузки представлены на рис.3.3. Максимальная нагрузка составляла 3,7-3,9 мН, глубина внедрения индентора при максимальной

нагрузке – 600 нм, а после снятия нагрузки – 550 нм. Обращает на себя внимание большая площадь между нагрузочной и разгрузочной кривой, которая пропорциональна необратимым энергетическим потерям в процессе индентирования. При снятии нагрузки остаточные пластические деформаций в пленке существенны, а упругое восстановление мало ($<10\%$).

На рис. 3.4 и 3.5 представлены графики изменения E и H в зависимости от глубины внедрения индентора. В таблице 3.1 приведены измеренные значения модуля Юнга и нанотвердости пленки фуллерита на различных подложках.

Таблица 3.1

Модуль Юнга и твердость пленки фуллерита C_{60} на различных подложках.

Подложка	E , ГПа	H , ГПа
Si	14.16	0.411
KCl	13.99	0.419
LiF	14.23	0.421

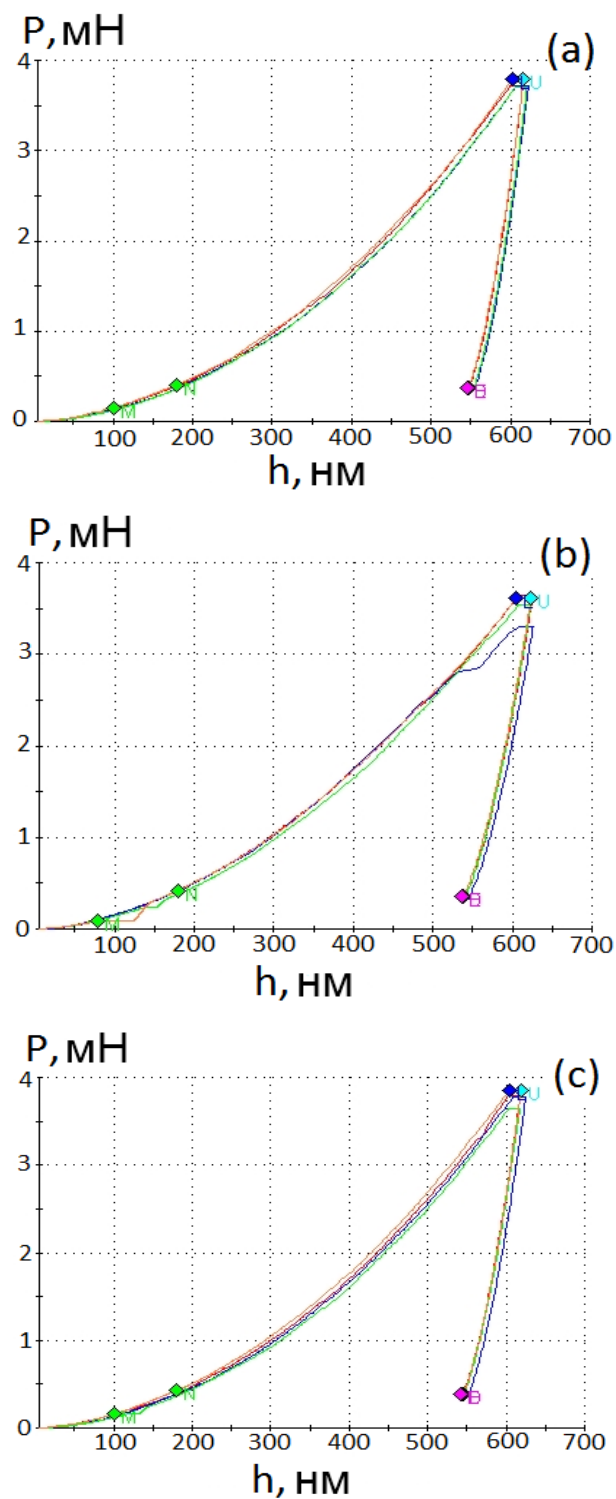


Рис. 3.3. Кривые нагружения пленок фуллерита C_{60} на различных подложках: а – подложка Si, б – подложка KCl, с – подложка LiF.

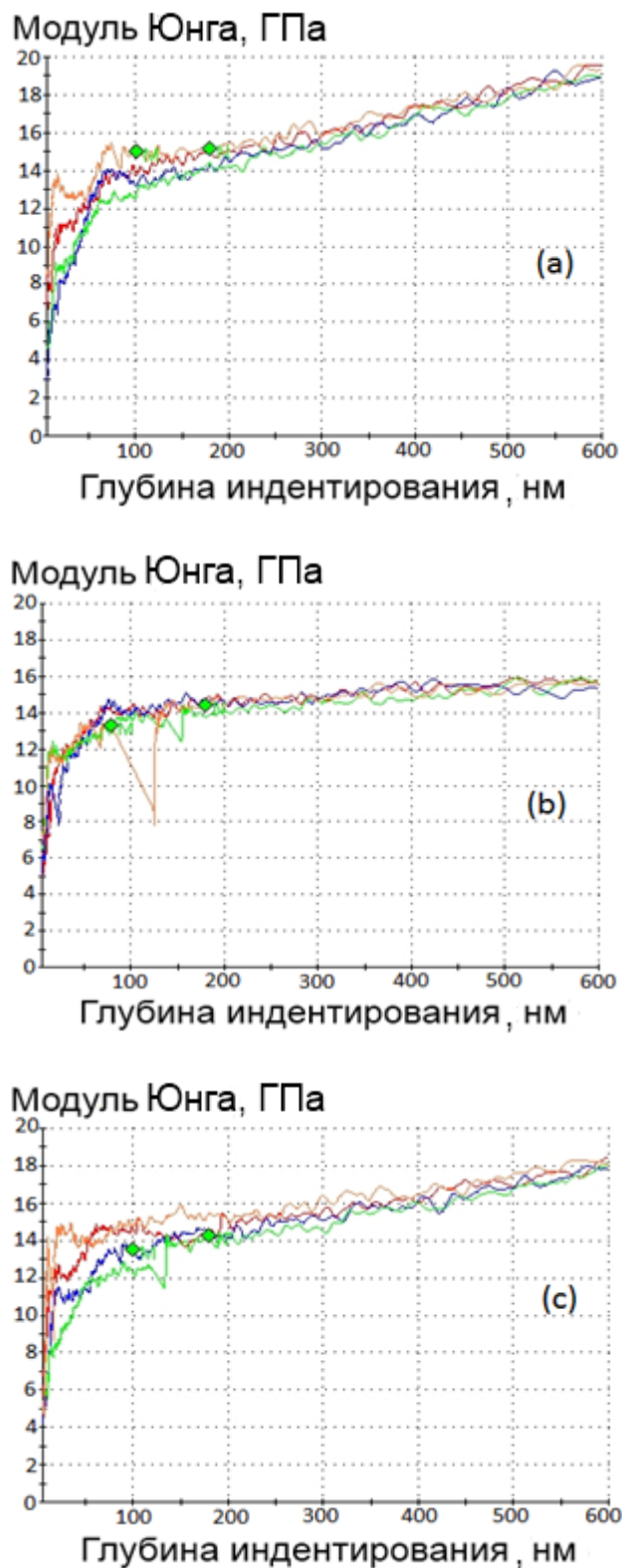


Рис. 3.4. Зависимость модуля упругости пленок фуллерита C_{60} , на различных подложках, от глубины индентирования: а – подложка Si, б – подложка KCl, с – подложка LiF.

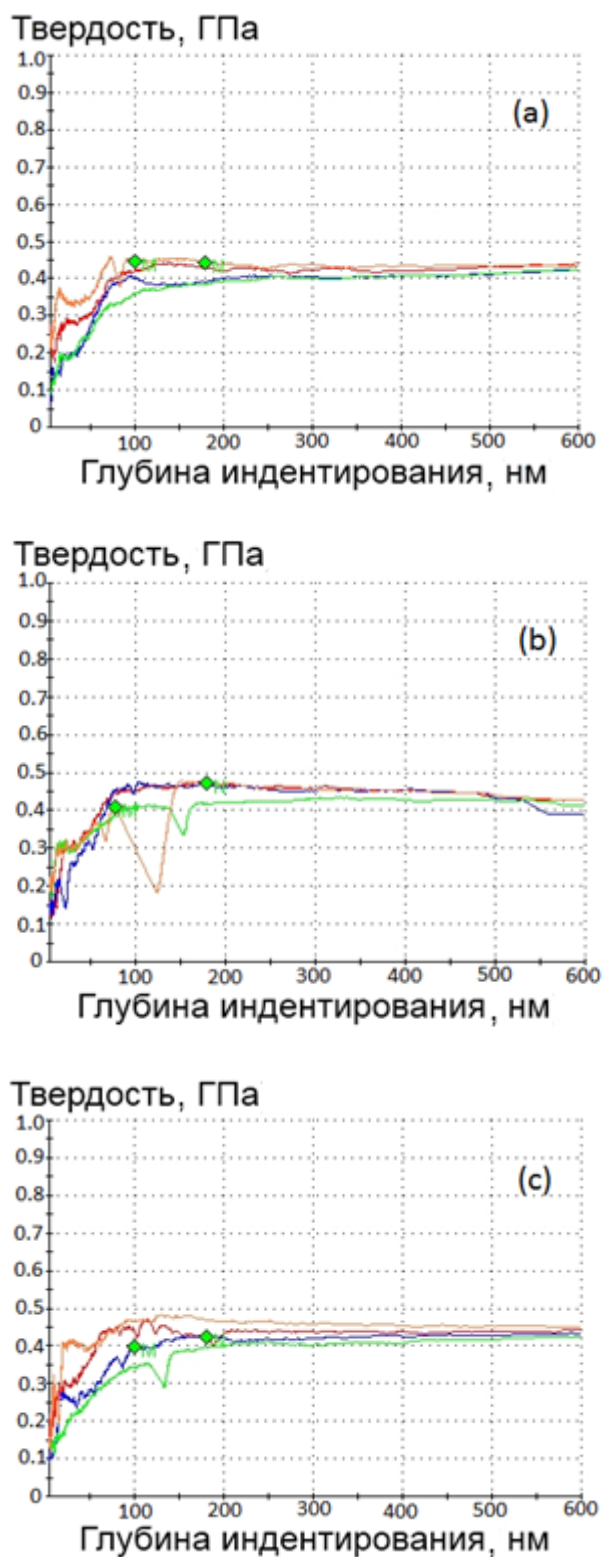


Рис. 3.5 – Зависимость нанотвердости пленок фуллерита C_{60} , на различных подложках, от глубины индентирования: а – подложка Si, б – подложка KCl, с – подложка LiF.

Как видно из таблицы 3.1, при толщине пленки 4,3 мкм подложка существенно не влияет на величину E и H . По результатам наноиндентирования пленка фуллерита имеет твердость $H=0,42$ ГПа и модуль Юнга $E=14,1$ ГПа. Значение модуля Юнга хорошо совпадает с данными, полученными при теоретическом расчете модуля упругости для направления (110) в ГЦК решетке монокристаллического фуллерита ($E_{110} = 14,7$ ГПа) [108], а также расчетами, выполненными как на основе измерений скорости звука в монокристаллическом C_{60} ($E_{110} = 13.2 \pm 1$ ГПа) [106], и величиной модуля упругости поликристаллического C_{60} ($E = 12.6 \pm 0.45$ ГПа), рассчитанного из значений модулей C_{ij} для монокристалла [106,108,111]. В это же время значение твердости значительно превосходит значения, приводимые в [112], но хорошо согласуется с данными, полученными на полимеризованном фуллерите [113]. Эти данные представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Результаты наноиндентирования

	E , ГПа	H , ГПа
Экспериментальные данные	14,1	0,42
C_{60} (110) (литературные данные)	14,7 [108]; 13,2 [106]; 12,6 [106, 111].	0,024 [112]
Полимеризованный C_{60} (литературные данные)	—	0,4-0,65 [113]

Известно, что при облучении пленок C_{60} видимым или ультрафиолетовым излучением, а также при взаимодействии с кислородом в приповерхностных слоях фуллерена наблюдается полимеризация [114-116].

Исследуемые нами пленки хранились без специальных мер по защите от влияния кислорода и освещения, поэтому мы предполагаем, что полимеризационные процессы имели место и на наших образцах.

Важной характеристикой материала при индентировании является отношение твердости материала к модулю нормальной упругости. Эта величина дает информацию о структурном состоянии материала. В нашем случае H/E равно 0,029. Величинами такого порядка обладают материалы, которые находятся в крупнозернистом состоянии.

3.3 Электрические и оптические характеристики тонких пленок фуллерита C_{60}

Для исследования оптических свойств были получены пленки C_{60} толщиной 120 нм на стеклянных подложках с использованием технологии вакуумного термического осаждения из фуллерена чистотой 99,5%. Давление в вакуумной камере составляло $P=5 \times 10^{-6}$ Па, скорость осаждения 0,1 нм/с.

Спектральные зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ для пленок C_{60} представлены на рис.3.6.

Пленки C_{60} характеризовались достаточно высоким коэффициентом отражения в ИК области ~20% (рис.3.6 – кривая 1), который уменьшался в видимой области спектра вплоть до УФ диапазона. Спектр пропускания пленки C_{60} представлен на рис.3.6 – кривая 2. В видимой области спектра коэффициент пропускания составлял 80-90% и по мере приближения к области УФ также уменьшался.

Достаточно высокие коэффициенты зеркального отражения всех исследуемых пленок обусловлены их слабо выраженным рельефом. Интерференционные пики, присутствующие на спектрах отражения пленок, свидетельствует об их однородности по площади.

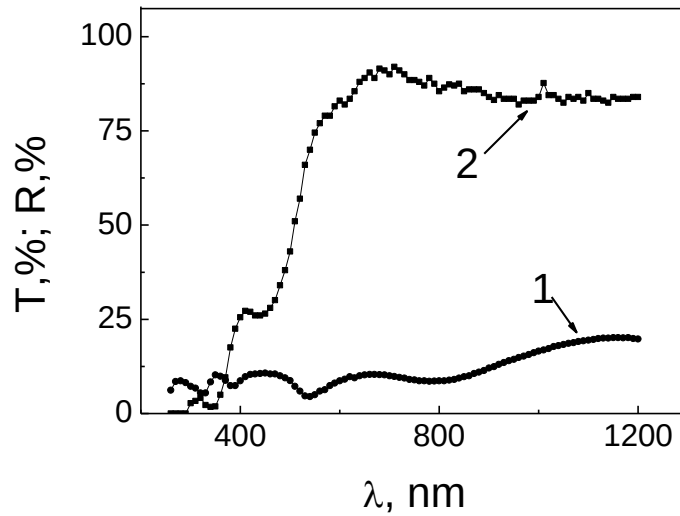


Рис. 3.6. Спектры отражения (1) и пропускания (2) пленки C_{60} .

Для определения оптической ширины E_g запрещенной зоны тонких пленок фуллерита C_{60} нами было использовано следующее соотношение, справедливое для прямозонных полупроводников:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.1)$$

где A - некоторая константа, зависящая от эффективной массы носителей заряда в материале; $h\nu$ - энергия оптических квантов; α - коэффициент поглощения материала.

Из этого соотношения следует, что экстраполяция линейной части графика $\alpha^2=f(h\nu)$ на ось энергий позволяет определить ширину запрещенной зоны полупроводников. Коэффициенты поглощения пленок при различных длинах падающего излучения, необходимые для расчета E_g , находились нами по спектрам пропускания и отражения света с использованием соотношения:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right) \right). \quad (3.2)$$

Как показывают расчеты, коэффициент поглощения полученных пленок C_{60} в области энергий излучения превышающих ширину запрещенной зоны составлял $\alpha = (1 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^5) \text{ см}^{-1}$.

На рисунке 3.7 приведена зависимость коэффициента поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, которая использовалась для определения ширины запрещенной зоны пленок C_{60} . Как видно из рисунка, эта зависимость в области энергий, близких к красной границе фотоэффекта, аппроксимируется прямыми линиями, а их пересечение с осью энергий позволяет определить E_g .

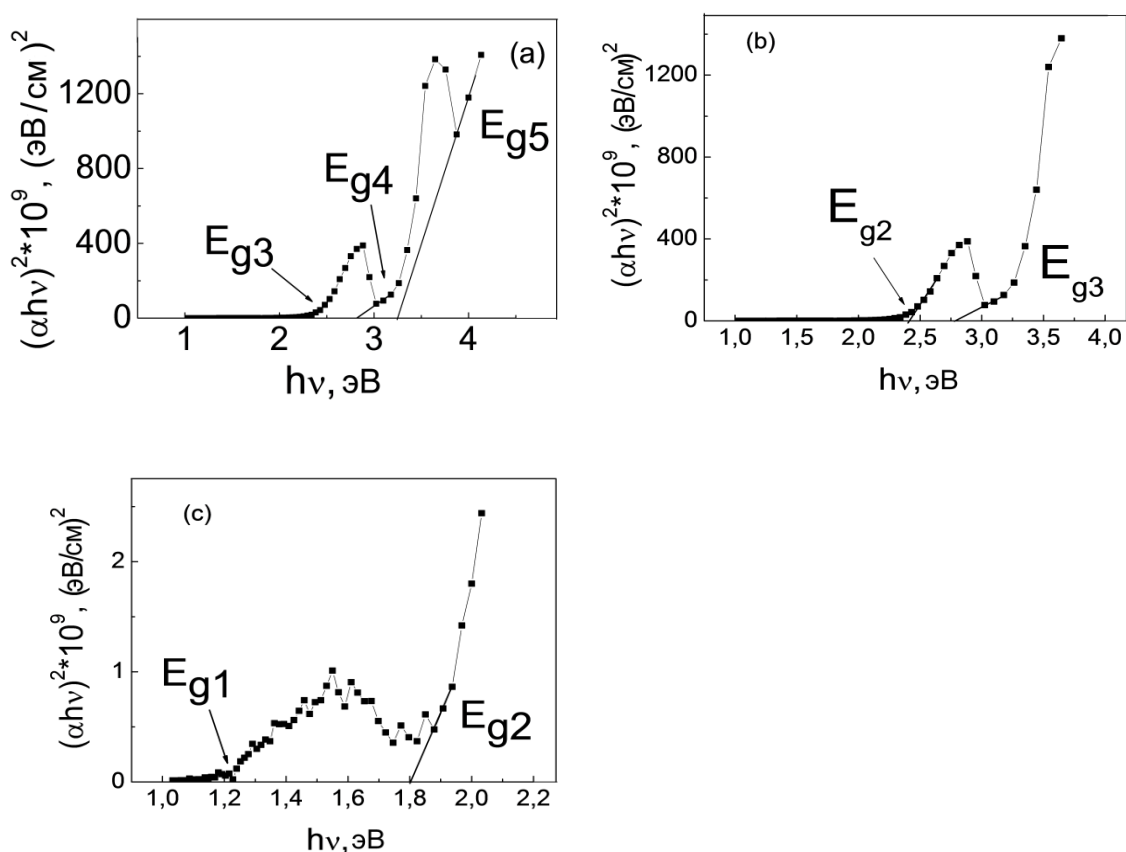


Рис. 3.7. Определение оптической ширины запрещенной зоны пленки C_{60} . Для лучшей визуализации энергетических переходов $E_{g1,2,3}$ на рисунке приведены увеличенные изображения (b и c) соответствующих участков спектра.

На спектре пленки C_{60} (рис.3.7) было зафиксировано 5 характерных энергетических переходов. Расчет энергии переходов дал следующие значения: $E_{g1} = 1,2$ эВ, $E_{g2} = 1,8$ эВ, $E_{g3} = 2,4$ эВ, $E_{g4} = 2,8$ эВ, $E_{g5} = 3,25$ эВ. Из них переход E_{g2} с энергией 1,8 эВ соответствует ширине запрещенной зоны пленки фуллерита C_{60} .

Известно, что структурное состояние фуллеритовых пленок не влияет на оптический переход с энергией ~ 2 эВ, поскольку он связан с внутримолекулярным переходом и не зависит от совершенства структуры пленок [28].

Оптика фуллерита в одинаковой степени зависит как от внутримолекулярных, так и межмолекулярных электронных процессов. Первые приводят к возникновению экситонов Френкеля, вторые – к экситонам с переносом заряда (СТ-экситоны). Внутри зоны НОМО – LUMO C_{60} существуют запрещенные экситоны Френкеля с энергиями 1,55; 1,87; 2,2 эВ. Первый разрешенный экситон находится на 3,6 эВ.

Для фуллерена C_{60} существенны два состояния с переносом заряда: $(1/2; 1/2; 0)$ и $(1; 0; 0)$ с расстоянием между электроном и дыркой 10,01 и 14,15 Å, соответственно [54].

На полученном спектре поглощения переходы с энергией $\sim 2,4$ эВ и $\sim 3,2$ эВ связаны с возбуждением молекулярного электронно-дырочного состояния, т.е. переход 2,43 эВ является следствием серии возбуждений, возникающих при переходе электрона с НОМО одной молекулы, расположенной на позиции $(1; 0; 0)$, на LUMO ближайшего соседа. Переход с энергией $\sim 2,8$ эВ относится к СТ-экситонам, у которых заряды (электрон и дырка) расположены на разных молекулах. Такие переходы называют межмолекулярными [41,54,117].

Оптический переход $E_{g1} \sim 1,2$ эВ обусловлен топологическим беспорядком в структуре пленок, который возникает за счет дефектов кристаллического строения (наличие аморфной фазы, дислокации, дефекты

упаковки и двойники), в результате чего вблизи середины запрещенной зоны возникает дополнительная зона энергетических уровней [117]. В исследуемых пленках этот переход, возможно, связан с переходной областью между ГПУ и ГЦК фазой возникающей при росте пленки в области толщин ~ 100 нм.

Исследование электрических свойств пленок, полученных из молекулярных пучков фуллерена, проводилось на слюдяных подложках. Толщина исследуемых пленок составляла 150 нм.

Электропроводность C_{60} пленок в зависимости от температуры была измерена в вакууме непосредственно после конденсации в интервале температур 510-300 К (рис.3.8). Для установления влияния кислорода на электрические свойства синтезированных пленок фуллерита C_{60} , которое имеет место при нормальных условиях хранения, проводилось насыщение пленок кислородом. Пленки C_{60} выдерживались при пониженном давлении в атмосфере с парциальным давлением кислорода 10 Па в течение 50 часов для проникновения кислорода на всю толщину пленки. Все электрические измерения производились с предварительным прогревом пленки в сверхвысоком вакууме до температуры 500 К, когда часть сорбированного кислорода улетучивалась [118]. Энергия активации E_a носителей определенная из температурной зависимости электропроводности пленок C_{60} (рис.3.8а) составляет 0,5-0,7 эВ. Эти значения меньше половины ширины запрещенной зоны E_g , определенной нами из оптических исследований ($E_{g2} = 1,8$ эВ), с другой стороны эти значения близки к половине $E_{g1} = 1,2$ эВ. Таким образом, уменьшение энергии активации может быть связано со структурными дефектами пленки на границе перехода между ГЦК и ГПУ структурами (в частности, дефектами упаковки, дислокациями, топологическим беспорядком и т.д.). Возможно также влияние некоторого количества газовых примесей адсорбированных во время роста пленки.

Присутствие кислорода уменьшает электропроводность C_{60} более чем на порядок (рис.3.8б). Когда пленки насыщаются кислородом, E_a увеличивается для C_{60} до 0,6-1,1 эВ. Такие изменения электронных свойств пленок чаще всего объясняются тем, что интеркалированный кислород создает уровни ловушек для носителей заряда.

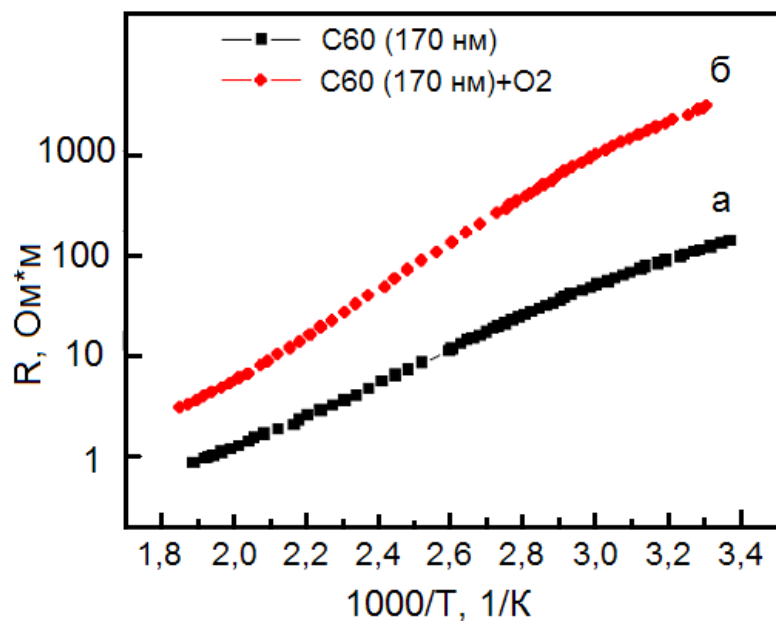


Рис. 3.8. Зависимость удельного электросопротивления пленок фуллерита C_{60} от обратной температуры после получения (а) и после насыщения кислородом (б).

Выводы к разделу 3

1. Исследована структура тонких пленок фуллерита, полученных при конденсации из молекулярных пучков фуллерена C_{60} . Установлено, что при конденсации на подложке NaCl/a-C формируются поликристаллические пленки фуллеритов, имеющие гранецентрированную кубическую решетку с периодом 1,42 нм. Пленки характеризовались отсутствием текстуры и имели размер зерна ~50-100 нм. На электронных изображениях присутствует

полосчатый контраст, характерный для двойников, интерпретируемых как зарождение ГПУ-фазы.

2. Проведены экспериментальные измерения упругих постоянных толстых пленок фуллерита C_{60} ($t = 4,3$ мкм), нанесенных на пластины кремния, KCl и LiF без аморфного подслоя. Электронно-микроскопические снимки подтверждают, что пленки имеют ГЦК структуру с параметром $1,42$ нм, размер зерна ~ 1 мкм и текстуру типа (110). По результатам наноиндентирования пленка фуллерита имела твердость $H = 0,42$ ГПа и модуль Юнга $E = 14,1$ ГПа. Значение модуля Юнга хорошо совпадает с данными, полученными при теоретических расчетах модуля упругости для направления (110) в ГЦК решетке моно- и поликристаллических фуллеритов C_{60} . Величина твердости хорошо согласуется с данными, полученными для полимеризованного фуллерита.

3. Рассчитаны спектры поглощения и оптическая ширина запрещенной зоны пленок фуллерита C_{60} . Установлено, что пленки имеют 5 характерных энергетических переходов: $E_{g1} = 1,2$ эВ, $E_{g2} = 1,8$ эВ, $E_{g3} = 2,4$ эВ, $E_{g4} = 2,8$ эВ, $E_{g5} = 3,25$ эВ. Переход E_{g2} соответствует ширине запрещенной зоны пленки C_{60} , переходы E_{g3} и E_{g5} связаны с возбуждением молекулярного электронно-дырочного состояния (следствие серии возбуждений, возникающих при переходе электрона с НОМО одной молекулы на LUMO ближайшего соседа), переход E_{g4} относится к СТ-экситонам, а оптический переход E_{g1} обусловлен топологическим беспорядком в структуре пленок, который возникает за счет дефектов кристаллического строения.

Экспериментальные результаты, изложенные в данном разделе, отражены в работах [140, 142].

РАЗДЕЛ 4

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

Способность атомов углерода к гибридизации внешних электронов в нескольких формах (sp^3 , sp^2 , sp^1) с разным видом и пространственной ориентацией химических связей приводит к разнообразию типов структур с резко отличающимися свойствами. Кроме алмаза (sp^3), графита (sp^2), и карбина (sp^1), существуют разнообразные аморфные формы с преобладанием того или иного вида гибридизации, известные как алмазоподобный аморфный углерод (DLC), а также наноструктурированные формы углерода, часто называемые нанокарбонами (NC).

Использование ускоренных ионов C_{60} позволяет синтезировать новые углеродные материалы с некоторыми структурными особенностями. В пленках, осажденных из ионов C_{60} с малыми энергиями (~ 100 эВ), происходит перестройка молекулярной кристаллической решетки фуллерита, возникают ковалентные связи между молекулами с образованием полимерных структур [118-121]. При энергии 100 эВ значения модуля упругости и нанотвердости составляли ~ 50 ГПа и 1,5 ГПа, соответственно, что в несколько раз превышает значения для пленок, полученных из молекулярных пучков (14 ГПа и 0,21 ГПа). Эти отличия связаны с возникновением ковалентных связей между молекулами. Дальнейшее увеличение энергии приводит к частичному разрушению молекул и появлению в конденсате сложных объемных молекулярных структур. Величины модуля упругости и нанотвердости при 500 эВ уже достигают значений 116 ГПа и 11 ГПа, соответственно. В интервале энергий от 700 эВ до 900 эВ ионы фуллерена, сталкиваясь с поверхностью подложки, теряют объемную форму и перестраиваются в многоатомные фрагменты графеновой плоскости [122]. При более высоких энергиях осаждаемых ионов (~ 1 кэВ)

Габер и др. [123] при комнатной температуре получили аморфные твердые пленки, которые содержали до 35% sp^3 связей. В то время как при температуре подложки (T_s) $\sim 700^\circ\text{C}$ и выше, наблюдалось формирование кристаллов графита с размером ~ 1 нм и ориентацией основной графитовой плоскости перпендикулярно к поверхности кремниевой подложки.

Эти результаты положили начало дальнейшим экспериментальным работам, направленным на исследование особенностей формирования структуры, а, следовательно, и вариации физических свойств DLC пленок в зависимости от энергетических (свыше 1 кэВ) и температурных режимов.

4.1 Структура DLC пленок полученных при различных температурах подложки

Электронно-микроскопические исследования были выполнены для DLC пленок, полученных осаждением из масс-сепарированного ионного пучка со средней энергией ионов C_{60} $E = 5$ кэВ на кремниевые пластины при температурах подложки 100°C , 200°C , 300°C , и 400°C . Пленки исследовались в свободном состоянии после растворения подложек в растворах кислот.

По данным просвечивающей электронной микроскопии DLC пленки, полученные при температуре подложки 100°C , имели аморфную структуру и слабо развитый рельеф поверхности (рис.4.1а и 4.2а). На снимках был виден контраст, свойственный аморфным пленкам, а микродифракция представляла собой два гало с максимумами, характерными для аморфного углерода (рис.4.1.а), и соответствующими межплоскостными расстояниями $\sim 0,112$ и $\sim 0,207$ нм. Повышение температуры подложки до 200°C и более сопровождалось процессами графитизации. Так, на электроннограмме пленки, полученной при $T = 200^\circ\text{C}$ (рис.4.1.б), зафиксировано появление дополнительного третьего гало вблизи первичного пучка при сохранении интенсивного гало аморфной фазы, которое интерпретируется как начало

формирования sp^2 графитоподобных структур. При дальнейшем росте температуры это гало превращается в широкое кольцо с периодом решетки, близким к периоду плоскостей (002) графита. На снимках поверхности этих пленок наблюдаются контрастирующие элементы с характерным размером ~ 1 нм, которые можно интерпретировать как нанокластеры графита (рис.4.2. b). Осаждение углеродных пленок на подложку, нагреваемую до $\sim 400^\circ\text{C}$, приводит к дальнейшей эволюции структуры пленок. В этом случае на электроннограмме (рис.4.1.с) наблюдается интенсивное кольцо от плоскостей графита (002) и дополнительное более слабое кольцо от плоскостей (004), а на снимках поверхности фиксируются ярко светящиеся элементы контраста с характерным размером порядка 2 нм, соответствующие нанокристаллам графита, заключенным в аморфную матрицу (рис.4.2.с).

Табличные значения межплоскостных расстояний для монокристалла графита [124] равны 0,338 нм для (002) и 0,169 нм для (004). При оценке межплоскостных расстояний соответствующих плоскостей графита для DLC пленки, полученной при T_s 400°C , обнаружено небольшое отклонение от табличных данных, центральная область первого кольца соответствует межплоскостным расстояниям $0,322 \pm 0,002$ нм, а второго соответствует межплоскостным расстояниям $0,161 \pm 0,001$ нм.

Для алмазоподобных углеродных пленок, в частности, аморфного углерода с преобладанием sp^3 связей, отмечают наличие сжимающих напряжений, объясняемых осаждением в присутствии ионного потока [95, 125]. Величина таких напряжений может изменяться в диапазоне от 0,1 ГПа [126, 127] до 6 ГПа [128]. Мы считаем, что кроме сжимающих макронапряжений в пленке могут присутствовать дезориентированные микронапряжения. Природа таких напряжений определяется разностью удельных объемов алмазоподобной и выделяющейся графитовой фазы. Согласно литературным данным плотности указанных фаз составляют $3,2 \text{ г/см}^3$ [98] для алмазоподобного углерода и $2,23 \text{ г/см}^3$ для графита.

Таким образом, уменьшение межплоскостных расстояний графита обусловлено сильным различием упругих констант для нанокристаллов графита и алмазоподобных, насыщенных sp^3 связями аморфных границ между ними. Эти границы, как будет показано далее, служат сверхтвердой матрицей, в которую заключены графитовые зерна.

Следовательно, изменения на картинах микродифракции и снимках поверхности свидетельствуют об образовании графитовой фазы в растущих углеродных пленках при $T_s > 200^\circ\text{C}$, увеличении размера нанокристаллов графита при дальнейшем повышении температуры осаждения и формировании углеродного нанокompозита при 400°C .

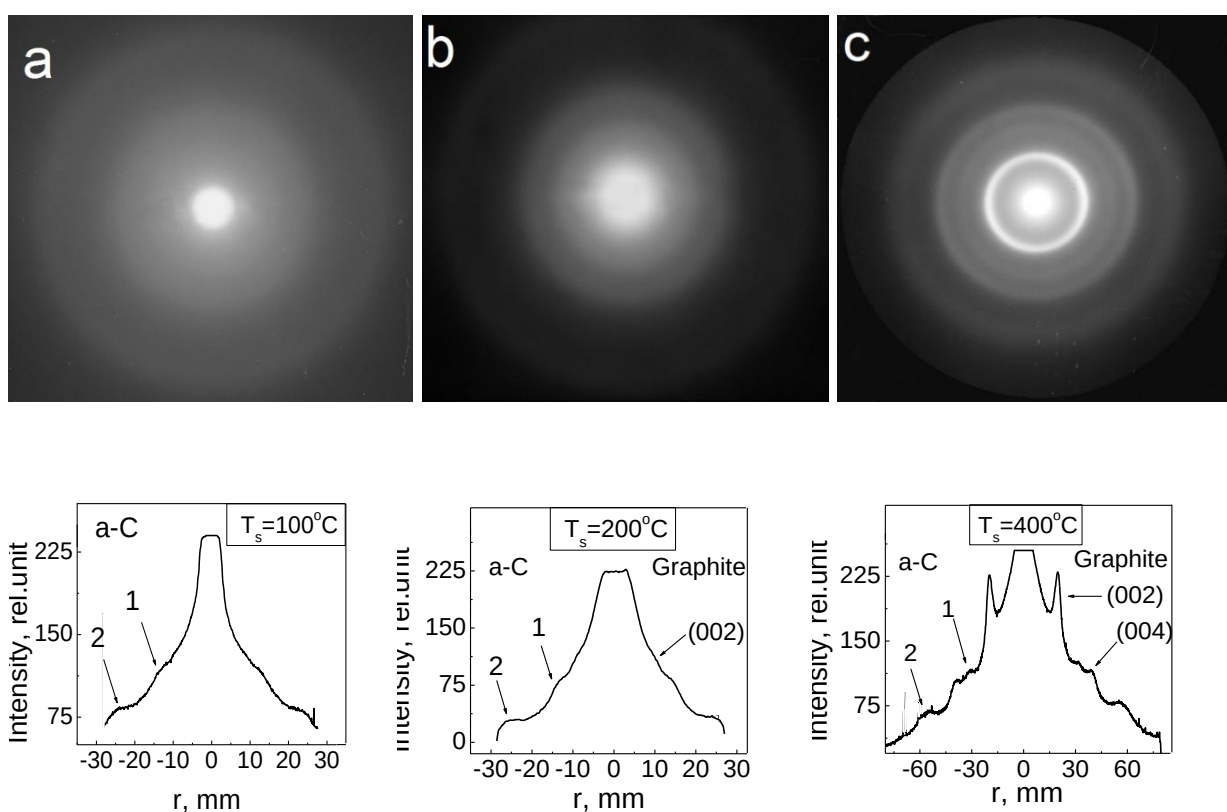


Рис. 4.1. Картины микродифракции и результаты фотометрирования дифракционной картины DLC пленок: а) $E = 5\text{кэВ}$, $T_s = 100^\circ\text{C}$, б) $E = 5\text{кэВ}$, $T_s = 200^\circ\text{C}$, в) $E = 5\text{кэВ}$, $T_s = 400^\circ\text{C}$. Соответствующие позиции для семейства плоскостей графита (G) и алмаза (D) отмечены на электронограмме.

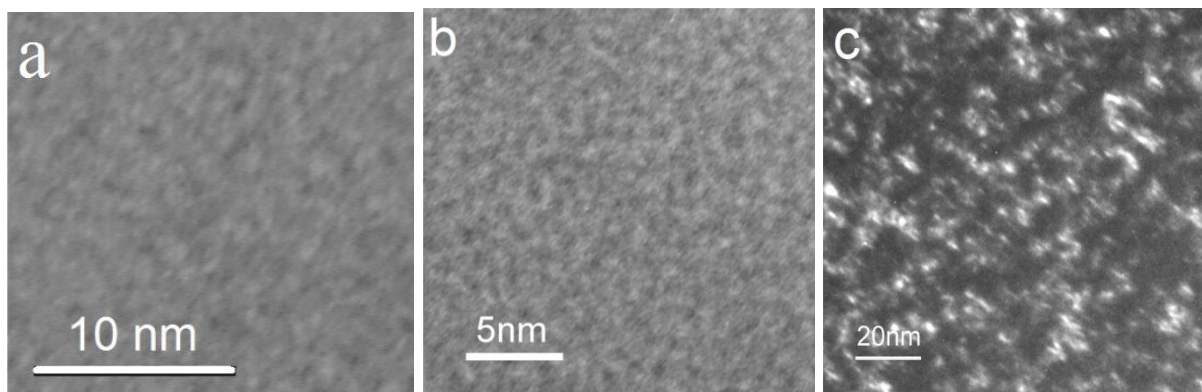


Рис. 4.2. Светлопольные ПЭМ изображения DLC пленок: а) $E = 5 \text{ кэВ}$, $T_s = 100^\circ\text{C}$, б) $E = 5 \text{ кэВ}$, $T_s = 200^\circ\text{C}$, и темнопольное ПЭМ изображение с) $E = 5 \text{ кэВ}$, $T_s = 400^\circ\text{C}$.

То, что пленки, полученные при 100°C и $E = 5 \text{ кэВ}$, имели структуру связей, свойственную алмазоподобным аморфным пленкам, подтверждается результатами исследований методом Рамановской спектроскопии. На рис. 4.3 приведен спектр комбинационного рассеяния для таких образцов. Для оценки соотношения sp^2 и sp^3 связей в пленках, положения и интенсивности D- и G-полос (определяющих sp^2 и sp^3 связи, соответственно) были определены путем подгонки с помощью функции Гаусса и проанализированы на основе феноменологической трехступенчатой модели (TSM) [128]. Полученные параметры представлены в таблице 4.1. Пленки имеют низкое $I(D) / I(G)$ соотношение ($\sim 0,36$) и малый сдвиг G-полосы. Это свидетельствует о том, что они содержат большое количество sp^3 связей. Процентная доля sp^3 связей составляла 80%, что характерно для тетраэдрического аморфного углерода (ta-C).

Таблица 4.1

Позиции и соотношение интенсивностей D-и G-полос пленок, полученных из пучка ионов C_{60} .

Е, кэВ	T_s , °С	G позиция, $см^{-1}$	D позиция, $см^{-1}$	$I(D)/I(G)$	L_a , нм
5	100	1564	1396	0.36	0.8

Изменение температуры осаждения приводит к сдвигу положения G-пика. Происходит смещение от 1564 до 1585 $см^{-1}$ при увеличении температуры осаждения от 100 до 400°С. Этот сдвиг положения G-пика связан с изменением соотношения sp^3 и sp^2 связей, а, следовательно, и структурными изменениями в пленках.

Уже при $T_s = 200^\circ C$ (начало формирования слоистых sp^2 структур) доля sp^3 связей составляет около 20%. В пленках, полученных при температуре подложки $T_s = 400^\circ C$, когда дифракционная картина содержит преимущественно отражения, характерные для нанокристаллического графита, доля sp^3 связей уменьшается до $\sim 10\%$. Мы можем оценить размер областей нанографита на основе модели Феррари и Робертсона [129] в соответствии с уравнением $L_a^2 C(\lambda) = I(D)/I(G)$, где λ – длина волны возбуждения и $C(514,5 \text{ нм}) \approx 0,55 \text{ нм}^{-2}$. Оценка показала, что размеры графитоподобных кластеров лежат в пределах 0,8-1,6 нм в интервале температур 100-400°С, которые являются типичными для подобных углеродных пленок. Таким образом, размер нанокристаллов возрастает с увеличением температуры подложки, а в интервале 300-400°С температурная зависимость средних размеров нанокристаллов является наиболее сильной и соответствует изменению размеров от 1,1 до 1,6 нм. Данная оценка согласуется с размером зерна графита, наблюдаемым на ПЭМ-изображениях (1-2 нм) [130].

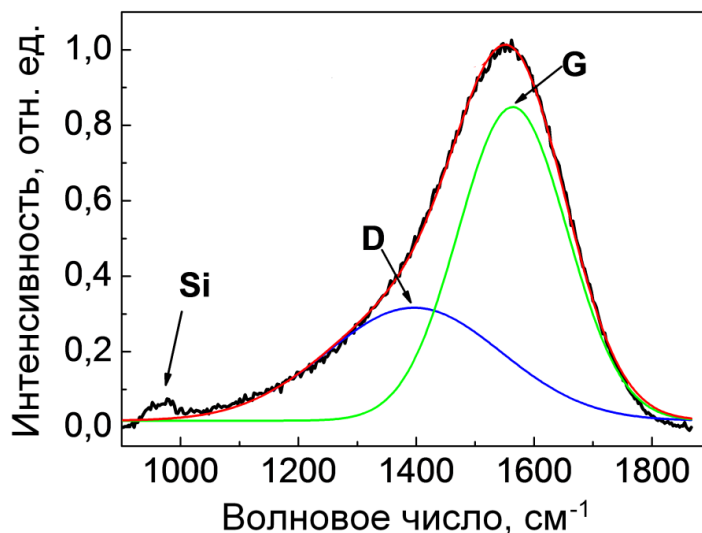


Рис. 4.3. Результаты сглаживания широкой полосы спектра комбинационного рассеяния между 900 и 1850 см⁻¹ функциями Гаусса ($E = 5$ кэВ, $T_s = 100^\circ\text{C}$).

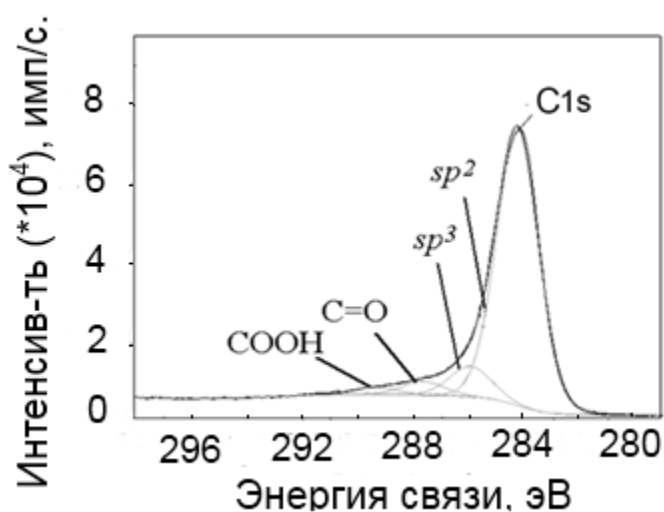


Рис. 4.4. Спектр РФС углеродной пленки, полученной при температуре подложки 400°C.

Для углеродной пленки, полученной при 400°C, являющейся наноккомпозитом, доля sp^2 и sp^3 связей была определена также с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис.4.4). C_{1s} пик РФЭС

спектра от пленок состоит из двух главных компонент с энергиями связи 284,28 эВ и 286,0 эВ. Их можно идентифицировать как sp^2 и sp^3 связи, соответственно. Так, доля sp^2 связей для пленки, полученной при 400°C, составляла 84%, а sp^3 связей – около 9,3%, остальная доля связей приходится на углерод-кислородные соединения типа C-OH, C=O, COOH, которые образуются на поверхности пленки при хранении образцов (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Результаты, полученные из измерения XPS C_{1s} спектра для DLC пленки, полученной при энергии ионов 5 кэВ и $T_s = 400^\circ\text{C}$.

Тип связи	Энергия связи, эВ	Относительное содержание, %
sp^2	284,28	84,44
sp^3	285,98	9,26
C=O	287,66	4,13
COOH	289,34	2,17

4.2 Механические свойства углеродных пленок

Для DLC пленок, полученных из ионных потоков C_{60} , структура которых, как показано в разделе 4.1, меняется от аморфного состояния до нанокompозитного в зависимости от температуры подложки, были выполнены механические испытания методом наноиндентирования на кремниевых подложках. Толщина испытываемых пленок составляла ~1 мкм.

На рисунках 4.5 и 4.6 представлены зависимости нанотвердости и модуля упругости от глубины индентирования DLC пленок, полученных при температурах подложки 100, 200, 300 и 400°C.

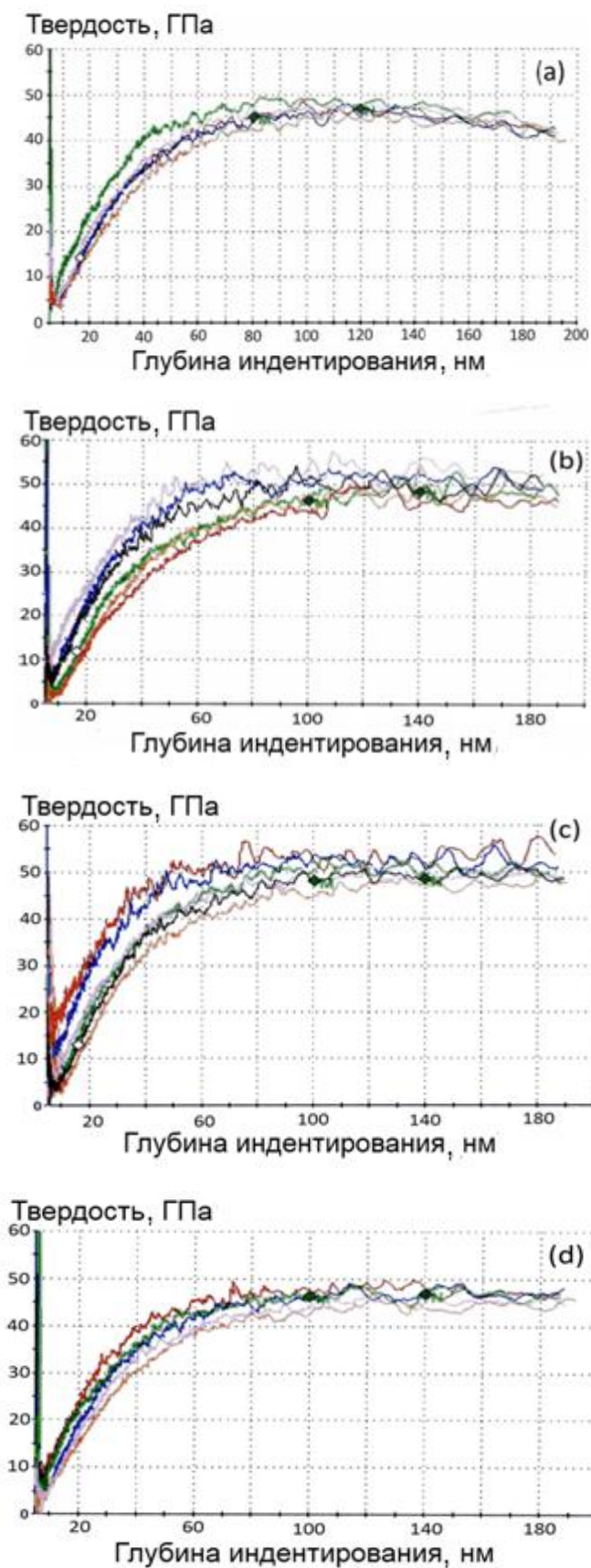


Рис. 4.5. Зависимости нанотвердости DLC пленок от глубины инdentирования: (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C.

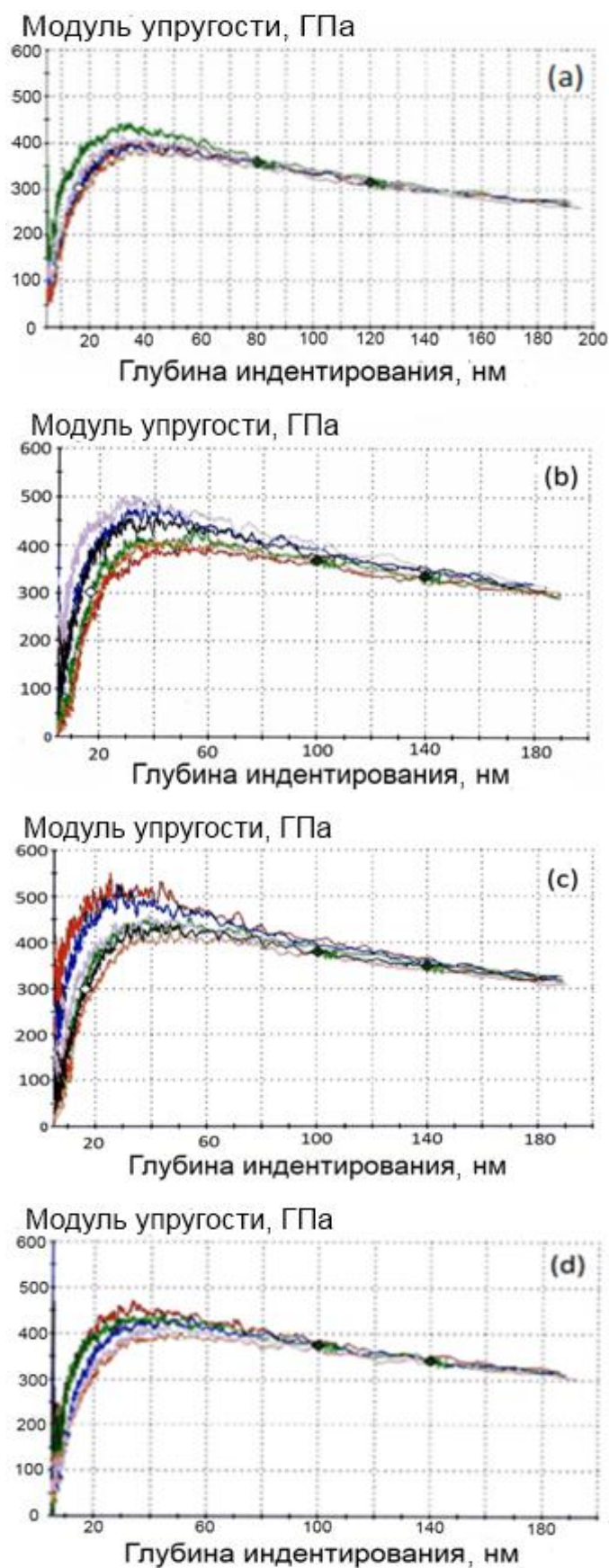


Рис. 4.6. Зависимости модуля упругости DLC пленок от глубины инdentирования: (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C.

Величины нанотвердости и модуля упругости DLC пленок, полученных при различных температурах подложки, приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Значения нанотвердости и модуля упругости DLC пленок при различных температурах подложки.

T_s , С	Модуль упругости (E), ГПа	Нанотвердость (H), ГПа	H/E
100	340	46	0,135
200	360	50	0,138
300	370	50	0,135
400	360	46	0,128

Пленки, полученные при средней энергии ионов $E = 5$ кэВ, во всем интервале T_s обладают твердостью $H = 46-50$ ГПа и высоким соотношением твердости (H) и модуля Юнга (E): ($H/E \approx 0,14$) по сравнению со сверхтвердыми алмазоподобными пленками, полученными другими методами (0,1-0,11). Соотношение H/E является основным параметром для определения сопротивления износа трением и величины нагрузки, при которой покрытие может прогибаться без пластической деформации и последующего разрушения. Зависимость нанотвердости пленок от температуры нанесения представлена на рис.4.7а. Эта зависимость имеет куполообразный вид и достигает максимума при температурах 200-300°C и понижается на краях температурного диапазона. Модуль Юнга зависит от T_s подобным образом (рис.4.7б) и достигает максимума (370 ГПа) при $T_s \sim 300^\circ\text{C}$. Пленки с наименьшим модулем упругости (340 ГПа) и значением нанотвердости (46 ГПа) получены при наиболее низкой $T_s \sim 100^\circ\text{C}$.

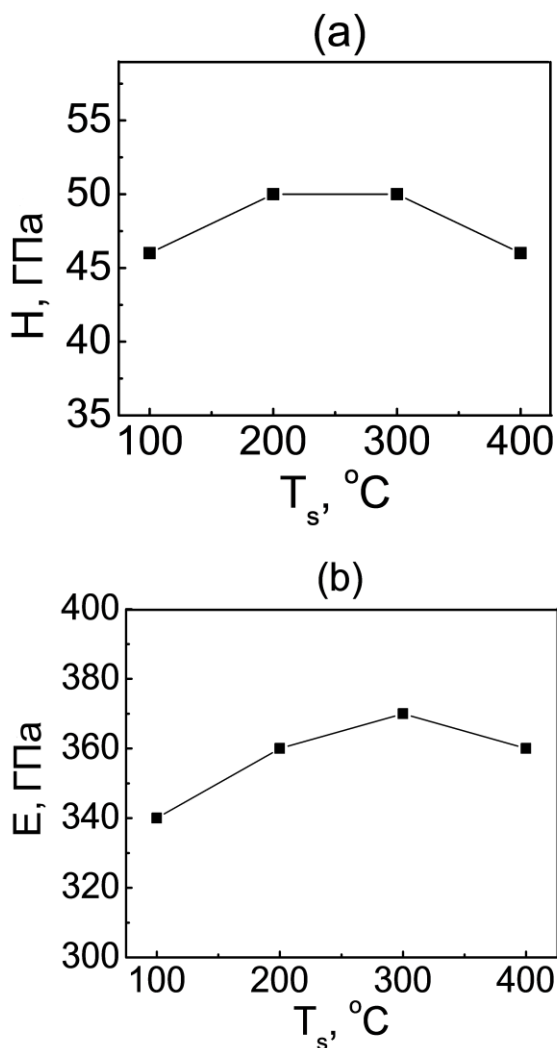


Рис. 4.7. Механические свойства углеродных пленок, полученных из ионного пучка C_{60} со средней энергией 5 кэВ: а – нанотвердость H , б – модуль Юнга E в зависимости от T_s .

Такая зависимость E и H от температуры подложки для алмазоподобных пленок не типична, в более ранних работах [82,131] для пленок, выращенных из углеродного ионно-атомарного пучка, наблюдалась деградация прочностных характеристик с повышением T_s .

Как известно, графит в отличие от алмаза обладает низкой твёрдостью. Но в тоже время твердость графита в плоскости слоев может приближаться к твердости алмаза, а в перпендикулярном направлении оставаться

чрезвычайно малой. Следовательно, высокие прочностные характеристики высокотемпературного нанокompозита могут быть обусловлены как прочностью чистой алмазоподобной матрицы, являющейся носителем нанокристаллов графита, так и ориентацией плоскостей самих графитовых включений.

Также установлено, что электрическое сопротивление исследуемых пленок падает от 10^2 до 10^{-4} Ом·м с увеличением температуры подложки. Сопротивление для пленки, полученной при температуре подложки 400°C , имеет тот же порядок, что и сопротивление графита ($2 \cdot 10^{-4}$ Ом·м). Электрическая проводимость (σ) оценивалась двухзондовым методом на кремниевых шайбах. Проводимость подложки учитывалась вычитанием величины ее проводимости до нанесения пленки из величины, измеренной после нанесения пленки. Установлено, что синтезированные углеродные пленки при $T_s \sim 100^\circ\text{C}$ имеют низкие значения σ (0,13 См/м), характерные и для обычных DLC пленок, а с дальнейшим ростом T_s σ повышается. Проводимость пленок при $T_s > 360^\circ\text{C}$ меньше, чем у графита вдоль базовой плоскости и больше, чем в перпендикулярном направлении.

При сопоставлении данных по проводимости полученных пленок с их значениями H и E обнаруживается необычное для углеродных пленок сочетание электрических и механических свойств, а именно, проводимость пленок меняется на пять порядков при малом изменении механических свойств (рис.4.8). Таким образом, изменением T_s можно получить сверхтвердые ($H \sim 50$ ГПа) упругие пленки с высокой проводимостью (более 3000 См/м).

Следовательно, при осаждении DLC пленок из ускоренных ионов C_{60} со средней энергией ионов выше 1 кэВ, благодаря другим механизмам формирования, реализуются новые углеродные структуры.

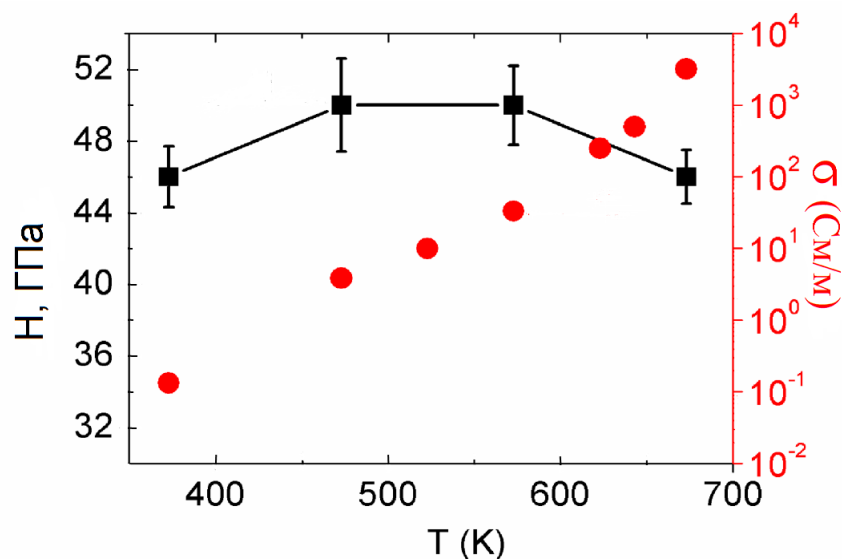


Рис. 4.8. Механические и электрические свойства пленок: (■) нанотвердость H , (●) проводимость σ .

4.3 Оптические характеристики DLC пленок, полученных при различных температурах подложки

Уникальность аморфного углерода заключается в том, что в зависимости от метода получения, температуры, энергетических режимов и легирования, возможно формирование как sp^2 фракции, как в графите, так и sp^3 фракции, как в алмазе. Чистый аморфный углерод, полученный термическим испарением, преимущественно состоит из sp^2 связей и имеет ширину запрещенной зоны в диапазоне 0,4-0,7 эВ [84]. В течение двух десятилетий внимание исследователей было сосредоточено на получении и исследовании структуры связей и оптических свойств алмазоподобных углеродных пленок, полученных в энергетическом интервале от 100 до 1000 эВ. Основными объектами исследования являлись тетраэдрический аморфный углерод (ta-C) и гидрированный аморфный углерод (a-C:H), получаемые вакуумно-дуговыми методами с использованием графитовых катодов. ta-C преимущественно содержит sp^3 связи (до 90%) и обладает шириной запрещенной зоны 3-3,5 эВ, a-C:H содержит до 70% sp^3 связей и

обладает шириной запрещенной зоны 1,5-2,7 эВ. Все интерпретации результатов структурных и оптических исследований таких объектов основываются на использовании модели Робертсона и Орели, созданной в 1987 году [84]. В этой модели тонкие пленки тетраэдрического аморфного углерода (также, как и a-C:H) представляют собой матрицу, состоящую из атомов углерода с sp^3 связями, которая заполнена sp^2 фракциями, представляющими собой нанокластеры, которые состоят из шестиугольных колец диаметром $\sim 15\text{\AA}$. Предполагается, что sp^2 фракции ведут себя подобно дефектам внутри sp^3 матрицы, и ширина запрещенной зоны таких пленок определяется содержанием, размером и степенью деформации sp^2 нанокластеров. В свою очередь, к деформации нанокластеров приводит сжимающее и растягивающее воздействие матрицы [82,84]. В обзоре экспериментальных работ [99] указывается, что оптическая ширина запрещенной зоны увеличивается с уменьшением содержания sp^2 связей.

Далее представлены исследования оптических характеристик пленок, полученных из потока ионов C_{60} с энергией 5 кэВ, структура которых меняется от классического ta-C до нанокompозитного строения в зависимости от температуры подложки.

Спектральные зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ для исследуемых DLC пленок представлены на рис.4.9.

Пленка DLC, полученная при 100°C , характеризуется достаточно высоким коэффициентом отражения в ИК и видимой области спектра, который составляет 20-30% и падает при уменьшении λ (рис.4.9а – кривая 1). Коэффициент пропускания пленки DLC (рис.4.9а – кривая 2) в ИК и видимой области спектра составлял 55-65% и затем уменьшался вплоть до ультрафиолетовой области, соответствующей межзонным переходам.

Пленки, полученные при 200, 300 и 400°C , также обладали достаточно высоким пропусканием в ИК и видимой области спектра, которое затем резко

уменьшалось при приближении к ультрафиолетовой области. Коэффициент отражения изменялся в интервале 10-30% в этом же спектральном диапазоне.

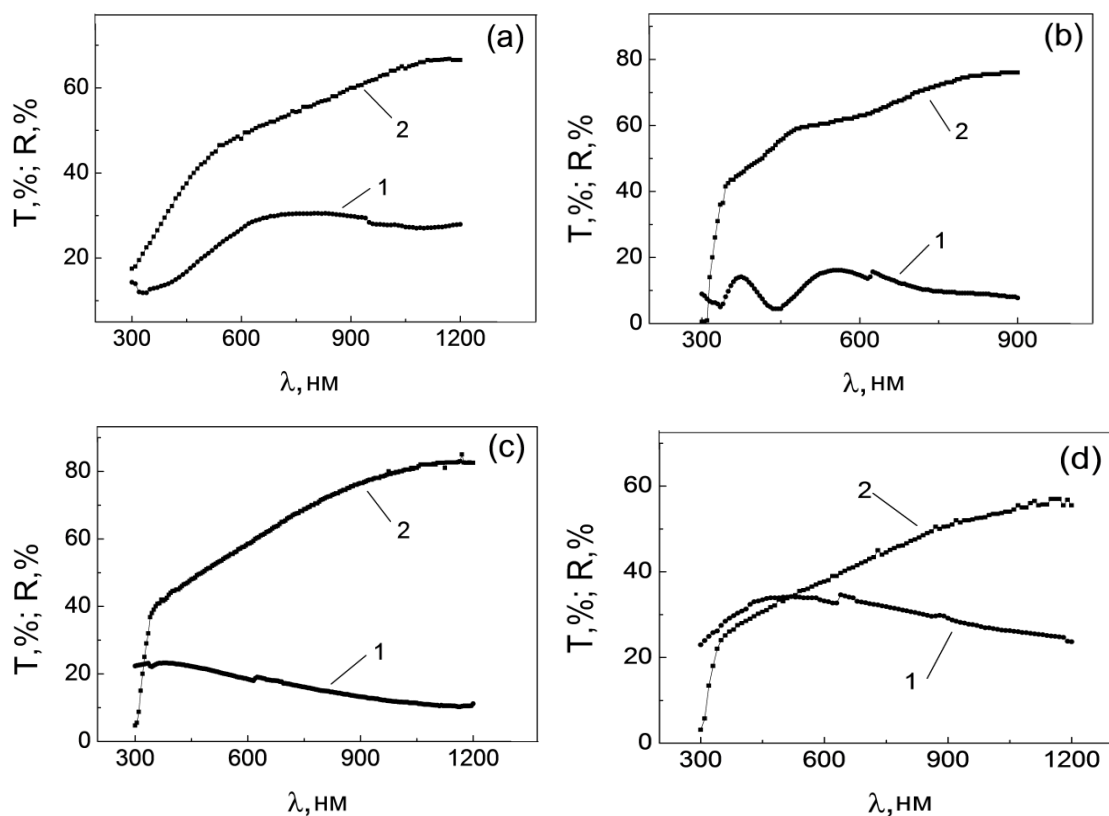


Рис. 4.9. Спектры отражения (1) и пропускания (2) DLC пленок, полученных при температуре подложки: $T_s = 100^\circ\text{C}$ (a), $T_s = 200^\circ\text{C}$ (b), $T_s = 300^\circ\text{C}$ (c), $T_s = 100^\circ\text{C}$ (d).

Достаточно высокие коэффициенты зеркального отражения всех исследуемых пленок обусловлены их слабо выраженным рельефом. Интерференционные пики, присутствующие на спектрах отражения пленок, свидетельствовали об их однородности по площади.

Ширина запрещенной зоны кристалла определяется как энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости. Для аморфных полупроводников нет истинной запрещенной зоны, поэтому имеет место лишь условное определение E_g . Экспериментально существует две методики

определения E_g аморфных полупроводников: первая заключается в определении E_{g04} как энергии, соответствующей оптическому коэффициенту поглощения $\alpha=10^{-4} \text{ см}^{-1}$, и вторая – метод Тауца, где E_g отсекается на энергетической оси координат графиков, построенных, используя соотношение:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^2 \quad (4.1)$$

где A - некоторая константа, зависящая от эффективной массы носителей заряда в материале; $h\nu$ - энергия оптических квантов; α - коэффициент поглощения материала.

Из этого соотношения следует, что экстраполяция линейной части графика $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ на ось энергий позволяет определить ширину запрещенной зоны исследуемого материала. Коэффициенты поглощения пленок при различных длинах падающего излучения, необходимые для расчета E_g , находились по спектрам пропускания и отражения света с использованием соотношения:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right) \right). \quad (4.2)$$

Согласно расчетам, коэффициент поглощения DLC пленок в области энергий излучения превышающих ширину запрещенной зоны, составлял: для 100°C – $\alpha = (1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5) \text{ см}^{-1}$, для 200°C – $\alpha = (5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5) \text{ см}^{-1}$, для 300°C – $\alpha = (2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6) \text{ см}^{-1}$, для 400°C – $\alpha = (2 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^5) \text{ см}^{-1}$.

На рисунке 4.10 приведены зависимости коэффициента поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$, которые использовались для определения ширины запрещенной зоны DLC. Как видно из рисунка, эти зависимости в области энергий, близких к красной границе фотоэффекта, аппроксимируются

прямыми линиями, а их пересечение с осью энергий позволяет определить E_g .

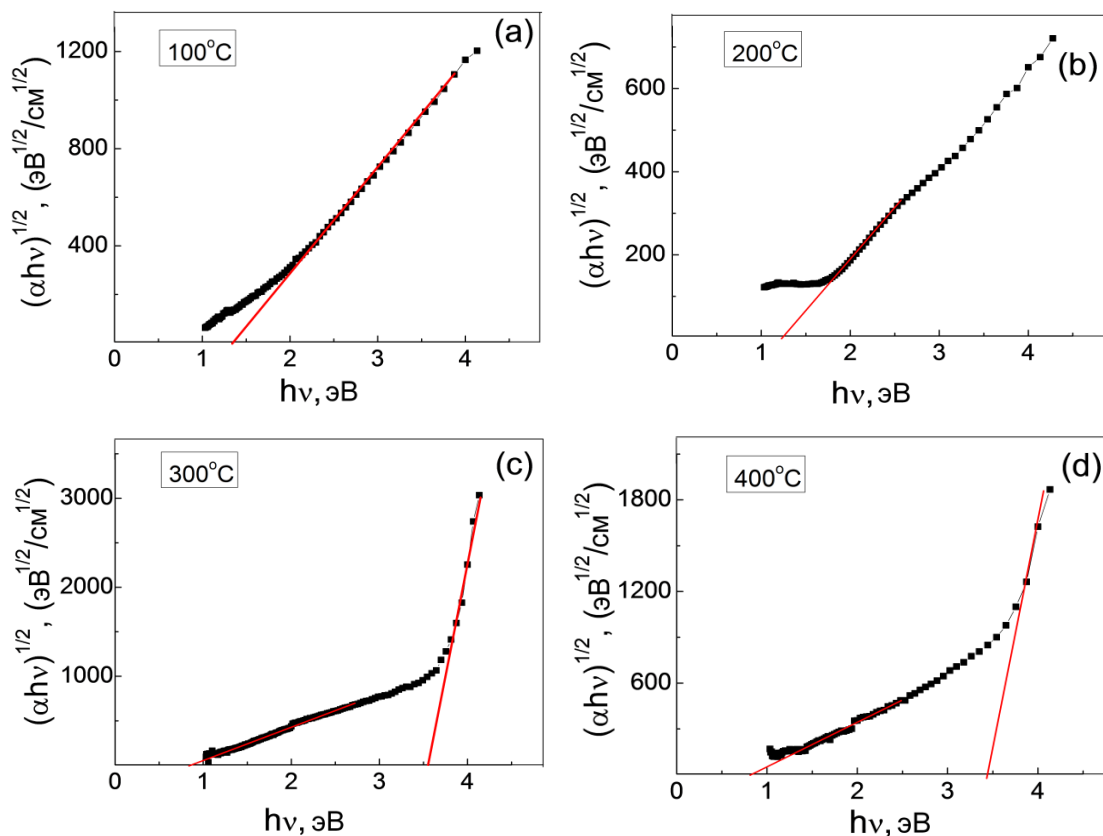


Рис. 4.10. Определение оптической ширины запрещенной зоны DLC пленок, полученных при температуре подложки: $T_s = 100^\circ\text{C}$ (a), $T_s = 200^\circ\text{C}$ (b), $T_s = 300^\circ\text{C}$ (c), $T_s = 400^\circ\text{C}$ (d).

Согласно расчетам для пленки DLC 100°C ширина запрещенной зоны (или же щель Тауца) E_g^T составляла 1,35 эВ. Для пленки DLC 200°C – 1,24 эВ. Для высокотемпературных пленок на зависимостях $(\alpha hv)^{1/2}$ - $h\nu$ зафиксировано 2 энергетических перехода с энергиями: для пленки DLC 300°C – 3,55 и 0,82 эВ и для пленки DLC 400°C – 3,45 и 0,8 эВ.

Пленки, полученные при низких температурах $T_s = 100$ - 200°C , имеют зависимости оптического поглощения от энергии фотонов, близкие к обычно наблюдаемым для аморфных углеродных пленок [101,132-134]. С учетом

результатов выполненных ПЭМ исследований и Рамановской спектроскопии такие пленки хорошо описываются моделью, предложенной Робертсоном и О'Рейлли. Однако ширина запрещенной зоны исследуемых пленок, определенная из графиков Тауца, почти вдвое меньше E_g^T характерной для тетраэдрического аморфного углерода. По нашему мнению, это связано с несколько повышенным содержанием sp^2 связей для 100°C пленки (~ 20%), и преобладающим содержанием sp^2 связей для 200°C пленки (~ 80%), малым размером sp^2 нанокластеров (графитовых сеток, плоскостей) ~ 1 нм и степенью их деформации, поскольку для таких пленок реализуются достаточно большие микронапряжения, вызывающие деформацию графитовых плоскостей.

Повышение температуры подложки до 300-400°C приводит к появлению помимо низкоэнергетического перехода скачка поглощения в области энергий вблизи 4 эВ. Так, на графиках Тауца выявляются два прямолинейных участка, один из которых соответствует щели менее 1 эВ, а второй с E_g^T ~ 3,55 и 3,45 эВ для T_s 300 и 400°C, соответственно. Появление двух прямолинейных участков и, соответственно, двух щелей Тауца указывает на композитное строение образца, что согласуется с результатами ПЭМ исследований. Широкозонная компонента композита имеет оптическую щель Тауца более широкую, чем у алмазоподобных пленок (ta-C), имеющих концентрацию sp^3 связей до 88% (3эВ [101]). Для узкозонной компоненты с увеличением T_s оптическая щель немонотонно уменьшается от 1,35 до 0,8 эВ. В области T_s ~ 200-300°C наблюдается резкое изменение величины оптической щели от 1,24 до 0,82 эВ (~ 35%), которое соответствует формированию трехмерных нанокристаллов графита с размером ~ 1,5-2 нм. Это связано с тем, что дефектность углеродных сеток понижается в этом температурном диапазоне, так как активируются диффузионные процессы при нанесении пленки и имеет место отжиг дефектных состояний, что приводит к совершенствованию структуры sp^2 образований. С уменьшением

дефектности растет размер кластера, что сопровождается уменьшением E_g [135].

Таким образом, можно сделать вывод, что для низких температур нанесения (до 200°C) узкозонная компонента связана с двухмерными графитоподобными кластерами, а для высоких температур ($T_s \geq 300^\circ\text{C}$) – с трехмерными нанокристаллами. Графит не имеет запрещенной зоны, но при малых размерах кристаллов (порядка нанометров) из-за пространственного квантования появляется щель между зоной проводимости и валентной зоной [84]. Размер запрещенной зоны E_g^T при этом зависит от количества шестиугольных ячеек в графеновых плоскостях [84] и уменьшается с увеличением диаметра кластера.

Следовательно, для композита с температурами нанесения $300\text{--}400^\circ\text{C}$ компоненту с узкой оптической щелью (<1 эВ) мы относим к графитовыми нанокристаллами, а компонента, имеющая широкую оптическую щель, является алмазоподобной аморфной матрицей нанокомпозита. Ширина оптической щели ($E_g^T \sim 3,45\text{--}3,55$ эВ) позволяет предположить, что аморфная матрица нанокомпозита содержит свыше 90% sp^3 связей и близка по свойствам к аморфному алмазу.

Предложенная двухкомпонентная модель для нанокомпозитов, получаемых из ионного потока C_{60} с $E = 5\text{ кэВ}$ при высоких температурах нанесения, подтверждается результатами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и туннельной спектроскопии (ТС), выполненных Пухой Е.В и др. в [136]. В работе исследовались углеродные пленки, осажденные из пучка ионов C_{60} на подложки Si (100) и керамику (окись алюминия) при температуре 400°C .

На рис.4.11 показаны СТМ изображения поверхности нанокомпозитной пленки, полученной при температуре подложки 400°C . Характерной особенностью поверхности является наличие квазипериодических глобулярных структур с поперечным размером от 2 до 4 нм и высотой

порядка 1 нм. Они выстроены в ряды и цепочки на всей поверхности пленки. В соответствии с предложенной моделью [130,136] для такой структуры, наблюдаемые субструктурные элементы, представляют собой графитовые нанокристаллы, покрытые аморфной алмазоподобной оболочкой. Анализ ПЭМ темнопольных изображений (рис.4.2-с) в отражениях типа (002) графита показал, что размер графитовых нанокристаллов (1-2 нм) несколько меньше характерного размера глобулярных структур, наблюдаемых с помощью СТМ. Таким образом, аморфная алмазоподобная оболочка, обеспечивающая высокие механические свойства, может иметь толщину до 1.5 нм.

Особенностью СТМ-изображений поверхности образца является отсутствие упорядоченных гексагональных структур, характерных для базисных плоскостей графита. Это связано с ориентацией нанокристаллов – их графеновые плоскости по данным ПЭМ, лежат перпендикулярно поверхности пленки. Наблюдаемые глобулярные структуры имеют аморфную алмазоподобную поверхность, и графитовые плоскости находятся внутри них, а на поверхность глобул могут выступать лишь их краевые части.

Наиболее обогащенная sp^3 связями пленка (85% sp^3 связей), полученная вакуумно-дуговым методом, имела ширину запрещенной зоны около 2,55 эВ и слабую p-проводимость.

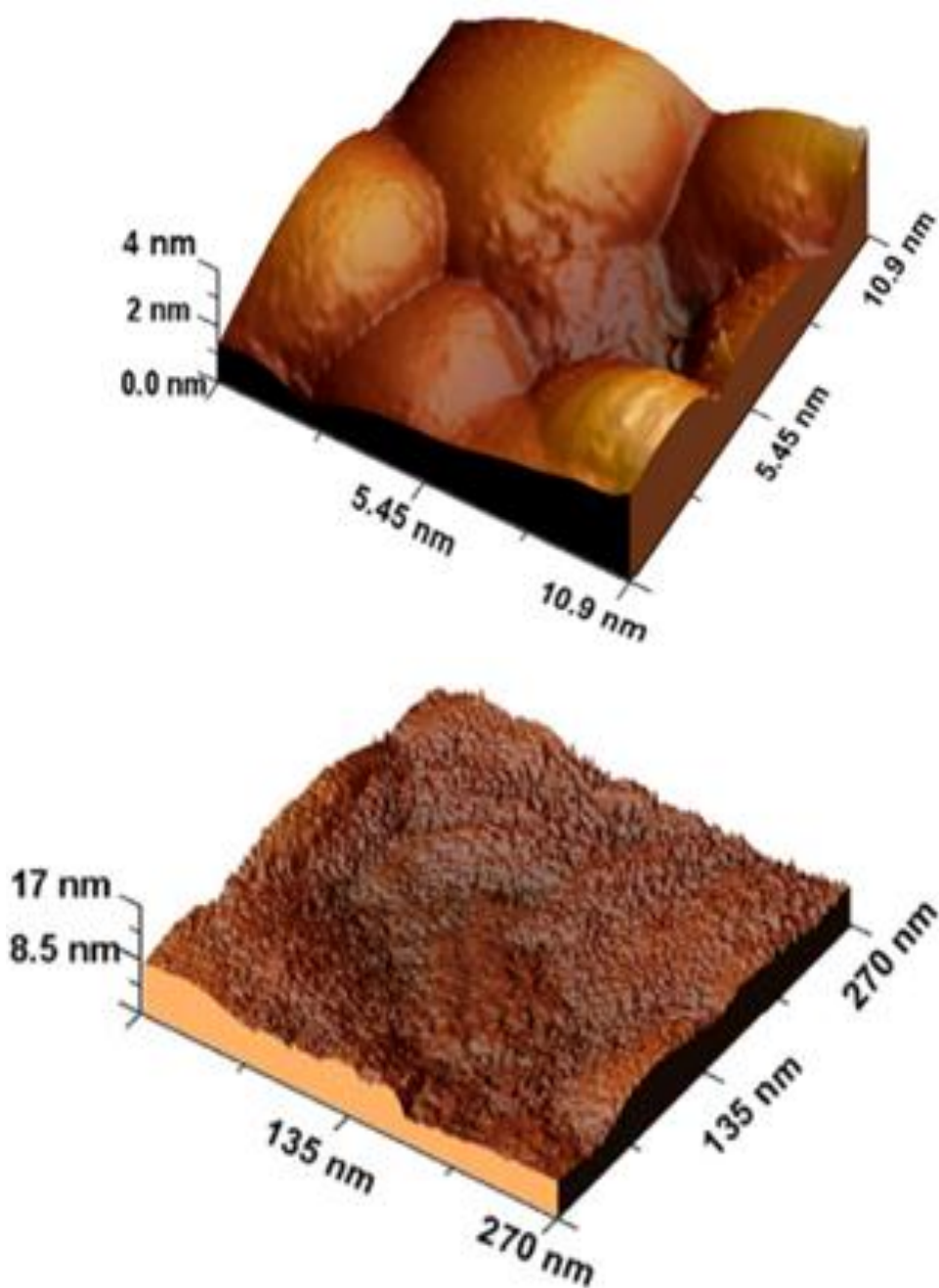


Рис. 4.11. СТМ-изображение морфологии поверхности нанокомпозитной пленки [136].

Туннельные спектры пленок, полученных из ионов C_{60} , имеют ряд особенностей по сравнению с алмазоподобными пленками, полученными из атомарного потока углеродных ионов оптимальной энергии (100 эВ), одна из которых заключается в том, что ширина запрещенной зоны в зависимости от горизонтальной позиции зонда варьировалась от 1,3 эВ до 4,6 эВ.

Изменение ширины запрещенной зоны при перемещении вдоль поверхности образца может быть связано, в первую очередь, с нанокompозитным строением пленки. Поскольку нанокристаллы графита размером 1-2 нм заключены в алмазоподобную матрицу, локальный туннельный спектр, снимаемый на зонд, может соответствовать либо аморфному алмазу, либо нанокристаллическому графиту.

На рисунках 4.12 и 4.13 представлены локальные туннельные спектры от узкозонного и широкозонного участков поверхности DLC пленки, полученной из ионов C_{60} с $E = 5 \text{ кэВ}$ при 400°C , и построенная с их помощью электронная плотность состояний (ЭПС).

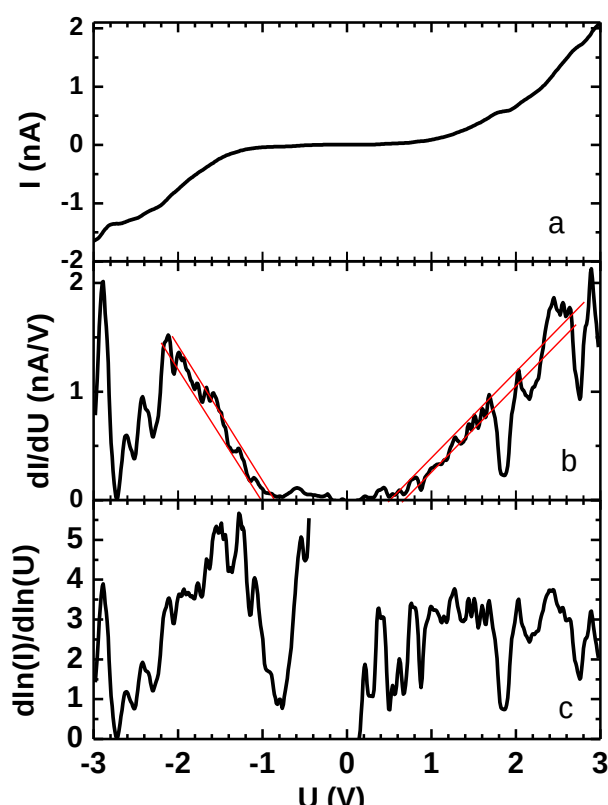


Рис. 4.12. ВАХ туннельного тока (а), дифференциальная проводимость (b) и нормированная дифференциальная проводимость (с) для участка образца, имеющего ширину запрещенной зоны $\sim 1,4$ эВ. Тонкими линиями показаны касательные, при усреднении по которым определялись границы запрещенной зоны [136].

Узкозонные участки пленки ($E_g \sim 1,4$ эВ), связанные с графитовой компонентой, на графиках дифференциальной проводимости, как правило, имеют смещение нулевого тока в область отрицательных потенциалов (рис.4.12-b), то есть графитоподобные участки имеют p-тип проводимости.

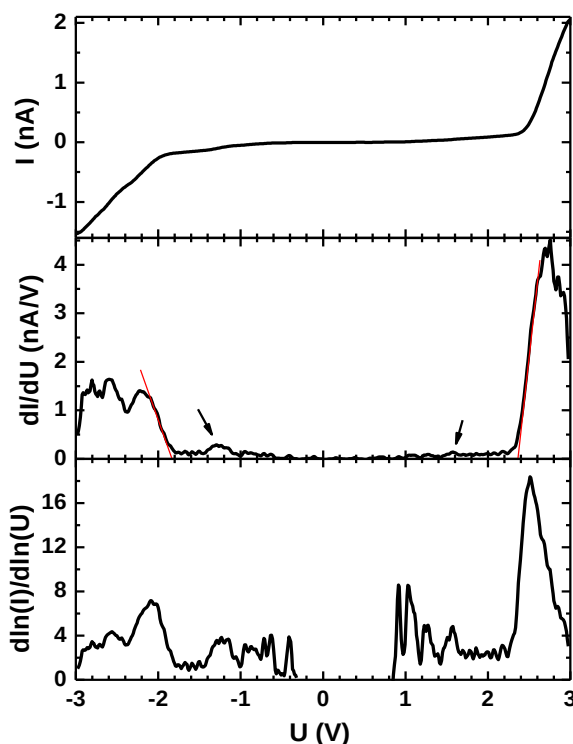


Рис. 4.13. ВАХ туннельного тока (а), дифференциальная проводимость (b) и нормированная дифференциальная проводимость (с) для участка образца, имеющего ширину запрещенной зоны $\sim 4,2$ эВ. Тонкими линиями показаны касательные, с помощью которых определялись границы запрещенной зоны [136].

Широкозонные участки поверхности ($E_g \sim 4,2$ эВ) соответствуют аморфному алмазу, в котором присутствуют только σ -связи (рис.4.13-b). Таким образом, кроме графитовых нанокристаллов мы исследуем электронные свойства матрицы, которая обеспечивают высокие механические свойства пленок. Структура ЭПС в области зоны

проводимости и валентной зоны (зависимости dI/dU и $d\ln(I)/d\ln(U)$ от потенциала смещения образца), наблюдаемая от широкозонных участков, весьма близка к ЭПС, полученной в [137] для алмазоподобных с 100% содержанием sp^3 связей. Смещение запрещенной зоны в область положительных потенциалов образца говорит о проводимости р-типа, что так же характерно для алмазных и алмазоподобных структур.

Сравнение ЭПС для пленок, полученных из пучка ионов C_{60} , и результатов моделирования на основе теории плотности позволяет сделать вывод о том, что участки с шириной запрещенной зоны $> 4\text{эВ}$ и р-типом проводимости являются аморфным алмазом с почти 100% sp^3 гибридизацией. ЭПС с шириной запрещенной зоны 1,3-1,5 эВ и п-типом проводимости относится к нанокристаллам графита. Появление щели между зоной проводимости и валентной зоной обусловлено пространственным квантованием. Характерный размер кристалла графита, вычисленный, исходя из ширины запрещенной зоны, в этом случае составляет 1,1-1,2 нм.

Анализ данных туннельной спектроскопии показывает, что нанокompозитные пленки являются электронным материалом с множеством р-п переходов, в которых узкозонные области разделены между собой тонким (до 1,5 нм) широкозонным барьером. Такая структура имеет особенности зарядопереноса носителей электрического тока [136].

Выводы к разделу 4

1. Исследованы особенности формирования структуры DLC пленок, полученных из ускоренных ионов C_{60} с $E = 5\text{ кэВ}$ в температурном диапазоне 100-400°C. Электронно-микроскопические исследования показали, что в указанном температурном диапазоне происходит эволюция структуры пленок от аморфного состояния до нанокompозитного. Изменения на картинах микродифракции и снимках поверхности свидетельствуют об

образовании графитовой фазы в растущих углеродных пленках при $T_s > 200^\circ\text{C}$, увеличении размера нанокристаллов графита при дальнейшем повышении температуры осаждения и формировании углеродного нанокompозита при 400°C , состоящего из алмазоподобной аморфной и графитовой фаз. Эти данные подтверждаются результатами спектроскопии комбинационного рассеяния и туннельной спектроскопии.

2. Исследованы механические свойства DLC пленок, полученных из ускоренных ионов C_{60} с $E = 5$ кэВ в температурном диапазоне $100\text{-}400^\circ\text{C}$. Установлено, что во всем интервале T_s пленки обладают твердостью $H = 46\text{-}50$ ГПа, модулем упругости $E = 340\text{-}370$ ГПа и высоким соотношением твердости и модуля упругости $H/E \approx 0,14$. Максимальные значения прочностных характеристик пленок получены при температуре подложки $T_s = 300^\circ\text{C}$.

3. Установлено, что электрическое сопротивление исследуемых пленок падает от 10^2 до 10^{-4} Ом·м с увеличением температуры подложки. Сопротивление для пленки, полученной при температуре подложки 400°C , имеет тот же порядок, что и сопротивление графита ($2 \cdot 10^{-4}$ Ом·м). Электрическая проводимость в диапазоне от 100 до 400°C меняется от $0,13$ до 3000 См/м, соответственно. Таким образом, изменением T_s можно получить сверхтвердые ($H \sim 50$ ГПа) и упругие пленки с высокой проводимостью (более 3000 См/м).

4. Рассчитаны спектры поглощения и оптическая ширина запрещенной зоны для DLC пленок, полученных из ускоренных ионов C_{60} с $E = 5$ кэВ в температурном диапазоне $100\text{-}400^\circ\text{C}$. Установлено, что для пленки DLC 100°C ширина запрещенной зоны E_g^T составляла $1,35$ эВ. Для пленки DLC 200°C – $1,24$ эВ. При дальнейшем повышении температуры появляются два энергетических перехода с энергиями $3,55$ и $0,82$ эВ (DLC 300°C) и $3,45$ и $0,8$ эВ (DLC 400°C).

5. С помощью ПЭМ и Рамановской спектроскопии установлено, что низкотемпературные (100, 200°C) DLC пленки имеют две составляющие: аморфная фаза (sp^3 фракции) и оборванные графитовые плоскости (sp^2 фракции). Определяемая по спектрам поглощения $E_g^T = 1,24-1,35$ эВ связана с двухмерными sp^2 -графитоподобными кластерами. Для высоких температур нанесения ($T_s \geq 300^\circ\text{C}$), когда в пленке формируется графитоподобная фаза, на спектрах поглощения присутствуют две энергетические компоненты: узкозонная с $E_g^T \sim 1$ эВ связана с трехмерными нанокристаллами графита, а компонента, имеющая широкую оптическую щель $E_g^T \sim 3,45-3,55$ эВ, является алмазоподобной аморфной матрицей нанокompозита. Эти данные так же согласуются с результатами туннельной спектроскопии.

Экспериментальные результаты, изложенные в данном разделе, отражены в работах [103, 135, 140].

РАЗДЕЛ 5

СИНТЕЗ И СВОЙСВА ГЕТЕРОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

5.1 Особенности формирования системы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag

При получении системы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag качестве внешнего проводящего прозрачного контакта применялись пленки ITO (In₂O₃ с 10% SnO₂), полученные путем магнетронного распыления в вакууме на стеклянную подложку, толщиной $t = 0,4$ мкм. Пленки имеют высокое сопротивление и представляют собой омический контакт.

Спектральные зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ для пленки ITO представлены на рис.5.1

В видимой области спектра (рис.5.1 – кривая 1) пленка ITO характеризуется коэффициентом отражения порядка 10-14%, который возрастает в УФ области. В спектральном диапазоне 390-1200 нм, соответствующем ближней ИК и видимой областям спектра, коэффициент пропускания пленок составляет $T = 85-90\%$ (рис.5.1 – кривая 2).

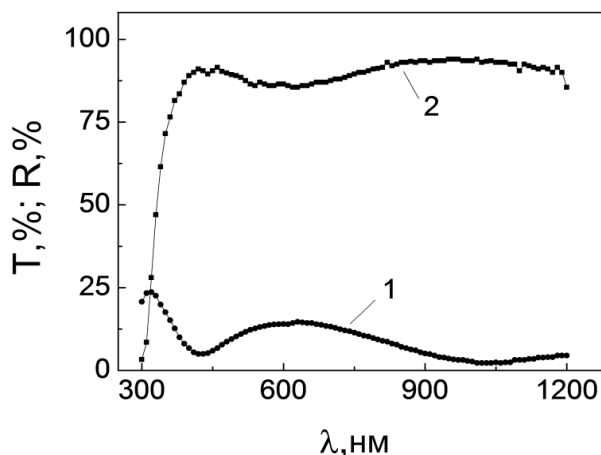


Рис. 5.1. Спектры отражения (1) и пропускания (2) пленки ITO.

На рисунке 5.2 приведена зависимость коэффициента поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, которая использовались для определения ширины запрещенной зоны пленки ИТО. Как видно из рисунка, эта зависимость в области энергий, близких к красной границе фотоэффекта, аппроксимируется прямыми линиями, а их пересечение с осью энергий позволяет определить E_g . В случае пленки ИТО (рис.5.2) ширина запрещенной зоны составляла $E_g = 3,7$ эВ. Ширина запрещенной зоны пленки, соответствующая межзонным переходам, попадающим по частоте в УФ область спектра, и высокие коэффициенты пропускания в ИК и видимой области спектра определяют выбор пленки ИТО в качестве прозрачного контакта для гетеросистемы с рабочей областью преобразуемых энергий 1-3 эВ.

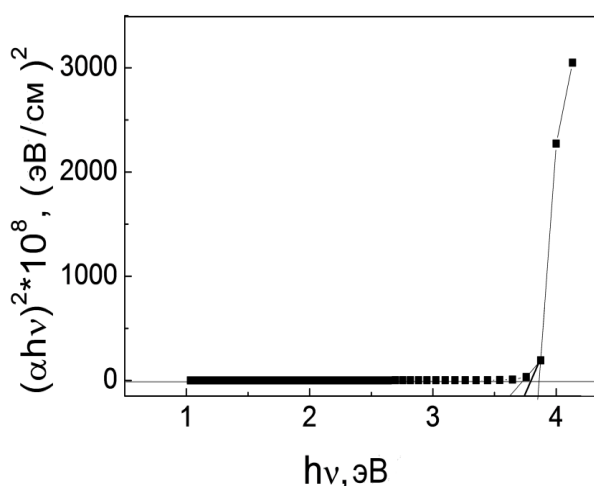


Рис. 5.2. Определение оптической ширины запрещенной зоны пленки ИТО.

После получения на стеклянной подложке контакта из ИТО на нее наносилась DLC пленка из ионного пучка со средней энергией ионов C_{60} $E = 5$ кэВ при температуре подложки 100°C . Эта пленка имела аморфную структуру и слабо развитый рельеф поверхности. Согласно расчетам для DLC пленки ширина запрещенной зоны E_g составляла 1,35 эВ. Затем

термическим вакуумным испарением при температуре подложки 50°C была получена пленка C_{60} . На спектре пленки C_{60} зафиксировано 3 характерных энергетических перехода. Расчет энергии переходов дал следующие значения: $E_{g1} = 1,8$ эВ, $E_{g2} = 2,4$ эВ, $E_{g3} = 3,2$ эВ. Из них переход E_{g1} с энергией 1,8 эВ соответствует ширине запрещенной зоны пленки C_{60} . В завершении на полученную систему были нанесены серебряные контакты.

5.2 Темновая и нагрузочная вольтамперные характеристики системы стекло/ITO/ DLC/ C_{60} /Ag

На основе описанных в пункте 5.1 пленок была получена система стекло/ITO/DLC/ C_{60} /Ag, демонстрирующая фотовольтаический эффект. При освещении поверхности зафиксировано падение сопротивления образца на 2 порядка.

Для исследуемой системы снималась темновая вольтамперная характеристика, которая представлена на рис.5.3.

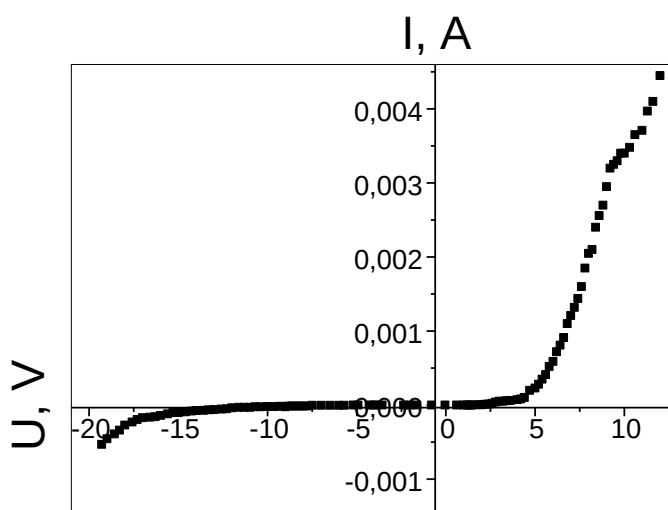


Рис. 5.3. Темновая вольтамперная характеристика системы стекло/ITO/DLC/ C_{60} /Ag.

Асимметрия вольтамперной характеристики указывает на то, что для системы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag в зоне контакта слоев DLC и C₆₀ формируется р-п переход, способный эффективно сепарировать возбужденные светом в фуллеритовой пленке носители заряда. Известно [138,139], что многослойные системы Ag/a-C/ITO/ и Ag/C₆₀/ITO демонстрируют омическое поведение на вольт-амперных характеристиках. Следовательно, р-п переход формируется на межфазной границе слоев DLC и C₆₀. Это открывает перспективу создания на основе таких систем фотоэлектрических преобразователей.

Кроме того, для системы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag снималась нагрузочная вольтамперная характеристика, представленная на рисунке 5.4.

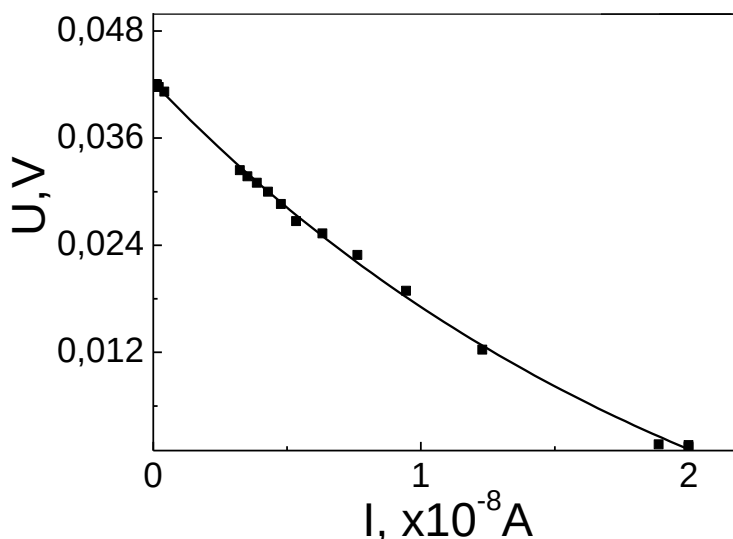


Рис. 5.4. Нагрузочная вольтамперная характеристика системы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag.

Эта кривая позволяет определить максимальное значение напряжения, которое способна генерировать система стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag, а также максимальный ток, который определяется внутренним сопротивлением такой системы. Максимальная мощность, выдаваемая системой, определяется как максимальная площадь прямоугольника, вписанного под кривую, и может

быть найдена путем дифференцирования величины произведения напряжения на ток и нахождения экстремума данной функции. Значение максимальной мощности используется для расчета КПД фотоэлектрического преобразователя. Напряжение холостого хода и ток короткого замыкания такой системы (на контактах площадью 8 см^2) составляют 0,0425 В и 20 нА, соответственно.

5.3 Модификация углеродных пленок гетеросистем за счет формирования в них дополнительных структур

В аморфных углеродных пленках (DLC) возможно формирование квантовых точек с характерными размерами от единиц до десятков нанометров во всех трех измерениях. Когда линейные размеры области пространственной локализации частиц становятся меньше длины их свободного пробега в неограниченном материале, возникает эффект размерного квантования энергетических спектров этих частиц. Такие низкоразмерные системы служат базой для создания новых оптоэлектронных устройств, основанных на наноструктурах.

В данном разделе исследуются оптические свойства и структура синтезированной многослойной системы алмазоподобная углеродная пленка/углеродные квантовые точки/пленка фуллерита C_{60} (DLC/Qdots/ C_{60}).

Квантовые точки были получены на поверхности DLC пленки, предварительно полученной при 100°C (исследованной в п.4.1), при $T_s = 400^\circ\text{C}$ из пучка ускоренных ионов C_{60} с энергией 5 кэВ. Затем на систему DLC/Qdots при комнатной температуре была нанесена тонкая пленка фуллерита C_{60} путем вакуумного термического осаждения. Для оптических исследований было получено две системы: с квантовыми точками (DLC/Qdots/ C_{60}) и без (DLC/ C_{60}) в едином технологическом цикле.

5.3.1 Оптические свойства системы DLC/Qdots/C₆₀

На спектре поглощения синтезированной системы DLC/Qdots/C₆₀ было зафиксировано 5 энергетических переходов с энергиями $E_{g1} = 1,8$ эВ, $E_{g2} = 2,2$ эВ, $E_{g3} = 3$, $E_{g4} = 3,8$ и $E_{g5} = 4,3$ эВ (рис. 5.5).

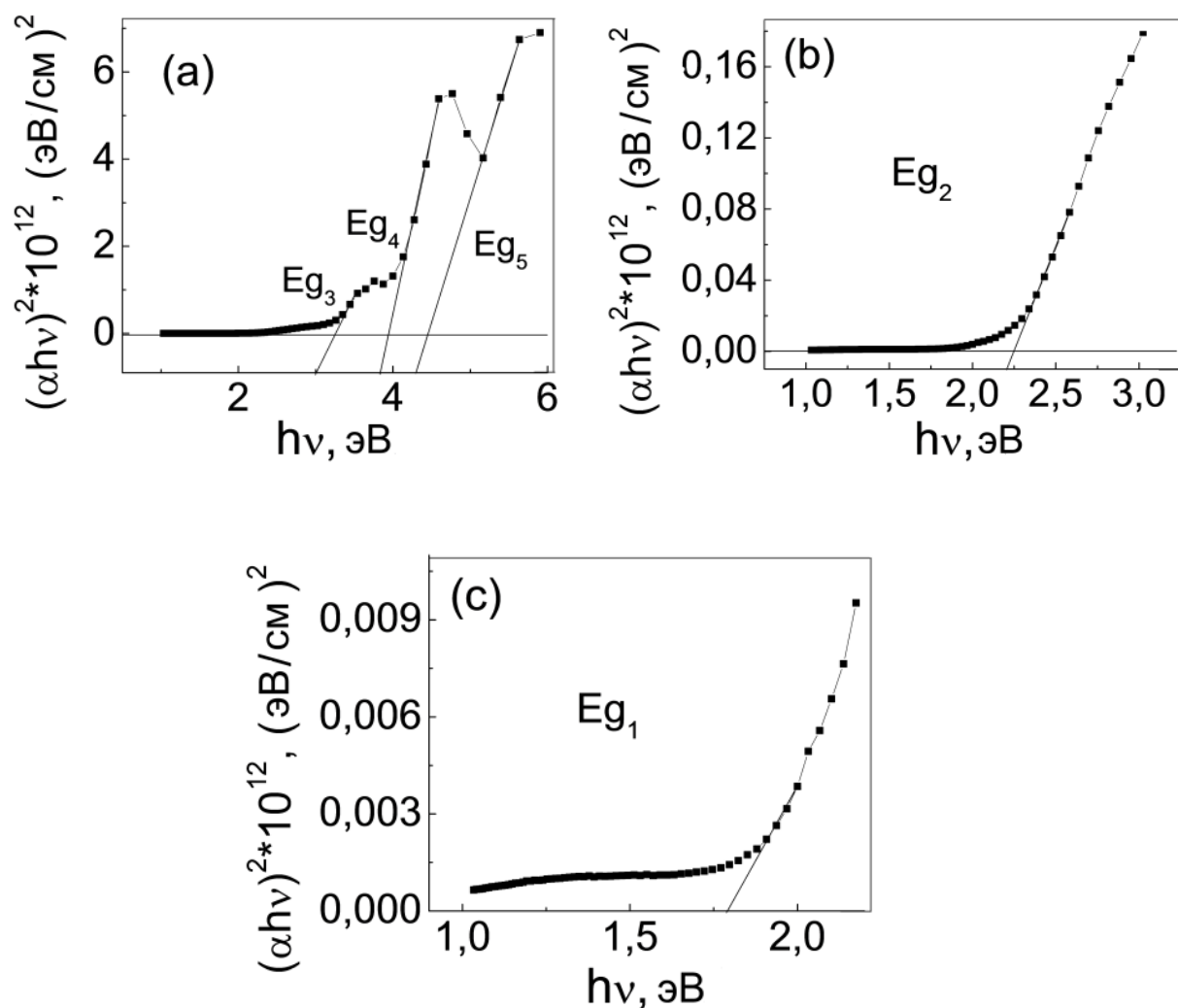


Рис. 5.5. Определение оптической ширины запрещенных зон слоев системы DLC/Qdots/C₆₀.

Переходы 1,3,4 являются характерными для пленки C₆₀, а переход 2 соответствует ширине запрещенной зоны DLC пленки. В то время как на

спектрах поглощения системы без квантовых точек (DLC/C₆₀) переходы 1,2,3,4 сохраняются, а переход 5 отсутствует (рис.5.6). Для лучшей визуализации энергетических переходов E_{g1} и E_{g2} для обеих многослойных систем на рис.3 и 4 (b,c) приведены увеличенные изображения соответствующих участков спектра.

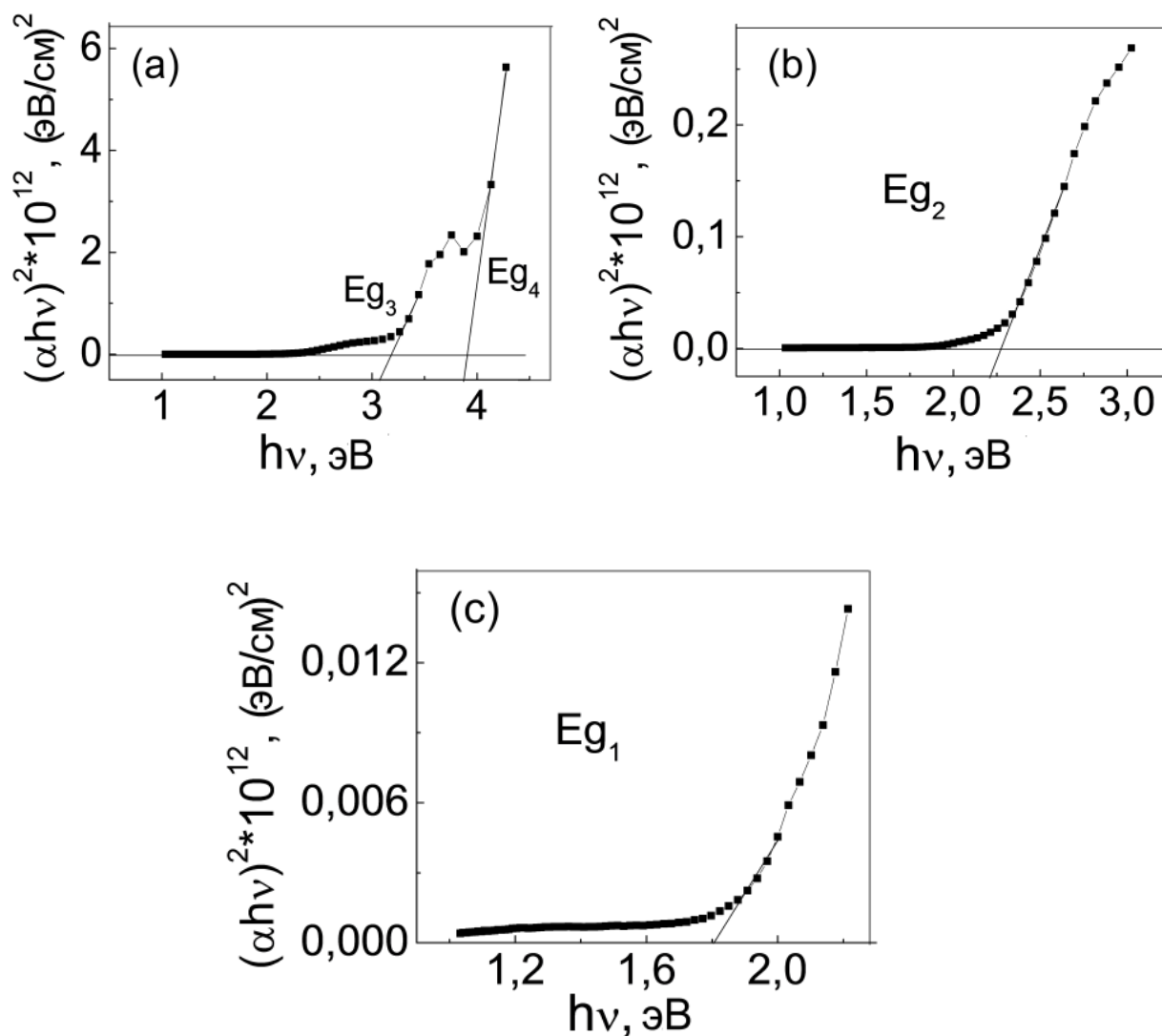


Рис. 5.6. Определение оптической ширины запрещенных зон слоев системы DLC/C₆₀.

Следовательно, переход E_{g5} с энергией 4,3 эВ указывает на наличие в системе с квантовыми точками дополнительной структуры.

Для исключения возможности влияния отжига на структуру, а, следовательно, и на оптические характеристики сто градусной DLC пленки нами были получены спектры поглощения пленки до и после отжига при 400°C, представленные на рис.5.7. Как видно из рис.5.7, спектры поглощения пленки до и после отжига одинаковы и характеризуются одним энергетическим переходом с $E_g = 2,5$ эВ, соответствующим оптической ширине запрещенной зоны материала. Таким образом, установлено, что отжиг при 400°C не приводит к изменению оптических характеристик и структуры DLC пленки.

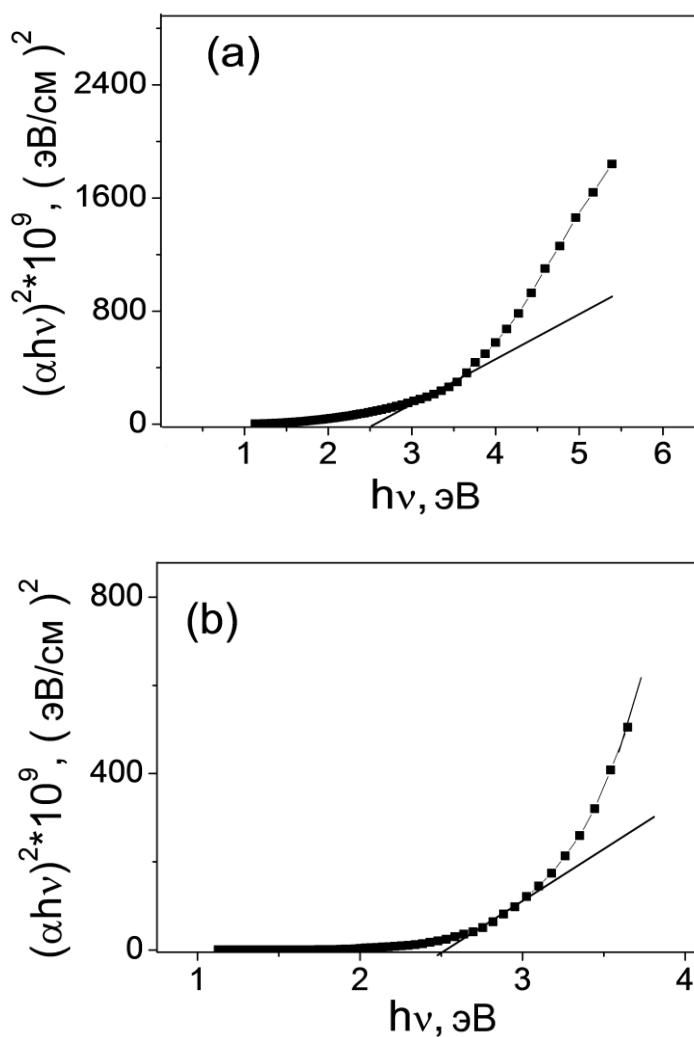


Рис. 5.7. Определение оптической ширины запрещенной зоны DLC пленок: (a) – без отжига, (b) – отжиг при 400°C.

Известно, что конденсированные пленки C_{60} обладают сложным спектром энергетических переходов в широком оптическом диапазоне, и помимо ранее описанных характерных энергетических переходов на спектрах поглощения C_{60} могут фиксироваться и переходы с энергией $E_g = 4,2-4,3$ эВ. В связи с этим, что бы исключить вероятность, что переход с энергией $E_{g5} = 4,3$ эВ зафиксированный для системы с квантовыми точками является энергетическим переходом пленки C_{60} , нами была получена система DLC/Qdots при аналогичных условиях, но без фуллерена. Спектр поглощения такой системы представлен на рис.5.8.

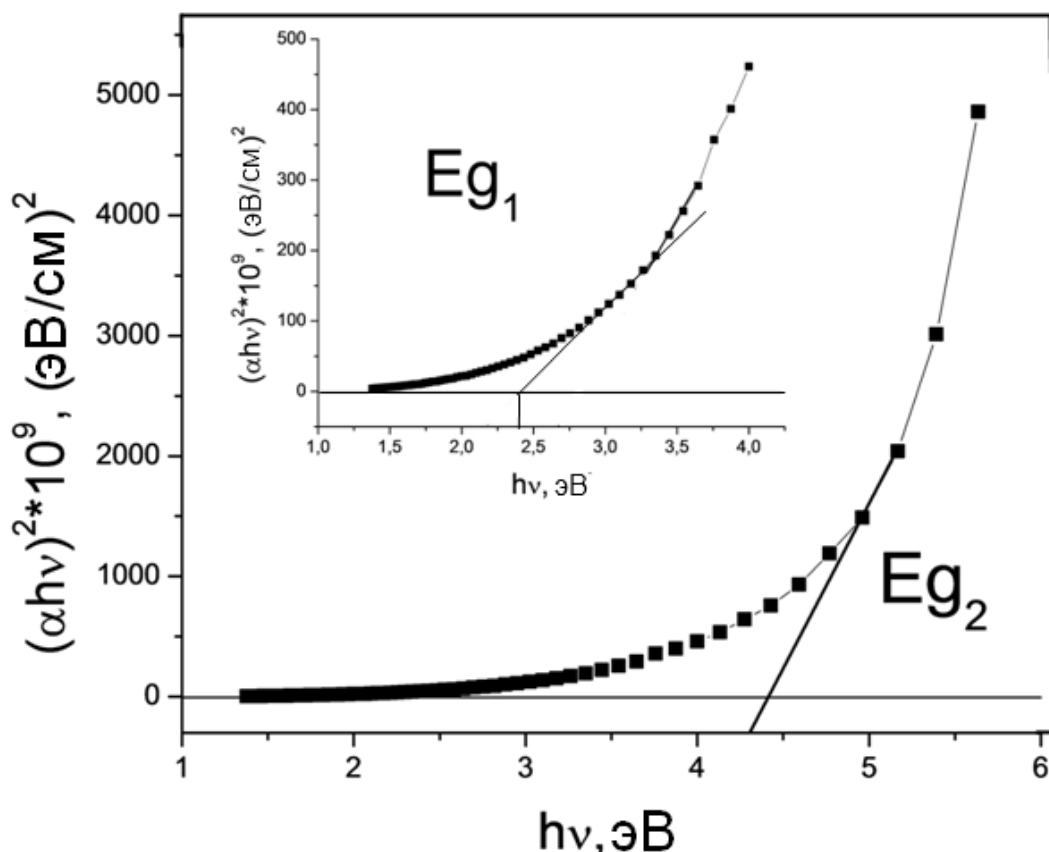


Рис. 5.8. Определение оптической ширины запрещенной зоны слоев системы DLC/Qdots.

Для системы DLC/Qdots зафиксировано 2 энергетических перехода с энергиями $E_{g1} = 2,4$ эВ и $E_{g2} = 4,3$ эВ. Следовательно, учитывая, что отжиг

DLC пленки при 400°C не приводит к появлению дополнительных энергетических переходов и переход с $E_{g5} = 4,3$ эВ в отсутствие фуллерена в исследуемой системе сохраняется, можно сделать вывод, что при облучении DLC пленки ускоренными ионами C_{60} в системе DLC/Qdots/ C_{60} действительно формируется дополнительная структура.

5.3.2 Структурные характеристики системы DLC/Qdots

Для подтверждения результатов, полученных на основе оптических исследований, были выполнены электронно-микроскопические (ПЭМ) исследования структуры системы с квантовыми точками.

Исследования структуры тонкопленочной системы DLC/Qdots были проведены на образцах, полученных в тех же условиях, что и образцы для оптических исследований. Пленки исследовались в свободном состоянии после растворения подложек в растворах кислот. На рисунке 5.9 и 5.10 представлены картины микродифракции и результаты фотометрирования дифракционных картин DLC пленки, полученной из пучка ионов C_{60} со средней энергией 5 кэВ при $T_s = 100^{\circ}\text{C}$, и системы DLC/Qdots, где квантовые точки были получены на сто градусной DLC пленке при $T_s = 400^{\circ}\text{C}$ из пучка ускоренных ионов C_{60} с энергией 5 кэВ. Микродифракция DLC пленки представляет собой два гало с максимумами, характерными для а-С и соответствующими межплоскостным расстояниям $\sim 0,112$ и $\sim 0,207$ нм. Для более качественного анализа и повышения точности выявления максимумов на картине микродифракции она была фотометрирована (рис.5.9b) и преобразована путем вычитания фона (рис.5.9c). Последняя операция позволяет выявлять как пики высокой, так и низкой интенсивности, что позволяет улучшить качество интерпретации дифракционной картины. Данное преобразование подтвердило наличие только двух максимумов с приведенными выше межплоскостными расстояниями.

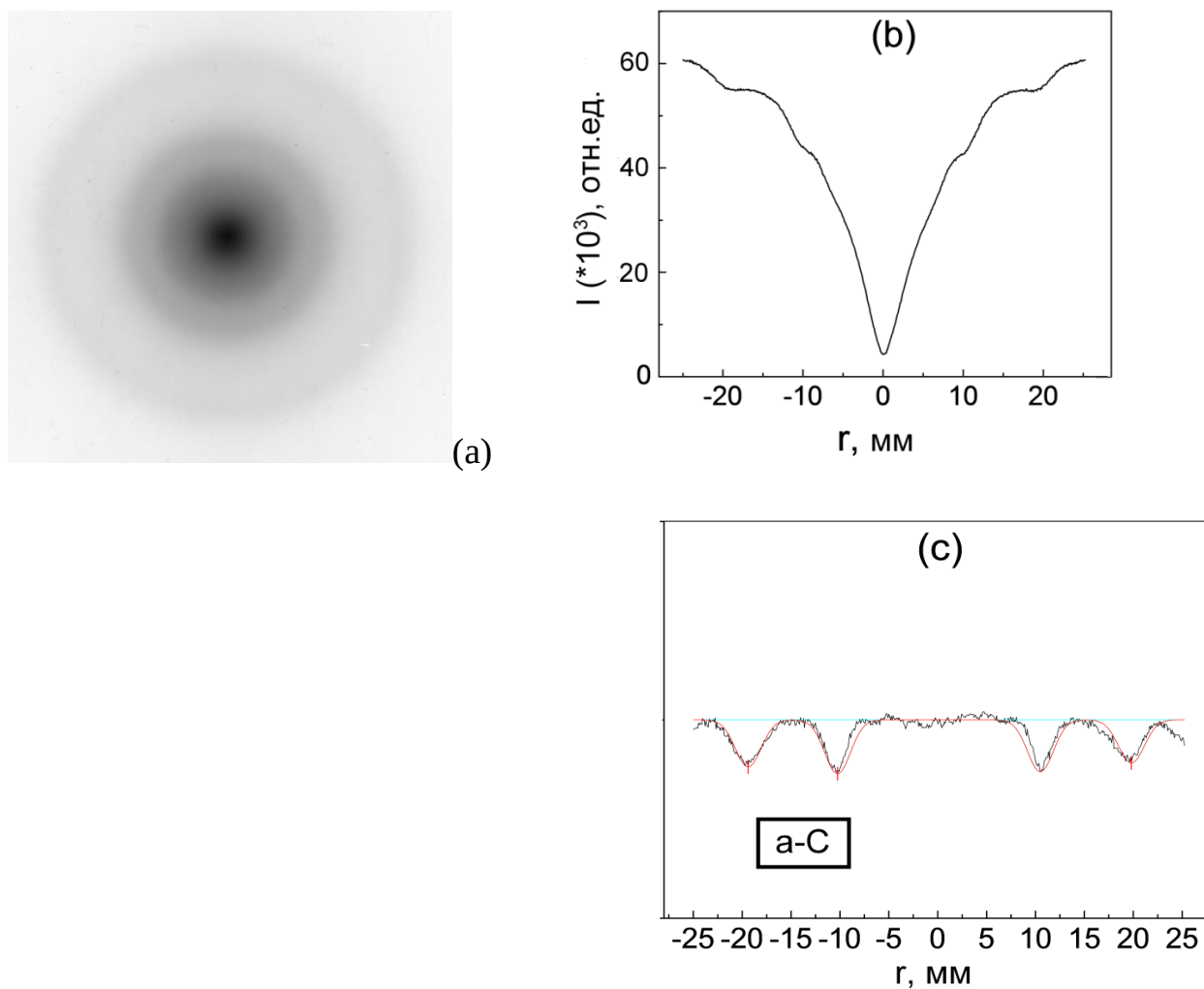


Рис. 5.9. Картина микродифракции DLC пленки (а) с результатами фотометрирования дифракционной картины (б) и ее профиль с вычетом фона (с).

На картине микродифракции системы DLC/Qdots (рис.5.10) зафиксировано слабое широкое кольцо, соответствующее плоскостям графита (002) при сохранении интенсивных гало аморфной фазы. Картина микродифракции системы также была фотометрирована (рис.5.10б) и преобразована путем вычитания фона (рис.5.10с). Данное преобразование подтвердило наличие дополнительного третьего максимума с межплоскостным расстоянием близким к периоду плоскостей (002) графита.

Эти изменения на картинах микродифракции свидетельствуют о том, что при облучении DLC пленки ускоренными ионами C_{60} на ее поверхности формируется дополнительная структура, соответствующая графитовой фазе.

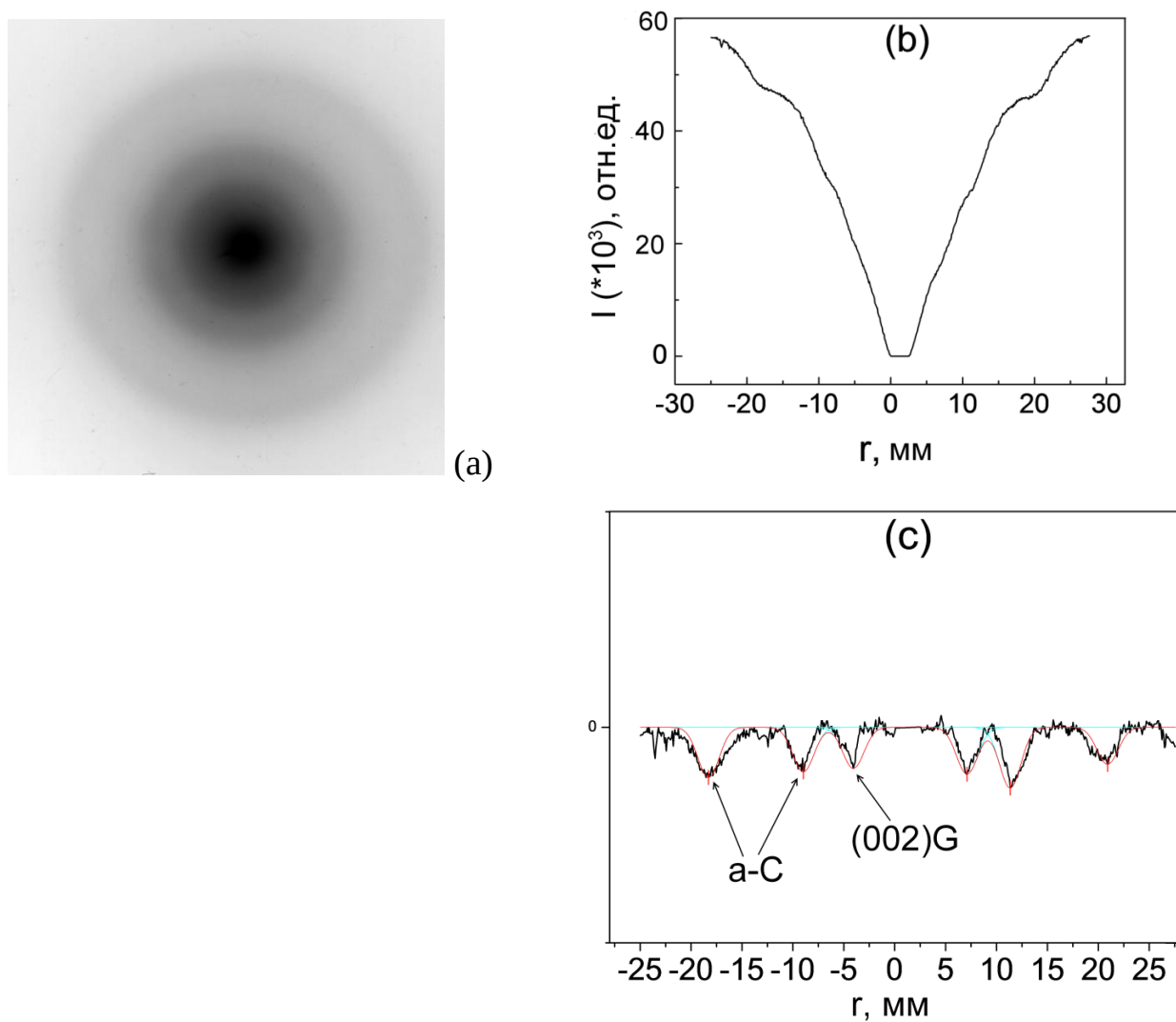


Рис. 5.10. Картина микродифракции системы DLC/Qdots (а) с результатами фотометрирования дифракционной картины (б) и ее профиль с вычетом фона (с).

Выводы к разделу 5

1. Исследованы темновые и нагрузочные вольтамперные характеристики гетеросистемы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag, демонстрирующей фотовольтаический эффект. Асимметрия вольтамперной характеристики указывает на то, что для системы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag в зоне контакта слоев DLC и C₆₀ формируется р-п переход. Напряжение холостого хода и ток короткого замыкания такой системы составляют 0,0425 В и 20 нА, соответственно.

2. Выполнены структурные исследования гетеросистемы, на основе углеродных пленок, модифицированной посредством формирования на поверхности DLC пленки квантовых точек. Изменения на картинах микродифракции свидетельствуют о том, что при облучении DLC пленки ускоренными ионами C₆₀ на ее поверхности формируется дополнительная структура, соответствующая графитовой фазе.

3. Рассчитаны спектры поглощения и оптическая ширина запрещенных зон для системы DLC/Qdots/C₆₀. На спектре поглощения системы зафиксировано 5 энергетических переходов с энергиями $E_{g1} = 1,8$ эВ, $E_{g2} = 2,2$ эВ, $E_{g3} = 3$, $E_{g4} = 3,8$ и $E_{g5} = 4,3$ эВ. Сравнительный анализ спектров поглощения систем DLC/Qdots/C₆₀ и DLC/C₆₀ позволяет заключить, что переходы 1,3,4 являются характерными для пленки C₆₀, переход 2 соответствует ширине запрещенной зоны DLC пленки, а переход 5 с энергией 4,3 эВ указывает на наличие в системе с квантовыми точками дополнительной структуры.

Экспериментальные результаты, изложенные в данном разделе, отражены в работах [140,143].

ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена научная задача, которая состоит в установлении закономерностей формирования структуры углеродных пленок, полученных осаждением ускоренных ионов фуллерена C_{60} со средней энергией 5 кэВ при вариации температуры подложки в диапазоне 100-400°C. Исследована структура и зависимость от нее механические, оптические и электрические свойства углеродных пленок, полученных из молекулярных и ионных потоков фуллерена C_{60} , на основе которых сформированы многослойные фотопреобразующие гетеросистемы. Основные научные и практические результаты обобщены в таких выводах:

1. Впервые определены значения модуля упругости ($E = 14,1$ ГПа) и нанотвердости ($H = 0,42$ ГПа) поликристаллических пленок фуллерита C_{60} , толщиной ~ 4 мкм, полученных методом вакуумного термического осаждения на подложках кремния и щелочно-галогенидных кристаллах. Экспериментально определенное значение E соответствует данным теоретических расчетов модуля упругости моно- и поликристаллических фуллеритов C_{60} , а твердости H , данным полученным для полимеризованного фуллерита.

2. Впервые установлены закономерности формирования структуры углеродных пленок при осаждении из пучка ионов C_{60} со средней энергией 5 кэВ и температуре подложки в диапазоне 100-400°C. При этой энергии в области 300-400°C получен и исследован новый сверхтвердый углеродный материал с твердостью H до 50 ГПа (модуль упругости $E = 370$ ГПа) и высокой электропроводностью ($\sigma = 10^3$ См/м).

3. Показано, что за счет контролируемых структурных изменений формируется новый тип нанокомпозитных углеродных материалов с особыми механическими, электрическими и оптическими свойствами. Установлено, что высокотемпературные сверхтвердые углеродные пленки

представляют собой наноккомпозит, состоящий из нанокристаллов графита, обладающих n-типом проводимости, окруженных аморфной углеродной фазой с p-типом проводимости.

4. По результатам исследования оптических характеристик углеродных пленок установлено, что пленки фуллерита C_{60} обладают сложным энергетическим спектром и шириной запрещенной зоны, лежащей в видимой области спектра. Такая энергия соответствует максимуму солнечного спектра, что определяет эффективность применения фоточувствительного слоя C_{60} в качестве одного из базовых слоев для фотопреобразователя солнечного излучения. Для низкотемпературных (100, 200°C) алмазоподобных пленок ширина запрещенной зоны определяется двумерными sp^2 -графитоподобными кластерами и лежит в пределах 1,2-1,4 эВ. Для высокотемпературных (300, 400°C) пленок, являющихся наноккомпозитом, присутствуют две энергетические компоненты: одна – узкозонная с энергией ~ 1 эВ, связанная с трехмерными нанокристаллами графита, и другая – с широкой оптической щелью (3,45-3,55 эВ), соответствующая алмазоподобной аморфной матрице наноккомпозита.

5. Впервые получена гетеросистема на основе фуллерита C_{60} и алмазоподобной углеродной пленки (стекло/ITO/DLC/ C_{60} /Ag), обладающая фотовольтаическим эффектом. Установлено, что между слоями C_{60} и DLC происходит образование p-n перехода, позволяющего осуществлять пространственное разделение фотогенерированного заряда. Сочетание фоточувствительности и способности сепарации фотозаряда в такой системе делает ее перспективной для создания фотоэлектрического преобразователя.

6. Показана возможность модификации структуры и свойств алмазоподобных углеродных пленок, применяемых в гетеросистемах, за счет формирования на их поверхности квантовых точек. Посредством просвечивающей электронной микроскопии и спектрального анализа установлено, что при облучении DLC пленки ускоренными ионами C_{60} на ее

поверхности формируется дополнительная структура, соответствующая графитовой фазе, а на спектрах поглощения многослойной гетеросистемы с квантовыми точками DLC/Qdots/C₆₀ зафиксировано наличие дополнительного энергетического перехода с $E_g = 4,3$ эВ.

СПИСОК ИПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shenderova O. A. Ultrananocrystalline diamond : synthesis, properties, and applications / Shenderova O. A., Gruen D. M. // Norwich, N.Y. : William Andrew Pub. – 2006.
2. S. Kasap and P. Capper. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials // Springer. – 2006. – P.1367.
3. Ivashchenko M.M. Structural and optical characteristics of ZnSe and CdSe films condensed on non-oriented substrates / Ivashchenko M.M, Opanasyuk A.S., Danilchenko S.M., Starikov V.V. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2011. – V.14, №2. – P.157-163.
4. Старіков В. В. Морфологія поверхні та оптичні властивості плівок CdSe отриманих методом квазізамкненого об'єму / Старіков В. В., Іващенко М.М., Опанасюк А.С., Перевертайло В.Л. // Ж. нано- і електрон. фіз. – 2009. – Т.1, №4. – С.100-109.
5. Katz E. Fullerene thin films as photovoltaic materials // Nanostructured materials for solar energy conversion, ed. by T. Soga, Elsevier. – 2006. – P. 359-446.
6. Khodorkovskii M. A. Properties of Fullerene Films Obtained by High-Kinetic-Energy Deposition on Various Surfaces / Khodorkovskii M. A., Murashov S. V., Shakhmin A. L., Artamonova T. O., Rakcheeva L. P. and Mel'nikov A. S. // Technical Physic. – 2006. – Vol. 51, № 7. – P.959-961.
7. Ren Z. M. Deposition of C₆₀ films by partially ionized fullerene beams / Ren Z. M., Xiong X. X., Du Y. C., Ying Z. F., Li F. M., Chen L. Y. // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol.77, № 8. – P.4142-4144.
8. Fu D.J. Doping and photoelectric properties of C₆₀ films prepared by ionized cluster beam deposition / Fu D.J., Lei Y.Y., Li J.C., Ye M.S., Guo H.X., Peng Y.G., Fan X.J. // Appl. Phys. A. – 1998. – Vol.67. – P.441-445.

9. Dudkin V.A. Condensed films obtained from highly ionized C₆₀ molecular beam / Dudkin V.A., Pukha V.E., Vus A.V., Zubarev E.N., Vovk O.M. // *Functional Materials*. – 2002. – Vol. 9, №3. – P.481-485.
10. Tang Z. Collapse of a mass-selected C₆₀ ion beam collided on crystal surfaces / Tang Z., Cai X., Ren B., Shi C., Mao B., Tian Z., Huang R., Zheng L. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. №93(20). – P.3703-3707.
11. Gaber H. Carbon Films of Amorphous and Oriented Graphitic Structure from Fullerene Ion Beam Deposition / Gaber H., Busmann H., Hiss R., Hertel I., Romberg H., Fink J., Bruder F., Brenn R. // *J. Phys. Chem.* – 1993. №97. – P.8244.
12. Chikamatsu M. Mg-doped C₆₀ thin film as improved n-type organic semiconductor for a solar cell / Chikamatsu M., Taima T., Yoshida Y., Saito K., Yase K. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol.84, №1. – P.127-129.
13. Fu D.J. Doping and photoelectric properties of C₆₀ films prepared by ionized cluster beam deposition / Fu D.J., Lei Y.Y., Li J.C., Ye M.S., Guo H.X., Peng Y.G., Fan X.J. // *Appl. Phys.* – 1998. – Vol.A 67. – P.441–445.
14. Licht S. Fullerene photoelectrochemical solar cells / Licht S., Khaselev O., Ramakrishnan P.A., Faiman D., Katz E.A., Shames A., Goren S. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – №51. – P.9-19.
15. Klyui N.I. Silicon solar cells with antireflecting and protective coatings based on diamond-like carbon and silicon carbide films / Klyui N.I., Litovchenko V.G., Kostilyov V.P. // *Opto-Electronics Review*. – 2000. – Vol.8(4). – P.406-409.
16. Lee C.H. and Lim K.S. Boron-doped amorphous diamondlike carbon as a new p-type window material in amorphous silicon p-i-n solar cells // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol.72(1). – P.106-108.
17. Cheah L.K. Nitrogenated tetrahedral amorphous carbon films prepared by ion-beam-assisted filtered cathodic vacuum arc technique for solar cells application

- / Cheah L.K., Shi X., Liu E., Shi J. R. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol.73, №.17. – P.2473-2475.
18. Krishna K.M. and Umeno M. Photovoltaic and spectral photoresponse characteristics of n-C /p-C solar cell on a p-silicon substrate // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol.77, №.10. – P.1472-1474.
 19. Kroto H.W. C60: Buckminsterfullerene / Kroto H.W., Heath J. R, O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P.162.
 20. Сысун В.И. Фуллерены. Синтез, методы получения. НОЦ «Плазма», Петрозаводск. – 2002. 23 с.
 21. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. – 1993, – Т.163, №2. – С.33-60.
 22. Технология тонких пленок: справочник / Под ред. Л. Майселла, Р. Глэнга. – М: Советское радио. – 1977. – Т.1, 662 с.
 23. Фуллерены: учебное пособие / [Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский и др.]. - М.: Экзамен, 2005. - 688 с.
 24. Wang X.Q. First-principles study of vibrational modes in icosahedral C₆₀ / Wang X.Q., Wang C.Z., Ho K.M. // Phys. Rev. B. – 1993. – №48. – P.1884.
 25. Baroni S. Vibrational and dielectric properties of C60 from density-functional perturbation theory // J. Chem. Phys. – 1994. – №100. – P.8537.
 26. Kratschmer W. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule / Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Chem. Phys. Let. – 1990. – Vol. 170. – P.167.
 27. Каманина Н.В. Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов – перспективные материалы нанoeлектроники. Свойства и области применения. Учебное пособие. –СПб: СПбГУИТМО. – 2008. – 137с.

28. Taylor R. Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C₆₀ and C₇₀: the third form of carbon / Taylor R., Hare J.P., Abdul-Sada A.K., Kroto H.W. // J. chem. Soc. chem. Commun. – 1990. – Vol.20, №3. – P.1423-1425.
29. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, Вып. 3. – С.257-293.
30. Kratschmer W. Solid C₆₀: a new form of carbon / Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K, Huffman D.R. // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P.354.
31. Wilson R.L. Imaging C₆₀ clusters on a surface using a scanning tunnelling microscope / Wilson R.L. Meijer G., Bethune D.S // Nature. – 1990. – Vol. 348. – P.621.
32. Dravid V.P. Transmission electron microscopy of chromatographically purified solid state C₆₀ and C₇₀ / Dravid V.P., Liu S., Kappes M.M. // Chem. Phys. Lett. – 1991. – Vol.185. – P.75.
33. Schmicker D. Epitaxial growth of single-crystal C₆₀ on mica by helium-atom scattering / Schmicker D., Schmidt S., Skofronick J.G. // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol.44. – P.10995.
34. Heiley P.A. Orientational ordering transition in solid C₆₀ / Heiley P.A., Fischer F., McGhie A.R. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 66. – P.2911.
35. Tse J. S. Phase transitions in solid C₆₀ / Tse J. S., King D.D., Wilkinson D.A. // Chem. Phys. Lett. – 1991. – Vol.183. – P.378.
36. David W.I.F. Crystal structure and bonding of ordered C₆₀ / David W.I.F., Ibberson R.H., Mfitthewman J. C. // Nature. – 1991. – Vol. 353. – P. 147.
37. Heiley P.A. Discontinuous volume change at the orientational-ordering transition in solid C₆₀ / Heiley P.A., Vaughan G.B.M., Fischer J.F. // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol.45B. – P.4544.
38. Fullerenes and related structures, ed. by A. Hirsch. – Berlin, Heidelberg. Springer Verlag. – 1999. – P.246.

39. Миронов Г.И. Энергетический спектр фуллерена C_{60} / Миронов Г.И., Мурзашев А.И. // Физика твердого тела. – 2011, – Т.53, Вып. 11. – С.2273-2277.
40. Соболев В.В. Электронная структура фуллерита C_{60} / Соболев В.В., Бусыгина Е.Л. // Физика твердого тела. – 1999, – Т. 41, Вып. 6. – С.1124.
41. Mochizuki S. An optical study on C_{60} vapour, microcrystal beam and film/ Mochizuki S., Sasaki M., Ruppin R. // J. Phys.: Condens. Matter . – 1998. – Vol.10. – P.2347–2361.
42. Muccini M. Optical properties of solid C_{60} // Synthetic Metals. – 1996. – Vol.83. – P.213-219.
43. Shirley E. L. Electron excitations in solid C_{60} : Energy gap, band dispersions, and effects of orientational disorder / Shirley E. L., Louie S. G. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol.71. – P.133.
44. Saito S. Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} / Saito S., Oshiyama A. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol.66. – P.2637-2640.
45. De Vries J. Single-photon ionization of C_{60} - and C_{70} -fullerene with synchrotron radiation: Determination of the ionization potential of C_{60} / De Vries J., Steger H., Kamke B., Menzel C., Weisser B., Kamke W., Hertel I.V. // Chem Phys. Lett. – 1992. – Vol.188. – P.159-162.
46. Beck R.D. Delayed ionization of fullerenes and fullerene derivatives upon laser desorption and surface collision / Beck R.D., Weis R., Rockenberebr R., Kappes M.M. //Surf. Rev. Lett. – 1996. – Vol.3. – P.771-775.
47. Gonda S. Highly Sensitive Analysis for Valence Band Edge of C_{60} Films by Total Yield Photoelectron Spectroscopy / Gonda S., Kawasaki M., Arakane T., Koinuma H. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1994. – Vol. 349. – P. 325-330.
48. Shirley E.L. Excitons in solid C_{60} / Shirley E.L., Benedict L.X., Louie S.G // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol.54. – P.10 970.

49. Mishori B. Studies of electron structure of C_{60} thin films by surface photovoltage spectroscopy/ Mishori B., Katz E.A., Faiman D., Shapira Y. // Sol. St.Comm. – 1997. – Vol.102. – P.489.
50. Mishori B. Studies of C_{60} thin films using surface photovoltage spectroscopy / Mishori B., Shapira Y., Belu-Matian A., Manciu M., Devenyi A . // Chem Phys. Lett. – 1997. – Vol .264. – P.163.
51. Mishori B. Electronic properties C_{60} thin films / Mishori B., Katz E.A., Faiman D., Belu-Marian A., Shapira Y. //Fullerene Sci. Technol. – 1998. – Vol.6. – P.113.
52. Katz E.A. Changes in the photoelectrical properties and generation of photoinduced defects under light / Katz E.A., Faiman D., Mishori B., Shapira Y., Shames A.I., Shtutina S., Goren S. // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol.84, №6. – P.3333-3337.
53. Hora J. Optical response of C_{60} thin films and solutions / Hora J., Panek P., Navatil K., Handllova B., Humliek J., Sitter H., Stifter D. // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol .54. – P.5106.
54. Kazaoui S. Comprehensive analysis of intermolecular charge-transfer excited states in C_{60} and C_{70} films / Kazaoui S., Minami N., Tanabe Y., Byrne H.J., Eilmes A., Petelenz P., Guminski K. // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol.58. – P.7689.
55. Баженов А.В. Фотоиндуцированные изменения фундаментального поглощения в пленках C_{60} / Баженов А.В., Горбунов А.В., Волкодав К.Г. // Письма ЖЭТФ. – 1994. – №60 (5). – С.326.
56. Habuchi H. Localized electronic states related to O_2 intercalation and photoirradiation on C_{60} films and C_{70} films / Habuchi H., Nitta S., Han D. // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol.87, №12. – P.8580-8588.
57. Hamed A. Effects of oxygen and illumination on the in situ conductivity of C_{60} / Hamed A., Sun Y.Y., Tao Y.K., Meng R.L., Hor P.H. // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol.47. – P.10873-10880.

58. Zahab A. Resistivity in C_{60} thin films of high crystallinity / Zahab A., Firlej L.
// Sol. St. Commun. – 1993. – Vol.87. – P.893-897.
59. Peimo H. Anomaly of high temperature conductivity on C_{60} single crystal /
Peimo H., Yabo X., Xuanjia Z., Wendozhou L. // Sol. St. Commun. – 1994. –
Vol.89. – P.373.
60. Hosoya M. Dark conductivity and photoconductivity in solid films of C_{70} , C_{60} ,
and K_xC_{70} / Hosoya M., Ichimura K., Wang Z.H., Dresselhaus G., Dresselhaus
M.S., Eklund P.C. // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol.49. – P.4981-4986.
61. Hoshimono K. Semiconductor-Like Carrier Conduction and Us Field-Effect
Mobility in Metal-Doped C_{60} Thin Films / Hoshimono K., Fujimori S., Fujita
S. // Jap. J. Appl. Phys. P. 2-Lett. – 1993. – Vol.32. – P.L1070.
62. Takahashi T. Pseudo-gap at the Fermi level in K_3C_{60} observed by
photoemission and inverse photoemission / Takahashi T., Suzuki S., Morikawa
T., Katayama-Yoshida H., Hasegawa S., Inokuchi H., Seki K., Kikuchi K.,
Suzuki M., Ikemoto I., Achiba Y. // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol.68. –
P.1232.
63. Fujimori S. Variation of conductivity and activation energy in metal-doped and
undoped C_{60} films under oxygen exposure / Fujimori S., Hoshimono K., Fujita
S. // Sol. St. Commun. – 1994. – Vol.89, №5. – P.437-440.
64. Asakawa T. Electrical Properties of C_{60} and Its Partially Decomposed Thin
Films Fabricated by Vacuum Evaporation and Ion Plating Methods / Asakawa
T., Sasaki M., Yoshimoto M., Gonda S., Shiraishi T., Koinuma H. // Mater.
Res. Soc. Symp. Proc. – 1994. – Vol.349. – P.185.
65. Priede G. Determination of transport parameters in fullerene films / Priede G.,
Pietzak B., Konenkamp R. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol.71. – P. 2160.
66. Jarrett C.P. Transport studies in C_{60} and C_{60}/C_{70} thin films using metal-
insulator-semiconductor field-effect transistors / Jarrett C.P., Pichler K.,
Newbould R., Friend R.H. // Synt. Met. – 1996. – Vol.77. – P.35.

67. Gonda S. Highly Sensitive Analysis for Valence Band Edge of C_{60} Films by Total Yield Photoelectron Spectroscopy / Gonda S., Kawasaki M., Arakane T., Koinuma H. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1994. – Vol.349. – P.325-330.
68. Rikitake K. Relationships between crystallinity and conductivity in evaporated C_{60} films / Rikitake K., Akiyama T., Takashima W., Kaneto K. // Synt. Met. – 1997. – Vol.86, №1-3. – P.2357-2358.
69. Kaneto K. Dependencies of Transport and Photoluminescence on Morphology of Vacuum Deposited C_{60} Films / Kaneto K., Rikitake K., Akiyama T., Hasegawa H. // Jap. J.Appl. Phys. – 1997. – Vol.36. – P. 910-915.
70. Kaiser M. Photoconductivity of thin film fullerenes: Effect of oxygen and thermal annealing / Kaiser M., Maser W.K., Byrne H.J., Mittelbach A., Roth S. // Sol. St. Commun. – 1993. – Vol.87. – P.281.
71. Szucs A. Electrochemical hydrogenation of C_{60} fullerene films / Szucs A., Budavari V. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2003. – №548. – P. 131-137.
72. Lui X. Photoelectric investigations of charge-transferring metal-doped [60] fullerenes / Lui X., Wang G. // Solar Energy Materials & Solar Cells. –2005. – № 87. – P.5-10.
73. Zou Y. Formation and infrared studies of boron-doped C_{60} // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – №61. – P.1051-1054.
74. Chen J. Nanoscale structural characteristics and electron field emission properties of transition metal-fullerene compound TiC_{60} films // Microelectronics Reliability. – 2005. – №45. – P.137-142.
75. Fu D.J. Doping and photoelectric properties of C_{60} films prepared by ionized cluster beam deposition / Fu D.J., Lei Y.Y. // Applied Physics. –1998. – №67. – P.441-445.
76. Inoue J. Photovoltaic properties of multilayer organic thin films / Inoue J., Yamagishi K. // Journal of Crystal Growth. – 2007. – №298. – P.782-786.

77. Wang H. Enhanced electrical transport between the metal nano-particles by covering of monolayer C_{60} / Wang H., Li X. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – №61. – P.1185-1188.
78. Pavanello M. Fullerene as an electron buffer: Charge transfer in LiC_{60} / Pavanello M., Jalbout A. // Chemical Physics Letters. – 2007. – №442. – P. 339-343.
79. Guha S. Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes / Guha S., Nakamoto K. // Coordination Chemistry Reviews. – 2005. – Vol.249. – P.1111-1132.
80. Sostarecz A. Depth profiling studies of multilayer films with a C_{60} ion source / Sostarecz A., Sun S. // Applied Surface Science. – 2004. – №231. – P.179-182.
81. Milne W. Electronic devices from diamond-like carbon // Semicond. Sci. Technol. – 2003. – №18. – P.S81-S85.
82. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials science and Engineering. – 2002. – №R37. – P.129-281.
83. Иванов-Омский В.И. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия аморфного углерода / Иванов-Омский В.И., Лодыгин А.Б., Ястребов С.Г. // Физика и техника полупроводников. – 2000, –Т.34, Вып. 12. – С.
84. Robertson J. and O'Reilly E.P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol.35, № 6. – P.2946-2957
85. Иванов-Омский В.И. Оптические свойства пленок аморфного углерода, выращенного при магнетронном распылении графита / Иванов-Омский В.И., Толмачев А.В., Ястребов С.Г. // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, Вып.2. – С.227-232.
86. Aisenberg S. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon / Aisenberg S., Chabot R. // J.Appl.Phys. – 1971. – Vol.42. – P.2953-2958.

87. Aisenberg S. The role of ion-assisted deposition in the formation of diamond-like carbon films // J. of Vac. Sci. & Technol. A. – 1990. – Vol.8, №3. – P.2150-2154.
88. Аксёнов И.И. Вакуумно дуговой синтез алмазоподобного углерода. / Аксёнов И.И., Стрельницкий В.Е. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2002. – №3. – С.110-118.
89. Костановский А.В. Получение тонких алмазных пленок при магнетронном распылении графитовой мишени / Костановский А.В., Жиялков Л.А., Пронкин А.А., Кириллин А. В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т.6, №3. – С.911-917.
90. Бугаев С.П. Свойства алмазоподобных пленок, полученных в барьерном разряде при атмосферном давлении / Бугаев С.П., Коротаев А.Д., Осомов К.В., Сочугов Н.С. // Журнал технической физики. –1997. – Т.67, № 8. – С.100-104.
91. Балаков А.В. Способы получения и свойства углеродных алмазоподобных пленок / А.В. Балаков, Е.А. Коншина // Оптико-механическая промышленность. – 1982. – № 9. – С.52-59.
92. Сыпченко И.А. О влиянии условий осаждения на структуру, фазовый состав и свойства алмазоподобных пленок углерода // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов . – 2010. – Вып. 3. – С.296-303.
93. Pukha V. E. Growth of nanocomposite films from accelerated C_{60} ions / Pukha V. E., Zubarev E. N., Drozdov A. N., Pugachov A. T., Jeong S. H., Nam S. C. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2012. – Vol.45. – P.335302 (9pp).
94. Tay B.K. Optical properties of tetrahedral amorphous carbon films determined by spectroscopic ellipsometry / Tay B.K., Shi X., Cheah L.K., Flynn D.I. // Thin Solid Films. – 1997. – Vol.308. – P.268-272.

95. Robertson J. Diamond-like carbon // Pure & Appl. Chem. – 1994. – Vol.66, №. 9. – P.1789-1796.
96. Стрельницкий В.Е. Исследование пленок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом, синтезированных вакуумно-дуговым методом / Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И., Васильев В.В., Воеводин А.А., Джонс Дж.Г., Забински Дж.С. // ФИП. – 2005, – Т.3, №1. – С.43-53.
97. Кириченко А.Н. Исследование алмазоподобных углеродных плёнок методами комбинационного рассеяния света и наноиндентирования / Кириченко А.Н., Денисов В.Н., Бланк В.Д., Маврин Б.Н., Виноградов Е.А., Гоголинский К.В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2011. – Т.9, №2. – С.307-311.
98. Бажин В.В. Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита C_{60} при высоком давлении / В.В. Бажин, Ляпин А.Г., Волошин Р.Н., Попова С.В., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Бейлисс С.К., Сапелкин А.В. // Письма в ЖЭТФ. – 1999, – Т.69, Вып. 11. – С.822-827.
99. Robertson J. Electronic and atomic structure of diamond-like carbon // Semicond. Sci. Technol. – 2003. – Vol.18. – P.S12-S19.
100. Xu S. Spectroscopic ellipsometry studies of tetrahedral amorphous carbon prepared by filtered cathodic vacuum arc technique / Xu S., Cheah L.K., Tay B.K // Thin solid films. – 1998. – Vol.312. – P. 160-169.
101. Teo K.B.K. Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon / Teo K.B.K., Ferrari A.C., Fanchini G., Rodil S.E., Yuan J., Tsai J.T.H., Laurenti E., Tagliaferro A., Robertson J., Milne W.I. // Diamond and Related Materials. – 2002. №11. – P.1086-1090.
102. Faiman D. Structure and optical properties of C_{60} thin films / Faiman D., Goren S., Katz E.A., Koltun M., Melnik M. // Thin solid films. – 1997. – Vol. 295. – P.283-286.

103. 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.
104. Техническое описание и инструкция по эксплуатации спектрофотометра СФ-26. ЛОМО, 1982, – 36 с.
105. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009, – 312 с.
106. Кобелев Н.П. Упругие модули монокристаллического C_{60} / Кобелев Н.П., Николаев Р.К., Сойфер Я.М., Хасанов С.С.// ФТТ. – 1998. – Т.40, №1. – С.173.
107. Shebanovs L. X-ray diffraction study of crystallographic parameters and Debye temperature of C_{60} single crystals / Shebanovs L., Maniks L., Kalnacs J. // Journ. Cryst. Growth. – 2002. – Vol.234. – P.202.
108. Михальченко В.П. Об упругих свойствах ГЦК фазы фуллерита C_{60} / Михальченко В.П., Моцкин В.В. // Термоэлектричество. – 2004. – №3. – С.32-46.
109. Pukha V.E. The structure and nanoindentation of C_{60} films / Pukha V.E., Drozdov A.N., Pugachev A.T., Dub S.N. // Functional Materials. – 2007. – Vol.14, №2. – P.209.
110. Кобелев Н.П. Упругие и диссипативные свойства фуллерита / Кобелев Н.П., Моравский А.П. // ФТТ. – 1994. – Т.36, №1. – С.2732.
111. Coufal H. Measurement of the elastic properties of evaporated C_{60} films by surface acoustic waves / Coufal H., Meyer K., Grygier R.K., M. de Vries, Jenrich D. // Appl. Phys. – 1994. – Vol.A59. – P.83.
112. Richter A. Nanoindentation of diamond, graphite and fullerene films / Richter A., Ries R., Smith R. // Diamond and Related Materials. – 2000. – Vol.9. – P.170.
113. Manika I. Atmosphere-induced change of microhardness and plasticity of

- C_{60} single crystals and polycrystalline films / Manika I., Maniks J., Kalnacs J. // Carbon. – 1998. – Vol.36, № 5-6. – P.641.
114. Karachevtsev V.A. Effective photopolymerization of C_{60} films under simultaneous deposition and UV light irradiation: Spectroscopy and morphology study / Karachevtsev V.A., Mateichenko P.V., Yu N. // Carbon. – 2004. – Vol.42. – P.2091.
 115. Makarova T.L. Magnetism in photopolymerized fullerenes/ Makarova T.L., Han K.H., Esquinazi P. // Carbon. – 2003. – Vol.41. – P.1575.
 116. Rao A.M. Photoinduced Polymerization of Solid C_{60} Films / Rao A.M., Zhou P., Wang K.A., Hager G.T., Holden J.M. // Science. – 1993. – Vol.259. – P.955-957.
 117. Баженов А.В. Фотоиндуцированные изменения фундаментального поглощения в пленках C_{60} / Баженов А.В., Горбунов А.В., Волкодав К.Г. // Пистма в ЖЭТФ. – 1994. – Т.60, Вып. 5. – С.326-328.
 118. Dudkin V. Research of structure and conductivity of films systems C_{60} -Bi / Dudkin V., Vus A., Pukha V., Zubarev E., Vovk O. // Mol. Cryst. And Liq. Cryst. – 2001. – Vol.361. – P.245-250.
 119. Khodorkovskii M. A. Properties of Fullerene Films Obtained by High-Kinetic-Energy Deposition on Various Surfaces / Khodorkovskii M. A., Murashov S. V., Shakhmin A. L., Artamonova T. O., Rakcheeva L. P., Mel'nikov A. S. // Technical Physics. – 2006. – Vol.51, №7, – P.959-961.
 120. Ren Zhong Min. Deposition of C_{60} films by partially ionized fullerene beams / Ren Zhong Min; Xiong Xia Xing, Du Yuan Cheng, Ying Zhi Feng, Li Fu Ming, Chen Liang Yao. // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol.7, №8. – P.4142-4144.
 121. Fu D.J. Doping and photoelectric properties of C_{60} films prepared by ionized cluster beam deposition / Fu D.J., Lei Y.Y., Li J.C., Ye M.S., Guo H.X., Peng Y.G., Fan X.J. // Appl. Phys. – 1998. – Vol.A67. – P.441-445.
 122. Zi-chao Tang. Collapse of a mass-selected C_{60} ion beam collided on crystal surfaces / Zi-chao Tang, Xiong-wei Cai, Bin Ren, Cai-hui Shi, Bing-wei Mao,

- Zhong-qun Tian, Rong-bin Huang, Lan-sun Zheng // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1997. – Vol.93, №20. – P.3703-3707.
123. Gaber H. Carbon Films of Amorphous and Oriented Graphitic Structure from Fullerene Ion Beam Deposition / Gaber H., Busmann H-G., Hiss R., Hertel I. V., Romberg H., Fink J., Bruder F., Brenn R. // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol.97. – P.8244.
 124. Powder Diffraction File. Inorganic Phases (ASTM) 1985 Pennsylvania: International Center for Diffraction Data
 125. Калиниченко А.И. Формирование напряжений сжатия в тонких пленках при ионном облучении / Калиниченко А.И., Перепелкин С.С., Стрельницкий В.Е. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – № 6. – С.116-119.
 126. Oka Y. Measurement of residual stress in DLC films prepared by plasma-based ion implantation and deposition / Oka Y., Kirinuki M., Nishimura Y., Azuma K., Fujiwara E., Yatsuzuka M. // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol.186. – P.141-145.
 127. Morshed M. Stress and adhesion in DLC coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source / Morshed M., McNamara B., Cameron D., Hashmi M. // Journal of Materials Processing Technology. –2003. – Vol.143. – P.922-926.
 128. Deng J. Residual stress and microhardness of DLC multilayer coatings / Deng J., Braun M. // Diamond and Related Materials. – 1996. – Vol.5. – P.478-482.
 129. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol.61. – P.14 095.
 130. Pukha V.E. Synthesis, Structure and Properties of Superhard Nanostructured Films Deposited by the C₆₀ Ion Beam / Pukha V.E., Pugachov A.T., Churakova

- N.P., Zubarev E.N., Vinogradov V. E., Nam S.C. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – Vol.12. – P.4762-4768.
131. McKenzie D. R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon // Rep. Prog. Phys. – 1996. – Vol.59. – P.1611-1664.
 132. Hauser J.J. Electrical, structural and optical properties of amorphous carbon //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1977. – №23. – P.21-41.
 133. Vogel M. The position of the fundamental absorption edge and activation energies for thermally activated electrical conductivity in amorphous carbon layers / Vogel M., Stenzel O., Petrich R., Schaarschmidt G., Scharff W. // Thin Solid Films. – 1993. – Vol.227. –P.74-89.
 134. Teo K. B. K. Effect of graphitic inclusions on the optical gap of tetrahedral amorphous carbon films / Teo K. B. K., Rodil S. E., Tsai J. T. H., Ferrari A. C, Robertson J., Milne W. I. //Journal of applied physics. – 2001. – Vol.89. – P.3706-3710.
 135. 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., Maleyev M. V., Starikov V. V. and Pugachov A. T. // Materials Research Express. – 2014. – № 1. – P.035049.
 136. Pukha V.E. Electronic properties and structure of carbon nanocomposite films deposited from accelerated C₆₀ ion beam / Pukha V.E., Karbovskii V.L., Drozdov A. N., Pugachov A. T. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – Vol.46. – P.485305 (7pp).
 137. Koivusaari K. J. Calculated electronic density of states and structural properties of tetrahedral amorphous carbon / Koivusaari K. J., Rantala T. T., Leppavuori S. // Diamond Relat. Mater. – 2000. – Vol.9. – P.736-740.
 138. Matz, Ratcliff, Meyer. Deciphering the metal-C60 interface in optoelectronic devices // ACS applied materials and interfaces. - 2013. – Vol.5. -№.13. –P. 6001-6008.
 139. Milne W. Electronic Devices from Diamond-like Carbon // Semicond. Sci.

Technol. – 2003. – №18. – P.S81-S85.

140. Рудченко С.О. Исследование оптических и электрических характеристик пленок на основе углеродных материалов для фотопреобразователей / Рудченко С.О., Стариков В.В., Пуха В.Е. // Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2011. – Т. 33, спецвыпуск. – С.117—123.
141. Рудченко С.О. Модификация свойств углеродных пленок для фотоэлектрических преобразователей / Рудченко С.О., Пугачев А.Т, Пуха В.Е., Стариков В.В. // Ж. Нано- Электрон. Физ. – 2012. – №4 . – С. 04018.
142. Рудченко С.О. Структура и механические свойства фуллерита C_{60} / Рудченко С.О., Пугачев А.Т., Пуха В.Е. // Ж. Нано- Электрон. Физ. – 2013. – Т.5, №4 . – С. 04073.
143. 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, №3. – P.159-166.