

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

УДК 538.97; 539.23

На правах рукописи

МАНАБАЕВ НУРЛАН КАСЕНОВИЧ

**Электронные свойства углеродных пленок, модифицированных
нанокластерами металла**

6D060400 - Физика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (Ph.D.) в области физики

Научные консультанты:
д.ф.-м.н. , и.о. профессора Приходько О. Ю.
д.т.н., профессор Теруков Е. И.

Республика Казахстан
Алматы, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК И СТРУКТУР	9
1.1 Аллотропические модификации углерода	9
1.1.1 Углерод	9
1.1.2 Алмаз	14
1.1.3 Лонсдейлит	15
1.1.4 Суперкубан	15
1.1.5 Ректангулан	16
1.1.6 Графиты	17
1.1.7 Карбин	19
1.1.8 Фуллерены	19
1.1.9 Нанотрубки	20
1.1.10 Графен	21
1.2 Методы синтеза углеродных пленок	21
1.3 Пленки аморфного углерода. Структура, свойства и области их применения	26
1.4 Свойства пленок аморфного углерода	29
1.4.1 Спектр электронных состояний в некристаллических полупроводниках и свойства а-С:Н	32
1.5 Методы модификации электронных свойств гидрогенизированного алмазоподобного углерода	36
1.5.1 Модифицирование методом ионной имплантации	36
1.5.2 Модифицирование алмазоподобных пленок углерода с помощью эксимерного импульсного лазера	37
1.5.3 Модифицирование методом со-распыления	37
1.5.4 Модифицирование методом высокочастотного распыления	38
1.5.5 Модификация электронных свойств а-С:Н гибридными методами	38
1.6 Современное состояние проблемы модификации электронных свойств алмазоподобного углерода. Постановка задачи	38
2 ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА	41
2.1 Технология получения пленок аморфного алмазоподобного углерода а-С:Н, модифицированных Pt	41
2.2 Состав и морфология пленок а-С:Н<Pt>	44
2.3 Структура тонких пленок а-С:Н<Pt> по данным ПЭМ	44
2.4 Изучение структуры пленок а-С:Н и а-С:Н<Pt> методом Рамановской спектроскопии	49
2.5 Выводы по второму разделу	53
3 ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК а-С:Н, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Pt	54

3.1 Влияние температуры осаждения на электронные параметры пленок а-С:Н.....	55
3.2 Оптические свойства пленок а-С:Н <Pt>.....	56
3.3 Электрические свойства пленок а-С:Н<Pt>.....	62
3.4 Выводы по третьему разделу.....	66
4 ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК а-С:Н<Pt>	68
4.1 Введение в технологию и принципы работы водородного топливного элемента.....	68
4.1.1 Водородные топливные элементы, их типы и классификация....	68
4.1.2 Твердые протон проводящие мембраны.....	71
4.1.3 Электроды топливных элементов.....	73
4.2 Магнетронные слои а-С <Pt>.....	75
4.2.1 Технология композитных слоев на основе тонких пленок а-С:Н <Pt>.....	76
4.2.2 Методы аттестации.....	77
4.2.3 Технологические параметры.....	79
4.2.4 Структурные и физико-химические свойства.....	80
4.2.5 Электрокаталитические свойства.....	83
4.3 Выводы по четвертому разделу.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	90

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена исследованию структуры и электронных свойств наноматериала на основе пленок аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированных нанокластерами платины $\alpha\text{-C:H}\langle\text{Pt}\rangle$.

Актуальность темы. Одним из перспективных направлений получения наноматериалов с новыми свойствами представляется использование алмазоподобных углеродных сред. Углерод является уникальным веществом из-за его способности образовывать связи с разнообразными электронными конфигурациями: sp , sp^2 и sp^3 , и на его основе реализуется ряд кристаллических и некристаллических твердых тел с разнообразными свойствами – от алмаза до полимерного углерода и графита. В современном материаловедении особый интерес исследователей вызывают пленки аморфного алмазоподобного гидрогенизированного углерода ($\alpha\text{-C:H}$). Это обусловлено рядом уникальных механических и электронных свойств этих пленок.

Существенно, что пленки $\alpha\text{-C:H}$ являются наноструктурированным материалом с эффектом размерного квантования. В настоящее время установлено, что в качестве наноразмерных объектов в $\alpha\text{-C:H}$ выступают графитоподобные нанокластеры размером от 0,5 до 2 нм с sp^2 -конфигурацией валентных связей, встроенные в алмазоподобную матрицу с sp^3 -конфигурацией связей. Графитоподобные нанокластеры рассматривают как вторую фазу в алмазоподобной матрице и считают ответственными за эффекты размерного квантования, наблюдаемые в этих объектах. Соотношение между графито- и алмазоподобными компонентами матрицы определяет физико-химические свойства пленок $\alpha\text{-C:H}$ и, в частности, их электропроводность и оптические свойства.

Предварительные исследования показывают, что модифицирование такой двухфазной системы атомами металлов, химически не взаимодействующих с матрицей, приводит к встраиванию атомов металлов в графитоподобные sp^2 -кластеры по интеркаляционному механизму. Таким образом, алмазоподобные углеродные материалы, содержащие нанокластеры металлов, представляют новый класс наноструктурированных материалов.

Изменение концентрации нанокластеров путем использования разных условий формирования пленок алмазоподобного углерода, по-видимому, может приводить к структурно-фазовым превращениям в этих пленках и к существенному изменению их физических свойств. Однако условия образования собственных и металлических нанокластеров в алмазоподобных материалах и влияние их на электронные свойства этих материалов практически не изучены. В связи с этим разработка наноматериалов с новыми свойствами на основе алмазоподобных углеродных сред с варьируемой концентрацией собственных и металлических нанокластеров и исследование их влияния на атомную структуру и электронные свойства является в настоящее время одним из наиболее актуальных и чрезвычайно

важных направлений исследования в области наноматериалов и нанотехнологий.

Металлами, химически не взаимодействующими с матрицей а-С-Н, являются Ag, Au, Al, Cu, Pt и др. Среди приведенных металлов особое место занимает Pt известная своими каталитическими свойствами для многих химических реакций. Кроме того, этот металл, а точнее нанокластеры платины, дают возможность применения плёнок а-С:Н<Pt> в области воздушно-водородных топливных элементов [21].

Цель работы заключалась в изучении структуры, оптических, электрических и электрокаталитических свойств наноматериала на основе тонких пленок аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированных нанокластерами платины а-С:Н<Pt>.

Для реализации указанной цели были поставлены следующие задачи:

- выявить влияние температуры осаждения на структуру и основные электронные параметры тонких аморфных углеродных пленок, полученных методом ионно-плазменного магнетронного распыления в смеси газов аргона и водорода.

- исследовать влияние нанокластеров платины и температуры осаждения на структуру и оптические свойства тонких пленок а-С:Н<Pt>.

- изучить зависимость электрических свойств тонких пленок а-С:Н<Pt> от концентрации примеси металла и температуры осаждения.

- исследовать электрокаталитические свойства тонких пленок а-С:Н<Pt>.

Предмет исследования. Структура и электронные процессы в пленках аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированных нанокластерами платины а-С:Н<Pt>.

Для решения поставленных задач использовались разнообразные **экспериментальные и теоретические методы**. Состав и структура образцов исследовались дифракционными, микроскопическими и спектроскопическими методами: рентгеновской дифракцией, атомно-силовой и электронной (просвечивающей и сканирующей) микроскопии; оптической спектроскопией видимого и ИК-диапазонов; Рамановской спектроскопией; использованы методы исследования электрических свойств. Процессы проводимости рассмотрены с позиций теории перколяции.

Объектами исследования являлись пленки аморфного алмазоподобного углерода а-С:Н, модифицированные примесью платины а-С:Н<Pt>. Пленки получались методом ионно-плазменного магнетронного сораспыления комбинированной мишени из поликристаллического графита и платины в аргон-водородной атмосфере.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Установлено, что структура а-С:Н<Pt> представляет собой гетерофазную систему, состоящую из матрицы с sp^3/sp^2 гибридными связями и нанокластеров металла.

Было определено, что основными параметрами, определяющим электронные свойства тонких пленок аморфного гидрогенизированного

углерода а-С:Н, модифицированного нанокластерами металла, является концентрация примеси металла и температура осаждения.

Впервые в системе а-С:Н–Pt обнаружено плазменное резонансное поглощение в области 496 нм, обусловленное возбуждением электромагнитной волной поверхностных плазмонов в нанокластерах металла.

Выявлены закономерности, связывающие удельную мощность каталитического слоя на основе аморфных пленок а-С:Н<Pt> и каталитическую активность платины в слое при формировании тонких каталитических слоев на пористом углеродном носителе (углеродной ткани).

Положения, выносимые на защиту:

1. Структура тонких пленок аморфного гидрогенизированного углерода а-С:Н, модифицированного примесью платины методом ионно-плазменного магнетронного сораспыления, представляет собой гетерофазную систему, состоящую из матрицы с sp^3/sp^2 гибридизированными связями и нанокластеров металла со средним размером ~5 нм.

2. Электронными свойствами пленок аморфного гидрогенизированного углерода а-С:Н, модифицированного нанокластерами металла, можно эффективно управлять путем изменения концентрации примеси металла и температуры осаждения пленок.

3. Электронные свойства тонких наногетерофазных некристаллических пленок на основе алмазоподобной матрицы а-С:Н и нанокластеров платины характеризуются поверхностным плазменным резонансным поглощением в области от 496 до 501 нм и перколяционным механизмом проводимости с порогом перколяции $x \approx 5$ ат. % Pt,

4. Электрокаталитическая активность и удельная мощность, развиваемая слоем на основе тонких пленок а-С:Н<Pt> при фиксированной концентрации металла, определяются их толщиной и плотностью. Удельная мощность может достигать величины 3 мВт/мкг.

Научно-практическая значимость работы.

Полученные результаты по электронным свойствам аморфных пленок алмазоподобного углерода, содержащих нанокластеры платины, являются новыми и важными для развития физики электронных процессов в наноматериалах с новыми нелинейными свойствами. Показана возможность эффективного управления электрическими и оптическими свойствами пленок а-С:Н<Pt> в широких пределах путем структурной и примесной модификации. Пленки а-С:Н, модифицированные нанокластерами платины с эффектом плазменного резонансного поглощения, перспективны для практического применения в оптических переключателях пикосекундного диапазона, а также в воздушно-водородных топливных элементах.

Конкретное личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации, и личный вклад автора в исследование проблемы состоит в следующем:

- Автором отработана методика структурной и примесной модификации свойств алмазоподобного углерода.

- Проведены исследования структуры и электрических, оптических и электрокаталитических свойств тонких пленок а-C:H<Pt>.
- Анализ научных результатов и выводы работы выполнены совместно с научными консультантами.

Достоверность результатов.

Полученные в ходе исследования результаты и выводы отражают содержание всех разделов в логичной последовательности и подтверждаются публикациями основных научных результатов в престижных международных научных журналах и докладами на международных научных конференциях.

Связь диссертационной работы с научно-исследовательскими программами. Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР по теме: 1093/ГФ «Разработка технологии получения и исследования структуры и электронных свойств наноструктурированных материалов на основе алмазоподобных углеродных сред, модифицированных нанокластерами металла», № ГР 0112РК01620, по программе Грантового финансирования научных исследований Г 2012 в 2012-2013 гг.

Апробация работы проведена на семинарах кафедры физики твердого тела и нелинейной физики Казахского национального университета им. аль-Фараби, на казахстанских и международных научных конференциях, симпозиумах, в том числе: на Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2010, 2012 гг.; на Международной конференции «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование», Алматы, 2011г.; VII международном симпозиуме «Физика и химия углеродных материалов: нанотехнологии» 2012 г.; 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies-NN12. 'Ionnis Vellidis' Congress Centre, 2012 Thessaloniki, Greece, International; Conference on diamond and carbon materials, September, 2013 Riva Del Garda, Italy; The 8th International Conference «MODERN ACHIEVEMENTS OF PHYSICS AND FUNDAMENTAL PHYSICAL EDUCATION», 2013, Almaty.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано **24** печатных работ: из них **3** статьи в зарубежных изданиях из базы Томсон Рейтер и Scopus, **4** в изданиях, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК и **17** работ в материалах Международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 разделов, заключения и списка использованных источников, содержащего 212 наименований. Общий объем диссертации составляет 101 страницу, в том числе 67 рисунков и 6 таблиц.