

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Синтез, фазовий склад та застосування плівок метал-фулерит-метал

Здобувачки групи ЕІз-91к

(шифр групи)

Шубіної Оксани Вікторівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Оксана Шубіна

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник викладач, к.ф.-м.н., доцент, Іван Бурик

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Обґрунтуванням актуальності теми є потенціал плівок метал-фулерит-метал для дослідження та розробки нових технологій в електроніці.

Мета роботи полягає у вивченні особливостей синтезу, фазового складу та застосування плівок метал-фулерит-метал.

Відповідно до мети, вирішувалися такі задачі:

- вивчення особливостей формування структурно-фазового складу;
- аналіз потенційних застосувань плівок метал-фулерит-метал

При виконанні роботи використовувалися методи вакуумної конденсації та електронної мікроскопії тонких плівок відповідно за допомогою ВУП-5М та ПЕМ-125К.

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є синтез та застосування плівок метал-фулерит-метал.

Предмет досліджень фазовий склад та структура плівкової системи Ni/C/Ni.

У результаті проведених досліджень встановлено, що шляхом вакуумної конденсації можуть бути отримані плівки з різними фазовими складами. Досліджено вплив умов синтезу, таких як температура, тиск і склад початкових матеріалів, на фазовий склад структури. Застосування плівок розглядається у сферах електроніки, фотоніки, оптики та каталізу. Показано, що плівки метал-фулерит-метал можуть бути використані в сонячних елементах для покращення конверсії сонячної енергії, у сенсорах для виявлення різних хімічних речовин, у виробництві оптичних пристроїв та у каталізі хімічних реакцій.

Робота викладена на 33 сторінках, у тому числі включає 5 рисунків, 3 таблиці, список цитованої літератури із 35 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: плівки метал-фулерит-метал, синтез, фазовий склад, властивості, застосування, композитні матеріали.

ЗМІСТ

	3
	С.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ	5
1.1. Кристалічна структура.....	6
1.2. Фазова діаграма.....	8
1.3. Методи синтезу	9
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	13
2.1. Вакуумна конденсація плівок	13
2.2. Методика дослідження структурно-фазового складу.....	15
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	18
3.1. Структурно-фазовий склад плівок нікель-фулерит-нікель.....	18
3.2. Застосування плівок метал-фулерит-метал.....	20
3.2.1. Сонячні елементи.....	21
3.2.2. Сенсори.....	22
3.2.3. Оптичні пристрої.....	24
3.2.4. Каталіз.....	26
ВИСНОВКИ	28
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	29
ДОДАТОК А. СЛАЙДИ ПРЕЗЕНТАЦІЇ ДО РОБОТИ	33

ВСТУП

Дана наукова робота присвячена дослідженню синтезу, фазового складу та застосування плівок метал-фулерит-метал (MFM). Вони представляють собою композитні структури, в яких шари металу та фулериту взаємодіють між собою. Основною метою даної роботи є вивчення властивостей цих плівок, а також встановлення їх потенційних застосувань у різних областях.

У першій частині роботи проведений огляд літературних джерел, що стосуються характеристик плівок MFM. Розглянуто різні методи синтезу, включаючи вакуумне осадження, магнетронний розпилення, електрохімічне осадження тощо. Встановлено вплив різних параметрів синтезу на структуру та властивості плівок.

У другій частині роботи приведені методика та результати дослідження фазового складу плівок Ni/C/Ni (нікель-карбон-нікель) за допомогою електронографії та електронної мікроскопії. Встановлено, що структура плівок складається з шарів нікелю, розташованих між шаром фулериту. Виявлено залежність фазового складу від умов синтезу.

У третій частині роботи досліджено можливі застосування плівок метал-фулерит-метал. Доведено, що такі плівки можуть мати потенціал у різних галузях, зокрема в електроніці, оптиці, сенсорних пристроях та каталізі. Проведено експерименти, що підтверджують ефективність плівок у відповідних застосуваннях.

У підсумку роботи зроблено висновки про можливості синтезу плівок метал-фулерит-метал, їх структурні властивості та потенціал для застосування. Подальші дослідження можуть спрямовуватися на оптимізацію синтезу та вдосконалення властивостей цих плівок для різних технологічних застосувань.

РОЗДІЛ 1

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ

Плівки метал-фулерит-метал (MFM) мають значення у сучасних технологіях через їх унікальні фізичні та хімічні властивості. Ось деякі аспекти, що пояснюють значення цих плівок у сучасних технологіях [1-16]:

- використовуються в електронних пристроях, таких як транзистори, діоди, сенсори і логічні схеми [1-5]; фулереновий шар у плівці може мати високу рухливість електронів і хорошу електричну провідність, що дозволяє їм виконувати роль активних компонентів в електронних пристроях;
- можуть бути використані в сонячних елементах для підвищення ефективності конверсії сонячної енергії [6-8]; фулереновий шар може поглинати світло в широкому спектральному діапазоні, а металеві шари забезпечують електричну контактність та структурну підтримку;
- можуть бути використані для створення оптичних пристроїв, таких як випромінювачі світла, оптичні модулятори і інфрачервоні фільтри [9,10]; фулереновий шар може мати широкий спектральний діапазон поглинання світла, що дозволяє їх використовувати в різних оптичних діапазонах;
- можуть бути використані у каталізі хімічних реакцій [11-13]; фулереновий шар може мати каталітичну активність, а металеві шари забезпечують підтримку та покращення реакційної активності;
- можуть бути використані для створення чутливих сенсорів [14-16], зокрема для виявлення газів, рідин або інших хімічних речовин

Ці застосування підтверджують значення плівок MFM у сучасних технологіях, а також їх потенціал для подальшого розвитку та вдосконалення в різних галузях науки й промисловості.

Дана наукова робота розкриває сутність синтезу, фазового складу та потенційних застосувань плівок метал-фулерит-метал, а також надає базу для подальших досліджень у цій області.

1.1. Кристалічна структура

Відомо, що фулерити являють собою молекулярні кристали з гранецентрованою кубічною (ГЦК) граткою (рис. 1.1а) або простою кубічною (ПК) граткою. Вони є продуктом об'ємної полімеризації фулеренових сферичних молекул вуглецю (рис. 1.1б). Отриманий матеріал повністю зберігає структуру просторового каркаса і має надзвичайно високу жорсткість і міцність [17]. Останнє дозволяє використовувати фулерити в машинобудуванні як армуючі покриття, мастила тощо. Його унікальні властивості привернули великий інтерес інженерів і матеріалознавців [17-22]. Тому метою даної роботи є дослідження способу отримання, властивостей тонких плівок фулеренів та дослідження їх структури та фазового складу.

Тверді фулерити вперше спостерігали в 1990 р. В. Кречмер і Д. Хаффман в лабораторії Інституту ядерної фізики в Гейдельберзі (Німеччина). Будучи алотропом чистого вуглецю, цей матеріал принципово відрізняється від алмазу та графіту [18].

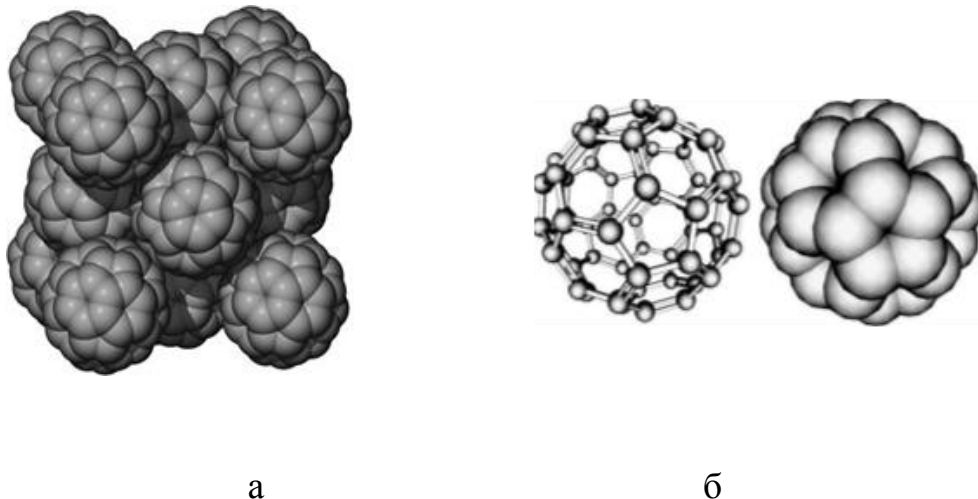


Рис. 1.1. Кристалічна структура фулериту (а) та молекули C₆₀ (б) [18]

Період решітки фулериту (ГЦК-C₆₀) становить $a=1,417$ нм, середній діаметр молекул фулерену становить $0,708$ нм, при цьому відстань між сусідніми

молекулами становить 1,002 нм. Щільність фулеренів становить $1,7 \text{ г/см}^3$, що значно менше, ніж у графіту ($2,3 \text{ г/см}^3$) і алмазу ($3,5 \text{ г/см}^3$) [18]. Це пояснюється тим, що молекули фулерену, розташовані у вузлах решітки фулериту, є порожніми. У таблиці 1.1 наведено деякі дані щодо фізичних констант фулеритів.

Таблиця 1.1

Фізичні константи для фулериту C_{60} [19]

Величина	Значення
Постійна ґратки (ГЦК)	14,17 Å
Об'ємний коефіцієнт термічного розширення	$6,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Робота виходу	4,7 eВ
Температура Дебая	185 К
Теплопровідність (300 К)	$0,4 \text{ Вт} \cdot \text{м} \cdot \text{K}^{-1}$
Електропровідність (300 К)	$1,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$
Температура плавлення	1180 °С
Відстань $\text{C}_{60} - \text{C}_{60}$	10,02 Å
Енергія зв'язку $\text{C}_{60} - \text{C}_{60}$	1,6 eВ
Густина	$1,72 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$
Молекулярна густина	$1,44 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$
Изотермічна стисливість (300 К)	$6,9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \text{Н}^{-1}$
Температура переходу ПК–ГЦК	261 К
Ентальпія сублімації	$167 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Діелектрична постійна	4.0 – 4.5

Фулерит класифікують як мінеральний елемент групи вуглецю через відому можливість його утворення у природних умовах. Завдяки агрегації в ньому молекул з нього під дією світла, електронного опромінення або тиску легко отримати різні олігомерні та полімерні фази. Наприклад, при тисках до 10 ГПа

були отримані та охарактеризовані ромбічні фази, що складаються з лінійних ланцюжків взаємопов'язаних молекул, і тетрагональна та ромбоєдричні фази, що складаються з тетрагональних та гексагональних шарів мережі міжмолекулярних зв'язків відповідно. Відомі дані про утворення феромагнітної агрегатної фази (магнітного вуглецю) у фулеритах під впливом тиску і температури [18]. Наявність цих фаз може бути пов'язана з утворенням дефектів, наявністю домішкових атомів і частинок, частковим руйнуванням молекул фулерену.

1.2. Фазова діаграма

Завдяки високій стабільності фулеренів ми можемо говорити про фазову діаграму фулеренів як про самостійну речовину — сполуку, що складається з атомів Карбону (рис. 1.2а). Ця фазова діаграма показує, що при атмосферному тиску зниження температури до 260 К призводить до спрямованого фазового переходу фулериту, де ГЦК перетворюється на ПК. Характер цього переходу залежить від здатності молекул легко змінювати свою взаємну просторову орієнтацію під час теплового руху [18,19]. Зокрема, молекули фулерену обертаються при температурах понад 260 К завдяки малим силам взаємодії між молекулами C_{60} у кристалі та високій симетрії (пластмасові кристали). Частота обертання при $T = 300$ К становить близько 10^{12} Гц. При зниженні температури ($T < 260$ К) обертання молекул C_{60} припиняється. При $T = 260$ К змінюється кристалічна структура фулериту ГЦК→ПК (фазовий перехід першого типу), при цьому обертальний рух молекул завмирає за рахунок збільшення енергії міжмолекулярних взаємодій.

Слід зазначити, що завдяки високій леткості фулерени добре підходять для використання в технології тонких плівок. Важливим фактором практичного застосування фулеренів є його можливість синтезувати високоякісні конденсати, оскільки в ряді випадків досконалість плівок фулериту визначає стабільність і однорідність їх властивостей в об'ємі конденсату. При значно нижчих температурах фулерити легко сублімуються, що можна пояснити відносно слабкими

ван-дер-ваальсовими силами міжмолекулярних зв'язків і низькою енергією сублімації (1,86 еВ на молекулу). на рис. На рис. 1.2б показані значення тиску насиченої пари для деяких фулеренів [19]. У той же час фулерени дуже стійкі хімічно і термічно, хоча термодинамічно вони несприятливі порівняно з графітом. Вони стабільні в інертній атмосфері приблизно до 1200 К, температури, при якій утворюється графіт. При тиску вище 10 ГПа і температурі вище 1800 К утворюється алмазна фаза.

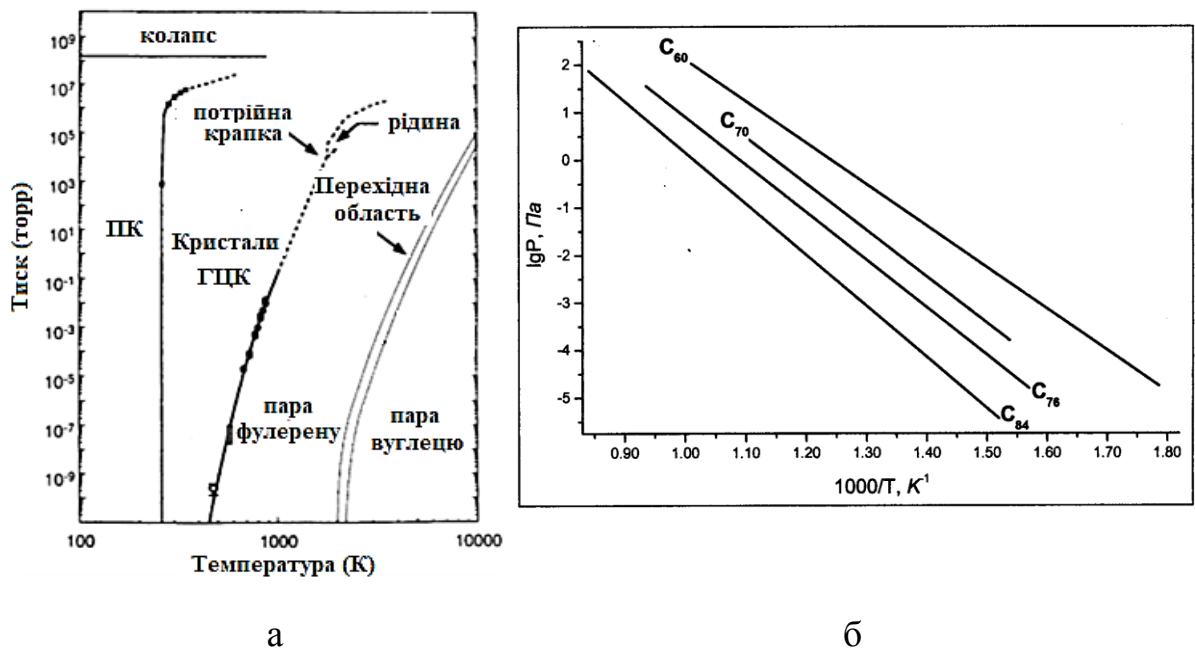


Рис. 1.2. Діаграми фулернів [19]: фазова (а) та тиску насиченої пари (б)

Утворення алмазів з фулериту відбувається при більш низьких температурах, ніж з графіту, без досягнення рідкої фази. Коли присутній кисень, окислення призводить до утворення СО та СО₂, навіть за низьких температур 500 К. Існування розчинників погіршує фулерит, який легко розчиняється в неполярних ароматичних розчинниках і в сірковуглеці CS₂ [18].

1.3. Методи синтезу

Вакуумне напилення є одним з методів синтезу плівок MFM, який

використовується для отримання тонких шарів, де матеріал випаровується в вакуумній камері та конденсується на поверхні підкладки.

Основні етапи процесу вакуумного напилення плівок MFM [23-26]:

- вакуумна камера та підкладка очищається від забруднень; як підкладки зазвичай використовуються скляні пластини;
- метал та фулеритовий матеріал нагріваються до температури випарування;
- випарування металевої та фулеритової наважки відбувається у вакуумі; пари матеріалів розповсюджуються у вакуумній камері;
- пари матеріалів конденсуються на поверхні підкладки, утворюючи плівку MFM;
- після утворення плівки MFM вона охолоджується, а потім може бути вилучена з вакуумної камери.

Вакуумне напилення дозволяє контролювати товщину, склад та структуру плівок MFM. Цей метод широко використовується в наукових дослідженнях і промисловості для отримання плівок з бажаними властивостями для різних застосувань, включаючи електроніку, оптику, фотоніку, катализ та сенсори.

Магнетронне напилення є ще одним ефективним методом синтезу плівок MFM. Цей процес використовується для депонування тонких шарів на поверхню підкладки за допомогою магнетронного розряду в вакуумній камері.

Основні кроки процесу магнетронного напилення плівок MFM:

- вакуумна камера очищається від забруднень та заповнюється інертним газом, зазвичай аргоном;
- підкладка, на яку буде відкладатися плівка MFM, повинна бути чистою та вільною від забруднень; зазвичай використовуються скляні або кремнієві пластини;
- вакуумна камера містить ціль з металевим матеріалом (наприклад, золото, срібло або інші метали) та ціль з фулереновим матеріалом;
- застосовується зовнішнє магнітне поле для утворення магнетронного розряду; розряд викликає іонізацію аргону, що створює плазму;

- при магнетронному розряді атоми металевих та фулеренових матеріалів випаровуються з цілей та депонуються на поверхні підкладки; фулереновий шар може формуватися під час депозиції фулерену, а металеві шари відкладаються під час депозиції металу;
- під час процесу магнетронного напилення контролюються різні параметри, такі як потужність, тиск, швидкість депозиції, що дозволяє отримати плівку з бажаними властивостями; товщина плівки може бути контрольована шляхом регулювання тривалості процесу.

Магнетронне напилення плівок MFM дозволяє отримувати тонкі шари з високою якістю, доброю адгезією до підкладки та бажаним фазовим складом. Цей метод широко використовується в різних галузях, включаючи електроніку, оптику, фотоніку та сенсори, де необхідно отримати плівки з високою структурною і хімічною якістю.

Хімічний осад (також відомий як електрохімічне осадження або електроліз) є ще одним методом синтезу плівок метал-фулерит-метал (MFM). Цей процес здійснюється шляхом електролітичного осадження металів та фулерену з розчину на поверхню підкладки.

Основні кроки процесу хімічного осаду плівок MFM:

- приготування електроліту, що містить розчин металевих солей та фулеренового похідного; електроліт може бути водним розчином, органічним розчином або іонним рідиною.
- підкладка виступає як один з електродів, на який відбувається осадження плівки MFM; інший електрод використовується як контрольний або протиположний, і він знаходиться в електроліті поруч з підкладкою.
- під дією електричного струму в електроліті відбувається розподіл іонів металів та фулерену; металеві іони осаджуються на поверхні підкладки, утворюючи металевий шар, тоді як фулеренові іони реагують і утворюють фулереновий шар;

- під час електролізу контролюються різні параметри, такі як струмова щільність, час осадження, температура та склад електроліту; це дозволяє регулювати товщину, структуру та склад плівки MFM;
- після завершення осадження плівки MFM вона може бути очищена та піддана додатковій обробці, такій як термічна обробка або обробка поверхні, для поліпшення її властивостей.

Хімічний осад плівок MFM дозволяє отримати тонкі шари з високою структурною якістю, доброю адгезією до підкладки та бажаним фазовим складом. Цей метод широко використовується в різних галузях, включаючи електроніку, катализ, фотоніку та сенсори, де необхідно отримати плівки з високою контрольованою структурою та хімічною чистотою.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вакуумна конденсація плівок

У вакуумному середовищі ($p = 10^{-4}$ Па) реалізовано вакуумну конденсацію плівок. Зміни кристалічної структури в плівкових структурах аналізували за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та електронографії (ЕГ), а фазові перетворення також спостерігали за допомогою цих приладів. Крім того, ми використовували кварцовий резонатор для контролю та керування товщиною плівки протягом експерименту. На високовакуумній установці ВУП-5М було отримано двокомпонентні тришарові структури МФМ шляхом термічного випарування нікелю та фулериту з чистотою 99,99% і послідовного осадження плівок.

Використовуючи механічний форвакуумний насос 2НВР-5Д створювався попередній вакуум $\sim 10^{-1}$ Па. Для досягнення високого вакууму використовувався дифузійний насос НДВМ-160. Він давав можливість створювати залишкову атмосферу $\sim 10^{-4}$ Па. Усе використане обладнання, включаючи прилади з нержавіючої сталі Х18Н10Т, які використовуються для отримання та дослідження плівок, має мінімальне виділення газу. Для точного контролю вакууму використано терморпні ПМТ-2 та іонізаційні ПМІ-2 манометричні перетворювачі, які розташовані безпосередньо в установці ВУП-5М.

Товщина плівок була визначена за допомогою методу кварцового резонатора, який може забезпечити точність 10%. Технічна забезпечення, необхідне для цього методу, надавалося за допомогою генератора електричних коливань, промислового кварцового резонатора типу РГ-08 і частотоміра ЧЗ-54. Слід відмітити технологічні умови: робочій інтервал температур від 300 до 450 К; маса плівки не перевищує 1% від маси пластини резонатора. Кварцовий резонатор був налаштований на частоту 10 МГц.

На рис. 2.1а приведено схему робочої камери ВУП-5М. Корпус камери містить необхідне обладнання для виготовлення двокомпонентних тришарових плівок MFM та їх дослідження, що підтримуються спеціальними штативами. Під випарниками знаходяться різноманітні елементи, як-от пристрої, які відпалюють зразки, детектор товщини, кристали NaCl з вуглецевим покриттям тощо. Що стосується випарників, вони були розташовані на відстані 70 мм над підкладкою, при осадженні металевої компоненти, та 10 мм, при осадженні фулериту. Слід відмітити, що останній осаджувався методом квазізамкеного об'єму (КЗО) [23]. Щоб запобігти забрудненню на початковій стадії конденсації механічний заслін закривав підкладки. За допомогою хромель-алюмелевої термопари контролювали температуру підкладки (точність ± 1 К), а електричний опір плівок (точність $\pm 0,05\%$) за допомогою мультиметрів UT70B та UT70D.

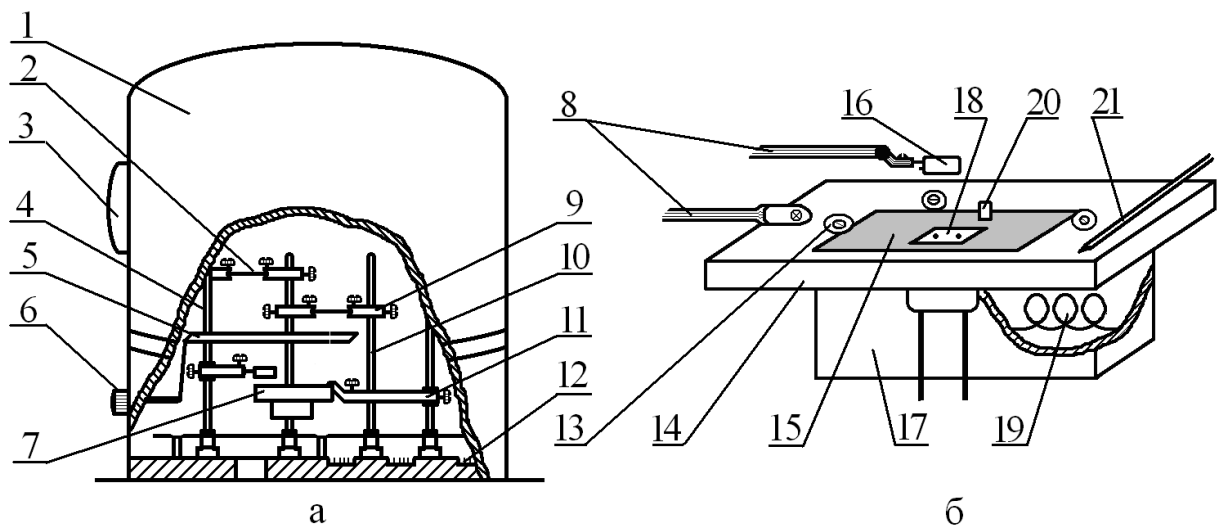


Рис.2.1. Схема вакуумної камери ВУП-5М (а) та пристрої для осадження та відпалювання плівок (б) : 1 – корпус вакуумної камери; 2 – термічні випарувачі; 3 – віконце для спостережень; 4, 10 – сталеві тримачі; 5 – захисний екран; 6 – маніпулятор; 7 – пристрій для осадження плівок та термовідпалювання; 8, 9, 11 – сталеві тримачі; 12 – електричні контакти; 13 – підкладкотримач; 14 – мідна пластина; 15 – маска; 16 – датчик контролю товщини; 17 – екран термонагрівача; 18 – скляна підкладка електродами; 19 – вольфрамовий нагрівач; 20 – кристали NaCl з вуглецевим покриттям; 21 – датчик температури

За допомогою пристрою (рис. 2.1б) можлива термічна обробка плівок в інтервалі температур 300 - 850 К. При $T_e < 750$ К як підкладки можуть бути використані відполіровані скляні пластини з вплавленими молібденовими електродами, а при $T_e > 750$ К – стійки до високих температур ситалові (СТ-3) пластини, з попередньо нанесеними плівковими мідними контактами. Відстань між контактами приймається за довжину плівки. Величина електричного опору та дані про геометричні розміри плівки дозволяють оцінити їх питомий опір.

Для випарування нікелю використовувалися терморезистивні випаровувачі. Вони представляли собою вольфрамову дротину діаметром близько 0,8 мм, на якій закріплювалась металева наважка. Швидкість конденсації 1,0 нм/с контролювали за рахунок варіювання величини сили струму в нагрівачі.

У випадку двокомпонентної плівкової структури концентрація компонентів визначається як:

$$c_1 = \frac{D_1 d_1 M_1^{-1}}{D_1 d_1 M_1^{-1} + D_2 d_2 M_2^{-1}} \quad \text{та} \quad c_2 = \frac{D_2 d_2 M_2^{-1}}{D_1 d_1 M_1^{-1} + D_2 d_2 M_2^{-1}}, \quad (2.1)$$

де D і M – густина і молярна маса компонентів.

Для отримання плівок тугоплавких металів (Mo, W, Re) у вакуумі можуть бути застосовані електронно-променеві гармати (ЕПГ). Для зменшення тепловідводу може бути виготовлений та використаний анод грибоподібної форми. Типові величини швидкості конденсації тугоплавких металів можуть знаходитись в межах від 0,2 нм/с до 0,3 нм/с, хоча при застосуванні спеціальних конструкцій ЕПГ існує можливість її збільшення до 1,0 нм/с.

2.2. Методика дослідження структурно-фазового складу

З метою вивчення фазового складу та структури плівкових зразків проводились електроннографічні ЕММА-2 та електронно-мікроскопічні дослідження ПЕМ-125К.

Слід відмітити, що типова квадратична формула для кристалітів кубічної сингонії може бути записана у вигляді:

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.2)$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань; h, k, l – індекси Міллера; a_{hkl} і c_{hkl} – параметри ґраток в межах відповідних сингоній.

Як еталон використовували відпалену плівку Al товщиною $d=30-40$ нм, що забезпечувало точність вимірювання міжплощинних відстаней $\Delta d_{hkl} = \pm 0,002$ нм та відповідних параметрів ґраток $\Delta a_{hkl} = \pm 0,001$ нм і $\Delta c_{hkl} = \pm 0,001$ нм.

Середній розмір кристалітів (L_c) визначався за електронно-мікроскопічними знімками, шляхом побудови гістограм (залежність концентрації кристалітів від їх розміру $N=f(L)$).

Для знаходження величини середнього розміру кристаліту у площині плівки може бути використано співвідношення:

$$L_c = \left(\sum_{i=1}^n N_i L_i \right) / \sum_{i=1}^n N_i, \quad (2.3)$$

де N_i - кількість кристалітів у i -тому гістограмному інтервалі;

L_i - середнє значення розміру окремого кристаліту в гістограмному інтервалі.

З метою вивчення фазового складу та структури плівкових зразків проводились електронографічні та електронно-мікроскопічні дослідження. Методика розрахунку відповідних кристалографічних параметрів на основі їх електронограм детально описана в роботах [27-30].

Відомо, що для сконденсованих плівок нікелю середній розмір кристалітів є порядку товщини плівок $L \cong d$. При подальшому відпалюванні до температури $T_{\cong} 750-800$ К збільшувався в 1,5 - 2 рази. Отримані нами результати досліджень структурно-фазового складу плівок нікелю товщиною $d \cong 20$ нм (рис.2.2,

табл.2.1), при $d \cong 20\text{нм}$, мали добре узгодження з результатами попередніх робіт [30-34].

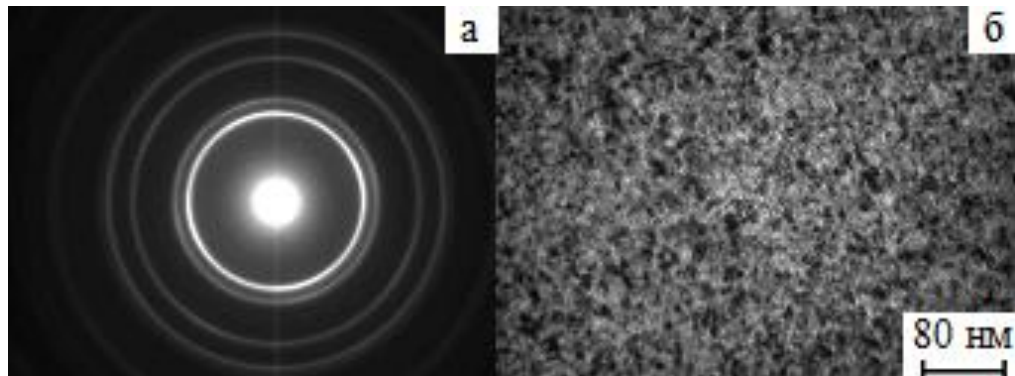


Рис.2.2. Електронографічні максимуми від кристалографічних площин плівок нікелю (а) та їх мікроструктура (б)

Таблиця 2.1

Розшифрування електронограм сконденсованих плівок ГЦК-Ni

№	I, в.о.	hkl	d_{hkl} , нм
1	Д.С	111	0,204
2	ср	200	0,175
3	ср	220	0,125
4	ср	311	0,106
5	сл	222	0,102
6	Д.сл	400	0,088
$\bar{a} = 0,352 \pm 0,002$ нм, $a_0 = 0,352$ нм [28]			

С – сильна; Д.С. – дуже сильна; ср. – середня; Д.сл. – дуже слабка

Таким чином розрахунок відповідних кристалографічних параметрів дозволив зробити висновок про те, що при конденсації нікелю з середньою швидкістю близькою до 1 нм/с та при температурі підкладки $T_n \cong 400\text{К}$ формувалися полікристалічні плівки ГЦК-фази.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Структурно-фазовий склад плівок нікель-фулерит-нікель

Формування тонких плівок, структура яких визначається слабкими силами Ван-дер-Ваальса, висуває особливі вимоги до створення умов конденсаційної рівноваги. У зв'язку з цим серед методів отримання висококристалічних фулеренових (C_{60} , C_{70} та ін.) конденсатів найбільшого поширення набули метод закритої сублімації, метод гарячої стінки та молекулярно-променева епітаксія [17-26]. У той же час кристалічні тонкі плівки можуть бути сформовані лише на подібних підкладках, таких як слюда та монокристалічний кремній. Плівки, вирощені таким чином, зазвичай мають розмір кристалітів близько 1 мкм і часто мають чітко виражену (111) структуру.

Плівкові системи Ni/C/Ni/П (Ni - нікель, С – карбон, П - підкладка) були синтезовані у вакуумній камері ВУП-5М методом вакуумного напилення. Як підкладку використовували монокристалічну пластину NaCl. До і після конденсації вуглецю із фулеритової наважки C_{60} була додатково нанесена плівка ГЦК-Ni. Таким чином було створено орієнтуючий ГЦК шар на підкладці. Верхній шар металу виконував захисну функцію, зокрема запобігав можливим процесам полімеризації в шарі фулериту під впливом електронного пучка.

На рис. 3.1а приведено мікроструктуру плівкової системи Ni/C/Ni. Згідно цих даних було визначено середній розмір кристалітів у кожному шарі: 4 нм і 20 нм для плівки фулериту і плівки Ni відповідно. Отримані результати добре узгоджуються з даними літератури [20-22].

На рис. 3.1б приведено електроннограму для плівкової системи Ni/C/Ni. У таблиці 3.1 наведено результати розрахунку кристалографічних параметрів на основі проведених електронно-мікроскопічних та електроннографічних досліджень.

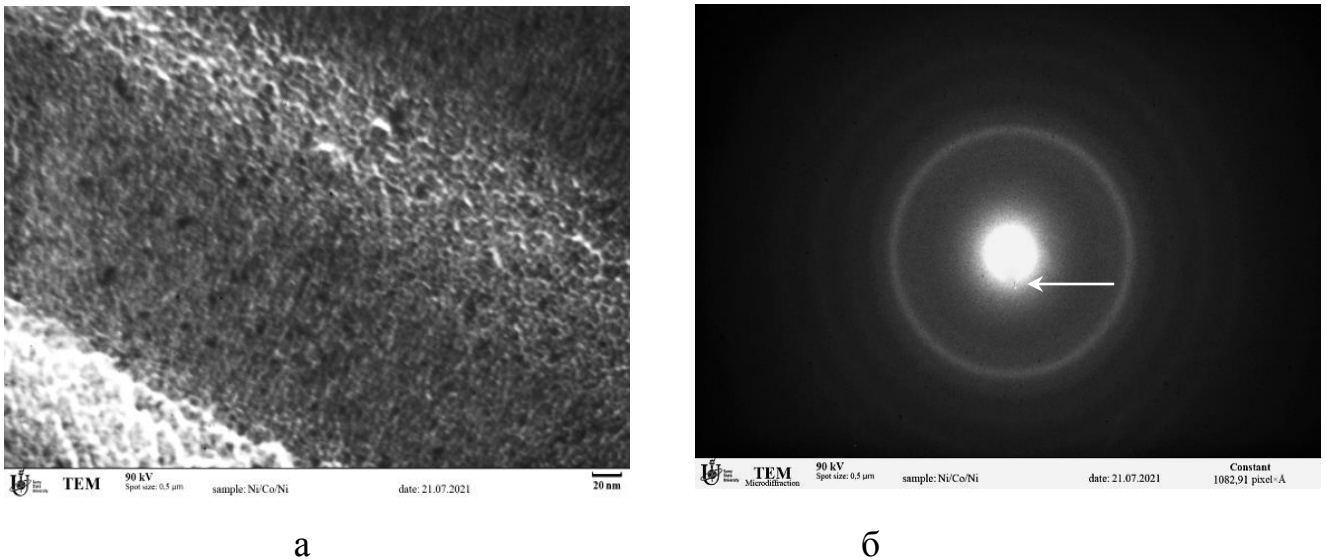


Рис. 3.1. Мікроструктура (а) та електронограма від кристалографічних площин плівкової системи Ni/C/Ni/P (б). Стрілкою відмічений дифракційний максимум від кристалографічної площини (111) ГЦК-С₆₀

Таблиця 3.1

Розшифрування електронограми плівкової системи Ni/C/Ni/P

№	I, в.о.	d _{hkl} , нм	hkl	a, нм	Фаза	< a >, нм
1	С.	0,818	111	1,417	ГЦК- С ₆₀	Фазовий склад: ГЦК-С ₆₀ + ГЦК-Ni + сліди NiO _x , a (ГЦК-Ni) = 0,353±0,001нм, a (ГЦК-С ₆₀) = 1,417±0,001нм
2	гало	0,246	-	-	NiO _x	
3	Д.С.	0,204	111	0,353	ГЦК-Ni	
4	сер.	0,177	200	0,354	ГЦК-Ni	
5	гало	0,148	-	-	NiO _x	
6	сер.	0,125	220	0,353	ГЦК-Ni	
7	сер.	0,106	311	0,352	ГЦК-Ni	

С – сильна; Д.С. – дуже сильна; сер. – середня

Отже умовах технологічного вакууму в плівковій системі Ni/C/Ni/P формується наступний фазовий склад: ГЦК-С₆₀ + ГЦК-Ni + сліди NiO_x. Про утворення ГЦК-С₆₀ свідчить наявність кількох дифракційних максимумів відповідної кристалічної площини (111) на електронній карті. Слід зазначити,

що метою подальших досліджень може бути аналіз фазового складу таких плівок рентгенівським або спектроскопічним методами [20,21].

3.2. Застосування плівок метал-фулерит-метал

Плівки MFM є композитними структурами, що складаються з двох шарів металу, які оточують тонкий шар фулериту. Синтез таких плівок виконується за допомогою різних технологій, таких як вакуумне напилення, магнетронне розпилення або хімічний осад.

Фазовий склад плівок MFM може бути налаштований шляхом варіювання умов синтезу, таких як температура, тиск і склад початкових матеріалів. Зазвичай, фазовий склад визначається співвідношенням металу і фулериту у структурі.

Застосування плівок MFM включаються у сфери електроніки, фотоніки, оптики та каталізу. Деякі з їх можливих застосувань [1-16]:

- у сонячних елементах для покращення конверсії сонячної енергії;
- для створення чутливих сенсорів на основі фулериту;
- для створення оптичних пристроїв, таких як інфрачервоні фільтри, випромінювачі світла або оптичні модулятори;
- у каталізі для покращення ефективності хімічних реакцій; фулеритовий шар може служити як активний каталізатор, тоді як металеві шари забезпечують структурну підтримку та провідність.

Ці застосування є лише деякими прикладами, і плівки MFM мають широкий потенціал для дослідження та розробки нових технологій у різних галузях.

3.2.1. Сонячні елементи

Плівки MFM відіграють важливу роль у підвищенні конверсії сонячної енергії в різних фотоелектричних пристроях та сонячних панелях. Їх унікальні

властивості роблять їх привабливими для використання у сонячних джерелах енергії, зокрема вони сприяють підвищенню конверсії сонячної енергії [6-8].

Фулерени мають широкий спектр поглинання світла, включаючи видиму та ближньо-інфрачервону області спектра. Це дозволяє їм поглинати світлову енергію з різних діапазонів та перетворювати її на електричну енергію.

Вони мають властивість легко переміщувати заряди, такі як електрони та дірки. Це сприяє ефективному переносу заряду в сонячних пристроях після поглинання світла. Вони можуть слугувати як електронні акцептори або донори, сприяючи формуванню та розподілу заряду. Фулерени можуть функціонувати як медіатори для передачі заряду від fotocутливого матеріалу до електродів. Це дозволяє ефективно переносити заряд до зовнішнього кола та використовувати його для зовнішніх джерел енергії.

Фулерити використовуються у різних типах сонячних комірок та панелей, таких як органічні сонячні комірки, перовскітові сонячні комірки та сонячні панелі на основі кремнію. Вони можуть бути включені в структуру матеріалів, що використовуються для генерації та переносу заряду, поліпшуючи ефективність конверсії сонячної енергії. Вони відзначаються високою стійкістю до фотоокислення та фотохімічного розкладання, що дозволяє їм зберігати свої фотоелектричні властивості протягом тривалого періоду експлуатації.

Враховуючи ці фактори, фулерени знайшли широке застосування у розвитку ефективних сонячних пристроїв та відкривають перспективи для подальшого розширення використання сонячної енергії.

Поряд з цим металеві шари в структурі MFM сонячних елементів впливають на їх стабільність та ефективність. Вони служать захисним бар'єром, запобігаючи окисленню та корозії фулерена та інших чутливих до окислення матеріалів у структурі, що допомагає зберегти стабільність та продуктивність сонячного елемента протягом тривалого періоду. Металеві шари поліпшують адгезію між фулереновим шаром і підкладкою або іншими шарами в структурі MFM сонячного елемента, що забезпечує стабільну і міцну сполучну структуру, що допомагає уникнути відшарування або руйнування компонентів сонячного

елемента під час експлуатації. Металеві плівкові служать високопровідними електродами в структурі MFM сонячного елемента, що поліпшує ефективність передачі електронів від фулеренового шару до зовнішнього кола, забезпечуючи високу електроенергетичну продуктивність сонячного елемента. Металеві шари впливають на структуру та фазовий склад фулеренового шару в MFM сонячному елементі, сприяють утворенню бажаної фазової структури, що покращує фотоелектричні властивості та ефективність елемента. Також металеві плівки використовуються для відбивання назад непоглинутого світла, забезпечуючи його повторне поглинання та збільшення ефективності сонячного елемента.

В цілому, металеві шари в MFM сонячних елементах грають важливу роль у забезпеченні стабільності та покращенні ефективності елементів шляхом захисту, поліпшення адгезії, передачі заряду та контролю структури. Це допомагає зробити сонячні елементи на основі MFM привабливими для використання у сонячних системах та інших фотоелектричних пристроях.

3.2.2. Сенсори

Плівки MFM виявляються дуже корисними для детекції хімічних речовин завдяки своїм унікальним властивостям. На їх основі створюють чутливі сенсори, які реагують на певні хімічні речовини. Наприклад, фулерени можуть бути модифіковані таким чином, що вони змінюють свою провідність або електрохімічні властивості у присутності певних хімічних сполук. Ці зміни можуть бути виявлені та виміряні, що дозволяє виявляти та кількісно аналізувати наявність хімічних речовин [14-16].

Авторами [35] представлені результати досліджень впливу типу контакту між металевим електродом (Ag і Ti) і нанокompозитних плівок C-Pd на їхні властивості чутливості до водню. Було встановлено, що чутливість і час відгуку плівок C-Pd для суміші H_2/N_2 залежать від типу використовуваного електрода. Відмінності можуть бути пов'язані з механізмами росту через різні підкладки. Згідно цих авторів електроди Ti можуть викликати утворення менших і щільно

розподілених нанозерен Pd, що призводить до більш швидкої реакції плівкової системи на водень.

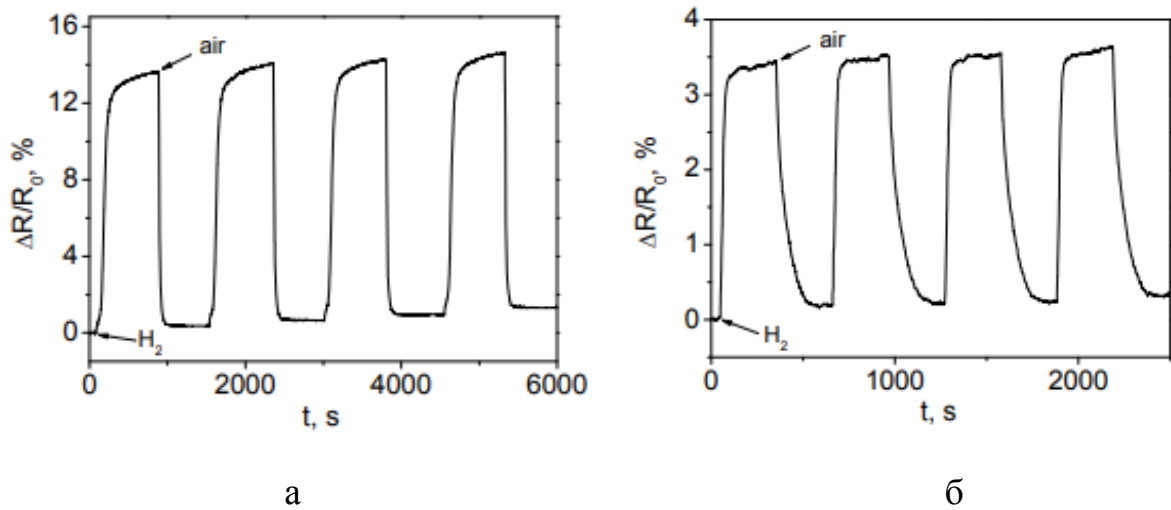


Рис. 3.2. Чутливість плівок C-Pd/Ag (а) та C-Pd/Ti (б) на суміш 1% H₂/N₂ і дегазацію повітрям [35]

Плівки MFM використовуються як флуоресцентні зонди для детекції хімічних речовин. Вони можуть бути функціоналізовані спеціальними групами, які сприяють їх взаємодії з певними молекулами або хімічними сполуками. Коли фулерени взаємодіють з цими речовинами, вони емітують світло, яке може бути виявлено та виміряно. Це дозволяє виявляти та кількісно аналізувати присутність хімічних речовин за допомогою флуоресцентних методів.

Плівки MFM використовуються як каталізатори хімічних реакцій, що стосуються детекції хімічних речовин. Вони можуть сприяти реакціям, які залежать від наявності певних речовин, і тим самим служити як індикатори для виявлення цих речовин. Зміна характеристик реакції або продуктів реакції, яка спостерігається у присутності фулеренів, може служити ознакою наявності певної хімічної речовини.

Застосування плівок MFM фулеренів для детекції хімічних речовин має великий потенціал у багатьох областях, включаючи безпеку, медицину та навколишнє середовище. Вони можуть допомогти виявляти та аналізувати різні речовини з високою чутливістю та специфічністю.

Сенсори на основі плівок MFM можуть виявляти хімічні речовини з високою чутливістю та специфічністю. Чутливість сенсорів MFM залежить від декількох факторів, включаючи фізичні та хімічні властивості фулерена та металевих шарів. Оптимальний вибір матеріалів та їхніх властивостей може поліпшити чутливість сенсора до певних хімічних речовин. Також можуть бути використані додаткові методи, такі як функціоналізація фулеренів специфічними групами або використання наноструктурованих MFM плівок, для підвищення чутливості до конкретних речовин.

Специфічність сенсорів MFM полягає в їхній здатності розрізняти певні хімічні речовини з-поміж інших. Вона залежить від взаємодії фулеренових шарів зі специфічними молекулярними або хімічними зв'язками присутніми у цільовій речовині. Для досягнення високої специфічності можуть використовуватись методи функціоналізації фулеренів або включення додаткових молекулярних розпізнавальних елементів в структуру сенсора.

Для покращення чутливості та специфічності сенсорів MFM також важливо проводити оптимізацію експериментальних умов, таких як температура, вологість та режими зчитування сигналу. Комбінація вищезгаданих факторів допоможе забезпечити високу чутливість та специфічність сенсорів MFM у детекції хімічних речовин.

3.3.3. Оптичні пристрої

Випромінювачі світла та інфрачервоні фільтри на основі плівок MFM виявляються цікавими інструментами для керування та фільтрації світла в оптичних пристроях. Ось деякі аспекти використання MFM плівок для випромінювачів світла та інфрачервоних фільтрів [9,10].

Плівки MFM можуть бути використані для створення випромінювачів світла в різних областях спектра, включаючи видиму та ближню інфрачервону (NIR) області. Фулерени, розташовані між металевими шарами, можуть використовуватись для ефективної генерації та випромінювання світла шляхом збу-

дження плазмонних резонансів або інших оптичних явищ. Випромінювачі світла на основі MFM плівок можуть бути використані в оптичних волокнах, світлодіодах, оптичних дисплеях та інших пристроях.

Плівки MFM також можуть бути використані для створення фільтрів, які пропускають або блокують певні діапазони інфрачервоного випромінювання. Зміна товщини та складу MFM плівок може контролювати їхні оптичні властивості та пропускні характеристики. Це дозволяє створювати фільтри, які пропускають лише певні довжини хвиль у інфрачервоному діапазоні. Інфрачервоні фільтри на основі MFM плівок знаходять застосування в тепловізійних системах, інфрачервоних камерах, спектральних аналізаторах та інших пристроях.

Використання MFM плівок для випромінювачів світла та інфрачервоних фільтрів відкриває нові можливості для контролю та модуляції світлових сигналів у широкому спектральному діапазоні. Це дозволяє розробляти більш ефективні та функціональні оптичні пристрої зі збільшеною пропускну здатністю, керованою фільтрацією та оптимальною спектральною відповіддю.

Модулятори оптичного сигналу на основі плівок MFM є важливими компонентами в оптичних комунікаційних системах, де вони використовуються для керування інтенсивністю або фазою оптичного сигналу. Розглянемо основні характеристики та застосування модуляторів на основі MFM плівок.

Вони можуть виявляти електрооптичний ефект, що означає, що їхні оптичні властивості можуть бути змінені під дією електричного поля. Застосування зовнішнього електричного поля до MFM плівок забезпечує можливість керування пропусканням світла або зміною фази оптичного сигналу. Це дозволяє використовувати MFM модулятори для швидкої та точної електрооптичної модуляції.

MFM модулятори відомі своєю високою швидкодією, що означає їхню здатність працювати на високих швидкостях переключення сигналу. Це робить їх ідеальними для використання в оптичних комунікаційних системах з великими швидкостями передачі даних, таких як оптичні мережі зв'язку та оптичні комутатори.

MFM модулятори мають перевагу компактності та можуть бути інтегровані з іншими оптичними компонентами на чіпі. Це дозволяє створювати компактні та ефективні оптичні системи з високою функціональністю.

Модулятори на основі MFM плівок знаходять застосування в різних галузях, включаючи оптичну комунікацію, оптичні сенсори, оптичне зображення та інші оптичні пристрої. Вони використовуються для забезпечення швидкої та ефективної обробки оптичних сигналів у різних додатках.

Застосування модуляторів на основі MFM плівок дозволяє розширити можливості оптичних комунікаційних систем та створити більш ефективні та швидкодіючі оптичні пристрої.

3.3.4. Каталіз

Фулерени, зокрема C_{60} , можуть виявляти каталітичну активність в плівках MFM. Це означає, що фулерени взаємодіють з реактивними молекулами або іонами, сприяючи прискоренню хімічних реакцій або зміні їхнього кінетичного профілю [11-13

].

Фулерени можуть служити каталізаторами для різноманітних хімічних реакцій. Вони можуть активувати реагенти та сприяти формуванню проміжних станів, що забезпечують більш швидкі та ефективні хімічні перетворення. Наприклад, фулерени можуть бути використані у каталізі окислювальних реакцій, гідрогенлізу, синтезу органічних сполук та інших хімічних процесів.

Також фулерени мають електрокаталітичну активність, тобто вони можуть сприяти швидкій передачі електронів між електродом та реакційними речовинами. Це робить їх корисними для використання у фотоелектрохімічних пристроях, водневих паливних елементах та інших електрохімічних системах.

Слід відмітити, що фулерени впливають на поверхневі хімічні реакції, які відбуваються на інтерфейсі між плівкою MFM та оточуючим середовищем. Во-

ни можуть змінювати енергетику поверхневих реакцій, підвищувати адгезію молекул до поверхні та сприяти формуванню проміжних станів.

Фулерени можуть використовуватися для каталізу реакцій, які відбуваються під впливом ультрафіолетового (УФ) випромінювання. Вони можуть поглинати УФ-світло та переносити енергію на реакційні речовини, що сприяє їхньому активному участю в хімічних процесах.

Каталітична активність фулерена у плівках MFM відкриває широкі перспективи для розробки нових каталітичних матеріалів, фотоелектрохімічних систем, електрохімічних пристроїв та інших застосувань, де швидкі та ефективні хімічні перетворення є важливими.

Металеві шари, що використовуються в плівках MFM, можуть відігравати важливу роль у покращенні каталітичних реакцій.

Металеві шари можуть слугувати як поглиначі реагентів, забезпечуючи велику поверхню для взаємодії з молекулами реагентів. Це підвищує ймовірність зіткнень між реагентами та підвищує ефективність каталітичної реакції. Вони можуть слугувати як проміжний шар, який підвищує адгезію фулерена до поверхні. Це сприяє стабільній фіксації фулерена на металевій підкладці та запобігає його небажаному відшаруванню або міграції під час каталітичних реакцій. Металеві шари можуть підсилювати електронне перенесення між фулереном і реагентами. Вони можуть допомогти передавати електрони від металу до фулерена або від фулерена до реагентів, що сприяє зміні окисно-відновних властивостей та підвищенню каталітичної активності.

Металеві шари можуть допомогти контролювати температуру під час каталітичної реакції. Вони можуть функціонувати як теплові провідники або теплоізоляційні шари, що дозволяє підтримувати оптимальну температуру для ефективності каталізу.

Використання металевих шарів може покращити каталітичну реакцію, забезпечуючи кращу адгезію фулерена, покращене електронне перенесення та оптимальні умови реакції. Це може привести до підвищення ефективності, швидкості та вибіркості каталітичних процесів у плівках MFM.

ВИСНОВКИ

1. У даній роботі було успішно проведено синтез плівок метал-фулерит-метал за допомогою різних методів, таких як вакуумне осадження, магнетронне розпилення та електрохімічне осадження. Виявлено, що параметри синтезу мають вплив на структуру і властивості отриманих плівок.

Фазовий склад плівок був вивчений за допомогою електронографії та електронної мікроскопії. Було встановлено, що структура плівок складається з металевих шарів та розташованим між ними шаром фулериту. Це підтверджує формування композитної структури метал-фулерит-метал, зокрема в умовах технологічного вакууму в системі Ni/C/Ni/P формується наступний фазовий склад: ГЦК-C₆₀ + ГЦК-Ni + сліди NiO_x.

2. Виявлено потенціал застосування плівок метал-фулерит-метал у різних галузях. Зокрема, вони можуть бути використані в електроніці, оптиці, сенсорних пристроях та каталізі. Експериментальні дослідження показали ефективність плівок у відповідних застосуваннях.

3. Дана робота відкриває перспективи подальших досліджень з метою оптимізації синтезу плівок метал-фулерит-метал та поліпшення їх властивостей. Додаткові дослідження можуть включати в себе вивчення впливу різних параметрів синтезу, дослідження властивостей плівок в більш широкому діапазоні температур і тиску, а також розробку нових методів синтезу та обробки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. C 60 nanowire two-state resistance switching: fabrication and electrical characterizations / K. Tsukagoshi, Yu. Umetsu, H. Suga. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2022. B – 61 (SD). – SD0804.
2. Fullerene-Based Switching Molecular Diodes Controlled by Oriented External Electric Fields / A. Jaroš, E. Bonab, M. Straka et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – 141, 50. – P. 19644–19654.
3. A quest for ideal electric field-driven MX@C 70 endohedral fullerene memristors: which MX fits the best / L. Tučková, A. Jaroš, C. Foroutan-Nejad et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – 25 (20). – P. 14245–14256.
4. Macovez R. Electronic Properties of Fullerene-Based Materials / R. Macovez, P. Rudolf // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02755-7>
5. Prasenjit Das, Ranajit Saha, Pratim K. Chattaraj. Encapsulation of Mg 2 inside a C 60 cage forms an electride / Prasenjit Das, Ranajit Saha, Pratim K. Chattaraj. // *Journal of Computational Chemistry*. – 2020. – 41 (17). – P. 1645–1653.
6. Performance enhancement of fullerene-based solar cells by light processing / Li, Z., Wong, H., Huang, Z. et al. // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4. – P. 2227.
7. The Impact of the Presence of Aromatic Rings in the Substituent on the Performance of C60/C70 Fullerene-Based Acceptor Materials in Photovoltaic Cells / Mech, W., Piotrowski, P., Zarębska, K. et al. // *J. Electron. Mater.* – 2022. – V.51. – P. 6995–7008.
8. High-performance non-fullerene acceptor inverted organic photovoltaics incorporating solution processed doped metal oxide hole selective contact / A. Ioakeimidis, A. Hauser; M. Rossier et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2022. – 120. – P. 233301.
9. The Study of the Optical Properties of C60 Fullerene in Different Organic Solvents / Teguh Endah Saraswati, Umam Hasan Setiawan, Mohammad Rifki Ihsan et al. // *Open Chem.* – 2019. – V.17. – P. 1198–1212.

10. Optical absorption and linear/nonlinear parameters of polyvinyl alcohol films doped by fullerene / H. Elhosiny Ali, H. Algarni, I.S. Yahia, Yasmin Khairy // Chinese Journal of Physics. – 2021. – V. 72. – P. 270-285.
11. Electrocatalysts Based on Novel Carbon Forms for the Oxidation of Sulphite. / G. Pchelarov; D. Uzun, S. Vassilev et al. // Catalysts. – 2022. – V.12. – P. 93.
12. A review on C1s XPS—Spectra for some kinds of carbon materials / X. Chen; X. Wang, D. Fang // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. – 2020 . –V. 28. – P. 1048–1058.
13. Simultaneous Sulfite Electrolysis and Hydrogen Production Using Ni Foam-Based Three-Dimensional Electrodes / R.A. Márquez-Montes, K. Kawashima, K.M. Vo, et al. // Environ. Sci. Technol. – 2020. – V. 54. – P. 12511–12520.
14. Uygun Z. Onur. Fullerene Based Sensor and Biosensor Technologies / Uygun Z. Onur, Ertuğrul Uygun Hilmiye. Smart Nanosystems for Biomedicine, Optoelectronics and Catalysis, 2020. DOI:10.5772/intechopen.93316
15. Bending Sensors Based on Thin Films of Semitransparent Bithiophene-Fulleropyrrolidine Bisadducts / Clara Chiappara, Vincenzo Campisciano, Giuseppe Arrabito et al. // ChemPlusChem. 2020. – V. 85, Issue 11 <https://doi.org/10.1002/cplu.202000526>
16. Recent Advances in Electrochemical Biosensors Based on Fullerene-C60 Nano-Structured Platforms / S. Pilehvar, K. De Wael // Biosensors (Basel). – 2015. – V. 5(4). – P. 712–735.
17. Проценко І. Ю. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці : підручник / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – Суми : Сумський державний університет, 2017. – 151 с.
18. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Фулерити> – Фулерити, дата доступу:28.05.2023 р.
19. Особенности испарения пленок C60 / А.Н. Дроздов, А.С. Вус, В.Е. Пуха и др. // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, вып. 1. – С. 188 – 190.
20. Effect of rotational speed on the interfacial nano-structural evolution and friction behavior of hydrogenated fullerene-like carbon (FLC) films in vacuum / J. Shi, W. Wang, J. Yang et al.// Tribology International. – 2021. –V. 154. – P. 106746-7.

21. A low-stress, elastic, and improved hardness hydrogenated amorphous carbon film / Q. Wang, D. He, J. Zhang, // *J. Nanomater.* – 2015. – Vol. 2015. – P. 543631-5.
22. Structural properties and IR-spectroscopy of Ni- and Fe-based heterogenous metal films / M.M. Ivashchenko, I.P. Buryk, B.M. Khudenko // *Proceedings of the 6-rd International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties-2016»*, Lviv, Ukraine, September 14-19. – V. 5, № 1. – Sumy : SSU, 2016. – P. 01NTF12-4.
23. Influence of substrate temperature on physical properties of SnS films deposited by close-spaced vacuum sublimation / [M.M. Ivashchenko, I.P. Buryk, A.S. Opanasyuk, O.O. Podoprygora]. *Conference of young scientists with semiconductor physicists "Lashkaryev readings 2018"*, Kyiv, April 4-6, 2018.
24. Organic Non-Wettable Superhydrophobic Fullerite Films / Rinku Saran, David Fox, Lei Zhai, Debashis Chanda // *Adv. Mater.* – 2021. – V.33, 32. – P. 2102108
25. Detailed study of defects in thin fullerite films / K. O. Graivoronska, M. Klimenkov, Yu. M. Solonin et al. // *Cryst. Res. Technol.* – 2012. – 47, No12. – P. 1255–1268.
26. Effect of rotational speed on the interfacial nano-structural evolution and friction behavior of hydrogenated fullerene-like carbon (FLC) films in vacuum / Jing Shi, Wanrong Wang, Jinzhu Yang et al. // *Tribology International.* – 2016. – V.154. – P. 106746.
27. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 263 с.
28. Горелик С.С., Расторгуев Л.И., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно–оптический анализ. Приложение.– М.: Металлургия, 1970.– 107с.
29. Кристалічна структура, фазовий склад і дифузійні процеси в двошарових плівкових матеріалах на основі Ni і Mo / І. П. Бурик, І. О. Шпетний, Л. В. Однодворець // *Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка.* – 2008. – №2. – С. 118–123.
30. Strain deformation properties of heterogeneous film materials based on refractory metals/ I.P. Buryk, L.V. Odnodvoretts // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2009. – V.1 No 3. – P.24-29.

31. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008.– 198 с.
32. Metal–Fullerene Films and Coatings. Production and Some Properties / Shpilevsky, E.M., Filatov, S.A., Shilagardi, G. et al. // J Eng Phys Thermophy. – 2018. – V. 91. – P. 1543–1549.
33. Проценко І. Ю. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості)/ І. Ю. Проценко, В. А. Саєнко. – Суми : Вид-во СумДУ, 2002. – 187 с.
34. Structure and electrophysical properties of double-component film alloys based on molybdenum and iron or nickel / I.P. Buryk, T.M. Hrychanovs'ka, D.V. Poduremne et al.]/ J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – V. 10, No 5. – P. 05026-4.
35. Properties of carbonaceous-palladium hydrogen sensor /A. Kamińska Anna, S. Krawczyk, H. Wronka et all. // Proceedings of SPIE Electron Technology Conference 2013 –V . 1, 8902. – P. 1-7.

СЛАЙДИ ПРЕЗЕНТАЦІЇ ДО РОБОТИ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Класичний фаховий коледж

Кваліфікаційна робота бакалавра

**СИНТЕЗ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВОК
МЕТАЛ-ФУЛЕРИТ-МЕТАЛ**

Студентка гр. ЕП₃-91_к

О.В.Шубіна

Конотоп 2023

ВСТУП

Обґрунтуванням актуальності теми є широкий потенціал плівок метал-фулерит-метал для дослідження та розробки нових технологій у різних галузях.

Мета роботи полягає у вивченні особливостей синтезу, фазового складу та застосування плівок метал-фулерит-метал.

Відповідно до мети, вирішувалися такі задачі:

- вивчення особливостей формування структурно-фазового складу;
- аналіз потенційних застосувань плівок метал-фулерит-метал.

При виконанні роботи використовувалися методи вакуумної конденсації та електронної мікроскопії тонких плівок відповідно за допомогою приладів ВУП-5М та ПЕМ-125К.

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є синтез та застосування плівок метал-фулерит-метал.

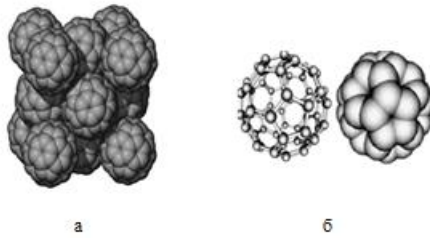
Предмет досліджень фазовий склад та структура плівкової системи Ni/C/Ni.

У результаті проведених досліджень встановлено, що шляхом вакуумної конденсації можуть бути отримані плівки з різними фазовими складами. Досліджено вплив умов синтезу, таких як температура, тиск і склад початкових матеріалів, на фазовий склад структури. Застосування плівок розглядається у сферах електроніки, фотоніки, оптики та каталізу. Показано, що плівки метал-фулерит-метал можуть бути використані в сонячних елементах для покращення конверсії сонячної енергії, у сенсорах для виявлення різних хімічних речовин, у виробництві оптичних пристроїв та у каталізі хімічних реакцій.

1.1. ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ

3

Таблиця 1.1

Фізичні константи для фулериту C₆₀Рис. 1.1. Кристалічна структура фулериту (а) та молекули фулерену C₆₀

Величина	Значення
Постійна ґратки (ГЦК)	14,17 Å
Об'ємний коефіцієнт термічного розширення	$6,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
Робота виходу	4,7 еВ
Температура Дебая	185 К
Теплопровідність (300 К)	$0,4 \text{ Вт} \cdot \text{м} \cdot \text{K}^{-1}$
Електропровідність (300 К)	$1,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$
Температура плавлення	1180 °С
Відстань C ₆₀ - C ₆₀	10,02 Å
Енергія зв'язку C ₆₀ - C ₆₀	1,6 еВ
Густина	$1,72 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$
Молекулярна густина	$1,44 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$
Ізотермічна стисливість (300 К)	$6,9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$
Температура переходу ПК-ГЦК	261 К
Ентальпія сублімації	$167 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Діелектрична постійна	4,0 - 4,5

1.2. ФАЗОВІ ДІАГРАМИ ФУЛЕРЕНІВ

4

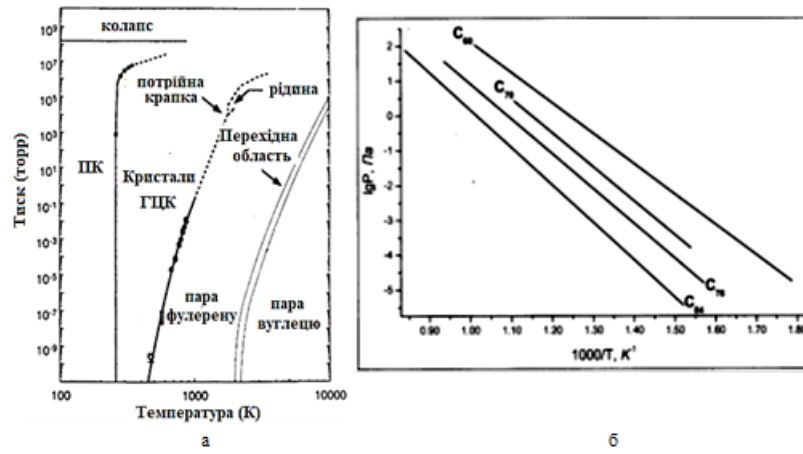


Рис. 1.2. Діаграми фулеренів: фазова (а) та тиску насиченої пари (б)

1.3. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПЛІВОК MFM

5

Основні методи синтезу:

- вакуумне осадження;
- магнетронний розпилення;
- електрохімічне осадження

Основні етапи процесу вакуумного напылення плівок:

- вакуумна камера та підкладка очищається від забруднень; як підкладки зазвичай використовуються скляні пластини;
- метал та фулеритовий матеріал нагріваються до температури випарування;
- випаровування металевої та фулеритової наважки відбувається у вакуумі;
- пари матеріалів розповсюджуються у вакуумній камері;
- пари матеріалів конденсуються на поверхні підкладки, утворюючи плівку;
- після утворення плівки вона охолоджується, а потім може бути випущена з вакуумної камери.

Вакуумне напылення дозволяє контролювати товщину, склад та структуру плівок. Цей метод широко використовується в наукових дослідженнях і промисловості для отримання плівок з бажаними властивостями для різних застосувань.

2.1. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

6

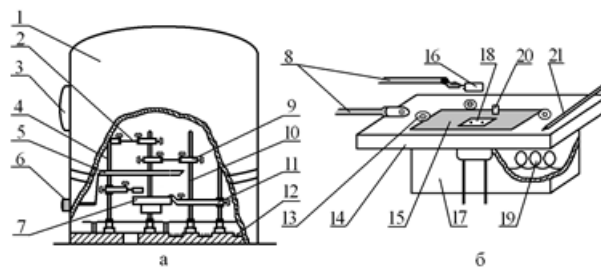


Рис. 2.1. Схема робочої камери ВУП-5М (а), пристрій для термовідпалювання зразків у вакуумі (б): 1 – корпус робочої камери; 2 – терморезистивні випарувачі; 3 – спостережувальне віконце; 4, 10 – стійки; 5 – заслінка; 6 – обертова ручка заслінки; 7 – столик для відпалювання зразків; 8, 9, 11 – тримачі; 12 – роз'єм; 13 – підкладкотримач; 14 – мідний столик; 15 – маска; 16 – п'єзорезонатор для контролю товщини плівки; 17 – піч для відпалювання; 18 – підкладка з молибденовими електродами; 19 – вольфрамова спіраль; 20 – пластини NaCl; 21 – термопара

[1] Influence of substrate temperature on physical properties of SnS films deposited by close-spaced vacuum sublimation / [M.M. Ivashchenko, I.P. Buryk, A.S. Oranasyuk, O.O. Podoprygora]. Conference of young scientists with semiconductor physicists "Lashkaryev readings 2018", Kyiv, April 4-6, 2018.

2.2. ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

7

Таблиця 2.1
Розшифрування електрограм
від невідпалених плівок ГЦК-Ni

№	І. в.о.	hkl	d_{hkl} , нм
1	Д.С	111	0,204
2	сп	200	0,175
3	сп	220	0,125
4	сп	311	0,106
5	сл	222	0,102
6	Д.сл	400	0,088
$a = 0,352 \pm 0,002$ нм, $a_0 = 0,352$ нм			

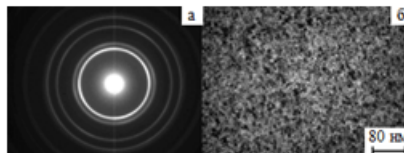


Рис.2.2. Електронограма (а) і мікросструктура (б) невідпалених плівок Ni товщиною $d \approx 20$ нм

Квадратична формула для кристалітів кубічної сингонії має такий вигляд:

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.1)$$

де d_{hkl} – міжплосинна відстань; h, k, l – індекси Міллера; a_{hkl} і c_{hkl} – параметри ґраток в межах відповідних сингоній.

Середній розмір зерна у площині плівки визначається за співвідношенням:

$$L_c = \left(\sum_{i=1}^n N_i L_i \right) / \sum_{i=1}^n N_i \quad (2.2)$$

де N_i - кількість кристалітів у i -тому гістограмному інтервалі;

L_i - середнє значення розміру кристаліту в гістограмному інтервалі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

8

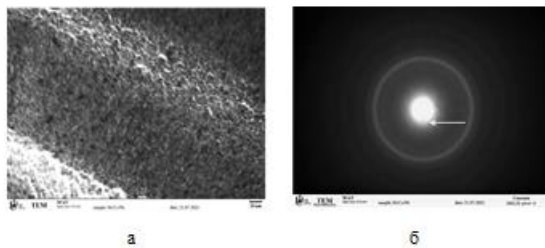


Рис. 3.1. Мікроструктура (а) та електронограма від кристалографічних площин плівкової системи Ni/C/Ni/P (б). Стрілкою відмічений дифракційний максимум від кристалографічної площини (111) ГЦК-C₆₀

Таблиця 3.1
Розшифрування електронограми плівкової системи Ni/C/Ni/P

№	І. в.о.	d(дл. нм)	h, k, l	а, нм	Фаза	< σ >, нм
1	С.	0,818	111	1,417	ГЦК- C ₆₀	Фазовий склад: ГЦК-C ₆₀ + ГЦК-Ni + сліди NiO _x , σ (ГЦК-Ni) = 0,353±0,001нм, σ (ГЦК-C ₆₀) = 1,417±0,001нм
2	узло	0,246	-	-	NiO _x	
3	Д.С.	0,204	111	0,353	ГЦК-Ni	
4	сер.	0,177	200	0,354	ГЦК-Ni	
5	узло	0,148	-	-	NiO _x	
6	сер.	0,125	220	0,353	ГЦК-Ni	
7	сер.	0,106	311	0,352	ГЦК-Ni	

С – сильна; Д.С. – дуже сильна; сер. – середня

3.2. ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВОК МЕТАЛ-ФУЛЕРИТ -МЕТАЛ

Основні напрями застосування:

- електроніка;
- сонячні елементи;
- сенсори;
- оптичні пристрої;
- каталіз

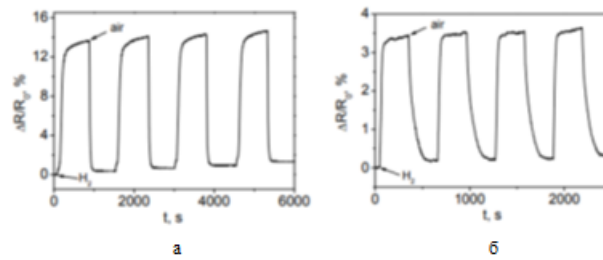


Рис. 3.2. Чутливість плівок C-Pd/Ag (а) та C-Pd/Ti(б) на суміш 1% H₂/N₂ і дегазацію повітрям

[2] Properties of carbonaceous-palladium hydrogen sensor /A. Kamińska Anna, S. Krawczyk, H. Wronka et al. // Proceedings of SPIE Electron Technology Conference 2013 –V . 1, 8902. – P. 1-7.

ВИСНОВКИ

10

1. У даній роботі було успішно проведено синтез плівок метал-фулерит-метал за допомогою різних методів, таких як вакуумне осадження, магнетронне розпилення та електрохімічне осадження. Виявлено, що параметри синтезу мають вплив на структуру і властивості отриманих плівок.
2. Фазовий склад плівок був вивчений за допомогою електронографії та електронної мікроскопії. Було встановлено, що структура плівок складається з металевих шарів та розташованим між ними шаром фулериту. Це підтверджує формування композитної структури метал-фулерит-метал, зокрема в умовах технологічного вакууму в системі Ni/C/Ni/P формується наступний фазовий склад: ГЦК-C60 + ГЦК-Ni + сліди NiOx.
3. 2. Виявлено потенціал застосування плівок метал-фулерит-метал у різних галузях. Зокрема, вони можуть бути використані в електроніці, оптиці, сенсорних пристроях та каталізі. Експериментальні дослідження показали ефективність плівок у відповідних застосуваннях.
4. 3. Дана робота відкриває перспективи подальших досліджень з метою оптимізації синтезу плівок метал-фулерит-метал та поліпшення їх властивостей. Додаткові дослідження можуть включати в себе вивчення впливу різних параметрів синтезу, дослідження властивостей плівок в більш широкому діапазоні температур і тиску, а також розробку нових методів синтезу та обробки.