

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

<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК И СТРУКТУР</b> .....	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.....	39
<b>2 ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА</b> .....	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
<b>3 ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК а-С:Н, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Pt</b> .....	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
<b>4 ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК а-С:Н&lt;Pt&gt;.....</b>	<b>68</b>
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
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>88</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>90</b>

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- a-C:H – аморфный гидрогенизированный алмазоподобный углерод  
a-C:H<Pt> – аморфный гидрогенизированный алмазоподобный углерод, модифицированный примесью платины  
ta-C:H – тетрагональный аморфный гидрогенизированный углерод  
ta-C - тетрагональный аморфный углерод  
DLC – diamond-like carbon – алмазоподобный углерод  
PLC – polymer-like carbon – полимероподобный углерод  
АПУ – алмазоподобный углерод  
CVD - Chemical Vapor Deposition – химическое паровое осаждение  
PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – плазмохимическое осаждение  
КР – коэффициент распыления  
ИК – инфракрасный участок спектра  
СЭМ – сканирующий электронный микроскоп  
с-Si – кристаллический кремний  
ИК – инфракрасная микроскопия  
АСМ – атомно-силовая сканирующая микроскопия  
КРС – комбинационное рассеяние света  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
 $d$  – средний диаметр нанокластеров  
 $\lambda$  – длина волны  
 $h\nu$  – энергия кванта света  
 $\alpha$  – коэффициент поглощения  
 $n$  – коэффициент преломления  
ТЭ – топливный элемент  
 $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная  
 $E_F$  – энергия Ферми  
 $\Delta E_F$  – положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы.** Диссертация посвящена исследованию структуры и электронных свойств наноматериала на основе пленок аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированных нанокластерами платины а-С:Н<Pt>.

**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 (а-С:Н). Это обусловлено рядом уникальных механических и электронных свойств этих пленок.

Существенно, что пленки а-С:Н являются наноструктурированным материалом с эффектом размерного квантования. В настоящее время установлено, что в качестве наноразмерных объектов в а-С:Н 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 а-С:Н 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  $sp^3/sp^2$  гибридными связями и нанокластеров металла со средним размером  $\sim 5$  нм.

2. Электронными свойствами пленок аморфного гидрогенизированного углерода а-С:Н, модифицированных 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-С:Н<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: наноинженерия» 2012 г.; 9<sup>th</sup> 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 8<sup>th</sup> 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.