

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему «СОЗДАНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ»

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)

по специальности

6D074000 – «Наноматериалы и нанотехнологии»

ЭСЕМБАЕВОЙ ЭЛИИ РЫСХАЛЫҚҚЫЗЫ

Цель диссертационного исследования. Разработка научных и технологических основ синтеза композитных аморфных алмазоподобных углеродных материалов с изолированными наночастицами палладия, для выявления новых свойств и создания новых материалов многоцелевого назначения.

Для реализации указанной цели были выполнены следующие задачи:

1. отработка технологии синтеза алмазоподобных углеродных пленок с различной степенью гибридизации углеродных связей, выявление оптимальных параметров магнетронного ионно-плазменного распыления для проведения структурно-примесной модификации пленок с использованием комбинированной мишени.

2. изучение структурных особенностей тонких наноструктурированных алмазоподобных а-C<Pd> углеродных пленок, синтезированных на постоянном токе при различных значениях мощности ионно-плазменного разряда, в зависимости от концентрации палладия;

3. исследование оптических свойств нанокompозитных алмазоподобных а-C<Pd> пленок, синтезированных при различных значениях мощности ионно-плазменного разряда, определение влияния концентрации палладия на значения оптических констант и ширину запрещенной зоны а-C<Pd> пленок;

4. исследование электрических свойств нанокompозитных алмазоподобных а-C<Pd> пленок в зависимости от концентрации палладия и мощности ионно-плазменного разряда;

5. изучение влияния отрицательного потенциала смещения на формирование структуры и свойства тонких алмазоподобных а-C<Pd> пленок.

Методы исследования:

- элементный анализ и определение концентрации палладия в синтезированных пленках проводилось с помощью устройства EDAX (AMETEC Materials Analysis Division, USA) методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

- изучение микроструктуры, оценка размеров металлических наночастиц и их распределение по размерам в аморфной матрице было проведено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEOL JEM-2100F (Япония).

- морфология и структура поверхности синтезируемых пленок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Quanta 3D 200i (FEI Company, США).

- методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были проведены исследования морфологии и фазового контраста поверхности пленок на установках NTegra Therna и Solver Spectrum (NT-MDT, Russia).

- изучение локальной структуры а-C<Pd> пленок проводилось методом рамановской спектроскопии (RS) на установке NTegra Spectra (NT-MDT, Россия) с применением возбуждающего лазерного излучения на длинах волн 473 и 633 нм.

- измерение оптических спектров пропускания синтезированных образцов проводилось на двулучевом оптическом спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer, США).

- электрические свойства синтезированных а-C<Pd> пленок изучались на цифровом мультиметре Keithley 2000.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:

1. Тонкие алмазоподобные углеродные а-C<Pd> пленки представляют новый композитный материал, состоящий из матрицы с sp^2/sp^3 гибридизированными связями и изолированных наночастиц палладия. Наночастицы палладия влияют на формирование связей углерода, увеличивая количество sp^2 узлов, и при концентрациях Pd более 1 ат.% структура пленки переходит в графитоподобную фазу.

2. Увеличение концентрации палладия в пленке с 0 до 2,34 ат.% приводит к уменьшению коэффициента пропускания света с 87% до 48% на длине волны 1000 нм, что указывает на увеличение плотности π электронов sp^2 узлов формирующих потолок валентной зоны. Оптическая ширина запрещенной зоны синтезируемых а-C<Pd> пленок изменяется от 1.8 эВ до 0.1 эВ в зависимости от условий синтеза и концентрации палладия.

3. Электрическими свойствами алмазоподобных углеродных пленок можно эффективно управлять, изменяя концентрацию палладия и условия синтеза. Перенос носителей заряда характеризуется перколяционным механизмом проводимости, который зависит от мощности разряда (P) при синтезе и определяется порогом перколяции в диапазоне концентраций от 0.12 до 0.39 ат.% Pd в зависимости от P. При режиме синтеза P=14 Вт изменение концентрации палладия на 1.9 ат.% приводит к увеличению проводимости в 10^8 раз.

Описание основных результатов исследования:

Впервые были получены аморфные DLC пленки с изолированными наночастицами не карбидообразующего элемента палладия. Была выполнена работа по выявлению влияния параметров магнетронного ионно-плазменного распыления и концентрации наночастиц палладия на структуру и свойства алмазоподобных а-C пленок.

Было обнаружено что, при магнетронном ионно-плазменном распылении комбинированной мишени палладий не образует химических связей с углеродом, а входит в матрицу как независимый элемент в виде нанокластеров. По результатам АСМ было выявлено, что структура алмазоподобных а-C<Pd> пленок сформирована из глобул. Применение математической обработки АСМ изображений позволило оценить размеры глобул, которые составляют в пленках с наночастицами палладия 15-55 нм.

Было изучено влияние наночастиц палладия на формирование локальной структуры а-C пленок. Наночастицы палладия выступают катализатором при формировании углеродных связей и увеличивают количество sp^2 связанных узлов, и при концентрациях Pd более 1 ат.% структура пленки переходит в графитоподобную фазу. Кроме этого, выявлено влияние подложки на формирование структуры алмазоподобных а-C<Pd> пленок.

Установлено, что, оптическая ширина запрещенной зоны синтезированных алмазоподобных а-C<Pd> пленок уменьшается с увеличением концентрации палладия. Это объясняется увеличением концентрации sp^2 узлов и, как следствие, π электронов.

Исследование темновой проводимости а-C<Pd> пленок выявило, что увеличение концентрации Pd приводит к уменьшению расстояния между проводящими областями, что понижает потенциальный барьер протекания заряда и существенно увеличивает проводимость.

Обоснование новизны и важности полученных результатов:

Впервые синтезированы композитные аморфные DLC пленки с изолированными наночастицами палладия.

Установлено, что управление режимами и параметрами синтеза и проведение примесной модификации позволяет получать аморфные DLC пленки с различной степенью гибридизации углеродных связей.

Показано, что проведение модификации DLC пленок палладием приводит к существенному изменению ширины запрещенной зоны. Был выявлен перколяционный механизм проводимости в а-C<Pd> пленках.

Проведение исследований в данном направлении является важным в развитии нанотехнологии новых материалов и наноэлектроники. Установленные режимы и параметры магнетронного ионно-плазменного распыления позволяют в широких пределах управлять структурными характеристиками и электронными свойствами алмазоподобных углеродных плёнок.

Модифицированные алмазоподобных а-C<Pd> пленки являются нанокompозитами с новыми свойствами и могут быть использованы в качестве прозрачных матриц для фотонных и плазмонных структур. Изменение оптических свойств нанокompозитных алмазоподобных а-C<Pd> пленок в широком спектре делает их перспективным многофункциональным материалом для развития новых сенсорных устройств, приборов по приему и обработке оптического сигнала.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.

Широкое применение алмазоподобных углеродных пленок в различных сферах обуславливается такими характеристиками как высокая механическая прочность, высокая твердость, низкий коэффициент трения, высокое удельное сопротивление, химическая инертность, связанные с особенностями структуры определяющиеся соотношением sp^2/sp^3 гибридизированных связей.

Примесное модифицирование а-C пленок атомами некарбидообразующих элементов может привести к проявлению новых свойств в углеродной матрице. Структура и электронные свойства композитных пленок с примесями металлов, которые не образуют химической связи с углеродом, могут существенно отличаться от свойств чистых а-C пленок. Проведение модификации наночастицами палладия позволит выявить новые физико-химические свойства и явления, которые могут проявить изолированные наночастицы в DLC нанопленках, и расширить область их применения.

Изучение в данном направлении важно для создания новых нанокompозитных материалов, которые используются в устройствах опто- и наноэлектроники.

Диссертационная работа выполнялась по приоритетному направлению развития науки: Геология, добыча и переработка минерального и углеводородного сырья, технологии, безопасные изделия и конструкции и по специализированному научному направлению: Наноматериалы и нанотехнологии. Так же работа выполнялась в рамках проектов Грантового финансирования АР05131495 «Создание новых композитных материалов на основе углеродных сред с наночастицами платиновой группы», 2018 – 2021 гг., АР08855745 «Разработка наноструктурированных композитных материалов на основе кремнийсодержащих аморфных алмазоподобных углеродных пленок» 2020 – 2022 гг.

Личный вклад автора.

Постановка цели и задач диссертационной работы осуществлялась совместно с научным руководителем к.ф.-м.н., Рягузовым А.П. Все экспериментальные работы по получению нанокompозитных пленок проводилось автором лично. Автором лично проведено измерение оптических и электрических свойств. Экспериментальные исследования

морфологии поверхности и измерение рамановских спектров синтезированных образцов было проведено совместно с исследовательской группой сотрудников ННЛОТ КазНУ им. аль-Фараби. Анализ всех результатов полученных и изложенных в диссертационной работе обсуждались с научным руководителем. Автор совместно с научным руководителем участвовала в написании научных статей и апробации результатов исследования на семинарах и конференциях.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.

По результатам диссертационной работы было опубликовано 16 печатных работ, в том числе 4 статьи в международных рецензируемых научных журналах, входящих в Q1, Q2 и Q3 квартили, по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics и/или имеющие CiteScore показатель процентиля в базе данных Scopus, 12 работ в сборниках трудов научно - практических международных конференций .

Диссертант является автором – корреспондентом (corresponding author) основных научных статей, написанных по результатам проведенных работ. Список основных статей:

1) Ryaguzov A.P., Assembayeva A., Nemkayeva R.R., Guseinov N.R., Myrzabekova M.M. Study of the influence of palladium nanoparticles on the structure of DLC films synthesized on silicon (100) substrates. *Diamond & Related Materials*, Volume 126, June 2022, 109125, ISBN ISSN //0925-9635

2) Ryaguzov A.P., Nemkayeva R.R., Guseinov N.R., Assembayeva A.R., Zaitsev S.I. Percolation conductivity in amorphous carbon films modified with palladium nanoparticles // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 532 (2020) 119876(1-6).

3) Assembayeva A., Ryaguzov A.P., Nemkayeva R.R., Guseinov N.R., Myrzabekova M.M. Research of the structure of a-C<Pd> films by the Raman spectroscopy method// *Materials Today: Proceedings* 25 (2020) 58–63.

4) Ryaguzov A.P., Nemkayeva R.R., Yukhnovets O.I., Guseinov N.R., Mikhailova S.L., Bekmurat F., Assembayeva A.R., The Effect of Nonequilibrium Synthesis Conditions on the Structure and Optical Properties of Amorphous Carbon Films // *Optics and Spectroscopy* 127 №2 (2019) 251–259.