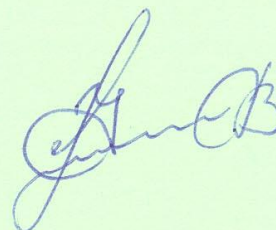


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

Чертопалов Сергій Васильович



УДК 539.2; 538.9; 535.3; 620.3

**ВПЛИВ СКЛАДУ І СТРУКТУРИ ФУЛЕРЕНОВМІСНИХ ПЛІВОК НА ЇХ
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому національному університеті Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Бажин Анатолій Іванович,
Донецький національний університет Міністерства освіти і науки України.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Корніч Григорій Володимирович,
Запорізький національний технічний університет
Міністерства освіти і науки України,
професор кафедри системного аналізу та обчислювальної математики;

кандидат фізико-математичних наук
Дроздов Антон Миколайович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
Міністерства освіти і науки України,
старший науковий співробітник кафедри
фізики металів та напівпровідників

Захист відбудеться «12» лютого 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. ім. К. Д. Синельникова).

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

Автореферат розісланий «18» грудня 2015 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради



Д. В. Чібісов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Актуальність досліджень фізичних явищ, що відбуваються в тонких фулеритових плівках і структурах, пов'язана з існуючою високою перспективою широкого застосування цих новітніх матеріалів в якості покриттів.

Одним з важливих напрямків, де можуть знайти застосування фулеритові плівки, є напівпровідникова електроніка. Вже здійснені успішні спроби використання фулерену в транзисторах, фотоелементах, світлодіодах, сонячних елементах, сенсорах і приладах нелінійної оптики. Поєднання високих електродонорних та електроакцепторних характеристик фулеренів обумовлено їх замкнутою будовою, яка приводить до *sp*-гібридизації σ - і π -зв'язків між атомами вуглецю в молекулі. При конденсації фулеренові молекули C_{60} можуть вишиковуватись в молекулярні кристали (фулерит), і в залежності від температури можуть мати ПК, ГЦК або ГЦУ структури. Для використання фулериту в електроніці необхідне глибоке розуміння фізичної суті різноманітних процесів, які відбуваються як в об'ємі, так і на межі поділу матеріалів.

У літературних джерелах розглянуті методи конденсації фулеренів та проаналізовані типи їх кристалічної структури. В цих працях або окремо розглядається кристалічна структура фулеренів, або ж досліджуються їх фізичні і, зокрема, оптичні властивості. Встановлено, що при взаємодії поверхні фулериту з атомами активних газів, наприклад з радикалами водню, при рекомбінації атомів водню в молекулу виділяється значна енергія (біля 4,48 eV), яка є більшою ніж ширина забороненої зони для фулериту (1,8 – 2,0 eV). Як наслідок, проходження реакції на поверхні фулериту може супроводжуватись збудженням електронної підсистеми (люмінесценція, розігрів, провідність) і ядерної підсистеми кристалу (розігрів, емісія іонів і атомів з поверхні). Це дає можливість припустити, що в процесі рекомбінаційних реакцій в тонкому приповерхневому шарі проходить генерація радіаційних дефектів. Подібні ж дефекти повинні з'являтися у приповерхневому шарі при дії на поверхню низькоенергетичного випромінювання.

Таким чином, необхідне чітке розуміння залежності оптичних і електричних властивостей фулериту C_{60} від ступеня його структурної досконалості, а також розуміння того, як впливає на молекулярний порядок, структуру і властивості цього матеріалу іонне опромінення та радикали теплових енергій.

Недостатньо вивченим залишається питання щодо легування фулериту атомами металів і зв'язку кристалічної структури з електричними і оптичними властивостями, а також створення на основі фулериту і металофулеритів гетеропереходів, так як на основі таких напівпровідникових матеріалів можливим є створення гнучких тонкопліткових структур, що мають велику площу.

Таким чином, з вищесказаного витікає, що тема дисертації, в якій досліджено вплив складу і структури фулеренових плівок на їх фізико-хімічні властивості, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наукові дослідження були виконані на кафедрі нанофізики (фізики твердого тіла і фізичного матеріалознавства) фізико-технічного факультету Донецького національного університету згідно з координаційним планом науково-дослідних робіт кафедри в

рамках науково-дослідних тем: 00-1вв/32 «Фізико-хімічні властивості фулеренових плівкових покриттів» (№ держреєстрації 0100U005076) – (виконавець); 03-1вв/32 «Розробка іонно-променевої технології осадження захисних плівок і покриттів і дослідження їх властивостей» (№ держреєстрації 0103U003367) – (виконавець); 06-1вв/32 «Оптимізація структуроутворення і властивостей нанокристалічних багатокомпонентних плівок при іонно-плазмовому розпиленні» (№ держреєстрації 0106U001949) – (виконавець); 09-1вв/32 «Отримання нанокристалічних функціональних плівок на основі фулеренів, боридів і нітридів перехідних металів іонно-плазмовими методами» (№ держреєстрації 0109U001654) – (виконавець); проект УНТЦ Uzb136J «Отримання і технологія захисних плівок і покриттів, отриманих при іонній імплантації, і дослідження їх властивостей» – (виконавець); проект Ф38/5 ДФФД «Наноструктури на основі фулерен-металофулеренових гетеропереходів: отримання, структурні, транспортні і фотоелектричні властивості» (№ держреєстрації 0111U005554) – (відповідальний виконавець).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розв'язання наукової задачі, яка полягає у встановленні фізичних закономірностей структуроутворення фулеритових плівок при варіації їх складу і умов отримання, а також у визначенні ролі дефектів кристалічної структури у формуванні оптичних властивостей цих плівок.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Уточнити механізм формування фулеритових плівок на основі вивчення впливу швидкості осадження, температури і типу підкладки на структуру фулеритових плівок, на формування двійників росту і дефектів пакування плівок.
2. Встановити взаємозв'язок оптичних властивостей фулеритових плівок з їх структурним станом і визначити природу поглинання ними видимого випромінювання в довгохвильовій області спектру. Встановити зв'язок між дефектами структури і оптичними властивостями тонкоплівкових покриттів за методами електронної просвічуючої мікроскопії та оптичної спектроскопії.
3. Дослідити структуру і оптичні властивості композитних метал-фулеритових плівок (AgC_{60} , AlC_{60} , AuC_{60} , CuC_{60}) з метою отримання наночастинок металу в фулеритовій матриці.
4. Дослідити вплив іонного опромінення на кристалічну структуру і оптичні властивості фулеритових і металофулеритових плівок при їх опроміненні іонами Ar^+ і H^+ середніх енергій ($3 \div 25$ кеВ).
5. Експериментально дослідити природу та кінетику радикало-рекомбінаційної люмінесценції фулерита при збудженні атомарним воднем і встановити її механізм.

Об'єкт дослідження: чинники, що впливають на формування структури і властивості фулереновмісних плівок та їх трансформацію під зовнішнім впливом.

Предмет дослідження: вплив складу і умов отримання на процеси структуроутворення фулеритових плівок, а також вплив іонного опромінення на трансформацію структури та дефектоутворення. Зв'язок дефектів структури з оптичними властивостями тонкоплівкових фулеритових покриттів.

Методи дослідження: отримання тонкоплівкових фулеритових та метал-фулеритових покриттів термічним методом у вакуумі, рентгено- та електронографія для визначення фазового складу і структури плівок, просвічуюча та растрова

електронна мікроскопія для вивчення морфології і ступеню дефектності плівок; оптична інтерференційна мікроскопія для контролю товщини плівок; оптична спектроскопія, іоно- та радикало-рекомбінаційна люмінесценція для вивчення оптичних властивостей плівок.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що у дисертаційній роботі вперше були одержані такі наукові результати:

1. Вперше виявлена хемілюмінесценція фулериту (фулеритових плівок осаджених на NaCl) при збудженні атомарним воднем і встановлено її механізм. Спектри хемілюмінесценції і кінетика спектрів свідчать про те, що хемілюмінесценція є радикало-рекомбінаційною люмінесценцією (РРЛ). Показано, що спектри іонолюмінесценції і РРЛ мають однакові смуги випромінювання: $\lambda_1 = 635$ нм і $\lambda_2 = 730$ нм. Перша смуга λ_1 відповідає процесам адсорбції водню на фулериті і його хімічним перетворенням (переходи між LUMO і НОМО орбіталями фулеренів з хімічно приєднаним С-Н зв'язком), а за смугу λ_2 – відповідають екситони, автолокалізовані на двох атомах C_2 з локальним геометричним викривленням каркасу молекули C_{60} . Релаксація збудження молекули водню на поверхні фулериту можлива при трансформації коливальної енергії в енергію електронного збудження центра світіння.

2. На основі аналізу даних щодо впливу швидкості осадження, температури і типу підкладки на структуру фулеритових плівок одержали подальший розвиток уявлення про механізм формування фулеритових плівок, який відрізняється від відомих раніше врахуванням впливу підкладки на утворення двійників росту і дефектів пакування плівок, концентрація яких при даних умовах осадження залежить від типу підкладки. Встановлено, що утворення двійників росту і мікродвійникових прошарків у фулеритових плівках обумовлено порівняно низькою температурою підкладки, високим пересиченням пари, суттєвими відмінностями термічних коефіцієнтів розширення плівки і підкладки, а також малою величиною модуля зсуву фулерита.

3. Виявлена трансформація структури фулерита C_{60} при його опроміненні іонами аргону з енергією 3 – 4 кеВ і дозами $10^{18} - 10^{19}$ іон·м⁻², яка полягає в разупорядкуванні структури C_{60} , що проявляється в утворенні дислокаційних петель проникнення і збільшенні кількості дефектів пакування.

4. Встановлено, що природа поглинання світла фулеритовими плівками в довгохвильовій області спектру пов'язана з їх структурною досконалістю. Визначені енергії електронних переходів, які відповідають за формування цієї частини спектру. Показано, що збільшення ступеню досконалості плівок збільшує енергію низькоенергетичних електронних переходів. Експериментально встановлено, що залежності коефіцієнта поглинання квантів від вмісту аморфної фази в фулеритових плівках $\alpha(E_1) = f(D_A)$, а також від густини дислокацій $\alpha(E_2) = f(\rho)$ мають лінійний характер.

5. Встановлено, що при одночасному осадженні металу (Cu, Ag, Au, Al) і фулерену формуються нанокристалічні плівки, які складаються з кристалітів металу і фулериту, причому молекули фулерена сприяють зменшенню розміру кристалітів

металів, що дає можливість отримати дрібнодисперсні частинки металів, на яких спостерігалось поверхнєве резонансне плазмонне поглинання.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що вони сприяють більш глибокому розумінню фізичних основ формування фулеритових та метал-фулеритових тонкоплівкових структур. Експериментально показана можливість утворення наночастинок металу в фулеритовій матриці, які проявляють поверхнєве плазмонне резонансне поглинання. Їх можна використовувати як активні поглинаючі шари для тонкоплівкових сонячних елементів.

РРЛ і низькоенергетична йонолюмінесценція – ефективні методи для спостереження *in situ* за перетвореннями фулеренів як в процесі взаємодії їх зі збуджуючими частинками, так і при різних попередніх діях на зразок. Завдяки використанню цих методів можна отримувати інформацію про поверхневий стан зразка та про процеси, які відбуваються на поверхні. Одержані результати можуть бути використані для вирішення як фундаментальних, так і прикладних задач у галузі фізики фулеритових плівок.

Показана можливість створення фотоприймачів та фотоперетворювачів на основі фулериту та похідних фулерену C_{60} .

Результати роботи можуть бути використані для прогнозування змін кристалічного стану і оптичних властивостей фулеритових і металофулеритових плівок і використані для потреб мікро- та наноелектроніки при розробці нових твердотільних пристроїв.

Особистий внесок здобувача.

Усі наведені в дисертації результати були одержані здобувачем у співробітництві з науковим керівником та іншими співавторами наукових публікацій за темою дисертації на кафедрі нанофізики Донецького національного університету.

Автором було проведено експерименти з вивчення утворення фулеритових плівок, фазового складу та структури на монокристалічній підкладці NaCl(001) [1, 2], на полікристалічних підкладках металів Cu, Ti [2, 3, 5, 11, 12], на аморфному склі [6, 20, 22, 24, 30], на монокристалах сапфіру Al_2O_3 [26], проведено аналіз дефектності фулеритових плівок, осаджених на різні підкладки [9]. Вивчено залежність структури фулеритових плівок від залишкового тиску в робочій камері [13, 14], від часу відпалу в вакуумі [3, 13]. Виготовлені комірки молекулярних джерел та іскрового джерела для металів, з використання яких були отримані металофулеритові композити CuC_{60} [15, 21] та TiC_{60} [23, 28]. Проведено аналіз структури і оптичних властивостей плівок, які були опромінені іонами аргону і водню [1, 2, 4, 7, 12, 15, 23, 28], а також спільно з групою професора Стирова В.В. досліджено йонолюмінесценцію і радикало-рекомбінаційну люмінесценцію [4]. Особистий внесок здобувача полягає в проведенні пошуку й здійсненні аналізу інформації з поставленої теми дисертації в науковій літературі, у виконанні експериментальних досліджень і їх математичному опрацюванні, у тлумаченні експериментальних даних і узагальненні отриманих результатів. Особистий внесок здобувача складався з: участі в обговоренні постановки задач досліджень; розробки технології і методики отримання покриттів і структур сонячних елементів, а також дослідження кристалічної структури і властивостей отриманих плівок. Автор брав

безпосередню участь у підготовці наукових праць до опублікування. Електронномікроскопічні дослідження проводились спільно з М.С. Ткаченко і з В.А. Глазуною, а аналіз і обговорення – спільно з А.І. Бажиним і А.М. Троцан.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких наукових конференціях, нарадах і семінарах:

VIII, IX, XI Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок, Івано-Франківськ (Україна), 2001, 2003, 2007; 15-й, 16-й, 18-й Міжнародних конференціях «Взаимодействие ионов с поверхностью», Звенигород (Росія), 2001, 2003, 2007; Міжнародній науково-технічній конференції «Тонкие плёнки и слоистые структуры», Москва (Росія), 2002; Міжнародному симпозиумі «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», Мінськ (Білорусь), 2004, 2006; IX, X Міжнародних конференціях «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Київ (Україна), 2005, 2007; Міжнародних науково-технічних школах-конференціях «Молодые учёные – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», Москва (Росія), 2006, 2008; Міжнародній конференції «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів», Львів (Україна), 2006; 12th Israel Materials Engineering Conference IMEC-2006, Beer Sheva (Israel), 2006; International Conference “Junior Euromat 2006”, Lausanne (Switzerland), 2006; Міжнародній конференції «Мезоскопические явления в твёрдых телах», Донецьк (Україна), 2007; European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Nürnberg (Germany), 2007; 7-th International Conference on “Electronic processes in organic materials”, Lviv (Україна), 2008; XV, XVI Міжнародних конференціях студентів, аспірантів і молодих вчених «Ломоносов», Москва (Росія), 2008, 2009; Міжнародному семінарі «Взаємодія атомних частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла», Запоріжжя (Україна), 2008; III, V Міжнародних наукових конференціях «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур», Харків (Україна), 2009, 2011, V українській науковій конференції з фізики напівпровідників, Ужгород (Україна), 2011.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 31 наукову працю, у тому числі 9 статей, 22 тези доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях, симпозиумах і семінарах, 5 у наукових збірниках.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, списку використаних літературних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 166 сторінок друкованого тексту і містить 68 рисунків, з яких 13 рисунків на окремих сторінках, 13 таблиць. Список використаних джерел складається із 174 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 188 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі розкрито стан досліджень за темою дисертації, її значущість, обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету й задачі дослідження, розглянуто наукову новизну роботи та її практичну цінність. Наведено інформацію про апробацію результатів дисертації та особистий внесок здобувача в одержання результатів дисертаційної роботи.

Перший розділ – «Кристалічна структура фулериту і металофулериту та їх оптичні властивості (літературний огляд)». Проаналізовано літературні джерела щодо будови молекул фулерену C_{60} і C_{70} . Розглянуті методи отримання фулеритових тонкоплівкових покриттів та їх кристалічна структура, а також процеси адсорбції фулеренів на підкладки різної природи. При конденсації на підкладку фулерени C_{60} шикуються в ГЦК ґратку при температурах вище фазового переходу ($T \geq 260$ K), а отримані плівки мають розвинену дефектну структуру. Проаналізовані літературні дані щодо електронної структури фулеренів і фулериту та впливу опромінення на фізичні властивості фулеритових плівок. Визначені питання і напрями, які в літературі розглянуті недостатньою мірою. Здійснено постановку мети та завдань дисертаційної роботи.

У другому розділі «Техніка та методики проведення експериментів» описані методики осадження фулеритових та металофулеритових плівок на підкладки (скло, монокристали сапфіру Al_2O_3 , NaCl, монокристали міді, полікрystalли титану) з використанням вакуумного термічного та іскрового осадження матеріалів. Були розроблені комірки для термічного осадження фулеренів та іскрового осадження металів в вакуумі в установці ВУП-5М.

Структурні дослідження проводили з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, просвічуючих електронних мікроскопів JEM-200, УЕМВ-100АК та растрового електронного мікроскопа FE-SEM HITACHI S4800.

Спектри оптичного поглинання та пропускання вимірювали з використанням спектрофотометрів СФ-4 з ПДВ-1 та SHIMADZU UV-2501.

У дисертаційній роботі детально описана установка для дослідження йонолюмінесценції та РРЛ, а також методика приготування зразків перед дослідженням РРЛ та її кінетики. Бомбардування фулеритових плівок проводили прискореними іонами водню та аргону з енергіями 1,5 – 2,5, 5 та 25 кеВ. Для дослідження РРЛ використовували атоми водню теплових енергій, які отримували за допомогою ВЧ джерела ємнісного типу.

У третьому розділі «Вплив умов осадження і підкладки на формування структури і властивості фулеритового покриття» досліджено залежність структури і оптичних властивостей фулеритових покриттів від виду і температури підкладки та від умов та тривалості відпалу.

Проаналізовано морфологію і кристалічну структуру фулеритових плівок, осаджених на різні підкладки (NaCl, аморфне скло, сапфір Al_2O_3 , Ti). Отримані фулеритові плівки є аморфно-полікристалічними. Про це свідчать мікроелектронограми, на яких разом з дифузними гало присутні дифракційні кільця або точкові рефлексії. Аналіз послідовних стадій росту плівки C_{60} показав, що утворення фулериту на поверхні NaCl починається з кристалічних острівців округлої форми різних орієнтацій, серед яких мають перевагу орієнтації (110), (111) і (112) $C_{60} \parallel (001)$ NaCl (рис. 1). По мірі росту плівки форма острівців наближається до геометрично правильної, що відповідає їх орієнтації: прямокутної, трикутної або шестикутної.

Характерною рисою морфології плівок, сконденсованих на поверхні свіжого сколу NaCl, є суттєва неоднорідність розподілу острівців за розмірами в межах одного й того ж самого острівця, що є наслідком неоднорідності поверхні підкладки.

Поряд з добре сформованими острівцями спостерігаються скупчення та ланцюжки маленьких острівців, які розташовані вздовж елементарних виступів сколу на поверхні NaCl. Це служить підтвердженням визначального впливу дефектів реальної поверхні підкладки на кінетику зародження і росту фулеритової плівки.

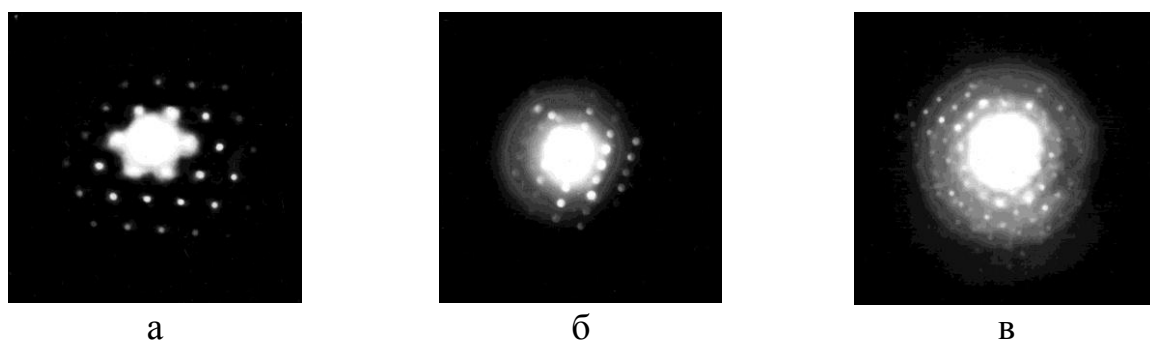


Рис. 1. Мікроелектронограми від острівців, орієнтованих (111) (а), (112) (б) і (110) (в) $\parallel$ (001) NaCl

Багатоорієнтаційне зародження фулеритових плівок C_{60} на NaCl приводить до утворення мікродвійникових прошарків, про що свідчить присутність тяжів на електронограмах. Характерно, що тяжі спостерігаються тільки на мікроелектронограмах від острівців, орієнтованих $(011)C_{60} \parallel (001) \text{ NaCl}$ (площина двійникування (111)).

Крім двійників, плівки мають велику кількість дефектів пакування і дислокацій. Присутність дефектів пакування проявляється як наявність тяжів на електронограмах, так і як результат присутності смугастого контрасту на зображенні плівки. Дефект пакування в ГЦК-кристалі можна розглядати як прошарок з ГЦК структурою. Особливістю розподілу дислокацій в фулеритових плівках, осаджених на NaCl, є те, що вони розташовані переважно скупченнями, а поодинокі дислокації зустрічаються рідко. Це пояснюється особливостями росту фулеритових плівок за участі коалесценції, завдяки чому густина дислокацій є досить високою: на свіжому сколі у невідпаленій плівці вона складає $2 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

Для фулеритових плівок, осаджених на скляну підкладку, характерна більш висока густина дислокацій ($\sim 10^{13} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$). Фулеритові плівки є також аморфно-полікристалічними (рис. 2 а). Дислокації в кристалітах утворюють скупчення і стінки, які розташовані на межах кристалічних острівців, що зрослися між собою. Наявність багаторазово здвійникованих кристалітів у фулеритовій плівці C_{60} (рис. 2 б) можна розглядати як наслідок незначної міжфазної взаємодії на межі C_{60} /скло і низької енергії двійникових меж C_{60} .

На електронограмах від фулеренових плівок, осаджених на сапфірі, дифузні максимуми від аморфної фази локалізовані в чотирьох різних кутових областях, які мають різну ширину. В фулеренових плівках, осаджених на сапфірі, аморфний стан може бути обумовлений обмеженою рухливістю молекул C_{60} або кластерів, які конденсуються, тому що, відбувається ефективний відтік енергії з поверхні, на яку осаджується фулерен C_{60} . Наприклад, коефіцієнт теплопровідності сапфіру в 27,2 рази більший ніж для скла. Також суттєвим чинником, який обмежує рухливість фулеритових молекул при конденсації, є велика маса молекули C_{60} . Тому можна

припускати, що фулеритові плівки на сапфірі формуються за механізмом пара – невпорядкований (аморфний) стан – впорядкований стан. Аморфна фаза проявляється на перших стадіях конденсації з подальшою кристалізацією. Було експериментально встановлено, що кристалографічна орієнтація підкладки суттєво впливає: на дисперсність плівок, на кількість аморфної фази, на середній розмір кристалітів і дефектність осажденного фулериту. Використовувались монокристали сапфіру з трьома орієнтаціями А(110), В(100), С(001). Найбільш дрібнодисперсна плівка (з середнім розміром кристалітів ~ 200 нм) з незначною часткою аморфної фази формується на сапфірі з орієнтацією (001). Найбільш великі (~ 500 нм) і найменш дефектні кристаліти формуються на сапфірі з орієнтацією (100). У той же час при такій орієнтації частка аморфної фази найбільша.

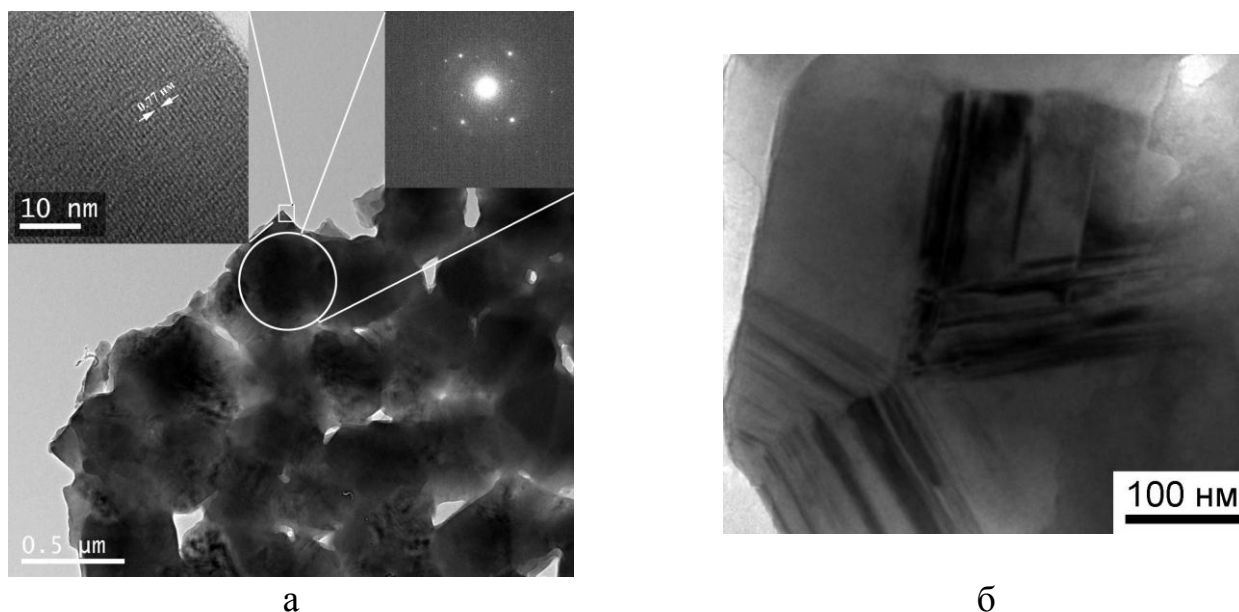


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення фулеритових плівок, осаджених на скляну підкладку: а) високороздільне та мікродифракційне зображення; б) двійники росту

Фулеритові плівки, які були отримані на окисненій поверхні титану TiO_2 , є полікристалічними з хаотичним орієнтуванням кристалітів і фазовою неоднорідністю. У даному випадку спостерігались дві фази – з ГЦК ($a = (1,437 \pm 0,005)$ нм) і ГЦ ($a = (1,002 \pm 0,005)$ нм, $c = (1,636 \pm 0,005)$ нм) структурою, причому ГЦ-фаза розташована переважно поблизу межі кристалітів ГЦК-фази. Плівки C_{60} складаються з багаторазово здвійникованих острівців. Природа багаторазово здвійникованих острівців може бути пов'язана зі слабким міжфазним зв'язком на межі плівка-підкладка. При слабкій міжфазній взаємодії міжфазна енергія за величиною наближається до поверхневої енергії і тому зародки-острівці поведуть себе так, начебто вони конденсуються у вільному просторі. Як наслідок, вони повинні бути тетрадричними або октадричними. Для ГЦК-кристалів, які мають низьку енергію, оптимальною є форма, яка обмежена поверхнями $\{111\}$. У дислокаційній структурі переважають сітки з гексагональними комірками, які утворюють малокутові границі кручення. Різний розмір комірок сітки свідчить про неоднаковість локальної дезорієнтації зрощених острівців. Спостерігаються також

петлі Франка, які лежать в площині (111) і мають вектор Бюргерса $\vec{b} = \frac{1}{3}[111]$. Плівки, які були отримані на поверхні TiH_2 , також двофазні, але, виходячи з виду електроннограм, є більш напруженими. Також на відміну від плівок, отриманих на окислений підкладці, в цих плівках є слабка текстура типу [112]. Суттєво відрізняється дислокаційна структура фулеритових плівок, які були отримані на поверхні TiH_2 . Комірчасті дислокаційні сітки зустрічаються головним чином на ділянках однорідної товщини. Переважають дислокаційні невідповідності, які виникають на границях з'єднаних острівців через неспівпадіння спряжених ґраток, або через взаємне зміщення, або за кутом повороту, або ж за симетрією з'єднаних граней. Границі зсуву визначені дислокаційними стінками, які складаються з дислокацій різного знаку. Наявність порожнин і дислокацій невідповідності свідчить про те, що невідповідність ґраток плівки C_{60} і титанової підкладки TiH_2 при рості плівки може компенсуватися як точковими дефектами, так і дислокаціями.

Ймовірність перебігу процесів двійникування збільшується при слабкій адгезії, малій величині модуля зсуву зростаючої плівки і суттєвій різниці термічних коефіцієнтів розширення, яка викликає великі напруження на межі плівка/підкладка. Як можна бачити з таблиці 1, модуль зсуву для фулерита суттєво менший, ніж для будь-якої з підкладок. Суттєво відрізняються і термічні коефіцієнти розширення.

Таблиця 1

Характеристики фулериту C_{60} і підкладок

Підкладка/плівка	Спряжені ґратки	$\frac{\Delta a}{a}$, %	G, ГПа	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}
NaCl/ C_{60}	5x5 NaCl(100)/ 2x2 C_{60} (100)	0,7	15,9/5,28	36,4/25,0
Ti/ C_{60}	5x5 Ti(0001)/ 1x1 C_{60} (100)	3,8	39,2/5,28	9,2/25,0
Si/ C_{60}	5x5 Si(111)/ 2x2 C_{60} (100)	4,6	79,9/5,28	2,55/25,0
Cu/ C_{60}	4x4 Cu/ 1x1 C_{60} (100)	1,8	45,5/5,28	16,7/25,0
Сапфір/ C_{60}	3x3 сапфір/ 1x1 C_{60} (100)	0,6	145/5,28	5,22/25,0

Таким чином, внаслідок порівняно низької температури підкладки, високого пересичення, суттєвої відмінності термічних коефіцієнтів розширення плівки і підкладки і малої величини модуля зсуву плівки в фулеритових плівках C_{60} утворюються умови для перебігу процесів двійникування.

У підрозділах 3.2 і 3.3 розглянуто експериментальні результати щодо впливу температури підкладки, швидкості осадження і відпалу на фазовий склад і структуру фулеритових плівок C_{60} .

Аналіз оптичних властивостей фулеритових плівок C_{60} і вплив на них структурної досконалості розглянуто в підрозділах 3.4 і 3.5. Спектри оптичного поглинання фулеритових плівок C_{60} , осаджених на аморфному склі (рис. 3 а) та на

монокристали сапфіру з різною орієнтацією A(110), B(100), C(001) (рис. 3 б) обробляли з використанням програм Origin та PeakFit. Зі спектрів оптичного поглинання були визначені енергетичні переходи. Для плівок, осаджених на холодну підкладку ($t_n = 20^\circ\text{C}$), встановлені оптичні переходи з енергіями 1,29 еВ, 1,77 еВ, 2,00 еВ, 2,48 еВ та 2,96 еВ. Для плівок, які були сформовані на нагрітій підкладці ($t_n = 160^\circ\text{C}$), встановлено чотири оптичних переходи з енергіями 1,55 еВ, 1,83 еВ, 2,00 еВ, 2,48 еВ. Оптичний перехід з енергією 2,00 еВ відповідає внутрішньомолекулярному переходу $h_u \rightarrow t_{u1}$ всередині зони γ_3 і не залежить від досконалості структури плівок. Ширина забороненої зони для фулеритових плівок практично не залежить від температури підкладки і складає для плівки, осадженої на ненагріту підкладку, $E_g = (2,24 \pm 0,03)$ еВ, а для плівки на підкладці при температурі $t_n = 160^\circ\text{C}$ – $E_g = (2,26 \pm 0,05)$ еВ, що узгоджується з літературними даними.

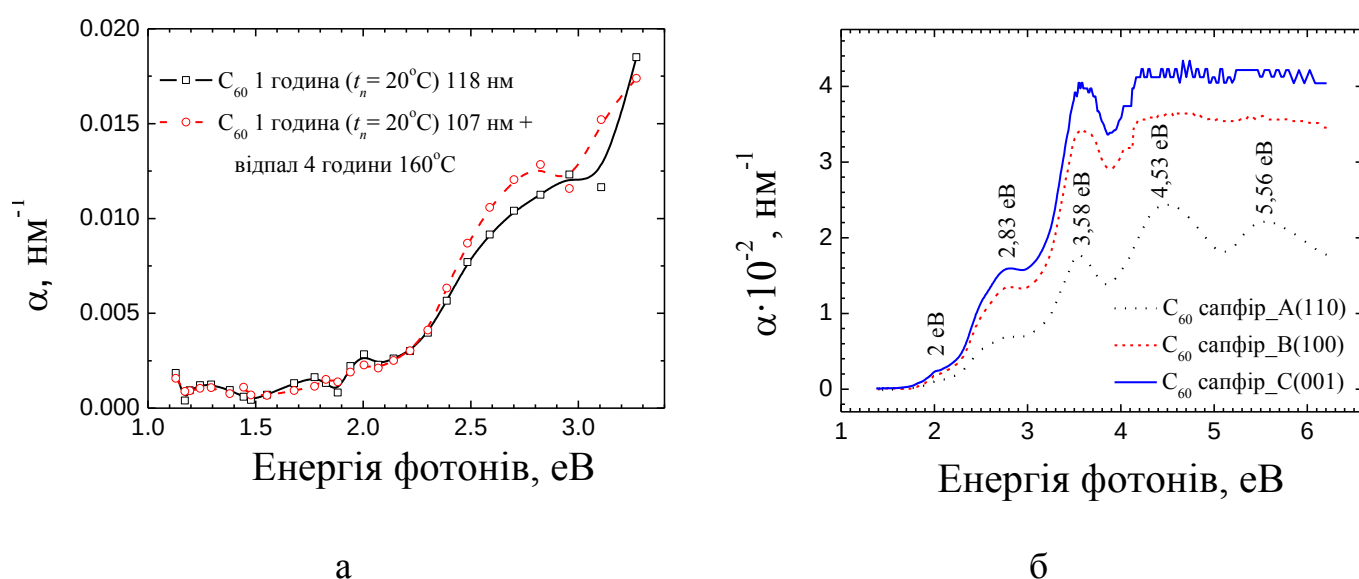


Рис. 3. Спектри поглинання фулеритових плівок C_{60} , отриманих на:
а) аморфному склі; б) монокристалах сапфіру з різною орієнтацією

Коефіцієнт оптичного поглинання при енергіях квантів видимого світла, близьких до енергії першого переходу $E_1 = 1,29 - 1,55$ еВ, лінійно залежить від частки аморфної фази в фулеритових плівках (рис. 4 а), що дає підстави вважати, що цей перехід відповідає переходу електрона з валентної зони на рівень, який утворює аморфна фаза в забороненій зоні (рис. 5). Рівень $E_2 = 1,77 - 1,83$ еВ пов'язаний з переходом електрона з енергетичного рівня, який обумовлений дислокаціями, в зону провідності (рис. 5), і на рис. 4 б показана лінійна залежність коефіцієнту оптичного поглинання від густини дислокацій. Таким чином встановлено, що природа поглинання в довгохвильовій області спектру пов'язана зі структурною досконалістю фулеритових плівок.

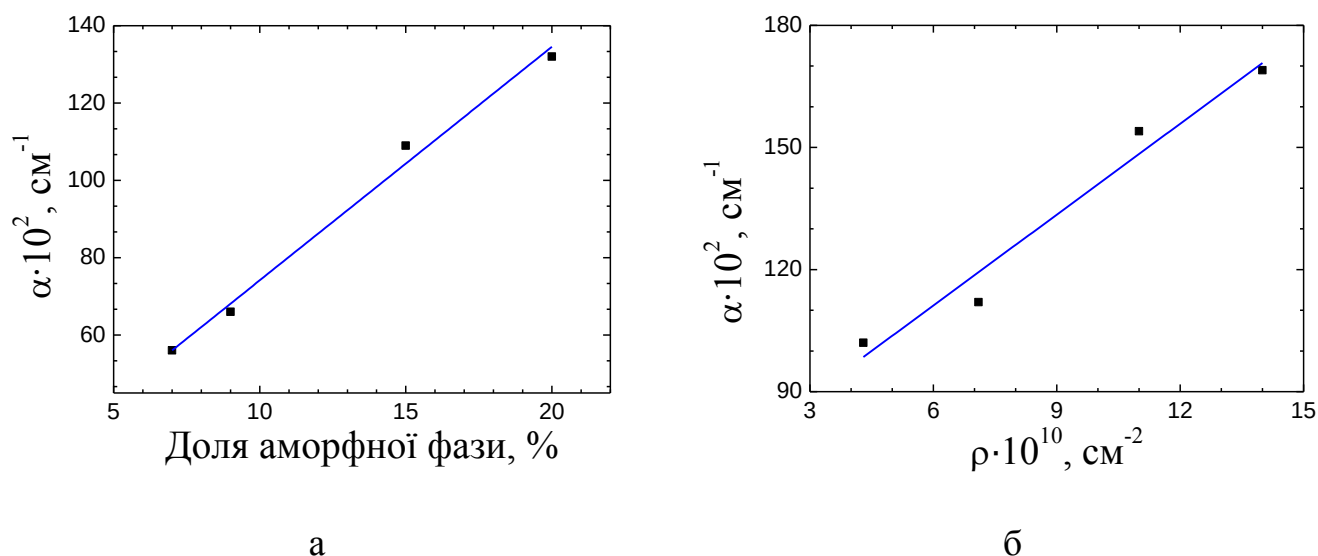


Рис. 4. Залежність коефіцієнту поглинання від частки аморфної фази (а) та від густини дислокацій (б)

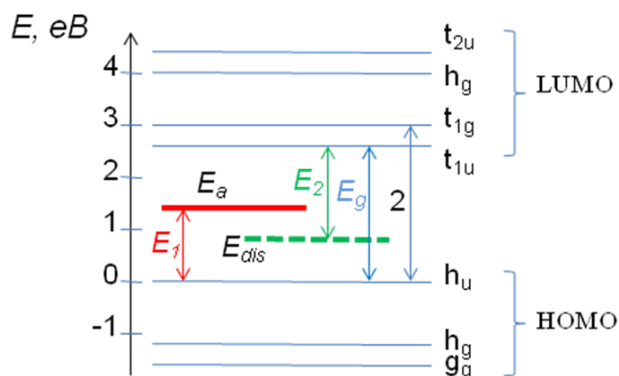


Рис. 5. Енергетична діаграма для фулериту з вказаними енергетичними рівнями для аморфної фази E_a , та рівнем дислокаційної зони E_{dis}

У четвертому розділі «Легування фулеритів металами» показано, що при одночасному осадженні металу та фулеренів у вакуумі на скляні підкладки та свіжий відкол NaCl плівки мають дрібнокристалічну структуру. При осадженні фулерену і міді на підкладку NaCl були отримані композити з овальними зернами міді розміром 20 – 60 нм (рис. 6 б), на відміну від чистих мідних конденсатів, у яких зерна мають прямолінійну огранку і розмір зерна 60 – 100 нм (рис. 6 а). Для міді характерна текстура з віссю [100], яка перпендикулярна площині (100) підкладки NaCl.

Фулеритова фаза була розподілена в просторі між кристалітами міді. Диспергування структури міді в композиті може бути пов'язано з адсорбуванням фулеренових молекул на поверхні зростаючих кристалів, що призводить до гальмування процесів їх росту. При використанні цього композиту для подальшого осадження тільки фулерену C_{60} формуються кристаліти фулериту C_{60} переважно геометрично правильної, трикутної форми зі сторонами трикутника довжиною 400 –

1000 нм, які мали однорідну гладку поверхню. Кристаліти були орієнтовані $[1\bar{1}\bar{1}]_{C_{60}} \parallel [100]_{Cu}$.

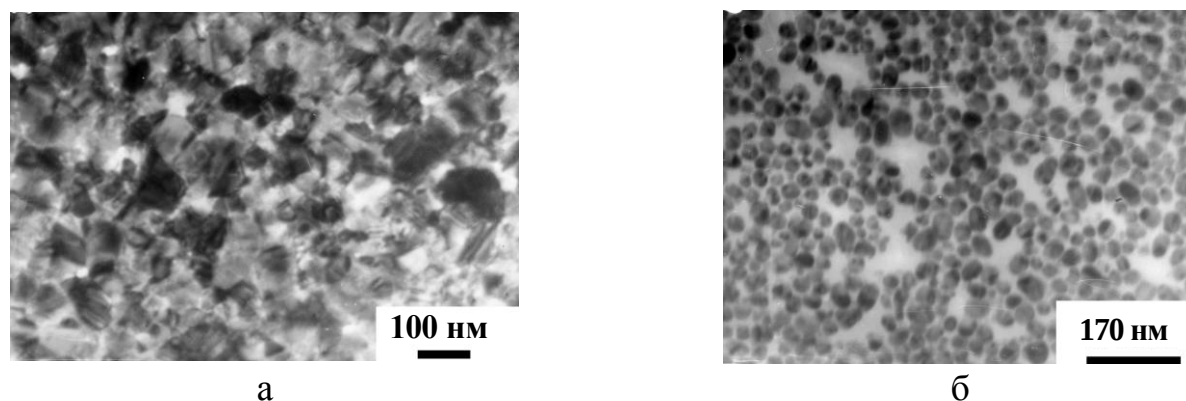


Рис. 6. Морфологія мідної плівки (а) та композиту мідь-фулерит (б), осаджених термічним методом на підкладку NaCl

Для композитів метал-фулерит ($Al:C_{60}$, $Ag:C_{60}$, $Au:C_{60}$, $Cu:C_{60}$) було встановлено, що при одночасному осадженні в вакуумі металу та фулерену, внаслідок низької рухливості (дифузії) молекул C_{60} по поверхні, зі збільшенням частки C_{60} у плівці зменшується рухливість атомів металів, що перешкоджає утворенню кластерів або кристалітів великих розмірів. Це підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу плівок, який проводили за методом ковзного пучка для збільшення частки плівки, яка досліджується. На рис.7 наведені дифрактограми чистої скляної підкладки, плівки золота товщиною 21 нм і металофулеритових композитів з різним вмістом $C_{60}:Au$. Для композиту ширина максимуму 111 суттєво залежить від співвідношення $C_{60}:Au$. При одночасній вакуумній конденсації золота і фулеренів формуються плівки, які складаються з суміші нанодисперсних частинок золота (4 – 5 нм) і фулерита (5 – 9 нм), причому зі збільшенням частки золота в плівці спостерігається зменшення розмірів кристалітів фулериту.

При порівнянні чистих фулеренових і металевих, а також композитних метал-фулеренових плівок можна бачити (рис. 8), що коефіцієнт оптичного пропускання фулеритових плівок набагато вищий, ніж для металевих плівок, а композитні плівки займають на рис. 8 проміжну позицію. У інтервалі 650 – 900 нм спостерігаються суттєві відмінності у спектрах поглинання чистих металевих плівок і метал-фулеритових плівок. Для металевих плівок спостерігаються широкі смуги поглинання при довжині хвилі, більше 600 нм. Ці смуги відповідають за поверхневе резонансне плазмонне поглинання. Спектральне положення максимуму смуги поверхневого резонансного плазмонного поглинання для металевих наночасток визначається умовами Фреліха $\epsilon_0 = 2\epsilon_m$ (де ϵ_m і ϵ_0 – діелектричні проникності металевої частки і навколишнього середовища відповідно). Довжина хвилі плазмонного поглинання за умовами Фреліха для наночасток золота на повітрі – становить близько 520 нм. На рис. 8 крива 6 – для композитної плівки з концентраціями $C(Au) = 23 \cdot 10^{-6}$ г/см², $C(C_{60}) = 1 \cdot 10^{-5}$ г/см². На цій кривій спостерігається локальний максимум поглинання при 620 нм, який відповідає

поверхневому резонансному плазмонному поглинанню. Для композитної плівки воно формується в більш короткохвильовому діапазоні, ніж для плівки золота. Такий зсув можна пояснити зменшенням розмірів наночастинок золота в композитній плівці порівняно з суто металевою плівкою.

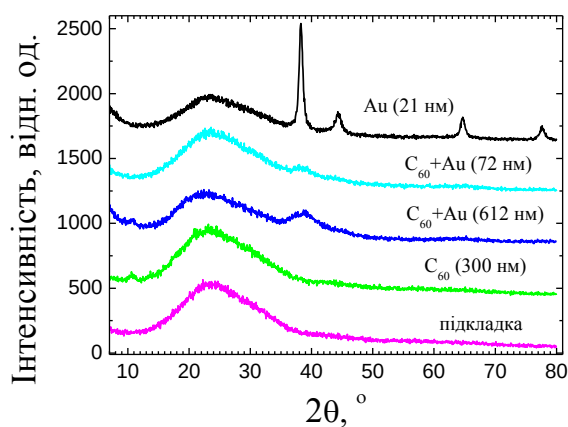


Рис. 7. Дифрактограми підкладки, чистих C_{60} та Au плівок і композитів $C_{60}+Au$ (Cu K_{α})

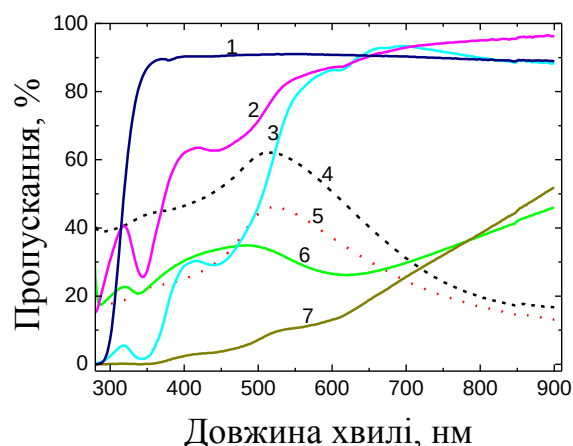


Рис. 8. Спектри оптичного пропускання:
1 – для предметного скла (підкладка);
2, 3 – плівки C_{60} товщиною 47 нм і 300 нм;
4, 5 – Au плівки товщиною 12 нм і 21 нм;
6, 7 – Au + C_{60} плівки з співвідношенням за товщиною 1:5 (12 нм:60 нм) та 1:50 (12 нм:600 нм);
2–7 вимірювались відносно скляної підкладки 1

У п'ятому розділі «Вплив бомбардування йонами низьких і середніх енергій на структуру і властивості фулеритових плівок» було експериментально досліджено вплив йонного опромінення на структуру і властивості фулеритових плівок. Вперше експериментально було досліджено радикало-рекомбінаційну люмінесценцію фулериту C_{60} і проведено порівняння результатів з йонолюмінесценцією.

Встановлено коефіцієнти розпилення фулериту. При бомбардуванні йонами аргону з енергією $E = 25$ кеВ і густини струму пучка $j = 5$ мкА/см² під кутом $\alpha = 10^\circ$ коефіцієнт розпилення становить $S = 0,58 \pm 0,14$. Виходячи з цього можна сказати, що плівки фулериту радіаційно нестійкі. При бомбардуванні плівок C_{60} йонами водню (H_2^+ , H_1^+) з енергією 5 кеВ при нормальному куті падіння коефіцієнт розпилення склав $S = 0,014 \pm 0,003$. Загальна доза опромінення складала $2,8 \cdot 10^{17}$ йонів. Одержане значення коефіцієнта розпилення вказує на можливість дослідження спектрів йонно-фотонної емісії або йонолюмінесценції.

При дослідженні йонолюмінесценції плівки фулериту товщиною 100 – 200 нм, які були осаджені на свіжий відкол NaCl, бомбардували йонами H_2^+ з енергією 1,5 кеВ при температурі зразка $T = 120$ К. Спектр люмінесценції був розкладений на складові $\lambda_1 = 635$ нм, $\lambda_2 = 730$ нм, $\lambda_3 = 500$ нм (рис. 9 а). Спектри радикало-рекомбінаційної люмінесценції фулериту C_{60} при збудженні атомарним воднем з енергією $E = 25$ меВ можна розкласти на дві смуги з максимумами $\lambda_1' = 635$ нм, $\lambda_2' = 730$ нм (рис. 9 б).

Перша смуга $\lambda_3 = 500$ нм відповідає світінню підкладки NaCl, яка допована киснем. Люмінесценція підкладки виникає при збудженні δ -електронами, згенерованими при йонному ударі. Друга смуга $\lambda_1 = \lambda_1' = 635$ нм пов'язана з адсорбцією водню на фулериті і його хімічними перетвореннями. За світіння смуги $\lambda_2 = \lambda_2' = 730$ нм відповідають екситони, автолокалізовані на двох атомах C_2 з локальним геометричним викривленням каркасу молекули C_{60} . Енергія екситонів повинна бути близька до ширини забороненої зони фулерену і знаходиться в інтервалі 1,2 – 1,9 еВ.

Запропоновані такі механізми збудження хемілюмінесценції при взаємодії атомів водню з поверхнею фулерита: хемосорбція водню з утворенням слабого зв'язку з поверхнею C_{60} (1) $\rightarrow$ міцний донорний зв'язок (2) $\rightarrow$ рекомбінація радикалу з газової фази з хемосорбованим атомом (3) $\rightarrow$ нейтралізація збудження в твердому тілі або у вільній молекулі водню (4). При рекомбінації вільних атомів водню з адсорбованими відбувається виділення енергії рекомбінації на C-C зв'язках: $q_2 = D - q_1$, де D – енергія зв'язку у вільній молекулі H_2 (біля 4,48 еВ). Стадія зміцнення донорного зв'язку (2) відбувається через утворення проміжного високозбудженого коливного стану продукта реакції поблизу порогу дисоціації. Завдяки взаємодії квадруполь-діполь (центр світіння) можливе безпосереднє переключення коливної енергії в енергію електронного збудження центру світіння рис.10. Це можливе в мікрооб'ємі, де відбулась адсорбція атома водню і розрив подвійного зв'язку C=C з геометричним викривленням молекули C_{60} . На цьому місці відбувається утворення автолокалізованого екситона.

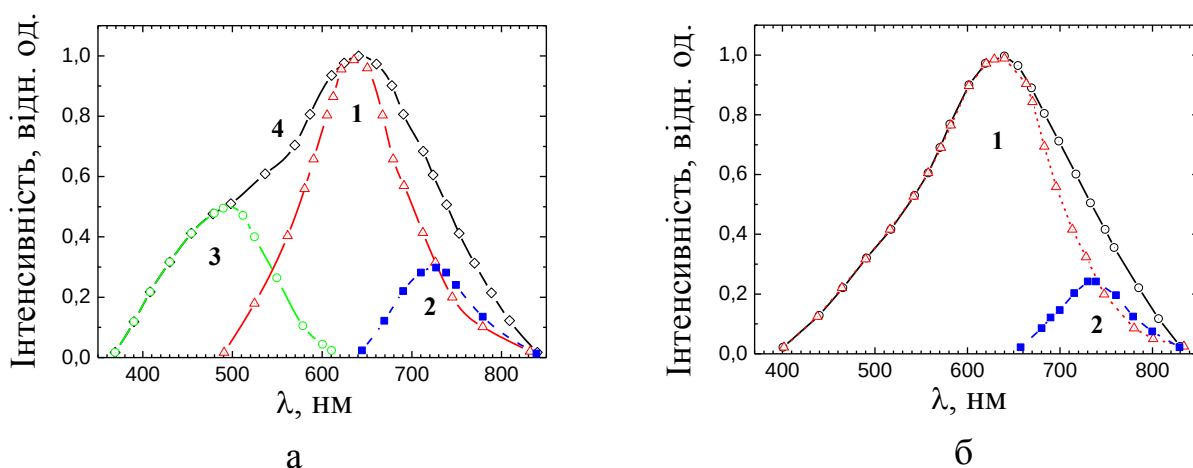


Рис. 9. Спектри йонолумінесценції (а) при збудженні йонами H_2^+ з енергією 1,5 кеВ при $T = 120$ К та радикало-рекомбінаційної люмінесценції (б) при збудженні фулерита C_{60} атомарним воднем

Експериментально досліджена кінетика інтенсивності РРЛ фулериту на довжині хвилі $\lambda_2 = 735$ нм при різних температурах після приведення поверхні C_{60} у контакт з атомами Н, а також кінетика РРЛ фулериту C_{60} при контакті з Н після попереднього УФ-опромінення ($\lambda = 365$ нм) протягом 15 хвилин.

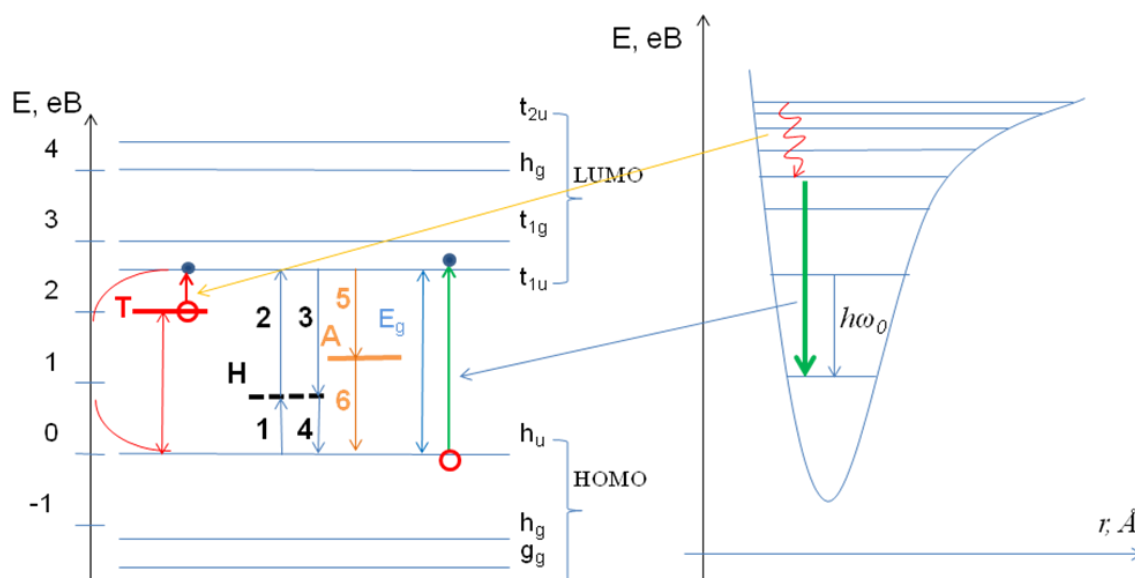


Рис. 10. Енергетична діаграма фулерену і модель механізму багатоквантового коливального електронного переходу

У розділі 5.3 розглянуто трансформацію тонкої структури фулеритових плівок і двійникування при опроміненні їх йонами аргону з енергією 4 кеВ і дозами 10^{18} йон·м⁻². Чинником, який сприяє процесу двійникування, є наявність концентрації напружень в опроміненіх плівках. У відповідності до механізму Коттрелла-Білбі, напруження σ_g , яке викликає старт джерела двійника, визначається енергією дефекта пакування γ і дорівнює $\sigma_g = \gamma/\vec{b}$, де $\vec{b}$ – вектор Бюргерса. Енергія дефекту пакування в фулеритовій плівці C₆₀, приблизно оцінена за шириною розщеплення вузлів дислокаційної сітки, складає 40 мДж·м⁻². При такій енергії дефекта пакування і при векторі Бюргерса часткових дислокацій $\vec{b} = a/6[111]$ в фулериті C₆₀ двійникування повинно починатись, якщо концентрація напружень перевищує 100 МПа. Оцінка напружень в опроміненій плівці C₆₀ за змінням середнього розміру комірок дислокаційних сіток дає значення біля 200 МПа. Виходячи з цього, опромінення плівок C₆₀ йонами Ag⁺ з енергією 4 кеВ створює умови для проходження пластичної деформації фулеритових кристалів (110) C₆₀ || (001) NaCl двійникуванням.

У шостому розділі «Тонкоплівкові гібридні і фулеренові гетероструктури» показана залежність вольтамперних характеристик полімер-фулеренових сонячних елементів зі структурою ITO/PEDOT:PSS/РЗНТ:PCBM[C₆₀]/катод від матеріалу катоду (Al, Au, Yb, CaAl). Показано, що найкращим матеріалом для катоду є стоп CaAl завдяки малій роботі виходу електрона. Відпал сонячної комірки приводить до збільшення густини струму короткого замикання і, як наслідок, не дивлячись на мале зменшення напруги холостого ходу, до збільшення ККД елементу.

У розділі 6.2 показана можливість створення планарного фотодіоду на основі бар'єру Шотткі зі структурою скло/ ITO/PEDOT:PSS/C₆₀/Al. Виходячи з енергетичної діаграми бар'єр Шотткі утворюється на границі полікристалічний фулерен C₆₀/ полімер PEDOT:PSS. При використанні у якості верхнього електроду

(катоду) алюмінію, електрод показав більшу стабільність на повітрі на відміну від стопу CaAl .

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена поставлена наукова задача і встановлені фізичні закономірності структуроутворення фулеритових плівок при варіації їх складу і умов отримання, а також визначена роль дефектів кристалічної структури у формуванні оптичних властивостей цих плівок.

Основні наукові та практичні результати роботи такі:

1. Вперше досліджена хемілюмінесценція фулериту (фулеритових плівок осаджених на NaCl) при збудженні атомарним воднем і встановлено її механізм. Спектри хемілюмінесценції і кінетика спектрів свідчать про те, що хемілюмінесценція є радикало-рекомбінаційною люмінесценцією (РРЛ). Показано, що спектри іонолумінесценції і РРЛ мають однакові смуги випромінювання: $\lambda_1 = 635 \text{ нм}$ і $\lambda_2 = 730 \text{ нм}$. Перша смуга λ_1 відповідає процесам адсорбції водню на фулериті і його хімічним перетворенням (переходи між LUMO і НОМО орбіталями фулеренів з хімічно приєднаним С-Н зв'язком), а за смугу λ_2 – відповідають екситони, автолокалізовані на двох атомах C_2 з локальним геометричним викривленням каркасу молекули C_{60} . Релаксація збудження молекули водню на поверхні фулериту можлива при трансформації коливальної енергії в енергію електронного збудження центра світіння.

2. На основі вивчення впливу швидкості осадження, температури і типу підкладки на структуру фулеритових плівок уточнено механізм формування фулеритових плівок, який відрізняється від відомих раніше врахуванням впливу підкладки на утворення двійників росту і дефектів пакування плівок, концентрація яких при даних умовах осадження залежить від типу підкладки. Встановлено, що утворення двійників росту і мікродвійникових прошарків у фулеритових плівках обумовлено порівняно низькою температурою підкладки, високим пересиченням пари, суттєвими відмінностями термічних коефіцієнтів розширення плівки і підкладки, а також малою величиною модуля зсуву фулерита.

3. Вперше виявлена трансформація структури фулерита C_{60} при його опроміненні іонами аргону з енергією 3 – 4 кеВ і дозами $10^{18} - 10^{19} \text{ іон} \cdot \text{м}^{-2}$, яка полягає в розупорядкуванні структури C_{60} , що проявляється в утворенні дислокаційних петель проникнення і збільшенні кількості дефектів пакування.

4. Встановлено, що природа поглинання світла фулеритовими плівками в довгохвильовій області спектру пов'язана з їх структурною досконалістю. Визначені енергії електронних переходів, які відповідають за формування цієї частини спектру і показано, що збільшення ступеню досконалості плівок збільшує енергію низькоенергетичних електронних переходів. Експериментально встановлено, що залежності коефіцієнту поглинання квантів від вмісту аморфної фази в фулеритових плівках, а також від густини дислокацій мають лінійний характер.

5. Вперше встановлено, що при одночасному осадженні металу (Cu , Ag , Au , Al) і фулерену формуються нанокристалічні плівки, які складаються з кристалітів

металу і фулериту, причому молекули фулерена сприяють зменшенню розміру кристалітів металів, що дає можливість отримувати дрібнодисперсні частинки металів, на яких спостерігалось поверхнєве резонансне плазмонне поглинання.

6. Вперше встановлено, що опромінення плівок C_{60} йонами Ag^+ з енергією 4 кеВ і дозами 10^{18} йон·м⁻² створює умови для проходження пластичної деформації фулеритових кристалів (110) C_{60} || (001) NaCl двійникуванням. Оцінка напружень в опроміненій плівці C_{60} за змінням середнього розміру комірок дислокаційних сіток дає значення біля 200 МПа, що перевищує значення концентрації напружень (100 МПа), необхідне для старту двійникового джерела деформації.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бажин А. І. Фазовий склад, структура і радіаційна стійкість фулеритових плівок / А. І. Бажин, А. М. Троцан, С. В. Чертопалов // Вісник Запорізького державного університету. – 2000. – № 1. – С. 160 – 165.
2. Бажин А. И. Трансформация фуллеритовых пленок C_{60} при облучении ионами аргона невысоких энергий / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Лазаренко, С. В. Чертопалов, Р. А. Миникаев, А. В. Шалимов // Известия Российской Академии Наук. Серия Физика. – 2002. – Т. 66, № 7. – С. 1019 – 1022.
3. Бажин А. І. Фазові і структурні неоднорідності фулеритових покриттів на титані / А. І. Бажин, А. М. Троцан, Р. О. Мінікаєв, С. В. Чертопалов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 521 – 525.
4. Бажин А. И. Люминесценция фуллерита при бомбардировке атомами и ионами водорода низких энергий / А. И. Бажин, В. В. Стыров, В. И. Тютюнников, Е. И. Недригайлов, С. В. Чертопалов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 5. – С. 56 – 60.
5. Бажин А. Коррозионная стойкость монокристаллов меди, покрытых фуллереновой пленкой / А. Бажин, А. Троцан, С. Чертопалов, В. Ступак // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Т. 2, № 5. – С. 523 – 526.
6. Бажин А. И. Влияние структуры фуллеритовых пленок на оптические свойства / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Глазунова // Вісник донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2010. – Вип. 1. – С. 101 – 106.
7. Бажин А. И. Двойникование в фуллеритовых пленках при ионном облучении аргоном / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Ступак. // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 4. – С. 357 – 362.
8. Чертопалов С. В. Вольтамперные характеристики полимер-фуллереновых структур солнечных фотоэлементов / С. В. Чертопалов, В. В. Бруевич, А. А. Громченко, Д. Ю. Парашук // «Наноматериалы и наноструктуры». – 2010. – № 1. – С. 54 – 57.
9. Бажин А. И. Влияние подложки на дефектность фуллеритовых пленок / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Турченко, В. А. Глазунова // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: Сб. науч. Тр. Мн.:

- Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси, 2006. – С. 205 – 211.
10. Бажин А. И. Морфология и тонкая структура текстурированных фуллеритовых пленок. / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, А. В. Шалимов, С. В. Чертопалов // Материалы VIII Международной конференции по физике и технологии тонких пленок, Ивано-Франковск, 2001. – С. 270 – 271.
 11. Бажин А. И. Фазовые и структурные неоднородности фуллеритовых покрытий на титане / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, Р. А. Миникаев, С. В. Чертопалов // Материалы VIII Международной конференции по физике и технологии тонких пленок, Ивано-Франковск, 2001. – С. 271 – 272.
 12. Троцан А. Н. Трансформация аморфно-кристаллических пленок C_{60} при ионном облучении / А. Н. Троцан, Р. А. Миникаев, С. В. Чертопалов // Материалы XV Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью – 2001», Звенигород, 2001. – Т. 2. – С. 88 – 90.
 13. Бажин А. И. Преобразования тонкой структуры фуллеритовых пленок при вакуумном отжиге / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. А. Мирошниченко, С. В. Чертопалов // Материалы Международной научно-технической конференции “Плёнки – 2002”, Москва, 2002. – Т. 2. – С. 242 – 244.
 14. Бажин А. И. Влияние технологических режимов получения фуллеритовых пленок на их дислокационную структуру / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов // Материалы IX Международной конференции по физике и технологии тонких пленок, Ивано-Франковск, 2003. – С. 37 – 38.
 15. Бажин А. И. Структурные преобразования композитов $C_{60}Cu$ при ионной бомбардировке / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, А. А. Савченко // Материалы XVI Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью - 2003», Звенигород, 2003. – Т. 2. – С. 262 – 265.
 16. Бажин А. И. Радиационная стойкость фуллеритовых пленок / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Ступак // Материалы III Международного симпозиума “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”, Минск, 2004. – С. 143 – 145.
 17. Бажин А. И. Электрохимическое поведение композитов фуллерит-монокристалл меди / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Ступак, А. В. Вишняков // Proceedings of IX International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” Sevastopol’, 2005. – P. 716 – 717.
 18. Bazhin A. I. The influence of ions bombardment on the electrochemical behaviour of fullerite – single crystalline copper / A. I. Bazhin, A. N. Trotsan, S. V. Chertopalov, V. A. Stupak // Abstracts of 12-th Israel Materials Engineering Conference IMEC – 2006, Beer Sheva, 2006. – P. 235.
 19. Bazhin A. Optical Emission Properties of Fullerene Films / A. Bazhin, A. Miloslavskii, S. Chertopalov, V. Shatalov // Abstracts of 12-th Israel Materials Engineering Conference IMEC – 2006, Beer Sheva, 2006. – P. 241.
 20. Чертопалов С. В. Оптические свойства фуллеритовых пленок / С. В. Чертопалов, А. И. Бажин, В. А. Ступак, А. Н. Троцан, В. А. Глазунова // Материалы IV Международной научно-технической школы-конференции

- «Молодые ученые – 2006», 14-18 ноября 2006, Москва, 2006. – Т. 2. – С. 295 – 297.
21. Бажин А. И. Межкристаллитная адсорбция в системе медь-фуллерит C_{60} / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов // Материалы международной конференции «Мезоскопические явления в твердых телах», 26.02-01.03.2007, г. Донецк, Украина, 2007. – С. 96.
 22. Бажин А. И. Структура и оптические свойства аморфно-кристаллических фуллереновых плёнок / А. И. Бажин, Е. А. Беседа, В. А. Глазунова, В. А. Ступак, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов // Materials of conference XI International conference on the physics and technology of thin films, Ivano-Frankivsk, 2007. – С. 52 – 53.
 23. Чертопалов С. В. Структурные преобразования композитов C_{60}/Ti при ионной бомбардировке / С. В. Чертопалов, А. И. Бажин, В. А. Ступак, А. Н. Троцан, В. А. Глазунова // XVIII International conference «Interaction ion with surface – 2007», Звенигород, 2007. – Т. 2. – С. 97 – 100.
 24. Бажин А. И. Влияние степени совершенства фуллеритовых пленок на их оптические свойства / А. И. Бажин, Е. А. Беседа, В. А. Глазунова, В. А. Ступак, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов // Proceedings of X International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” Sudak, Crimea, 2007. – P. 764 – 765.
 25. Чертопалов С. В. Оптические свойства фуллеритовых пленок разной степени совершенства / С. В. Чертопалов // Материалы докладов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» / Отв. ред. И. А. Алешковский, П. Н. Костылев, А. И. Андреев. [Электронный ресурс] — М.: Издательство МГУ; СП МЫСЛЬ, 2008. – С. 48 – 49.
 26. Троцан А. Н. Влияние кристаллографической ориентации сапфировых подложек на структуру и оптические свойства фуллеритовых пленок / А. Н. Троцан, А. И. Бажин, С. В. Чертопалов, В. А. Глазунова, Е. А. Беседа, А. М. Прудников // Материалы международного семинара «Взаимодействие атомных частиц и кластеров с поверхностью твердого тела», Запорожский национальный университет, классический частный университет, Запорожский национальный технический университет. Запорожье: КПУ, 2008. – С. 45 – 46.
 27. Чертопалов С. В. Влияние материала верхнего электрода на вольтамперные характеристики полимер-фуллереновых солнечных фотоэлементов / С. В. Чертопалов, В. В. Бруевич, А. А. Громченко, Д. Ю. Паращук // Материалы Международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию», 10-13 ноября 2008 г., г. Москва: / Под ред. чл.-корр. РАН А.С.Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – Часть 3. – С. 61 – 64.
 28. Chertopalov S. V. Influence of ion mixing on structure and optical properties of metal-fullerite composites / S. V. Chertopalov, A. I. Bazhin, V. A. Stupak, A. N. Trotsan, V. A. Glazunova // Proceedings of 7-th International Conference "ELECTRONIC PROCESSES IN ORGANIC MATERIALS" (ICEPOM – 7), May 26 – 30, L'viv, Ukraine, 2008. – P. 52.

29. Chertopalov S. V. Using the ZnO porous structure for creation of hybrid ZnO-polymer-fullerene solar cell / S. V. Chertopalov, T. Yoshida // IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, м. Запоріжжя, Україна 15-19 вересня, 2009. – Т. 2. – С. 81.
30. Бажин А. И. Влияние толщины фуллеритовой плёнки C_{60} на её оптические свойства / А. И. Бажин, А. С. Первушина, В. А. Ступак, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов // III Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 21-23 октября 2009 г., г. Харьков. – 2009. – С. 549 – 551.
31. Чертопалов С. В. Барьер Шоттки на основе фуллерита C_{60} / С. В. Чертопалов, Д. А. Самодуров // Збірник тез V Української наукової конференції з фізики напівпровідників, УНКФН-5, Ужгород, 9-15 жовтня, 2011. – С. 307 – 308.

АНОТАЦІЯ

Чертопалов С. В. Вплив складу і структури фулереновмісних плівок на їх фізико-хімічні властивості. – Рукопис.

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

Дисертаційна робота присвячена встановленню фізичних закономірностей структуроутворення фулеритових плівок при варіації складу і умов отримання, а також з'ясуванню ролі дефектів структури у формуванні оптичних властивостей плівок.

Уточнено механізм формування фулеритових плівок, який відрізняється від відомих раніше врахуванням впливу підкладки на утворення двійників росту і дефектів пакування плівок, концентрація яких при даних умовах осадження залежить від типу підкладки. Встановлено чинники, дія яких приводить до утворення двійників росту і мікродвійникових прошарок у фулеритових плівках. Встановлено, що природа поглинання в довгохвильовій області спектру пов'язана зі структурною досконалістю фулеритових плівок.

Виявлена трансформація структури фулерита C_{60} при опроміненні іонами аргону з енергією 3–4 кеВ і дозами 10^{18} – 10^{19} іон·м⁻², яка полягає в розупорядкуванні структури C_{60} , що проявляється в утворенні дислокаційних петель проникнення і збільшенні кількості дефектів пакування.

Досліджена хемілюмінесценція фулериту (фулеритових плівок осаджених на NaCl) при збудженні атомарним воднем і встановлено її механізм. Спектри хемілюмінесценції і кінетика спектрів свідчать, що хемілюмінесценція є радикало-рекомбінаційна люмінесценція (РРЛ).

Встановлено, що при одночасному осадженні металу (Cu, Ag, Au, Al) і фулерену формуються нанокристалічні плівки, які складаються з кристалітів металу і фулериту, причому молекули фулерена сприяють зменшенню розміру кристалітів металів, що дає можливість для отримання дрібнодисперсних частинок металів, на яких спостерігалось поверхнєве резонансне плазмонне поглинання.

Ключові слова: фулерен, фулерит, металофулерит, тонкоплівкові покриття, двійникування, радикало-рекомбінаційна люмінесценція, наноструктура.

АННОТАЦІЯ

Чертопалов С.В. Влияние состава и структуры фуллереносодержащих пленок на их физико-химические свойства. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2014.

Диссертационная работа посвящена установлению физических закономерностей структурообразования фуллеритовых пленок при вариации состава и условий получения, а также установления роли дефектов структуры в формировании оптических свойств пленок.

На основе изучения влияния скорости осаждения, температуры и типа подложки на структуру фуллеритовых пленок уточнен механизм формирования фуллеритовых пленок, который отличается от известных ранее учетом влияния подложки на образования двойников роста и дефектов упаковки пленок, концентрация которых при данных условиях осаждения зависит от типа подложки. Установлено, что образование двойников роста и микродвойниковых прослоек в фуллеритовых пленках обусловлено сравнительно низкой температурой подложки, высоким пересыщением пара, существенными отличиями термических коэффициентов расширения пленки и подложки, а также малой величиной модуля сдвига фуллерита.

Выявлена трансформация структуры фуллерита C_{60} при облучении ионами аргона с энергией 3 – 4 кэВ и дозами $10^{18} - 10^{19}$ ион·м⁻², которая состоит в разупорядочении структуры C_{60} , которая проявляется в образовании дислокационных петель проникновения и увеличении количества дефектов упаковки, вакансий и аморфной фазы при угле падения ионов 30°, а при перпендикулярном падении, кроме того, в двойниковании, протекающем в кристаллитах, ориентированных <110> C_{60} параллельно направлению пучка бомбардирующих ионов аргона. Экспериментально определены значения коэффициентов распыления фуллеритовой плёнки при бомбардировке ионами Ar^+ с энергией 25 кэВ и токе пучка 5 мкА, который составил

$$S = (0,72 \pm 0,14) \frac{\text{молекул} \cdot C_{60}}{\text{ион}}$$

$$S = (0,0137 \pm 0,0027) \frac{\text{мол.} \cdot C_{60}}{\text{ион}}.$$

Полученное значение коэффициента распыления указывает на возможность исследования поверхности фуллеритовых пленок ионным возбуждением, методом ионно-фотонной эмиссии.

Исследована хемилюминесценция фуллерита (фуллеритовых пленок осажденных на NaCl) при возбуждении атомарным водородом и установлен ее

механизм. Спектры хемилюминесценции и кинетика спектров свидетельствуют о том, что наблюдаемая хемилюминесценция является радикало-рекомбинационной люминесценцией. Показано, что спектры ионолюминесценции и РРЛ имеют одинаковые полосы излучения: $\lambda_1 = 635 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 730 \text{ нм}$. Первая полоса λ_1 соответствует процессам адсорбции водорода на фуллерите и его химическим превращениям (переходы между LUMO и HOMO орбиталями фуллеренов с химически присоединенной С-Н связью), а за линию λ_2 – отвечают экситоны, автолокализованные на двух атомах C_2 с локальным геометрическим искажением каркаса молекулы C_{60} . Релаксация возбуждения молекулы водорода на поверхности фуллерита возможна при трансформации колебательной энергии в энергию электронного возбуждения центра свечения.

Установлено, что природа поглощения в длинноволновой области спектра связана со структурным совершенством. Определены энергии электронных переходов, которые отвечают за формирование этой части спектра и показано, что увеличение степени совершенства пленок увеличивает энергию низкоэнергетических электронных переходов. Положение переходов с энергиями $E = 1,80 \text{ эВ}$ и $E = 3,54 \text{ эВ}$ зависит от плотности дислокации и сдвигается в область больших энергий с уменьшением плотности дислокаций. Экспериментально установлено, что зависимость коэффициента поглощения квантов от содержания аморфной фазы в фуллеритовых пленках, а также от плотности дислокаций имеют линейные характеры.

Установлено, что при одновременном осаждении металла (Cu, Ag, Au, Al) и фуллерена формируются нанокристаллические пленки, которые состоят из кристаллитов металла и фуллерита, причем молекулы фуллерена способствуют уменьшению размера кристаллов металлов, что дает возможность для получения мелкодисперсных частиц металлов, на которых наблюдалось поверхностное резонансное плазмонное поглощение.

Ключевые слова: фуллерен, фуллерит, металлофуллерит, тонкопленочные покрытия, двойникование, радикало-рекомбинационная люминесценция, наноструктура.

ABSTRACT

Chertopalov S.V. Influence of the composition and the structure of fullerene-containing films on their physical and chemical properties. – Manuscript.

Dissertation submitted in support of candidature for the scientific degree of Ph.D. in physics and mathematics, speciality 01.04.07 – Solid State Physics. V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2015.

The dissertation studies the structure composition of fullerite films depending on the composition and the reaction conditions, and analyzes the role of structural defects in the formation of optical properties of films.

The mechanism of the formation of fullerite films was redefined: in contrast with the known mechanisms it takes into account the influence of substrate on the formation of growth twins and stacking faults in films; concentration of films under the existing

deposition conditions depends on the type of substrate. Factors inducing the formation of growth twins and microtwin layers in fullerite films were defined. Interrelation between the nature of light absorption in the long-wave region and the structural perfection of fullerite films was established.

Structural transformation in C_{60} fullerite irradiated by argon ions at 3-4 keV energies within the dose of 10^{18} - 10^{19} m⁻² was found out; this means a disorder of C_{60} structure that induces the formation of dislocation loops of penetration and increases the number of stacking faults.

Chemoluminescence of fullerites (fullerite films deposited on NaCl) excited by atomic hydrogen was studied and its mechanism was established. Chemoluminescence spectra and their kinetics show that radical recombination luminescence (RRL) takes place.

It was established that cocurrent deposition of metal (Cu, Ag, Au, Al) and fullerene results in the formation of nanocrystalline films consisting of metal crystallites and fullerite; fullerene molecules facilitate size reduction of metal crystallites that allows obtaining fine-dispersed metal particles, on which surface resonance plasmon absorption is observed.

Keywords: fullerene, fullerite, metal-fullerite, thin solid films, twinning, radical-recombination luminescence, nanostructure.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. 442-15.
Підписано до друку 03.12.15. Папір офсетний.

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

СТИЛЬ-ИЗДАТ[®]
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com