

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Фізико-математичний факультет  
Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів

---

«На правах рукопису»  
УДК 539.216.2 543.429.22  
546.26-162

«До захисту допущено»  
Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ Віталій КОТОВСЬКИЙ  
(підпис) (ім'я, прізвище)  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021р.

## Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – фізика та астрономія

Освітньо – наукова/професійна програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

на тему: Вплив легування германієм на властивості парамагнітних центрів у тонких аламазоподібних плівках

Виконав: студент другого (магістерського) рівня вищої освіти, групи  
ОФ-01МП \_\_\_\_\_ (шифр групи)

Акіменко Владислав В'ячеславович \_\_\_\_\_  
(ПІБ) (підпис)

Науковий керівник доц., д.ф.-м.н. Савченко Дарія Вікторівна \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ) (підпис)

Консультант 2-4 \_\_\_\_\_ д.ф.-м.н..с.н.с. Калабухова Катерина \_\_\_\_\_  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, ПІБ) (підпис)

Рецензент в.о. зав. каф. ЗФ, проф., д.ф.-м.н. Решетняк Сергій Олександрович \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ) (підпис)

Засвідчую, що у цій  
магістерській дисертації немає  
запозичень з праць інших авторів  
без відповідних посилань.  
Студент \_\_\_\_\_

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет фізико-математичний  
(повна назва)

Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів  
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною (освітньо-науковою) програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

Спеціальність 104 – фізика та астрономія

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри  
Віталій КОТОВСЬКИЙ  
(підпис) (ім'я, прізвище)

«    »      20   р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту  
Акіменко Владислав В'ячеславович**

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Вплив легування германієм на властивості парамагнітних центрів у тонких аламазоподібних плівках

Науковий керівник дисертації Савченко Дарія Вікторівна, д.ф.-м.н.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «16» листопада 2021р. № 3757-с

2. Строк подання студентом дисертації 10.12.2021

3. Об'єкт дослідження: алмазоподібні вуглецеві плівки товщиною 200 нм напилени на  $SiO_2$  підкладинку та леговані домішкою германія (DLC:Ge) із різною концентрацією: 0 ат.%, 1 ат.% та 2.5 ат. %,

4. Предмет дослідження(вихідні данні) модифікація електронних та магнітних властивостей тонких плівок DLC:Ge в залежності від концентрації Ge.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1. Дослідити вплив домішки Ge на внесок  $sp^3$  та  $sp^2$  гібридизованих вуглецевих центрів у тонких плівках DLC:Ge методом ЕПР.

2. Встановити природу взаємодії та тип локалізованих та нелокалізованих електронів у спіновій системі тонких плівок DLC:Ge.

3. На підставі проведених досліджень надати загальні рекомендації для використання даних плівок у науковій та практичній діяльності.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу

Рисунків - 31, таблиць - 1

7. Орієнтовний перелік публікацій 1). Акіменко, В. В. Вплив легування германієм на електронні властивості алмазоподібних плівок/ В. В. Акіменко, Д.В.Савченко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2021, 18-20 травня, 2021 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2021. – С. А3.

2). Akimenko, V. The Effect of Germanium Incorporation on Electronic Properties of Diamond-Like Carbon Thin Films/ V. Akimenko, D. Savchenko // Abstract book of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, 21-24 September 2021, Institute of Physics NAS of Ukraine. – Kyiv, 2021. – P. 183.

3). Akimenko, V. EPR study of germanium doped diamond-like carbon thin films / V. Akimenko, D. Savchenko, E. Kalabukhova / Abstract book of 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021, 5-7 October 2021 . – Kyiv, 2021. – P. 98.

8. Консультанти розділів дисертації\*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
2-4	Калабухова К.М.		

9. Дата видачі завдання 01.09.2021

### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	01.07.2021-03.08.2021	
2	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	04.08.-31.08.2021	
3	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	01.09.2021	
4	Ознайомлення з місцем роботи	01.09.2021	
5	Наукові дослідження за темою магістерської дисертації (МД)	02.09-01.10.2021	
6	Аналіз отриманих результатів	02.10.-15.10.2021	
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних за темою МД	16.10-25.10.2021	
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	26.10-19.11.2021	
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	22.11.2021	
10	Отримання відгуку від керівника МД	29.11.2021	
11	Перевірка МД на плагіат	01.12.2021	
12	Формування плану публікацій за темою МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проекту впровадження в КПІ ім. Ігоря Сікорського)	02.12.2021	
13	Подання МД на рецензію	03.12.2021	
14	Попередній захист МД	06.12.2021	
15	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	06.12-09.12.2021	
16	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	10.12.2021	
17	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедрі ЗФ та МФП	14.12.2021	
18	Відправка анотації МД на сайт кафедри ЗФ та МФП	14.12.2021	
19	Відправка матеріалів МД у бібліотеку КПІ ім. Ігоря Сікорського та сайт кафедри ЗФ та МФП	14.12.2021	
20	Остаточний захист МД	20.12.2021	

Студент

\_\_\_\_\_ (підпис)

Акіменко В.В.  
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_ (підпис)

Савченко Д.В.  
(ініціали, прізвище)

## РЕФЕРАТ

**Актуальність теми:** DLC являє собою матеріал, у якого залежно від співвідношення  $sp^3$ -,  $sp^2$ -зв'язків і легування різними елементами в широкому діапазоні змінюється структура і властивості, тому вивчення впливу легування на електронні властивості вуглецю у  $sp^3$ - та  $sp^2$ -станах є актуальною задачею з точки зору подальшого їх застосування в імплантатах.

**Об'єкт дослідження:** алмазоподібні вуглецеві плівки товщиною 200 нм напилені на  $SiO_2$  підкладинку та леговані домішкою германія (DLC:Ge) із різною концентрацією: 0 ат.%, 1 ат.% та 2.5 ат. %

**Предмет дослідження:** модифікація електронних та магнітних властивостей тонких плівок DLC:Ge в залежності від концентрації Ge.

**Мета роботи:** з'ясування впливу концентрації германію на властивості парамагнітних центрів у тонких плівках DLC:Ge.

**Методи дослідження:** електронний парамагнітний резонанс.

**Задачі дослідження:** провести аналіз літератури за темою: «Вплив легування германієм на властивості парамагнітних центрів у тонких алмазоподібних плівках»; Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) встановити особливості електронних та магнітних властивостей тонких плівок DLC:Ge із різною концентрацією домішки Ge у широкому температурному інтервалі.

**Наукова новизна одержаних результатів:** Встановлено, що збільшення концентрації Ge призводить до зменшення спінової концентрації парамагнітних центрів та розширення лінії ЕПР у тонких плівках DLC:Ge, що було пояснено збільшенням концентрації деформованих  $sp^2$  кластерів. Виявлено обмінну антиферромагнітну взаємодію між локалізованими та нелокалізованими електронами у спіновій системі тонких плівок DLC:Ge. Встановлено, що роль локалізованих електронів відіграють незв'язані  $\pi$  електрони, а у ролі нелокалізованих електронів виступають кластеризовані  $\pi$  зв'язані вуглецевомісткі центри.

**Практичне значення одержаних результатів:** Виявлено, що приєднання бактерій до DLC плівок зменшується, а біосумісність та гемосумісність DLC плівок покращується із збільшенням зі збільшенням співвідношення  $sp^3/sp^2$  зв'язків. Отже, спостережене збільшення частки  $sp^2$  нанокластерів через легування DLC плівок домішкою Ge може свідчити про погіршення біосумісності даних плівок.

### **Публікації.**

- 1). Акіменко, В. В. Вплив легування германієм на електронні властивості алмазоподібних плівок/ В. В. Акіменко, Д.В.Савченко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2021, 18-20 травня, 2021 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2021. – С. А3.
- 2). Akimenko, V. The Effect of Germanium Incorporation on Electronic Properties of Diamond-Like Carbon Thin Films/ V. Akimenko, D. Savchenko // Abstract book of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, 21-24 September 2021, Institute of Physics NAS of Ukraine. – Kyiv, 2021. – P. 183.
- 3). Akimenko, V. EPR study of germanium doped diamond-like carbon thin films / V. Akimenko, D. Savchenko, E. Kalabukhova / Abstract book of 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021, 5-7 October 2021 . – Kyiv, 2021. – P. 98.

**Апробація результатів дисертації:** Результати роботи представлені на трьох міжнародних конференціях.

**Ключові слова:** Германій, електронна структура, електронний парамагнітний резонанс, алмазоподібні плівки, парамагнітні центри.

**В роботі наведено:** використаної літератури – 91, сторінок – 91, рисунків – 31, таблиць – 1.

## ABSTRACT

**Actuality:** DLC is a material in which, depending on the ratio of  $sp^3$ -,  $sp^2$ -bonds and doping of different elements in a wide range, the structure and properties can be varied, so the study of the effect of doping on the electronic properties of carbon in  $sp^3$ - and  $sp^2$ -states is an urgent task view of their further use in implants.

**The object of research:** Diamond-like carbon films with a thickness of 200 nm were sprayed on a  $SiO_2$  substrate and doped with germanium (DLC: Ge) with different concentrations: 0 at.%, 1 at.% and 2.5 at. %,

**The research subject:** modification of electronic and magnetic properties of DLC: Ge thin films depending on Ge concentration

**Purpose of work:** elucidation of the influence of germanium concentration on the properties of paramagnetic centers in DLC: Ge thin films.

**Research methods:** electron paramagnetic resonance.

**Research tasks:** to analyze the literature on the topic: "The effect of germanium doping on the properties of paramagnetic centers in thin diamond-like films";

To determine the features of electronic and magnetic properties of DLC: Ge thin films with different concentrations of Ge impurity in a wide temperature range by the method of electronic paramagnetic resonance (EPR)

**The novelty of the research:** It was found that an increase in the Ge concentration leads to a decrease in the spin concentration of paramagnetic centers and an broadening of the EPR line in DLC: Ge thin films, which was explained by an increase in the concentration of deformed  $sp^2$  clusters. The exchange antiferromagnetic interaction between localized and nonlocalized electrons in the spin system of DLC: Ge thin films was revealed. It was found that the role of localized electrons is played by unbound  $\pi$ -electrons, and the role of non-localized electrons is played by clustered  $\pi$ -bound carbon-containing centers.

***Publications:***

- 1). Акіменко, В. В. Вплив легування германієм на електронні властивості алмазоподібних плівок/ В. В. Акіменко, Д.В.Савченко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2021, 18-20 травня, 2021 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2021. – С. А3.
- 2). Akimenko, V. The Effect of Germanium Incorporation on Electronic Properties of Diamond-Like Carbon Thin Films/ V. Akimenko, D. Savchenko // Abstract book of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, 21-24 September 2021, Institute of Physics NAS of Ukraine. – Kyiv, 2021. – P. 183.
- 3). Akimenko, V. EPR study of germanium doped diamond-like carbon thin films / V. Akimenko, D. Savchenko, E. Kalabukhova / Abstract book of 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021, 5-7 October 2021 . – Kyiv, 2021. – P. 98.

***The approbation of the results:*** The results of the work are presented at three international conferences.

***Keywords:*** Germanium, electronic structure, electronic paramagnetic resonance, diamond-like films, paramagnetic centers.

***The thesis contains:*** references – 91, pages – 91, figures – 31, tables – 1.



## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	10
ВСТУП .....	11
РОЗДІЛ I ВЛАСТИВОСТІ АЛМАЗОПОДІБНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК.....	13
1.1. Алмазоподібні вуглецеві плівки: структура, властивості, область застосування.....	13
1.2. Методи напилення алмазоподібних вуглецевих плівок.....	31
1.3 Попередні дослідження алмазоподібних вуглецевих плівок методом ЕПР.....	39
Висновки до I-го розділу.....	41
РОЗДІЛ II ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС.....	42
2.1. Парамагнетизм.....	42
2.2. Природа явища ЕПР.....	44
2.3. Форма та ширина лінії сигналу ЕПР.....	52
2.4. Визначення спінової концентрації парамагнітних центрів.....	55
Висновки до II-го розділу.....	57
РОЗДІЛ III ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ.....	58
3.1. Будова та порядок роботи на спектрометрі ЕПР.....	58
3.2 Досліджувані зразки.....	62
3.3 Моделювання спектрів ЕПР у програмному модулі Easyspin.....	65
Висновки до III-го розділу.....	67
РОЗДІЛ IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ.....	68
4.1. Експериментальні результати.....	68
4.2. Аналіз експериментальних результатів.....	70
Висновки до IV-го розділу.....	77
ВИСНОВКИ.....	78
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	79

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

a-C – (amorphous carbon) аморфний вуглець

a-C: H – (hydrogenated amorphous carbon) гідрогенізований аморфний вуглець

CVD – (Assisted Chemical Vapor Deposition) Хімічне осадження з парової фази

DLC – (Diamond like carbon) алмазоподібні вуглецеві плівки

DLC:Ge – (Diamond like carbon doped with germanium) алмазоподібні вуглецеві плівки леговані германієм

EPR – (Electron paramagnetic resonance) Електронний парамагнітний резонанс

ta-C – (tetrahedral amorphous carbon) тетраедричний аморфний вуглець

PLD – (Pulsed Laser Deposition) Імпульсне лазерне осадження

## ВСТУП

Алмазоподібні вуглецеві (DLC – diamond like carbon) плівки та покриття на їх основі є потенційним матеріалом для застосування в ортопедії і травматології через їх високу твердість, хімічну інертність, низький коефіцієнт тертя, хороші показники корозійної і зносостійкості, питомого електричного опору, заломлення, прозорості в інфрачервоній частині спектра й низьким вихідним шорсткості поверхні покриття, що виключає необхідність додаткового полірування. Інертність, зносо- та корозійна стійкість, що визначається високою твердістю й низьким коефіцієнтом тертя покриттів, а також біосумісність DLC-плівок є основними позитивними характеристиками, які дають змогу розглядати їх для використання в ортопедичних імплантатах, у тому числі і в ендопротезах. Це зумовлено тим, що матеріали для виготовлення ендопротезів, особливо в областях, які труться, мають бути достатньо твердими й біоінертними для запобігання зносу й корозії. З цієї точки зору DLC-покриття розглядаються як потенційний матеріал для зниження швидкості зносу й корозії.

Відомо, що імплантати, які застосовуються в ортопедії, піддаються великим механічним і електрохімічним впливів довкілля в тілі людини, що іноді призводить до руйнування і відшарування покриттів. Для того щоби вирішити цю проблему, DLC плівки легують певними елементами або використовують підшар на межі розділу «плівка-підкладина», який покращує його адгезивні властивості, корозійну стійкість і біосумісність. Для конкретної біологічної функції DLC-плівки вже відомо про успішне легування їх такими елементами, як Si, P, Ti, N, F, Cu і Ca-O. Можливість модифікації DLC-покриттів шляхом легування і зміною складу може виявитись додатковою перевагою в поліпшенні їх характеристик. Зокрема,

покриття DLC з різною модифікацією (зв'язку Si-C, Si-O-Si, Si- Me, де Me - метилова група) демонструють низьку мікробну інвазію бактеріями *E. coli* в порівнянні зі зразками без покриття. Також мікроструктура DLC-плівок і вид легуючої домішки впливають на їх біосумісність.

Залежно від співвідношення концентрацій  $sp^3$  та  $sp^2$  гібридизованих зв'язків вуглецю в DLC-плівках покриття можуть володіти набором механічних, електричних та інших властивостей від алмаза до графіту. Зокрема адгезія й колонізація клітин на поверхнях, покритих DLC, також залежать від співвідношення  $sp^2/sp^3$  зв'язків.

Отже, DLC являє собою матеріал, у якого залежно від співвідношення  $sp^3$ -,  $sp^2$ -зв'язків і легування різними елементами в широкому діапазоні змінюється структура і властивості, тому вивчення впливу легування на електронні властивості вуглецю у  $sp^3$ - та  $sp^2$ -станах є актуальною задачею з точки зору подальшого їх застосування в імплантатах.

Метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) широко застосовується для дослідження вуглецю у  $sp^3$ - та  $sp^2$ -станах у алмазоподібних плівках, зокрема легуваних такими домішками як Cr. Водночас плівки DLC, легувані германієм (DLC:Ge), які являють собою перспективу як матеріал для імплантатів, попередньо методом ЕПР не вивчались.

## РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ АЛМАЗОБОДІБНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК

### 1.1 Алмазоподібні вуглецеві плівки: структура, властивості, область застосування.

Вуглець - один з найпоширеніших елементів на нашій планеті. Це шостий за поширеністю елемент і він існує у 94% всіх відомих речовин. Безсумнівно, це один із найважливіших будівельних матеріалів для багатьох хімікатів, ліків і харчових продуктів, від яких залежить наше благополуччя і сучасний спосіб життя. Вуглець також є найважливішим інгредієнтом численних ключових інженерних матеріалів, що володіють винятковими властивостями. Хоча деякі з них дуже м'які (графіт, полімери, пластмаси тощо), а інші надзвичайно тверді та стійкі (наприклад, природні та синтетичні алмази та різні карбіди).

Вуглець також використовується для синтезу численних твердих покриттів, включаючи алмазоподібний вуглець (DLC), нітрид вуглецю, карбіди перехідних металів та карбід бору. Через свою надтвердість, надвисоку теплопровідність та наднизьке тертя деякі з цих покриттів викликали величезний інтерес останнім часом як з боку промислових, так і наукових спільнот, а їх властивості тертя та зносу, зокрема, були предметом численних наукових досліджень [1-10].

Серед багатьох властивостей інженерних матеріалів, твердість і жорсткість можуть зіграти найважливішу роль у їх здатності переносити вагу, а отже, і його зносостійкість. Загалом, матеріали з високою твердістю і

жорсткістю мають високу зносостійкість. Алмаз - яскравий приклад, з його найвищою відомою твердістю та надзвичайною зносостійкістю. Однак, універсальної кореляції між твердістю та коефіцієнтом тертя різних матеріалів та/або покриттів немає [1]. На рисунку 1.1 класифікуються різні покриття за їх твердістю та характеристиками тертя, щоб звернути увагу на той факт, що більшість вуглецевих плівок здатні забезпечити не тільки високу твердість, але і низьке тертя. Зокрема, DLC плівки, здається, забезпечують найширший діапазон твердості та тертя, тоді як деякі з нещодавно розроблених нанокompозитних покриттів здатні забезпечити надтвердість, але не мають змащення або низького тертя [1].



Рисунок 1.1 — Схематична репрезентація коефіцієнтів тертя та жорсткості покриттів базованих на вуглеці та інших [10].

Зокрема, алмаз та DLC покриття останнім часом привернули найбільшу увагу, головним чином тому, що вони пропонують широкий спектр виняткових властивостей для широкого спектра застосувань [10].

Вуглець - хімічний елемент який навіть в хімічно чистому вигляді демонструє найбільшу різноманітність можливих алотропних форм,

причому фізичні властивості цих форм кардинально різні. Це створює необхідність в їх систематизації, що до сих пір залишається актуальною, не вирішеною до кінця задачею. Виникаючі складності в значній частині пов'язані з триваючим процесом відкриття і створення (в експериментах або внаслідок теоретичних побудов) все нових модифікацій цієї речовини. Початок цього процесу можна датувати 60-ми роками минулого століття. До цього часу вважалося, що вуглець може існувати або у вигляді аморфної речовини (сажа, кокс, скловуглець), або в одній з двох кристалічних форм - графіт і алмаз. Незважаючи на ідентичність елементного складу, властивості цих речовин полярно різні. Графіт за своїми електрофізичними параметрами відноситься до рідкої групи напівметалів, що займають проміжне положення між металами і напівпровідниками. Алмаз ж є діелектриком, причому навіть в цій групі виділяється унікальними властивостями: найбільшою шириною забороненої зони, надзвичайно високим показником заломлення, мінімальною електропровідністю, але при цьому найвищою теплопровідністю.

Таке різноманіття властивостей пов'язано з різноманіттям типів гібридизації валентних електронів вуглецевих атомів, як показано на рисунку 1.2.

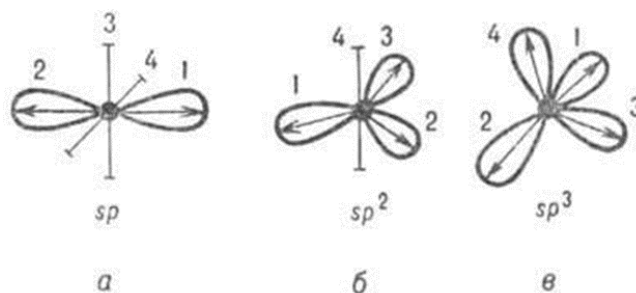


Рисунок 1.2 — Гібридизація атомів вуглецю: а)  $sp$  б)  $sp^2$  в)  $sp^3$  [11].

У алмазі ці атоми перебувають в стані  $sp^3$  гібридизації, яка визначає «тетраедричну взаємну орієнтацію» міжатомних зв'язків і високосиметричний тип кристалічної решітки (ГЦК). Графіту відповідає  $sp^2$  гібридизація валентних електронів і кристалічна структура, що представляє собою сукупність слабо зв'язаних один з одним (за допомогою валентних електронів «негібридизованих» станів) площин, з найбільш щільною з можливих, гексагональною упаковкою атомів [12].

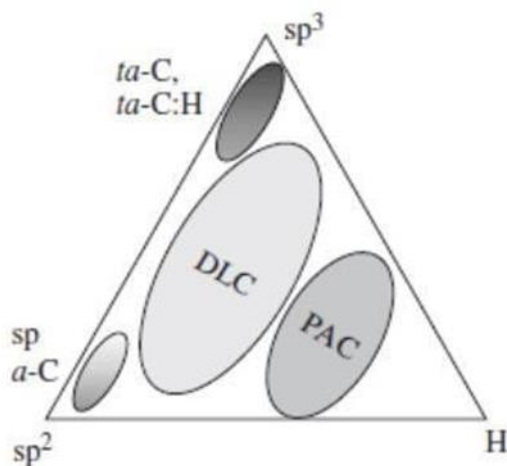


Рисунок 1.3 — Потрійна діаграма для вуглецевих плівок [13].

Діаграма 1.3 була запропонована Феррарі та Робертсон, які робили чи не найбільше комплексні структурні та хімічні дослідження цих плівок із застосуванням спектроскопічних прийомів [14]. На потрійній діаграмі, зображеній на рисунку 1.3, області різних плівок чітко ідентифіковані по частині зв'язків  $sp^3$  та вмісту водню, таким чином тут вони класифікуються на кілька видів, починаючи від гідрогенізованих аморфних вуглеців (або  $a-C:H$ ) до чотиригранних аморфних вуглеців (або  $ta-C$  [14]). Стан поверхневих



вуглецевих атомів відрізняється від стану атомів в об'ємі кристала або товстого шару аморфної речовини. Тому поверхні або кордони розділу доменів можна розглядати як один з видів структурних дефектів. Вплив поверхонь і меж є особливо великим для речовин в нанодиспергованому стані, оскільки для них відносна частка поверхневих атомів перестає бути малою величиною. Відомо, наприклад, що електрична провідність полі- і нанокристалічних алмазних плівок може, в основному, визначатися транспортом носіїв по поверхневим станам [15].

Одна з важливих відмінностей поверхневих (і інтерфейсних [16]) електронних станів від об'ємних складається в підвищеній чутливості їх властивостей до зовнішніх чинників і особливостей технологій створення даного матеріалу. Це в найбільшій мірі відноситься до кордонів доменів з  $sp^3$  гібридизацією вуглецевих атомів. Поверхневі шари таких доменів енергетично нестабільні і схильні до мимовільного переходу в  $sp^2$  стан. Внаслідок чого, алмазні наночастинки, очищені від гетероатомів, виявляються захопленими до оболонки з графітоподібного вуглецю [17], який в значній мірі визначає їх властивості - такі, наприклад, як розчинність і схильність до агрегації.

Наноалмази, вироблені промислово, мають ще більш складну структуру [18]. Крім кристалічного  $sp^3$  ядра і неупорядкованої ( $sp^3/ sp^2$ ) оболонки, вони включають в себе «покрив» з домішкових функціональних груп (наприклад, карбонільних або гідроксильних), склад яких залежить від технології виробництва. Багато властивостей такого продукту визначаються саме цим покривом. Управління ними можливо шляхом хімічної модифікації (або видаленням) покриву без впливу на кристалічне ядро. Сильна залежність

фізичних характеристик вуглецевих матеріалів від адсорбованих на них молекулярних шарів спостерігається в багатьох випадках і навіть використовується на практиці при створенні сенсорів [19].

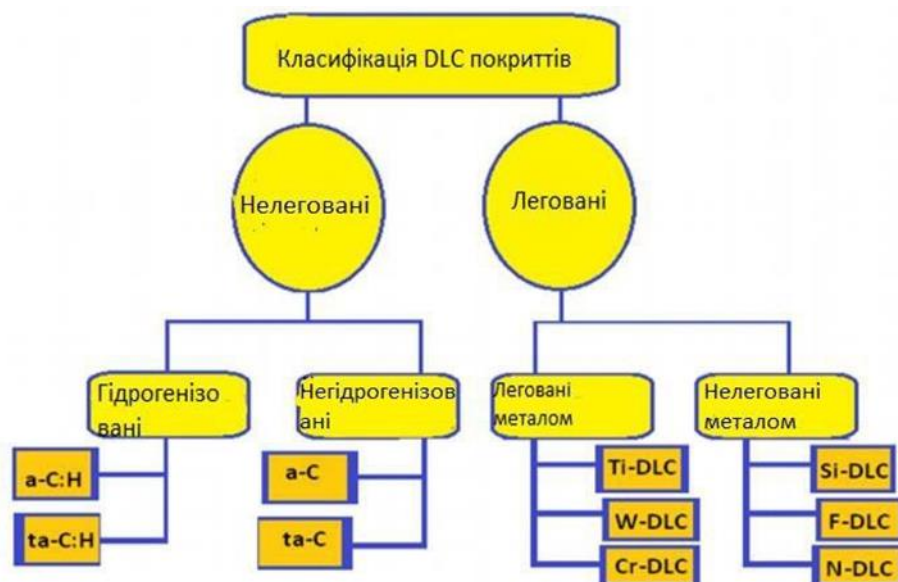


Рисунок 1.4 — Класифікація DLC покриттів [20].

Алмазоподібний вуглець (DLC)- це назва, що відноситься до різноманітних аморфних вуглецевих матеріалів, деякі містять приблизно до 50 % водню ( $a\text{-C:H}$ ), інші містять менше 1% водню ( $a\text{-C}$ ). Алмазоподібні вуглецеві плівки містять значну кількість зв'язків  $sp^3$  типу C, що надає їм привабливих фізико-механічних властивостей, які певною мірою подібні до алмазу. Плівки  $a\text{-C:H}$  зазвичай містять частку  $sp^3$  менше 50%, тоді як плівки  $a\text{-C}$  можуть містити 85% або більше зв'язків  $sp^3$ . Оскільки DLC являє собою матеріал, у якого в залежності від співвідношення  $sp^3$ -,  $sp^2$ -зв'язків і легування різними елементами в широкому діапазоні змінюється структура і властивості, без наукової класифікації DLC-покриттів більшість їх випробувань *in vitro* і *in vivo* може призвести до отримання суперечливих даних. Так, в науковій літературі використовують переважно загальний

термін «алмазоподібна вуглецева плівка або покриття», в деяких ситуаціях, для визначення структури, - «гідрогенізований аморфний вуглець (a-C:H)», «тетраедричний аморфний вуглець (ta-C)», «аморфний вуглець (a-C)» [21-23]. Термін "DLC" зазвичай використовується для позначення гідрованої форми алмазоподібного вуглецю (a-C:H), тоді як термін "ta-C" (тетраедричний вуглець) використовується для позначення негідрованого вуглецю (a-C), який містить високі частки гібридизованого вуглецю  $sp^3$  [24].

Таким чином, аморфні вуглецеві матеріали (плівки) можуть істотно відрізнятися за фазовим і навіть хімічним складом і, як наслідок, по фізичними властивостями. Однак в більшості випадків вони містять домени графітоподібного вуглецю (більшого чи меншого розміру, в більшій чи меншій концентрації), відокремлені один від одного областями з меншою провідністю. Саме присутність таких доменів визначає емісійні властивості аморфних вуглецевих матеріалів (плівок). Ці властивості були детально проаналізовані в оглядах [13, 25].

DLC-плівки аморфної структури складаються з кластерів розміром менше 1 нм. Вони характеризуються ближнім порядком в розташуванні атомів вуглецю, що мають різну гібридизацію валентних електронів [26]  $sp^3$ , а конфігурація DLC надає їм багато корисних властивостей, таких як твердість, хімічна та електрохімічна інертність та широка заборонена зона.

Крім того, DLC складається з кластера тричі координованого  $sp^2$  вуглецю, вбудованого у  $sp^3$  матрицю.  $sp^2$  регіони виявляють здібності до керування електронними властивостями, такими як ширина забороненої зони, тоді як  $sp^3$  регіони, як виявлено, контролюють механічні властивості, такі як жорсткість, твердість, в'язкість при руйнуванні та такі трибологічні властивості як знос, тертя тощо [27-29]. Моделі кристалічної структури; алмаз, графіт і DLC покриття показано на рисунку 1.5

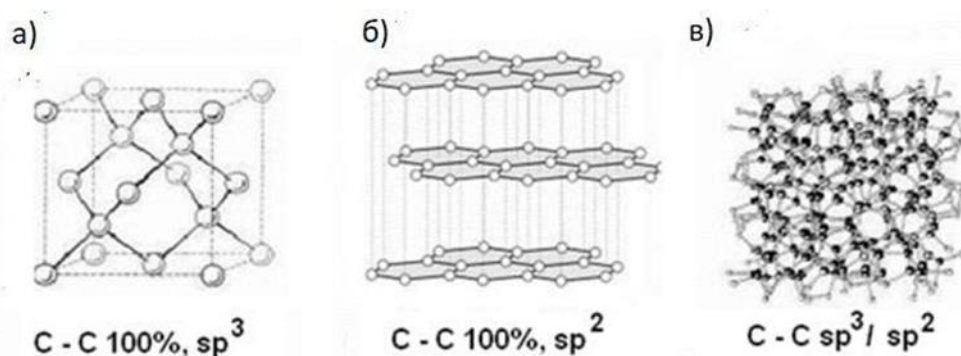


Рисунок 1.5 — Моделі кристалічної структури а) алмаз б) графіт в) DLC покриття [30].

Залежно від типу джерела вуглецю, що використовується під час осадження плівки, тип зв'язків (тобто  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ), які утримують атоми вуглецю разом у DLC, може сильно вплинути на їх механічні, електричні, оптичні та трибологічні властивості. Останні систематичні дослідження плівок DLC підтвердили, що наявність або відсутність певних видів елементів, таких як водень, азот, сірка, кремній, вольфрам, титан і фтор у своїй мікроструктурі також можуть відігравати значну роль у їх властивостях. Якщо плівки отримані з джерел вуглеводнів (наприклад, ацетилен або метан), то у великих кількостях водень також може бути присутнім у їх структурах. Згідно [25], алмазоподібні плівки в середньому у кілька разів перевершують алмазні за емісійною здатністю. Типові значення порогової напруженості поля складають 2040 В/мкм [31-34]. При оптимізації структури (або спеціальному виборі для використання в якості емітера) DLC плівки це значення може бути знижено приблизно до 510 В/мкм ([25,31, 34-36]) зазначено, що граничне поле алмазоподібних плівок знижується зі збільшенням вмісту в них  $sp^2$  фази вуглецю. В роботах [13, 25, 35], навпаки, відзначається, що плівки з високим вмістом вуглецю в  $sp^3$  стані мають кращі

емісійні властивості – тобто протилежна закономірність спостерігається для алмазних емітерів. Дане протиріччя говорить про існування оптимальних з точки зору емісійної ефективності пропорцій між  $sp^2$  і  $sp^3$  складовими [12].

Таблиця 1 узагальнює основні властивості цих вуглецевих плівок щодо їх  $sp^2$ ,  $sp^3$  та Н вмісту. Такий широкий спектр плівкових структур і композицій та різноманітність доступних методів для виробництва DLC плівок неможливий для інших типів твердих покриттів

Таблиця 1 — Структура, композиція, та властивості двох плівок [10].

Склад і властивості	ta-C	a-C:H
Вміст водню (%)	<5	20-60
$sp^3$ (%)	5-90	20-65
Щільність(г см <sup>3</sup> )	1.9-3.0	0.9- 2.2
Термостійкість(°C)	<600	<400
Заборонена зона(eВ)	0.4-1.5	0.8- 4.0
Електричний опір( $\Omega$ см <sup>-1</sup> )	$10^2$ - $10^{16}$	
Індекс заломлення	1.8-2.4	
Стискаюча напруга(ГПа)	0.5-5	
Твердість(ГПа)	<80	<60
Модуль Юнга(ГПа)	<900	<300

Крім тих, що показані в фазовій діаграмі 1.3 існує більше DLC, що складаються з різних видів легуючих елементів, дискретні складові фази в нанокompозиті та надрешітці або архітектури наночарового покриття. Більшість плівок DLC аморфні за структурою і вони можуть бути синтезовані

за допомогою PVD на основі плазми та CVD методів [10]. Алмазоподібні вуглецеві плівки характеризуються високою твердістю та високим модулем пружності, а також високим внутрішнім тиском. Ці властивості прямо пов'язані з часткою  $sp^3$  у плівках. Твердість плівок DLC знаходиться в діапазоні 10-30 ГПа [37] з відповідним модулем Юнга в 6-10 разів більшим. Плівки характеризуються внутрішнім тиском в діапазоні 0,5–7 ГПа. Напруження можна зменшити шляхом включення N, Si, O або металів у плівки [38], хоча зменшення тиску часто пов'язане зі зменшенням твердості та модуля пружності плівок.

Історично можна простежити найдавніші дослідження плівок DLC у 1953 р. Хоча Айзенберг і Шабо часто вважаються справжніми піонерами цієї технології (головним чином завдяки їх комплексним дослідженням на початку 1970 -х років [39], Шмеленмайер випускав такі вуглецеві плівки ще в 1953, і, отже, він був, мабуть, першим піонером DLC технології. З початку своїх досліджень вчені відразу зрозуміли, що ці вуглецеві плівки були унікальними і володіли деякими незвичайними механічними та електричними властивостями. По-перше, вони були дуже механічно твердими і стійкими до подряпин; вони також володіли високою діелектричною проникністю, високим показником заломлення і відмінною оптичною прозорістю. Крім того, ці ранні плівки DLC були хімічно інертні і важко видалялися або витравлялися з покриття поверхні зануренням у сильні кислотні розчини. У середині 1970-х років Холланд та деякі інші дослідники також зацікавилися плівками DLC. Цім дослідникам вдалося вивести DLC з ряду газоподібних вуглеводневих джерел шляхом застосування радіочастотного підсилення до матеріалів підкладки і таким чином створюючи плазму [40]. У цьому сенсі,

процес їх осадження дещо відрізнявся від того, яким користувалися Айзенберг і Шабо.

Вайсменталь і його співробітники були найпершою групою вчених, які широко застосовували електронну мікроскопію та спектроскопію втрат енергії електронів на плівках DLC для з'ясування їх структурної та хімічної природи [41]. Деякі з попередніх дослідників думали, що ці плівки, можливо, зроблені з кристалічного алмазу, але мікроскопічне дослідження Вайсменталю та ін. довели протилежне: ці плівки були зроблені з аморфного вуглецю [39]. Практично одночасно DLC-плівки були отримані в ННЦ «ХФТІ» (Харків, УРСР) шляхом осадження прямого (нефільтрованого) потоку вуглецевої плазми вакуумної дуги з подачами на підкладку постійного потенціалу [42]. Пізня дата публікації в останньому випадку, пояснюється цензурою, істотною на той момент. В обох методах поверхня мішені бомбардується в умовах вакууму високоенергетичними іонами вуглецю, отриманими з вуглецевого газу (метану) або методом плазмової активації в катодній плямі вакуумної дуги поверхні графічного катода.

Незважаючи на чисельні привабливі властивості, плівки DLC не привертали особливої уваги протягом 1970-х років і навіть до середини 1980-х років. Це могло бути через те, що приблизно в той же час, було створено кристалічні алмазні плівки з використанням хімічних парів низького тиску осадження (CVD) і більшість дослідників працювали над гарячою темою алмазу [43]. Однак невід'ємні труднощі переслідували масштабне виробництво алмазу у вигляді тонких плівок або окремих великих кристалів, про які мріяв кожен. Незважаючи на це, цілеспрямована дослідницька діяльність призвела до розробки високоякісної алмазної плівки, яка зараз використовуються в ключових галузях промислового застосування [44].

Протягом 1980-х років було лише кілька систематичних досліджень спрямованих на виробництво та поглиблену характеристикацію структури та/або хімічне вивчення плівок DLC. Здебільшого це були роботи присвячені механічним та трибологічним дослідженням та здійснювались протягом 1990-х років.

Деякі з найперших видів DLC, вироблені Айзенбергом та Шаботом [39] тестувалися на довговічність як зносостійкі покриття на окулярах і ріжучих кромках сталевих лез. Обмежені результати тестів підтвердили, що ці плівки здатні суттєво покращити довговічність окулярів і сталевих лез [39]. У класичній оглядовій статті 1985 року Арнольдсен та Россі з IBM оголосили про потенційні можливості використання DLC плівки як захисного покриття для магнітних носіїв запису [45]. Така можливість вже була розглянута Кінгом у 1981 році, і були отримані деякі цікаві результати повідомлені ним [46]. Зокрема, в його експериментальних дослідженнях, було розроблено диск з DLC-покриттям, який демонстрував набагато кращу зносостійкість у порівнянні з іншими типами покриттів, які використовувалися у промисловості. Спираючись на свої дослідження, Кінг дійшов висновку, що ці носії запису на основі DLC були б значним кроком уперед у просуванні технології магнітного запису та очевидно, він мав рацію. Наприкінці 1980-х років численні інші дослідження, спеціально зосереджені на розвитку трибологічній характеристиці вуглицевих DLC для магнітних носіїв запису [46]. Час від часу з'являлося кілька оглядових робіт щодо використання DLC як покриття для жорстких дисків [47, 48]. Сучасна тенденція полягає в тому, щоб ще більше зменшити товщину плівки та зазор між головкою та диском, а кінцевою метою є контактний запис, що потенційно може змінити галузь.



З моменту свого відкриття в 1971 році плівки DLC пройшли довгий шлях, щоб стати одним з найцінніших інженерних матеріалів для ряду промислових застосувань, включаючи мікроелектроніку, виробництво, транспортування та біомедичну галузь. До середини-кінця 1990-х років було дуже мало прикладних застосувань унікальним властивостям DLC плівок. Насправді, крім магнітних носіїв даних, DLC майже не використовувались на виробництві. Кілька компанії випробували DLC-плівки для окулярів та лазерних штрих-код сканерів для підвищення їх стійкості до абразивного зносу та/або дряпання. З роками з'явилося кілька нових версій плівок DLC, і з впровадженням більш міцних систем покриття промислового масштабу виробництво високоякісних DLC-плівок стало досить простим і недорогим. Наприкінці 1990-х років плівки DLC широко використовувалися у бритвах лопатей та у системах паливних форсунок дизельних двигунів. За останні кілька років дослідники досягли значних успіхів у контролі хімічних властивостей плівки. Сучасні DLC плівки дуже оптимізовані і, отже, мають можливість досягти все більш жорстких вимог застосування у численних механічних системах [1].



Рисунок 1.6 — Властивості DLC

Протягом останніх двох десятиліть DLC викликали надзвичайний інтерес як з боку промисловості, так і з боку дослідницької спільноти. Ці плівки пропонують широкий спектр виняткових фізичних, механічних, біомедичних та трибологічних властивостей, які роблять їх науково дуже захоплюючими та комерційно важливими для численних промислових застосування. Механічно деякі плівки DLC надзвичайно жорсткі (90 ГПа) і стійкі, тоді як трибологічно вони забезпечують одні з найнижчих відомих коефіцієнтів тертя та зносу. Їх оптичні та електричні властивості також є надзвичайними і може бути адаптований для задоволення конкретних вимог даного застосування. Завдяки чудовій хімічній інертності ці плівки стійкі до впливу корозійних та/або окислювальних атак в кислих і сольових середовищах. Такий широкий спектр видатних властивостей в одному матеріалі досить рідкісний, тому DLC може бути дуже корисними для потреб багатофункціональних механічних систем. Насправді, ці плівки зараз використовуються у численних промислових підприємствах, включаючи леза для бритви, магнітні жорсткі диски, важливі частини двигуна, стійкі до подряпин окуляри, інвазивні та імплантаційні медичні засоби, мікроелектромеханічні системи. Унікальні властивості алмазоподібних вуглецевих плівок та їх модифікації, а також можливість коригування властивостей шляхом вибору правильних параметрів осадження роблять їх придатними для різноманітних застосувань. Використовувані властивості включають високу зносостійкість і низькі коефіцієнти тертя, хімічну інертність, інфрачервону прозорість, високий електричний опір і, потенційно, властивості випромінювання поля та низькі діелектричні проникності.



Рисунок 1.7 — Застосування DLC

Завдяки своїй ІЧ-прозорості, DLC можна використовувати як антивідбиваюче та стійке до подряпин покриття для ІЧ-оптики (на довжині хвиль 8–13 мкм) з Ge, ZnS, ZnSe [49]. Низькі температури осадження DLC дозволяють використовувати їх як зносозахисний шар на виробках з пластмаси, а тому DLC плівка використовується для захисту від стирання сонцезахисних окулярів з полікарбонату [50]. Найбільш широке застосування плівок DLC це захист від зносу та корозії магнітних носіїв інформації. Наногладкі та дуже тонкі (<50 нм, навіть <10 нм) плівки DLC використовуються як антикорозійні та захисні покриття як для магнітних дисків, так і для магнітних головок. Стрічки для відеозапису або зберігання магнітних даних із використанням феромагнітного металу як носія запису, а також металеві капстани, що контактують із стрічками, також захищені покриттям DLC для зменшення зносу та тертя, тим самим продовжуючи термін служби стрічок та їх надійність. Анонси останніх лез для бритви MACH3 від Gillette підкреслюють використання DLC як покриття, що покращує якість та продуктивність лез.

Схоже, що DLC знаходить своє застосування у трибологічних покриттях для металевих підшипників, шестерень та ущільнень. Було продемонстровано їх потенційне використання для масок зі зсувом фаз для глибокої ультрафіолетової DUV-літографії [51]. Алмазоподібний вуглець виявляється біосумісним, і розробляються добавки для його використання в біологічних середовищах. Завдяки своїй хімічній інертності та непроникності для рідин, покриття DLC можуть захищати біологічні імплантати від корозії та служити дифузійними бар'єрами. Плівки DLC розглядаються для використання в якості покриттів з металевих, а також полімерних, таких як поліуретан, полікарбонат та поліетилен, біокомпонентів, для покращення їх сумісності з тканинами організму [52]. Було виявлено, що алмазоподібний вуглець, нанесений на нержавіючу сталь і титанові сплави, що використовуються для компонентів штучних клапанів серця, задовольняє як механічним, так і біологічним вимогам і здатний покращити роботу цих компонентів [53]. Ці ж властивості можуть зробити DLC корисним як захисне покриття для суглобових імплантатів. Також було продемонстровано вдосконалення протезування з вуглецю/вуглецевих композитів за допомогою DLC покриттів [54]. В даний час DLC та його модифікації розглядаються як матеріали з низьким вмістом діелектриків для сполучних структур ULSI. Краще розуміння засобів контролю їх термічної стабільності та інших проблем інтеграції потенційно розширить їх використання у чіпах ULSI [24].

Можливість модифікації DLC-покриття легуванням і зміною складу може бути додатковою перевагою в поліпшенні його характеристики. [55-57]. Зокрема, покриття DLC з різною модифікацією (зв'язку Si-C, Si-O-Si, Si- Me, де Me - метилова група) продемонстрували низьку мікробну інвазію бактеріями E.coli в порівнянні із зразками без покриття [56]. Деякі дослідження показали, що колонізація клітин на поверхнях, покритих DLC, залежить від співвідношення  $sp^2 / sp^3$  зв'язків [58]. Також відзначено, що

мікроструктура DLC-плівок і вид легуючої домішки впливають на їх біосумісність [22]. Опубліковані результати свідчать, що DLC-покриття біосумісні і не викликають запальних реакцій в організмі тварин. Однак слід уточнити, що дослідження *in vitro* і *in vivo* показали біосумісність DLC плівок, отриманих різними методами. При оцінкою самих результатів важливо порівнювати плівки, отримані однотипно. Інертність, зносо-, корозійна стійкість, визначається високою твердістю і низьким коефіцієнтом тертя покриттів, біосумісністю DLC-плівок є основними позитивними ними характеристиками, які дозволяють розглядати їх для використання в ортопедичних імплантатах, в тому числі і в ендопротезах. Матеріали для виготовлення ендопротезів, особливо в областях, що труться, повинні бути достатньо твердими і біоінертними для попередження зносу і корозії. Серед інших DLC-покриття розглядають як потенціальний матеріал для зниження швидкості зносу і корозії. Очевидна причина проблем адгезії DLC- плівок полягає в їх високій внутрішній остаточній напрузі за рахунок субімплантації іонів вуглецю і виникнення надлишкового обсягу під час осадження плівки. В літературі наведені різні способи зменшення внутрішніх залишкових напруг - шляхом термічного відпалу після закінчення осадження; легуванням покриття відповідними домішками (Газоподібними, металевими або Si) під час процесу осадження; високоенергетичної іонної імплантації за рахунок подачі імпульсного високовольтного потенціалу на підкладку під час осадження покриття [56, 59-60]. Недостатня адгезія DLC покриття з плином часу приводить до значного збільшення зносу і пошкодження імплантату [61]. Проблеми використання DLC-покриття можуть бути обумовлені недостатньою адгезією і товщиною. Алмазоподібні вуглецеві є потенційним матеріалом для застосування в ортопедичних імплантатах, завдяки унікальному поєднанню таких властивостей, як твердість, яку можна порівняти з твердістю алмазу, висока зносо- і корозійна стійкість, низький

коефіцієнт тертя, хімічна інертність, біосумісність і високі показники електроопору. Поверхня алмазоподібних покриттів створює сприятливі умови для адгезії і зростання різних клітин в культурах, включаючи фібробласти, остеобласти і макрофаги, не викликаючи цитотоксичності і запальної реакції. Через високу залишкову внутрішню стискаючу напругу DLC-покриття має схильність до мимовільного розтріскування і відшаровування, що може привести до зносу активних поверхонь тертя. Це - основа проблема, що обмежує широке впровадження DLC-покриттів в ортопедичну практику, так як пари тертя працюють в умовах значних навантажень.

## 1.2 Методи наплення алмазоподібних вуглецевих плівок

DLC-покриття можна отримати різними способами, які можна поділити на дві великі групи: хімічне осадження з парової фази і фізичне осадження у вакуумі.

*Хімічне осадження з парової фази (Chemical Vapor Deposition - CVD)* є процесом, в якому стійкі тверді продукти реакції зароджуються і ростуть на підкладці в середовищі з постійними хімічними реакціями. В цьому процесі використовуються різні джерела енергії (наприклад, плазма, ультрафіолетове випромінювання і т. п.). Процес часто застосовують в індустрії напівпровідників для створення тонких плівок.

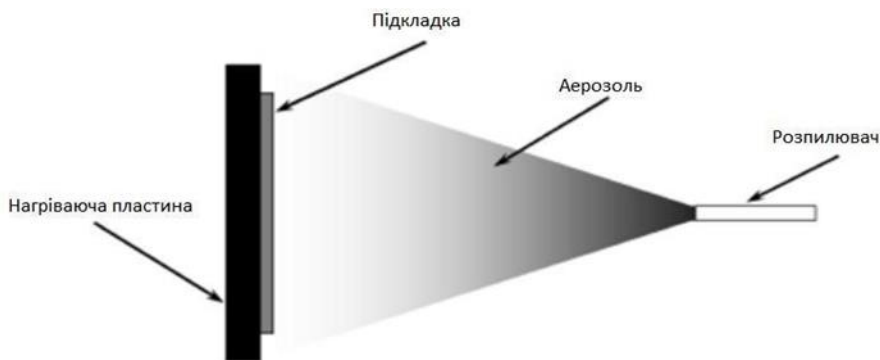


Рисунок 1.8 — Схема процесу осадження плівки методом CVD [62].

*Процес CVD, який активується плазмою (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition - PACVD)*, розроблений відносно недавно (1974-1978), головним чином для отримання тонких плівок, призначених для дослідження в мікроелектроніці, оптиці і сонячній енергетиці. В процесі PACVD покриття на підкладці утворюється в ході хімічних реакцій, які активуються електричним розрядом в газовій фазі. Основна перевага процесу PACVD

полягає в тому, що він відбувається при відносно низькій температурі підкладок (менше 300°C), досягається найкраща покривна здатність і адгезія, процес краще контролюється. Замість теплової енергії газу-реагенти активуються швидкими електронами. Однак осадження чистих матеріалів цим методом фактично неможливо (за винятком полімерів), оскільки майже всі гази які не поглинаються, утримуються покриттям. Висока швидкість осадження приводить до поганої контрольованості однорідності і вимагає ретельного налагодження реакційної установки [63].

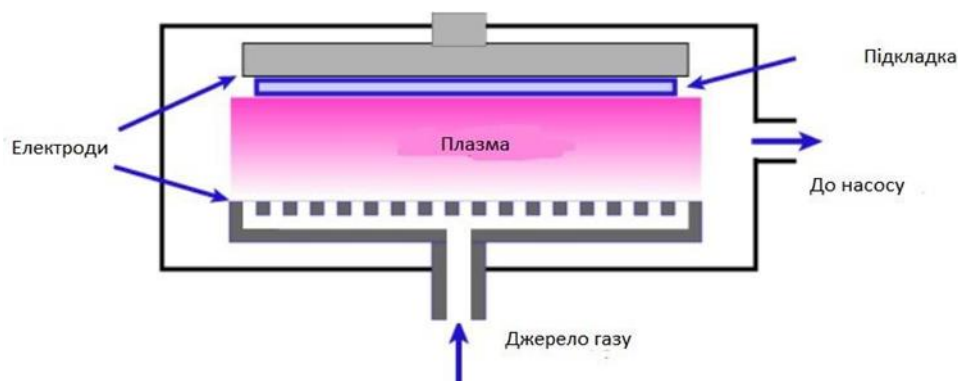


Рисунок 1.9 — Схема роботи РАСВД [64].

Група методів отримання тонких плівок в вакуумі, при яких використовується пряма конденсація парогазової фази матеріалу, що наноситься. Основними способами отримання алмазоподібних покриттів є імпульсне лазерне осадження, вакуумно-дугове випаровування і магнетронне випаровування.



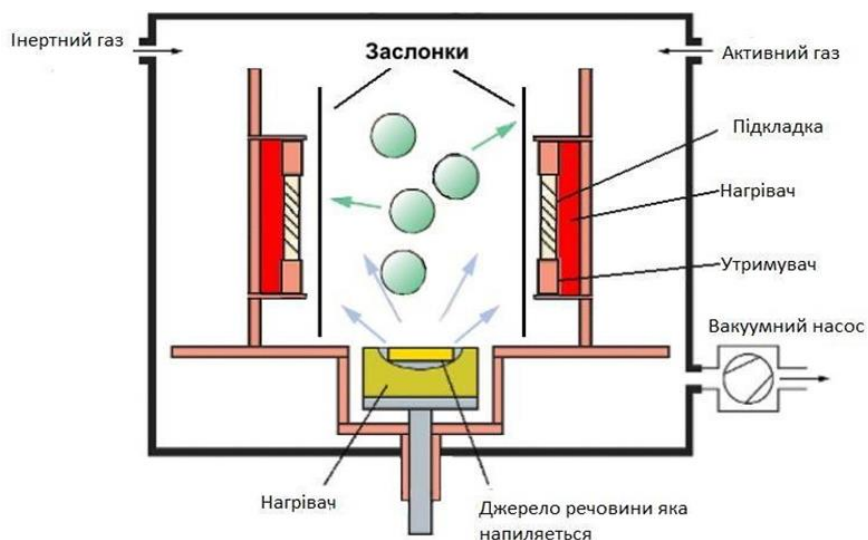


Рисунок 1.10 — Схема термічного випаровування [65].

*Вакуумно-дугове випаровування* відрізняється високою швидкістю осадження, простотою технічної реалізації та ефективним іонним очищенням перед нанесенням покриттів, проте в структурі покриттів виникає мікрокрапельна металева фаза, а процес протікає при високій температурі осадження покриттів.

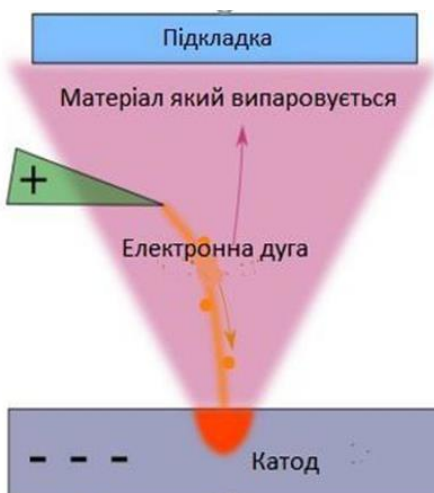


Рисунок 1.11 — Схема вакуумно-дугового випаровування [65].

*Магнетронне розпилення*, навпаки, перешкоджає виникненню капельної фази в покритті, а також допускає можливість нанесення на термочутливі елементи при низькій температурі з високою швидкістю осадження. Незважаючи на це, алмазоподібні покриття володіють гарними властивостями, хоча магнетронне розпилення складно і дорого реалізувати [66].

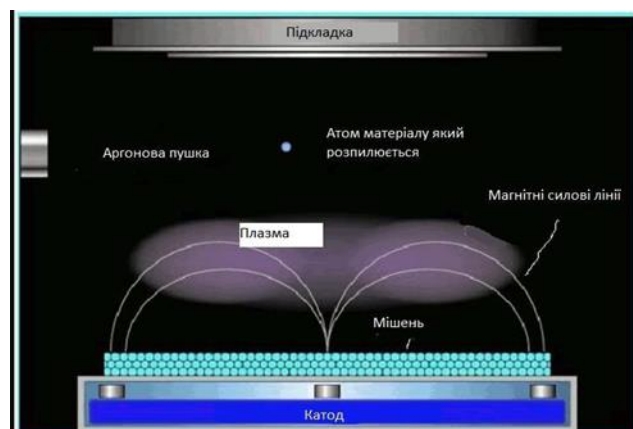


Рисунок 1.12 — Схема роботи магнетрона [67].

*Лазерне випаровування* полягає в фізичному осадженні з парової фази, де потужний імпульсний лазерний промінь фокусується всередині вакуумної камери на поверхні мішені з матеріалу, який повинен бути нанесений. Матеріал випаровується з мішені і осідає тонкою плівкою на підкладці. Цей процес може відбуватися в надвисокому вакуумі або в присутності фоновому газу. Кисень, наприклад, зазвичай використовують при осадженні оксидів для повної оксигенації осаджених плівок.

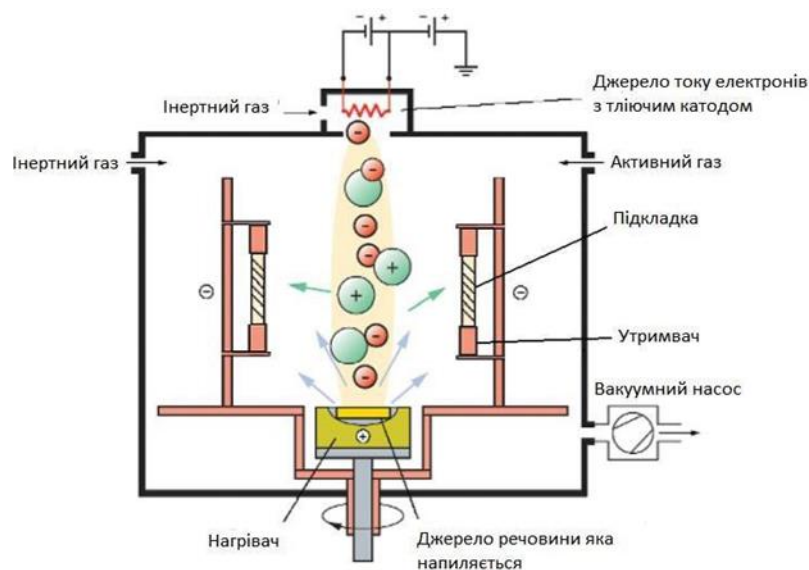


Рисунок 1.13 — Схема електронно-променевого випаровувача [65].

*Імпульсне лазерне осадження (Pulsed Laser Deposition - PLD)* - отримання плівок і покриттів шляхом конденсації на поверхні підкладки продуктів взаємодії у вакуумі імпульсного лазерного випромінювання з матеріалом мішені (при абляції) [68]. Цей спосіб застосовують для одержання покриттів складних з'єднань, що характеризуються високою чистотою [69].

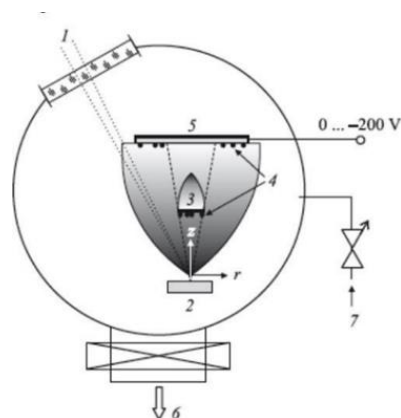


Рисунок 1.14 — Схема імпульсного лазерного осадження тонких плівок з застосуванням протикапельного екрану (1 - лазерний промінь, 2 - мішень для лазерного випаровування, 3 - екран, 4 - каплі, 5 - підкладка для осадження покриття, 6 – вакуумна камера і система відкачки, 7 - система подання інертного газу ) [70].

*Леговані плівки DLC, вирощені подвійними лазерними променями.* Подвійне осадження лазерного променя, як показано на рисунку 1.14 є більш гнучким і ефективним методом. Графітна мішень та інший матеріал видаляються двома лазерними променями одночасно. Два лазерних промені можуть виходити з двох незалежних лазерів або розділених від одного лазерного променя [71-73]. Цей метод дозволяє вирощувати леговані плівки DLC з будь-яким вмістом легування, і немає необхідності готувати багато легованих мішеней. Крім того, кожний лазерний промінь можна регулювати, не заважаючи іншим. Наприклад, імпульсну енергію або частоту повторення кожного лазерного променя можна індивідуально оптимізувати для вуглецю та інших матеріалів.

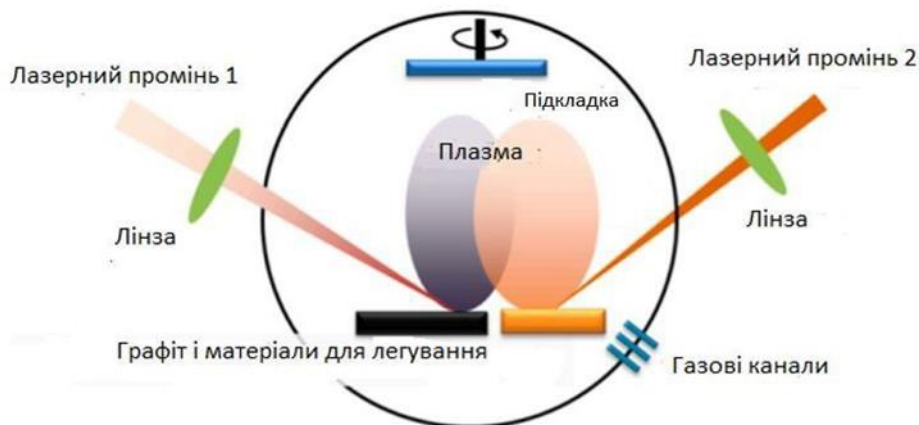


Рисунок 1.15 — Подвійне лазерне випромінювання осадження легованих плівок DLC [74].

Фракція  $sp^3$  у плівці DLC зменшується при збільшенні вмісту легування. Тверде легування від мішені, і зменшення кількості  $sp^3$  зменшить залишковий тиск [75]. Крім того, більшість домішок також можуть видаляти або зменшувати міжфазову невідповідність між шаром DLC та підкладкою [74, 76].

Підкладка - об'єкт, що фіксує положення плівки. В ідеальному випадку підкладка не взаємодіє з плівкою, але вона забезпечує механічну жорсткість плівки і необхідну адгезію. Однак на практиці підкладка може надавати помітний вплив на характеристики тонкої плівки. Найчастіше підкладки мають форму прямокутної або круглої пластини. В деяких випадках вони мають форму циліндрів, прутків, стрічок і взагалі можуть володіти довільною формою. Основні матеріали підкладок:

1. Скляні підкладки
2. Керамічні підкладки
3. Металеві підкладки
4. Полімерні підкладки та ін.

Підкладки, як правило, підбирають так, щоб їх властивості дозволяли отримувати плівку з потрібними характеристиками. У багатьох випадках необхідно, щоб підкладка не заважала обробці плівки або її застосуванню. У підкладці мають бути відсутні дефекти, у неї повинна бути атомно-гладка поверхня. В цілому можна відзначити, що, хоча більшість підкладок досить тендітні (наприклад, скляні), вони мають високу твердість, певну стійкість до дії механічних і термічних напруг. Очищення підкладок полягає в розриві зв'язків між молекулами або атомами домішок і підкладки з подальшим видаленням цих домішок.

### 1.3 Попередні дослідження легованих алмазоподібних вуглецевих плівок методом ЕПР

У [77] було досліджено вплив легування кремнію на властивості DLC плівок методом ЕПР за кімнатної температури. З аналізу отриманих даних було встановлено, що ефект низької кількості кремнію у DLC:Si плівках полягає у збільшенні відношення вуглецю у  $sp^3$  та  $sp^2$  станах, при цьому розмір графітоподібних острівців зменшується. Збільшення кількості кремнію у DLC:Si плівках призводить до утворення кремнієвої  $sp^3$  мережі, що містить атоми вуглецю, в основному у  $sp^3$  стані.

Вплив вмісту аргону (Ar) на властивості DLC плівок було досліджено у [78] методом ЕПР за кімнатної температури. Аналіз отриманих даних свідчить про те, що плівки DLC, отримані зі збільшеним вмістом Ar, призводять до включення Ar до плівок DLC, звуження лінії ЕПР і пов'язаного з цим зниження опору плівки. Це викликано руховим звуженням сигналу ЕПР, що є результатом збільшення перекриття хвильових функцій через збільшення делокалізації електронів, у свою чергу викликано збільшенням розмірів вуглецевих  $sp^2$  кластерів.

У [79] досліджено вплив домішки нікелю (Ni) на властивості DLC плівок методом ЕПР за кімнатної температури. Було визначено, що значення g-фактора спостереженого сигналу ЕПР зменшується із додаванням Ni, що було пояснено збільшенням вмісту вуглецю у  $sp^2$  стані в матриці DLC. Зменшення ширини лінії ЕПР при додаванні Ni до DLC плівок було пояснено збільшенням обмінної взаємодії, що обумовлено збільшенням перекриття хвильової функції, і виникає внаслідок більшої

делокалізації неспарених спінів, що, у свою чергу, виникає через збільшення вмісту вуглецю у  $sp^2$  стані.

У [80] методом ЕПР у широкому температурному інтервалі було досліджено плівки DLC, леговані домішкою хрому (Cr), що були осаджені на  $SiO_2$  підкладки. У досліджених зразках було спостережено два сигнали ЕПР: один від  $sp^2$ -координованого дефекту, пов'язаного з вуглецем (CRD), а другий сигнал від дефекту на інтерфейсі  $P_{b0}$ , який з'являється через утворення окисленого Si. на межі розділу плівки DLC та підкладки  $SiO_2$ . Спостережувана температурна поведінка g-фактора сигналу CRD ЕПР у плівках DLC без Cr була описана моделлю обмінно-зв'язаних двох спінових систем (локалізованих дефектів та електронів провідності) у режимі «вузького горла». З температурної залежності ширини лінії та інтегральної інтенсивності сигналу ЕПР CRD було зроблено висновок, що в спіновій системі має місце феромагнітне впорядкування. Було виявлено, що спінова густина CRD значно знижена в плівках DLC, легованих Cr, можливо, через утворення зв'язків C-Cr. Спостережувана зміна форми лінії ЕПР від CRD з Лоренцевої у плівках DLC, вільних від Cr, до Гауссової в плівках DLC, легованих Cr, було пояснено появою надтонкої взаємодії між неспареними електронами CRD та оточуючими ядрами Cr.



### **Висновки до I-го розділу**

1. Було розглянуто алмазоподібні вуглецеві плівки, їх структуру, властивості, область застосування.
2. Розглянуті властивості варіанти напилення DLC плівок, плюси та мінуси різних підходів.
3. Описано історію досліджень DLC плівок, їх застосування та потенціальні можливості.
4. Був зроблений огляд минулих досліджень DLC плівок ЕПР методом.

## РОЗДІЛ II ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС

### 2.1. Парамагнетизм

Магнітні властивості атомів і молекул визначаються магнітними моментами електронів, а також протонів і нейтронів, що входять до складу атомних ядер. Магнітні моменти атомних ядер значно менше магнітних моментів електронів, тому магнітні властивості речовини визначаються головним чином магнітними моментами електронів. Магнітні властивості електронів в атомах обумовлені їх орбітальним рухом навколо ядра (орбітальний механічний момент), а також, існуванням власного механічного момента електрона, що отримав назву спіна. Залежно від електронної будови атоми і молекули можуть відрізнятися своїми магнітними характеристиками. Речовини, молекули яких мають відмінні від нуля магнітні моменти, називаються парамагнетиками. Парамагнетиками є деякі гази (молекулярний кисень  $O_2$ , окис азоту NO), лужні метали, різні солі рідкоземельних елементів і елементи групи заліза. Магнітний момент  $\vec{M}$  парамагнітного зразка складається з магнітних моментів  $\vec{\mu}_i$  парамагнітних частинок, що входять до нього:  $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i$  де N - число парамагнітних частинок. При відсутності зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}$  хаотичний тепловий рух парамагнітних частинок призводить до усереднення до нуля сумарного магнітного моменту ( $\vec{M} = 0$ ). Якщо помістити зразок в постійне магнітне поле H, магнітні моменти

парамагнітних частинок будуть орієнтуватися уздовж напрямку вектора  $\vec{H}$ , тому виникає відмінний від нуля сумарний магнітний момент, тобто зразок намагнічується. Чим більше напруженість магнітного поля, тим сильніше намагнічується зразок. В порівняно слабких магнітних полях величина індукованого магнітного моменту  $M$  пропорційна напруженості поля:  $\vec{M} = \chi\vec{H}$ , де  $\chi$  - магнітна сприйнятливість ( $\chi \approx 10^{-3} - 10^{-6}$ ). У парамагнетиків магнітний момент  $\vec{M}$  орієнтований у напрямку зовнішнього поля. Потенційна енергія  $E$  парамагнітного зразка визначається скалярним добутком векторів  $\vec{M}$  і  $\vec{H}$  за формулою  $E = - (\vec{M} \cdot \vec{H})$ , звідки випливає, що енергія парамагнетика в магнітному полі знижується, оскільки  $E = - (\vec{M} \cdot \vec{H}) < 0$ . Отже, парамагнетики втягуються до магнітного поля [81].

## 2.2. Природа явища ЕПР

Магнітним резонансом називається резонансне поглинання енергії квантів електромагнітного поля при переходах між розщепленими за енергією в зовнішньому постійному магнітному полі рівнями атомів. Розщеплення рівнів енергії атомів в магнітному полі обумовлено наявністю у них магнітного моменту як електронного, так і ядерного, і відповідно може спостерігатися електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) або ядерний магнітний резонанс (ЯМР) [82].

Явище ЕПР було відкрито в 1944 р Євгеном Костянтиновичем Завойським, який виявив, що монокристал  $\text{CuCl}_2$ , поміщений в постійне магнітне поле 4 мТл, поглинає мікрохвильове випромінювання з частотою близько 133 МГц. Поглинання електромагнітного випромінювання мало виборчий (резонансний) характер, тобто спостерігалось лише при певному співвідношенні між напруженістю постійного магнітного поля і частотою змінного електромагнітного поля. Тому відкрите явище отримало назву електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Згодом, синтез стабільних нітрокільних радикалів істотно розширив область застосування методу ЕПР в біологічних і медичних дослідженнях. Сьогодні цей метод є одним із широко використовуваних методів сучасної науки.

Метод ЕПР знайшов широке застосування у фізиці, хімії, біології та медицині. Зокрема, ЕПР - один з основних прямих методів виявлення і визначення вільних радикалів і нестабільних комплексів металів змінної валентності (Fe, Cu, Co, Ni ...), що мають неспарені електрони на молекулярній орбіталі [82].

Для монокристалів, що містять парамагнітні іони, за допомогою ЕПР можна отримати наступну інформацію:

- а) число нееквівалентних магнітних центрів в елементарній комірці монокристалла;
- б) орієнтацію магнітних центрів по відношенню до кристалографічних осей;
- в) симетрію найближчого оточення парамагнітного іона;
- г) параметри основного і збудженого станів парамагнітного іона;
- д) енергетичну відстань між основним і збудженим рівнями;
- е) деякі дані про ядро: спін, магнітний момент, квадрупольний момент;
- ж) з'ясувати механізми спінової граткової взаємодії. [83]

### *Квантовомеханічна інтерпретація*

Для з'ясування фізичної картини явища ЕПР розглянемо, яким чином постійне магнітне поле  $H_0$  і змінне магнітне поле  $H_1(t)$  впливають на енергетичні рівні ізольованого парамагнітного атома (або іона). Магнітні властивості атома характеризуються значенням квантового числа  $J$  - результуючого магнітного моменту. У більшості хімічних і біологічних систем, досліджуваних методом ЕПР, орбітальні магнітні моменти парамагнітних центрів, як правило, або дорівнюють нулю, або практично не дають вкладу в реєстровані сигнали ЕПР. Тому, парамагнітні властивості зразка визначаються сумарним спіном атома  $S$ . При відсутності зовнішнього магнітного поля енергія вільного атома не залежить від орієнтації спіна. При включенні зовнішнього магнітного поля  $H_0$  відбувається розщеплення рівня енергії на  $2S + 1$  підрівнів, що відповідають різним проекціям сумарного

спіна  $S$  в напрямку вектора  $\vec{H}_0$ :  $E(m_s) = m_s g \beta H_0$ , де магнітне спінове квантове число  $m_s$ , може приймати значення  $m_s = S, S - 1, \dots, -(S - 1), -S$ . В найпростішому випадку парамагнітного центру з одним неспареним електроном спінін  $S = 1/2$ . Цьому значенню спіна відповідають два зєємановських рівня енергії з  $m_s = +1/2$  і  $-1/2$ , розділені інтервалом  $\Delta E = g\beta H_0$ . Якщо енергія квантів електромагнітного випромінювання з частотою  $\nu$ , що діє на систему спінів в зовнішньому магнітному полі, дорівнює різниці енергії між сусідніми рівнями, тобто  $h\nu = g\beta H_0$ , то таке випромінювання буде викликати переходи між енергетичними рівнями. В цьому випадку змінне електромагнітне поле, що має магнітну компоненту  $\vec{H}_1(t)$ , перпендикулярну до поля  $\vec{H}_0$ , з однаковою ймовірністю може індукувати переходи як знизу вгору, так і зверху вниз. Такі індуковані переходи супроводжуючих зміною орієнтації спінів.

Згідно квантовомеханічним правилам відбору, можливі лише такі переходи, при яких значення магнітного квантового числа змінюється на величину  $\Delta m_s = \pm 1$ . Такі переходи становляться дозволеними. Перехід з нижнього рівня на верхній супроводжується поглинанням кванта електромагнітного випромінювання. Перехід з верхнього рівня на нижній призводить до випромінювання кванта з енергією  $\Delta E = g\beta H_0$ . У стані термодинамічної рівноваги заселеності нижнього ( $N_1$ ) і верхнього ( $N_2$ ) рівнів розрізняються. Згідно з розподілом Больцмана,  $\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ , де  $N_1$  і  $N_2$  - кількість спінів, що мають значення магнітного квантового числа  $m_s = -1/2$  і  $+1/2$ ,  $k$  - постійна Больцмана,  $T$  - абсолютна температура. Оскільки нижні енергетичні рівні населені більше верхніх рівнів ( $N_2/N_1 < 1$ ), електромагнітне випромінювання буде частіше індукувати переходи від низу до верху (поглинання енергії), ніж переходи зверху вниз (випромінювання енергії). Тому, в цілому, буде спостерігатися поглинання енергії електромагнітного

поля парамагнітним зразком. Така суть явища ЕПР. Різниця енергій сусідніх зеемановських рівнів мала ( $\Delta E \ll kT$ ), тому частота випромінювання відповідає мікрохвильовому або радіочастотному діапазону ( $\lambda \approx 3$  см при  $H_0 \approx 3300$  Е).

До сих пір розглядався ідеалізований випадок – система ізольованих парамагнітних атомів, які не взаємодіють один з одним і з навколишнім їх середовищем. Така ідеалізація є надзвичайно сильним спрощенням, в рамках якого можна повністю пояснити резонансне поглинання електромагного випромінювання. Дійсно, у міру поглинання енергії електромагнітного поля зразком відмінність в заселеності енергетичних рівнів буде зникати. Це означає, що число індукованих переходів від низу до верху (поглинання енергії) стане зменшуватися, а число переходів зверху вниз (випромінювання) - зростати. Після того як населеності верхнього і нижнього рівнів зрівняються ( $N_2 = N_1$ ), число квантів які поглинаються стане рівним числу квантів які випускаються. Тому, в цілому, поглинання енергії електромагнітного випромінювання не повинно спостерігатися.

Для того щоб зрозуміти, чому в умовах резонансу парамагнітна система поглинає енергію електромагнітного поля, необхідно врахувати явище магнітної релаксації. Суть цього явища полягає у тому, що парамагнітні частинки можуть обмінюватися енергією одна з одною і взаємодіяти з оточуючими їх атомами і молекулами. Так, наприклад, в кристалах спіни можуть передавати свою енергію кристалічній решітці, в рідинах - молекулам розчинника. У всіх випадках незалежно від агрегатного стану речовини за аналогією з кристалами прийнято говорити, що спіни взаємодіють з решітками. У широкому сенсі слова термін "решітка" відноситься до всіх теплових ступенів свободи системи, яким спіни можуть швидко віддавати поглинуту ними енергію. Завдяки швидкій релаксації спінів в системі встигає відновлюватися практично рівноважний стан заселення зеемановських

підрівнів, при якому заселеність нижнього рівня вище заселеності верхнього рівня,  $N_2 / N_1 = \exp(-\Delta E / kT) < 1$ . Тому, число індукованих переходів від низу до верху, що відповідають поглинанню енергії, буде завжди перевищувати число індукованих переходів зверху вниз, тобто резонансне поглинання енергії електромагнітного випромінювання буде переважати над випромінюванням.

### *Класична інтерпретація*

Припустимо, що парамагнітні властивості зразка визначаються магнітними моментами  $\mu_i$  частинок що в нього входять, наприклад магнітних моментів неспарених електронів парамагнітних атомів або молекул. При відсутності зовнішнього магнітного поля магнітні моменти окремих парамагнітних частинок орієнтовані хаотично, тому сумарний магнітний момент зразка дорівнює нулю. Під зовнішнім магнітним полем  $H_0$  зразок намагнічується, тобто виникає нерівний нулю сумарний магнітний момент  $\vec{M}$ , орієнтований по полю. Поведінку магнітного моменту  $\vec{M}$  в зовнішньому магнітному полі  $\vec{M}_0$  можна уподібнити руху магнітної дзиги, що має механічний момент кількості руху  $\vec{j}$ . Магнітний момент дзиги пропорційний його механічному моменту:  $\vec{M} = \gamma \vec{j}$  (в разі електрона вектори  $\vec{M}$  і  $\vec{j}$  орієнтовані в протилежні сторони, тобто  $\gamma < 0$ ). У магнітному полі  $H_0$  на дзигу діє обертальний момент, який визначається векторним добутком  $[\vec{M}(t) \times \vec{H}_0]$ . Рівняння руху магнітного моменту  $\vec{M}$  в постійному магнітному полі  $\vec{H}_0$  має вигляд  $\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = [\gamma \vec{M}(t) \times \vec{H}_0]$ , де  $\gamma$  - відношення магнітного моменту до механічного. З цього рівняння випливає, що магнітний момент  $\vec{M}$  буде здійснювати кругові обертання навколо вектора  $\vec{H}_0$  з кутовою частотою  $\omega_L =$



$-\gamma\vec{H}_0$ . Це явище називається ларморовською прецесією. Припустимо тепер, що поміщений в постійне магнітне поле  $\vec{H}_0$  зразок опромінюється порівняно слабким змінним електромагнітним полем, у якого вектор магнітного поля  $\vec{H}_1(t)$  перпендикулярний постійному магнітному полю  $\vec{H}_0$  ( $\vec{H}_1 \perp \vec{H}_0$  і  $|\vec{H}_1| \ll |\vec{H}_0|$ ). Припустимо також, що змінне поле  $\vec{H}_1(t)$  поляризоване по колу, тобто вектор  $\vec{H}_1(t)$  обертається в площині  $xu$  з кутовою частотою  $\omega_1 = 2\pi\nu_1$ . Це означає, що тепер на магнітний момент  $\vec{M}$  буде діяти додатковий обертальний момент  $[\vec{M}(t) \times \vec{H}_1(t)]$ , створюваний змінним магнітним полем. Якщо частота електромагнітного випромінювання  $\omega_1$  сильно відрізняється від частоти ларморовської прецесії  $\omega_L$ , то змінне поле  $\vec{H}_1(t)$  не буде мати суттєвого впливу на прецесію вектора  $\vec{M}$ . У цьому випадку різницю фаз між векторами  $\vec{M}(t)$  і  $\vec{H}_1(t)$  непостійна, тому середнє за часом значення додаткового обертального моменту  $[\vec{M}(t) \times \vec{H}_1(t)]$  дорівнюватиме нулю. Однак у міру наближення частоти змінного електромагнітного поля  $\omega_1$  до частоти ларморовської прецесії  $\omega_L$  вплив змінного поля  $\vec{H}_1(t)$  на рух вектора  $\vec{M}$  буде ставати помітніше. При збігу частот  $\omega_1$  і  $\omega_L$  вектори  $\vec{M}(t)$  і  $\vec{H}_1(t)$  будуть обертатися синхронно. Це означає, що в умовах резонансу ( $\omega_1 = \omega_L$ ) абсолютна величина додаткового обертального моменту  $[\vec{M}(t) \times \vec{H}_1(t)]$  буде постійна і завжди відмінна від нуля. Тому навіть слабке змінне поле  $\vec{H}_1(t)$  може істотно впливати на прецесію вектора намагніченості  $\vec{M}(t)$ . Під дією змінного поля  $\vec{H}_1(t)$  кут прецесії  $\theta$  стане періодично змінюватися: вектор намагніченості  $\vec{M}(t)$  буде то наближатися до площини  $xu$ , то віддалятися від неї. Енергія магнітного моменту  $M$  в зовнішньому магнітному полі залежить від його орієнтації,  $\vec{E} = -(\vec{M} \cdot \vec{H}) = -|\vec{M}| \cdot |\vec{H}| \cos\theta$ . Відхилення вектора намагніченості  $\vec{M}(t)$  від вісі  $z$  (збільшення кута прецесії  $\theta$ ) відповідає

збільшенню енергії парамагнетика, яке відбувається за рахунок поглинання енергії змінного магнітного поля  $\vec{H}_1(t)$ . Наближення вектора  $\vec{M}(t)$  до осі z (зменшення кута  $\theta$ ) супроводжується зниженням енергії магнітного моменту  $\vec{M}$ , яка буде виділятися в формі електромагнітного випромінювання з резонансною частотою  $\omega_{res} = \omega_L$ .

Таким чином, якщо відволіктись від процесів магнітної релаксації, то виявляється, що протягом напівперіоду, коли вектор  $\vec{M}(t)$  наближається за напрямком до вектору зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}_0$ , енергія змінного магнітного поля буде випромінюватися зразком, а під час наступного напівперіоду - поглинатися. Тому, здавалося б, в цілому, парамагнітний зразок не повинен поглинати енергію електромагнітних випромінювань. Однак спіни можуть безвипромінювально (у вигляді тепла) віддавати поглинуту ними енергію решітці, в результаті чого резонансне поглинання енергії буде переважати над випроміненням. Так можна пояснити явище ЕПР в рамках класичної (неквантової) фізики. Зауважимо, що умовою резонансного поглинання енергії електромагнітного випромінювання є не тільки рівність частот  $\omega_1$  і  $\omega_L$ , але і збіг напрямків кругової поляризації змінного поля  $\vec{H}_1(t)$  з напрямком прецесії вектора намагніченості  $\vec{M}(t)$  в полі  $\vec{H}_0$ . На практиці використовують лінійно поляризоване електромагнітне випромінювання, яке завжди можна уявити в вигляді суперпозиції двох випромінювань однакової частоти, поляризованих по колу, але обертаючихся в різні боки. Спектрметри ЕПР влаштовані так, що зі зразком взаємодіє тільки правильно поляризована компонента.

Відкриттю ЕПР передували кілька робіт видатних фізиків. Ще в 1922 році А. Ейнштейн і П. Еренфест згадали про можливість переходів між магнітними енергетичними підрівнями атомів під дією випромінювання.

Виходячи з цього, Я.Г. Дорфман в 1923 році передбачив резонансне поглинання електромагнітного випромінювання парамагнетика.

Голландський фізик К.Й. Гортер намагався безпосередньо зареєструвати резонансне поглинання енергії парамагнетиками калориметричним методом, заснованим на виміру теплового ефекту. Однак цей метод виявився недостатньо чутливим. Вперше зареєструвати сигнали ЕПР вдалося Є.К. Завойському, який скористався для цього радіотехнічним методом і розробив відповідну високочутливу апаратуру. Першу теоретичну інтерпретацію явища ЕПР як індукованого резонансного переходу між сусідніми зсемановськими рівнями дав Я.І. Френкель.

### 2.3. Форма та ширина лінії сигналу ЕПР

Положення лінії в спектрі ЕПР характеризується величиною  $g$ -фактора. резонансне значення магнітного поля обернено пропорційно  $g$ -фактору,  $H_{res} = h\nu / (g\beta)$ , де  $\beta$  - магнетрон Бора. Вимірювання величини  $g$ -фактора дає важливу інформацію про джерело сигналу ЕПР. Для вільного електрону  $g = 2$ . З урахуванням поправки, обумовленої впливом флуктуацій електрон позитронного вакууму, ця величина складає  $g = 2,0023$ . У дуже багатьох важливих випадках (органічні вільні радикали, парамагнітні дефекти кристалічних решіток та ін.) величини  $g$ -факторів відмінні від чисто спінового значення не більше ніж у другому знаку після коми. Однак це не завжди так. Парамагнітні частинки, досліджувані методом ЕПР, як правило, не є вільними атомами. Вплив анізотропних електричних полей, що оточують атоми, розщеплення зеемановських рівнів в нульовому зовнішньому магнітному полі і інші ефекти часто призводять до відхилень  $g$ -фактора від чисто спінового значення і до його анізотропії (залежність  $g$ -фактора від орієнтації зразка в зовнішньому магнітному полі). Значення відхилення  $g$  факторів від чисто спінового значення  $g = 2,0023$ , спостерігаються за наявності достатньо сильної спін-орбітальної взаємодії.

Якщо спіновий і орбітальний моменти в атомі відмінні від нуля, то за рахунок взаємодії спінового і орбітального моментів (спін-орбітальна взаємодія) енергетичні рівні можуть додатково розщеплюватись. В результаті цього вид спектра ЕПР ускладниться і замість однієї спектральної лінії в спектрі ЕПР з'являться кілька ліній. У цьому випадку говорять про те, що спектр ЕПР має тонку структуру. При наявності сильного спін-орбітальної

взаємодії розщеплення зеемановських рівнів може спостерігатися навіть при відсутності зовнішнього магнітного поля.

Якщо крім неспарених електронів парамагнітний зразок містить атомні ядра, що володіють власними магнітними моментами, то за рахунок взаємодії електронних та ядерних магнітних моментів виникає надтонка структура (НТС) спектра.

Сигнали ЕПР характеризуються певною шириною спектральної лінії. Пов'язано це з тим, що зееманівські рівні енергії, між якими відбуваються резонансні переходи, не є нескінченно вузькими лініями. Якщо внаслідок взаємодії неспарених електронів з іншими парамагнітними частинками і ґратками ці рівні виявляються розмитими, то умови резонансу можуть реалізуватися ні в одному значенні поля  $H_0$ , а в деякому інтервалі полів. Чим сильніше спін-спінова і спін-ґраткова взаємодії, тим ширше спектральна лінія. В теорії магнітного резонанса прийнято характеризувати взаємодію спінів з ґраткою так званим часом спін-ґраткової релаксації  $T_1$ , а взаємодію між спінами - часом спін-спінової релаксації  $T_2$ . Ширина одиночної лінії ЕПР обернено пропорційна цим параметрам:  $\Delta H \sim T_1^{-1}, T_2^{-1}$ .

Форма лінії ЕПР може бути дуже різною при їх однаковій інтегральній інтенсивності. Різні типи взаємодій викликають не тільки різне розширення ліній, але і зумовлюють відмінність їх форми. Для спектрів ЕПР найбільш характерними є лінії гаусової та лоренцевої форми. З рисунку 2.1, де представлені ці лінії та їх похідні, видно, що лоренцева лінія вужча в центрі, але ширше на "крилах", ніж гауссова, і ширина їх на половинній висоті різна. Лінія гаусової форми спостерігається у випадках сильного переважання спін-спінової взаємодії в парамагнетиці над спін-решітковим, а лоренцева лінія при зворотному співвідношенні.

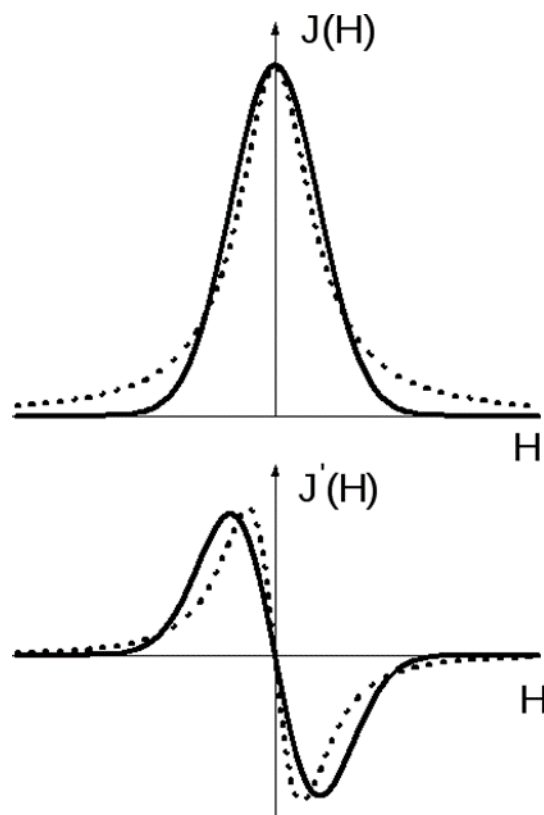


Рисунок 2.1 — Форма лінії поглинання та її похідної: суцільна – лінія гаусової форми; пунктир - лінія лоренцевої форми[84].

Часи релаксації  $T_1$ , і  $T_2$ , залежать від природи парамагнітних центрів, їх оточення і молекулярної рухливості, температури. Дослідження форми спектра ЕПР в залежності від різних фізико-хімічних факторів є важливим джерелом інформації про природу і властивості парамагнітних центрів. Так, наприклад, з температурних залежностей інтенсивності і ширини спектрів ЕПР спінових зондів можна отримати важливу інформацію про фазові переходи в системі, утримуючи ці парамагнітні центри.

## 2.4. Визначення спінової концентрації парамагнітних центрів

Концентрацію парамагнітних частинок визначають шляхом порівняння досліджуваного сигналу з сигналом стандарту в тих же умовах. Площа під кривою поглинання пропорційна концентрації парамагнітних частинок. При ВЧ модуляції записується сигнал - перша похідна поглинання. Підрахувавши площі під кривими поглинання, тобто двічі проінтегрував криві досліджуваного сигналу  $S_x$  і стандарту  $S_{cm}$ , можна визначити концентрацію парамагнітних частинок в досліджуваному зразку:

$$C_x = C_{cm} \frac{S_x}{S_{cm}}$$

При визначенні концентрації парамагнітних частинок, вимірювання сигналів досліджуваного зразка і стандарту потрібно проводити у відсутності насичення і при однаковій температурі. Амплітуду модуляції вибирають таку, щоб отримати максимальну величину сигналу, особливо при реєстрації слабких сигналів. Умови вимірювання - положення ампули або капіляра в резонаторі, матеріал і розміри ампули або капіляра, розчинники - у стандарті і зразка повинні бути однаковими. Але і при виконанні зазначених умов необхідно враховувати, що причиною основної похибки при цих вимірах може виявитися зміна добротності резонатора при послідовному переміщенні в нього стандарту і зразка. Одним з виходів з цього положення може служити використання ще одного еталонного зразка, постійно розміщеного в (або на) ампулі для зразка і стандарту. Площа під кривою записаного сигналу (першої похідної сигналу поглинання) для визначення числа парамагнітних частинок необхідно двічі проінтегрувати. Це роблять або графічним способом, точність

якого дуже мала і може дати задовільний результат тільки в випадку ретельного дотримання обумовлених вище умов і значного за величиною сигналу від досліджуваного зразка або при цифровій обробці сигналів ЕПР, використовуваної в сучасних комп'ютеризованих спектрометрах [85].



### **Висновки до II-го розділу**

1. Було розглянуто явище ЕПР та два варіанта його інтерпретації.
2. Описано основні експериментальні параметри спектра ЕПР: інтегральну інтенсивність, ширину і форму лінії ЕПР та їх фізичну природу.
3. Розглянуто процес визначення спінової концентрації парамагнітних центрів.

## РОЗДІЛ III ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ

### 3.1. Будова та порядок роботи на спектрометрі ЕПР

На даний момент в спектрометрах ЕПР найчастіше використовують джерела електромагнітного випромінювання в інтервалі довжини хвилі  $\lambda \approx 2$  мм-10 см, відповідного діапазону надвисоких частот (НВЧ). Експериментально підібрати умови парамагнітного резонансу можна двома способами.

Помістивши зразок в постійне магнітне поле  $H_0$ , можна потім поступово змінювати частоту електромагнітного випромінювання. Після досягнення резонансної частоти зразок почне поглинати енергію. Саме так були влаштовані найперші спектрометри ЕПР. Однак змінювати частоту мікрохвильового випромінювання в широкому діапазоні вельми непросто. Тому в подальші стали використовувати інший, технічно набагато більш простий і зручний спосіб, коли при постійному значенні частоти  $\nu$  змінного поля повільно змінюють магнітне поле, намагаючись тим самим виконання умови резонансу  $h\nu = g\beta H_{\text{рез}}$ .

Схема найпростішої установки для реєстрації ЕПР представлена на рисунку 3.1. Спектрометр ЕПР включає в себе такі обов'язкові складові:

1. Генератор електромагнітного випромінювання (Зазвичай для цієї мети використовують пристрої, які називаються діодом Ганна). В сучасних спектрометрах ЕПР найчастіше використовується випромінювання трисантиметровим діапазону НВЧ ( $\lambda \approx 3$  см), яке відповідає частоті  $\nu \approx 10^{10}$  Гц.
2. Хвилеводи - порожнисті металеві труби, що мають у перетині прямокутну форму. Хвилеводи призначені для передачі електромагнітного

НВЧ-випромінювання від генератора до зразка і від зразка до детектора потужності НВЧ.

3. Об'ємні резонатори, всередині яких концентрується енергія електромагнітного випромінювання. Схема розташування силових ліній магнітного та електричного полів у резонаторі показана на рисунку 3.1. У центральну частину резонатора, де є густина змінного магнітного поля, поміщається досліджуваний зразок.

4. Електромагніт, в зазорі якого знаходиться резонатор. Змінюючи струм, що протікає через обмотку електромагніту, можна регулювати напруженість магнітного поля в зазорі електромагніту. Для створення сильних магнітних полів ( $B \approx 50$  кЕ), які необхідні для створення умов резонансу при використанні короткохвильового випромінювання НВЧ ( $\lambda \approx 2$  мм), в даний час використовують магніти зі надпровідним соленоїдом.

5. Детектор електромагнітного випромінювання.

6. Електронний підсилювач сигналу, що видається детектором.

7. Реєструючий пристрій (осцилограф, самописець або ЕОМ), на яке подається сигнал ЕПР.

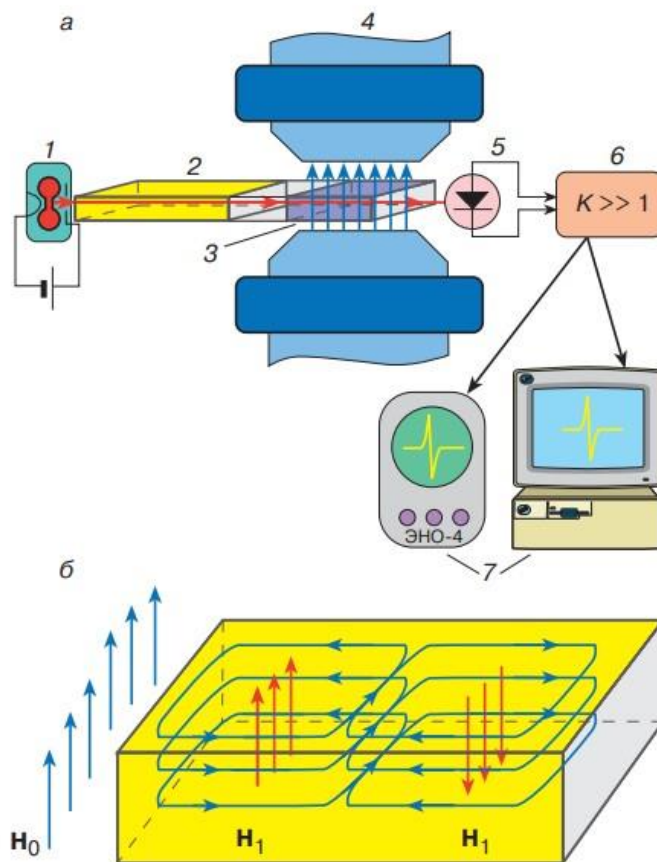


Рисунок 3.1 — Будова спектрометра. 1-Генератор електромагнітного випромінювання, 2- Хвилевод, 3- Об'ємний резонатор, 4- Електромагніт, 5- Детектор електромагнітного випромінювання, 6- Електронний підсилювач сигналу, 7- Реєструючий пристрій [81].

У спектрометрах прохідного типу, які конструктивно найбільш прості, безпосередньо реєструють потужність  $P$  випромінювання СВЧ, який потрапляє на детектор після проходження випромінювання через резонатор з зразком. При цьому вимірюють залежність потужності пройденого випромінювання від напруженості поля  $B_0$ , тобто залежність ( $P = P(B_0)$ ). Якщо діапазон змін магнітного поля  $B_0$  включає в себе резонансне значення  $B_{rez}$ , то при досягненні величини поля  $B_0 = B_{rez}$  потужність випромінювання, що потрапляє на детектор, буде зменшуватися. Зменшення струму детектора, зване сигналом ЕПР, є свідченням того, що досліджувана система містить парамагнітні частинки

Для підвищення чутливості спектрометрів застосовують більш складні схеми реєстрації сигналів ЕПР. Зокрема, у всіх сучасних спектрометрах ЕПР використовується принцип високочастотної модуляції поля  $B_0$ , коли на поле яке лінійно змінюється  $B_0$  накладається слабе модулююче поле  $H_m$ , яке змінюється за синусоїдальним законом. В результаті на виході спектрометра з'являється сигнал ЕПР, що представляє собою першу похідну поглинання НВЧ від поля  $B_0$ , тобто  $\partial P / \partial B_0$ . Використання цього та інших конструктивних прийомів дозволяє істотно підвищити чутливість і роздільну здатність спектрометрів ЕПР [81].

### 3.2 Досліджувані зразки

Досліджувані плівки Ge-DLC були осаджені методом подвійного імпульсного лазерного напилення з використанням двох ексимерних лазерів на фториді кріптону (KrF) ( $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 20$  нс), як показано на рисунку 3.2, у Інституті фізики Академії наук Чеської Республіки (м. Прага, Чеська Республіка) у лабораторії Імпульсного лазерного осадження тонких плівок (рисунок 3.3).

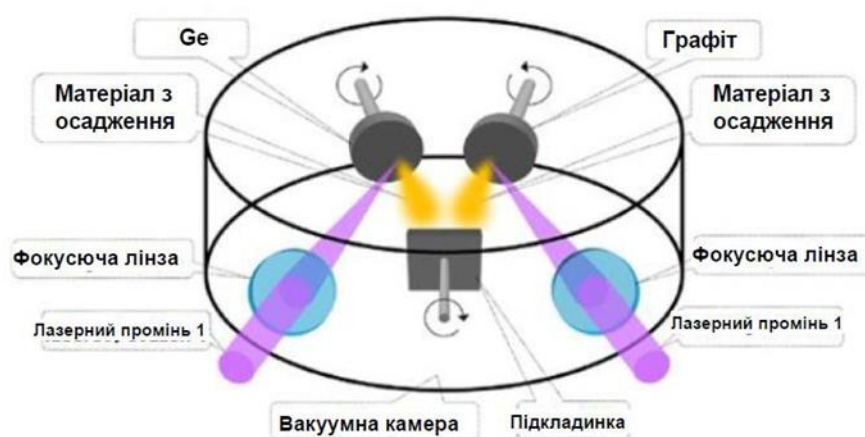


Рисунок 3.2 — Схема подвійного імпульсного лазерного напилення.

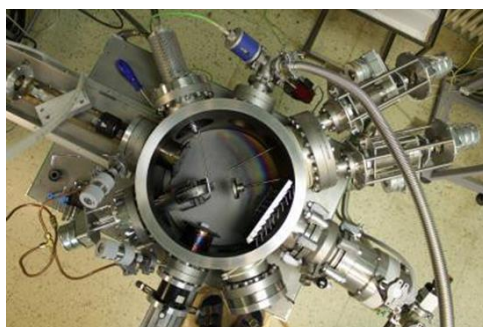


Рисунок 3.3 – Вигляд експериментального устаткування для напилення DLC:Ge плівок у лабораторії Імпульсного лазерного осадження тонких плівок Інституту фізики АН ЧР.

Потоки двох матеріалів мішені були спрямовані на кварцову ( $\text{SiO}_2$ ) підкладинку, що обертається, це дозволило підготувати леговані шари з великою шкалою концентрацій легуючої домішки Ge шляхом зміни лазерного потоку на мішенях та частот повторення лазерів. Перший лазерний промінь Comrex Pro було сфокусовано на графітовій мішені високої чистоти з щільністю енергії  $8 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ . Частота повторення була встановлена в діапазоні від 18 Гц до 26 Гц. Другий лазер Lumonics PM-800 було сфокусовано на мішені Ge з щільністю енергії  $1.5 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  і частотою повторення від 1 Гц до 23 Гц. Кількість імпульсів регулювалася так, щоб досягти приблизно однакової товщини шару. Підкладинка знаходилася на відстані 40 мм від мішеней, які обертали (0.5 Гц). Щоб збільшити адгезію плівок, підкладинки очищували радіочастотним (РЧ) розрядом перед осадженням протягом 2 хв. за потужності 100 Вт. Базовий вакуум системи покриття становив  $5\cdot 10^{-4}$  Па. Плівки спільно осаджували в середовищі аргону (0.25 Па) за кімнатної температури підкладинки.

На Рисунку 3.4 показано зображення скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) DLC плівок із різним вмістом Ge. З даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії було визначено, що у вихідних DLC плівках співвідношення вуглецю у  $sp^3$  та  $sp^2$  гібридизованих станах складає:  $C(sp^3)/C(sp^2) = 2.05$ , в той час як у DLC:1%Ge:  $C(sp^3)/C(sp^2) = 0.83$ , а у DLC:2.5%Ge:  $C(sp^3)/C(sp^2) = 0.78$ . З даних Раманівського розсіювання також впливає, що легування Ge плівок DLC призводить до структурної еволюції гібридизації атомів вуглецю від  $sp^3$  до  $sp^2$ .

На рисунку 4.1 зображено спектри ЕПР, виміряні в плівках DLC:Ge із вмістом Ge: 0 ат. %, 1 ат. % та 2.5 ат. %. З Рис. 1 видно, що зі зростанням вмісту Ge інтенсивність спектрів ЕПР зменшується, а ширини лінії ЕПР зростає.

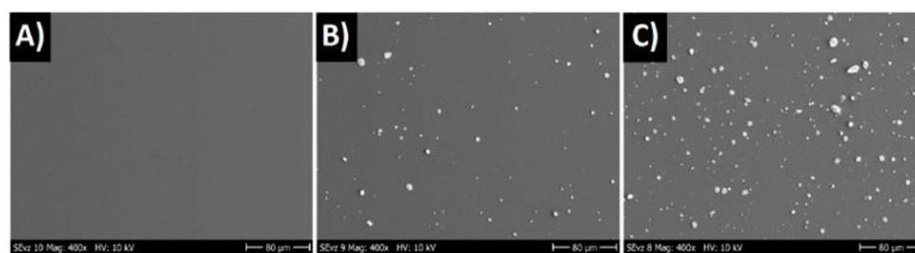


Рисунок 3.4 — Зображення СЕМ DLC: Ge шарів, 400× підсилення. (А) 0 ат.%, (В) 1 ат.%, (С) 2.5 ат.%.



### 3.3 Моделювання спектрів ЕПР у програмному модулі Easyspin

Для моделювання спектрів ЕПР у плівках DLC було використано програмний модуль Easyspin 5.2.28, який є безкоштовним та доступним для скачування у мережі Internet: <https://easyspin.org/> і працює у програмному середовищі Matlab. Цей програмний модуль було розроблено у 2006 році [86] постійно оновлюються його версії, і він є стандартом для моделювання спектрів ЕПР у сучасних дослідників.

На рисунку 3.8 показано вигляд файлу для моделювання спектра ЕПР у досліджуваних плівках DLC із застосуванням програмного модуля Easyspin.

```
% Параметри парамагнітного центра
Sys.g = [2.0024]; %Ізотропний g-фактор
Sys.Nucs = '13C'; %Ядра
Sys.A=[0]*2.8; %Стала надтонкої взаємодії
Sys.S = 1/2; %Електронний спіні
Sys.lwpr = [0 1.11]; % Ширина Лоренцевої форми лінії, мТ

% Експериментальні параметри
Exp.mwFreq = 9.401832; %Мікрохвильова частота, ГГц
Exp.Range = [330.47 340.4651172]; %Діапазон протяжки магнітного поля, мТ
Exp.specsize=2048; %Роздільна здатність спектра
Exp.harmonic=1; %Перша похідна
Exp.ModAmp = 0.1; %Амплітуда модуляції, мТ
Exp.Temperature=294.4; %Експериментальна температура, К

% Моделювання спектра
[BB, spc1] = repper(Sys,Exp); %repper-функція для моделювання спектрів ЕПР у порошках та кристалах
% Загрузка експериментального спектра
[B1, spc1] = eprload('E:\Results\FRANA\DLC_12\3.DSC');
B1=B1/10; % Перевід значень магнітного поля з Гс до мТ
spc1=basecorr(spc1,1,0); %Корекція фонові лінії

% Інтенсивність нормалізованого на максимальне значення модельованого спектра
spc1=5*10^5*1*spc1/max(abs(spc1));

% Побудова спектрів
plot(B1, spc1, 'black', BB, spc1, 'red');
xlabel('magnetic field [mT]');
ylabel('EPR spectra intensity [a.u.]');
grid on;
legend ('experimental', 'simulated');
```

Рисунок 3.5 – Вигляд файлу для моделювання спектра ЕПР у плівках DLC із застосуванням програмного модуля Easyspin.

Як видно з рисунку 3.8, для моделювання спектрів слід задати такі параметри спінової системи (Sys), як електронний спіні, ядра, константа

надтонкої взаємодії (за наявності), значення g-фактора, форму та ширину лінії, що буде моделюватися.

Далі задаються експериментальні параметри (Exp), такі як мікрохвильова частота, діапазон протяжки магнітного поля, роздільна здатність, амплітуда модуляції, температура, за якої вимірювались спектри ЕПР.

Далі безпосередньо за допомогою функції `reprer`, призначеної для моделювання спектрів ЕПР у порошках та кристалах, відбувається моделювання спектра з параметрами, заданими вище.

Потім завантажується експериментальний файл зі спектром ЕПР і коректується інтенсивність змодельованого спектра відносно експериментального.

І в кінці задаються параметри для зображення експериментального та змодельованого спектрів ЕПР на одному графіку для їх порівняння та коригування даних для моделювання, щоби отримати максимальне узгодження між ними.

Для одержання значення подвійного інтеграла лінії ЕПР було застосовано файл, показаний на рисунку 3.9. Це значення з'являється у командній строчці Matlab.

```
[B,spc] = eprload('C:\DLC_12\28.DSC'); % Загрузка експериментального спектра
spc=basecorr(spc,1,0); % Корекція фонової лінії
dB = mean(diff(B)); % Шаг протяжки поля
spcIntegral = cumsum(spc)*dB; % Інтегрований спектр
doubleIntegral = sum(spcIntegral)*dB % Подвійний інтеграл
```

Рисунок 3.6 – Вигляд файлу для знаходження значення подвійного інтеграла від спектра ЕПР у плівках DLC із застосуванням програмного модуля Easyspin.

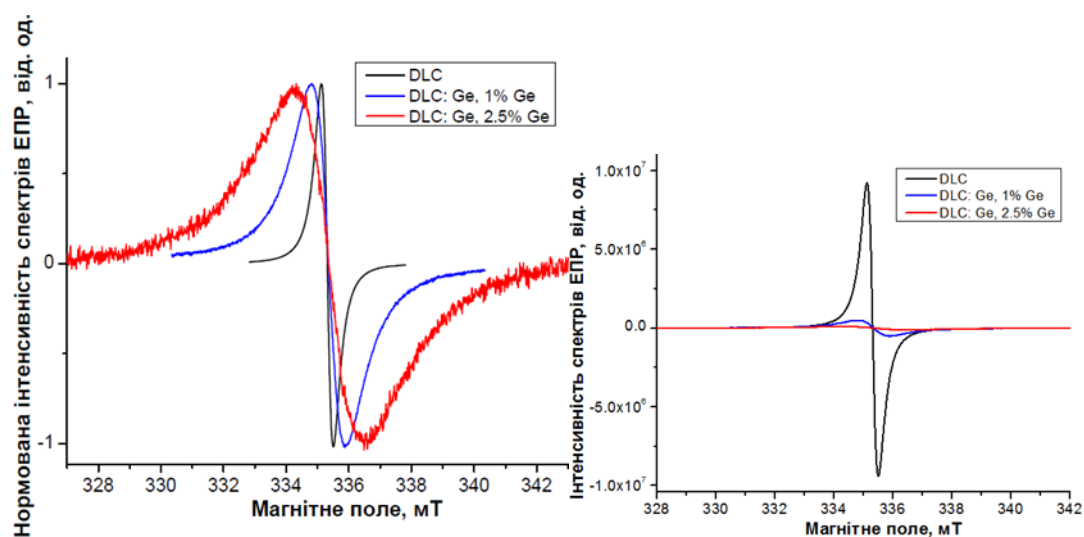
### **Висновки до III-го розділу**

1. Представлено опис та блок-схему спектрометра, лазерів та плівок .
2. Приведено експериментальні параметри, використані при вимірюванні спектрів ЕПР, описано процес обробки, аналізу та апроксимації спектрів ЕПР.
3. Описано процес моделювання даних в програмі easyspin.

## РОЗДІЛ IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

### 4.1. Експериментальні результати

На рисунку 4.1 показано залежність обрахованої інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР, виміряних в плівках DLC:Ge із різним вмістом. З рисунку 4.2 видно, що концентрація парамагнітних центрів у плівках DLC:Ge значно спадає із введенням Ge.



Рисуно 4.1 – Спектри ЕПР, виміряні в плівках DLC:Ge із вмістом Ge: 0 ат. % (чорна лінія), 1 ат. % (синя лінія) та 2.5 ат. % (червона лінія). зліва – відносна інтенсивність спектрів, зправа – спектри нормовані на їх максимальне значення амплітуди.

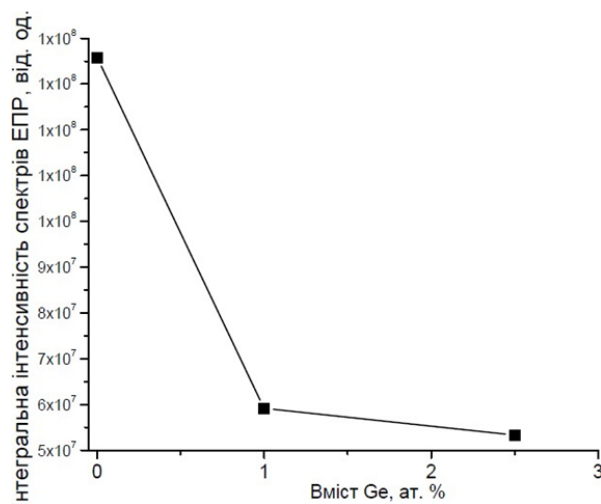


Рисунок 4.2 – Залежність інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР, виміряних в плівках DLC:Ge від вмісту Ge.

На рисунку 4.3 наведено типову температурну залежність спектрів ЕПР, виміряних у плівках DLC:Ge на прикладі плівки DLC:1%Ge. З температурної залежності спектрів ЕПР виявилось, що спостережена лінія ЕПР має температурно-залежні інтенсивність, ширину та резонансне положення магнітного поля.

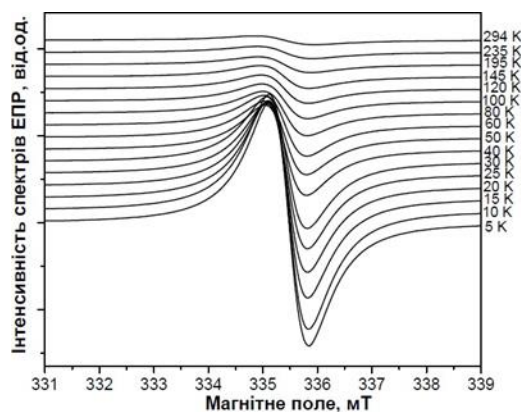


Рисунок 4.3 – Температурна залежність спектрів ЕПР, виміряна в плівках DLC:1%Ge.

## 4.2 Аналіз експериментальних результатів

Типовий приклад моделювання спектрів ЕПР у плівках DLC та DLC:Ge, виміряних за кімнатної температури, у програмному модулі EasySpin 5.2.28 [86] наведено Рисунок 4.4

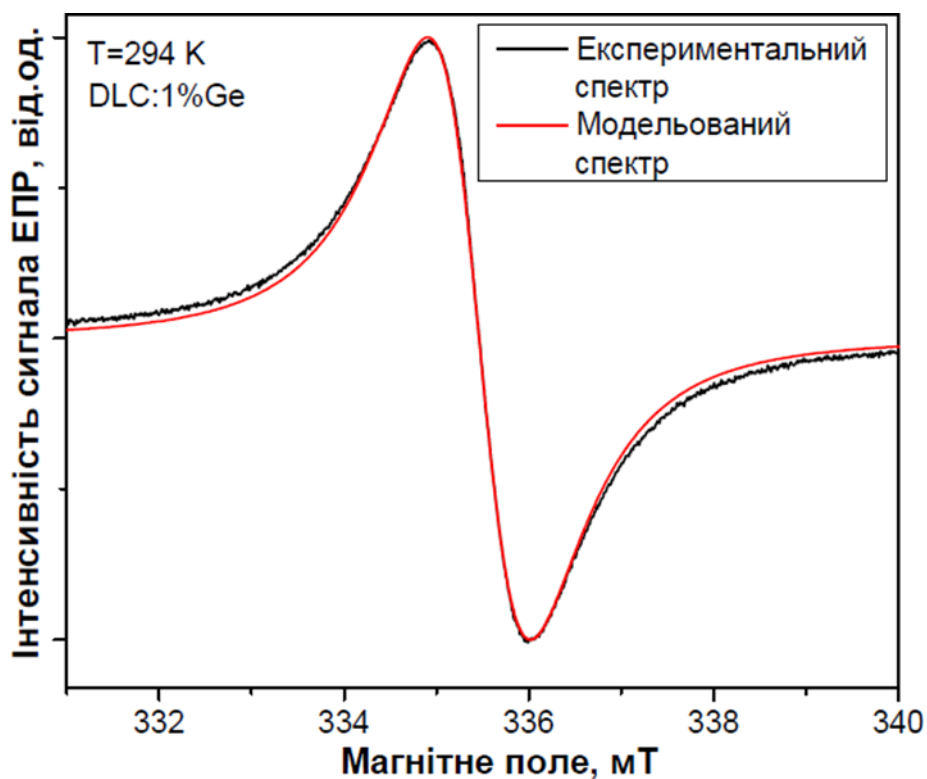


Рисунок 4.4 – Експериментальний (чорна лінія) та модельований (червона лінія) спектри, виміряний у DLC з 1 ат.% Ge за  $T = 294$  К.

Виявилося, що за кімнатної температури у всіх досліджуваних зразках спостерігається одиночна лінія Лоренцевої форми, що відповідає парамагнітному центру з  $S = 1/2$ , з  $g = 2.0026(3)$ . Ширина лінії за кімнатної температури у вихідній плівці DLC складає  $\Delta B_{pp} = 0.38$  мТ, в той час за вмісту Ge у 1%  $\Delta B_{pp} = 1.09$  мТ, а за вмісту Ge у 2.5%  $\Delta B_{pp} = 2.31$  мТ.

Отримані значення  $g$ -фактора та ширини лінії є типовими для кластеризованих  $\pi$ -зв'язаних вуглецевомістких парамагнітних центрів (таких як непарні ароматичні кільця), які призводять до появи обмінної або рухово-звуженої Лоренцевої форми лінії ЕПР.

Як вже було зазначено введення Ge до DLC приводить до розширення лінії ЕПР. Можна припустити, що спостережена різна ширина ліній ЕПР у DLC:Ge за кімнатної температури залежить від динаміки спінів, які будуть прискорювати релаксацію спінової системи із зростанням температури, що викликає розширення лінії [87] і швидкість цієї релаксації збільшується зі збільшенням вмісту Ge. Також можна вважати, що розширення лінії ЕПР зі збільшенням вмісту Ge вказує на більшу делокалізацію спінів, можливо через більшу зв'язність  $sp^2$  нанокластерів [87].

З іншого боку, відомо, що релаксація сильно деформованих  $sp^2$  кластерів приводить до зниження числа неспарених електронів  $i$ , отже до меншої інтенсивності сигналу ЕПР [88]. До того ж релаксація скручених  $sp^2$  зв'язків також може спричиняти зменшення інтенсивності спостереженого сигналу ЕПР [88]. На Рисунку 4.5 показано типову температурну залежність інтегральної інтенсивності одиночної лінії ЕПР, отриманої з моделювання спектрів у плівці DLC:1%Ge, яка є прямо пропорційною до спінової сприйнятливості,  $\chi_{\text{spin}}$ .

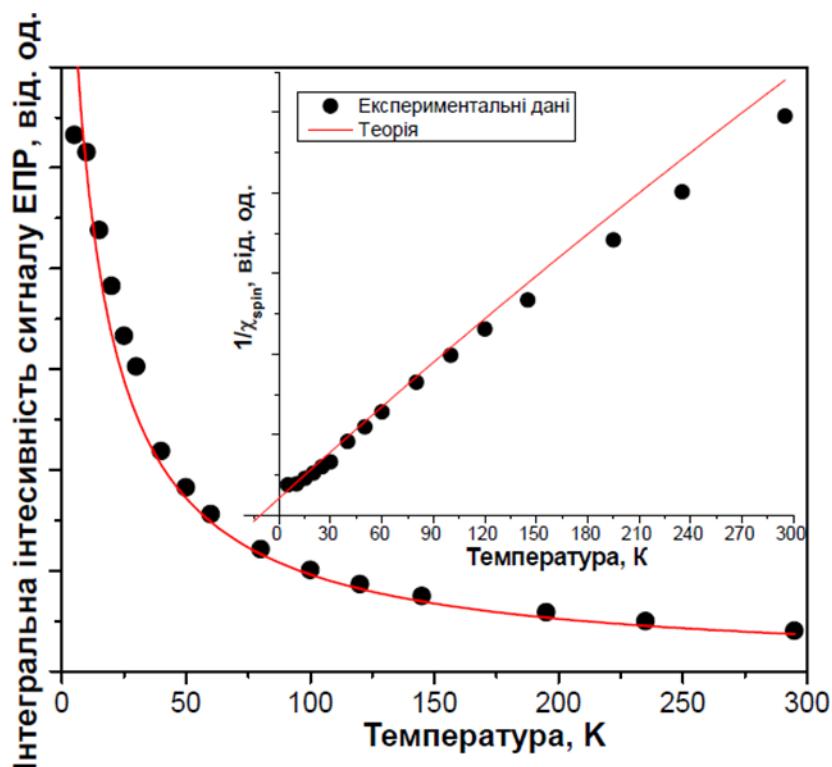


Рисунок 4.5 – Температурна залежність інтегральної інтенсивності одиночної лінії ЕПР, отриманої з моделювання спектрів у плівці DLC:1%Ge (чорні точки) та результат моделювання за допомогою рівняння (1) (суцільна червона лінія).

З Рисунку 4.5 виявилось, що температурна залежність спінової сприйнятливості описується сумою двох доданків: температурно-залежного внеску Кюрі-Вайса ( $\chi_{CW}$ ), що пов'язаний з локалізованими електронами, та температурно-незалежного внеску Паулі ( $\chi_P$ ), пов'язаного з нелокалізованими електронами:

$$\chi_{spin} = \chi_P + \chi_{CW} = \chi_P + C/(T - \theta), \quad (4.1)$$

де  $C$  – стала Кюрі,  $\theta$  – температура Кюрі-Вейса.



З погодження рівняння (1) з експериментальними даними було отримано значення  $\theta = -11$  К, що вказує на досить сильну антиферомагнітну взаємодію між магнітними моментами у системі.

Через те, що масу плівок визначити не було можливості, кількісно визначити  $\chi_P$  та  $C$  також не було можливим. Проте з відношення  $\chi_{CW}/\chi_P \approx 9.9$  за кімнатної температури можна сказати, що внесок локалізованих електронів є більш суттєвим.

На Рисунок 4.6 показано температурну залежність резонансного магнітного поля одиночної лінії ЕПР, отриману з моделювання спектрів у плівці DLC:1%Ge. Така температурна поведінка є типовою для систем обмінно-пов'язаних локалізованих (LS) та нелокалізованих електронів (NS) та описується наступним виразом:

$$B_{res}(T) = \frac{B_{res,LS} \cdot \chi_{LS}^* + B_{res,NS} \cdot \chi_{NS}^*}{\chi_{LS}^* + \chi_{NS}^*} \quad (4.2)$$

де  $\chi_{LS}^* = \chi_{CW}(1 + \alpha \cdot \chi_P)$ ,  $\chi_{NS}^* = \chi_{CW}(1 + \alpha \cdot \chi_P)$ ,  $\alpha$  – стала обмінної взаємодії,  $B_{res,LS}$  та  $B_{res,NS}$  значення резонансних магнітних полів для локалізованих та нелокалізованих електронів.

Для випадку  $\alpha \cdot \chi_{LS}$ ,  $\alpha \cdot \chi_{NS} \ll 1$  рівняння (2) записується як:

$$B_{res}(T) = B_{res,NS} + \frac{(B_{res,LS} - B_{res,NS}) \cdot \left(\frac{C^*}{T - \theta}\right)}{\left(1 + \frac{C^*}{T - \theta}\right)}, \quad (4.3)$$

де  $C^*$  – довільна стала.

З погодження рівняння (3) з експериментальними даними, представленими на рисунку 4.6, було отримано значення  $B_{\text{res,NS}} = 335.387$  мТ та  $B_{\text{res,LS}} = 335.821$  мТ за мікрохвильової частоти  $\nu = 9.4$  ГГц. Використовуючи співвідношення  $g = 714.48 \cdot \nu / B_{\text{res}}$  було встановлено значення g-факторів для нелокалізованих та локалізованих електронів:  $g_{\text{NS}} = 2.0025(3)$  та  $g_{\text{LS}} = 2.0000(3)$ , відповідно.

Значення g-фактора для нелокалізованих електронів  $g_{\text{NS}} = 2.0025(3)$  відповідає кластеризованим  $\pi$ -зв'язаним вуглецевомістким парамагнітних центрам. Значення  $g_{\text{LS}} = 2.0000(3)$  відповідає значенням g-фактора, спостереженим для незв'язаних  $\pi$ -електронів, локалізованих у крайових областях листів графіту, що має зигзагоподібну форму [89,90]

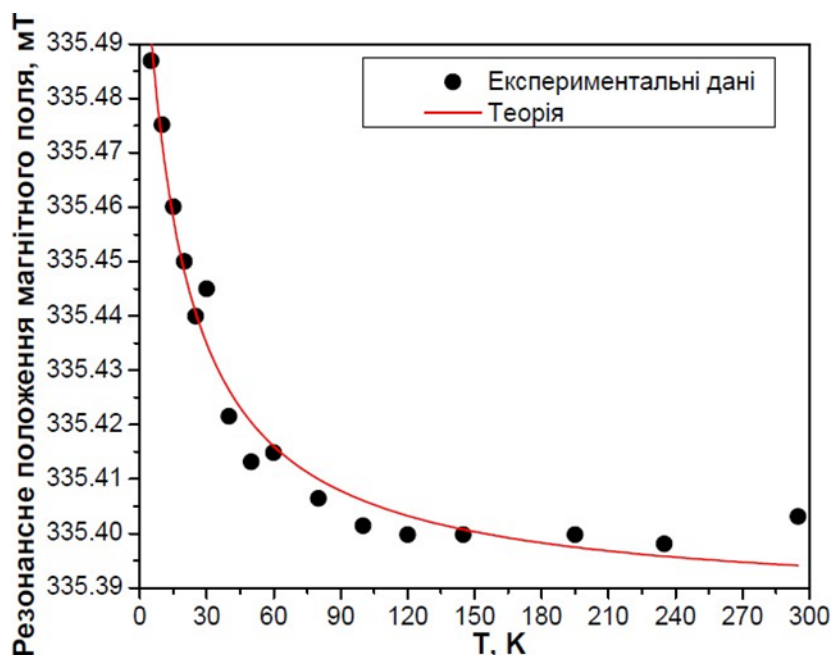


Рисунок 4.6 – Температурна залежність положення резонансного магнітного поля одиночної лінії ЕПР, отриманої з моделювання спектрів у плівці DLC:1%Ge, (чорні точки) та результат моделювання за допомогою рівняння (3) (суцільна червона лінія).

На Рисунку 4.7 показано схематично вигляд антизв'язуючих, незв'язуючих та зв'язуючих молекулярних орбіталей.

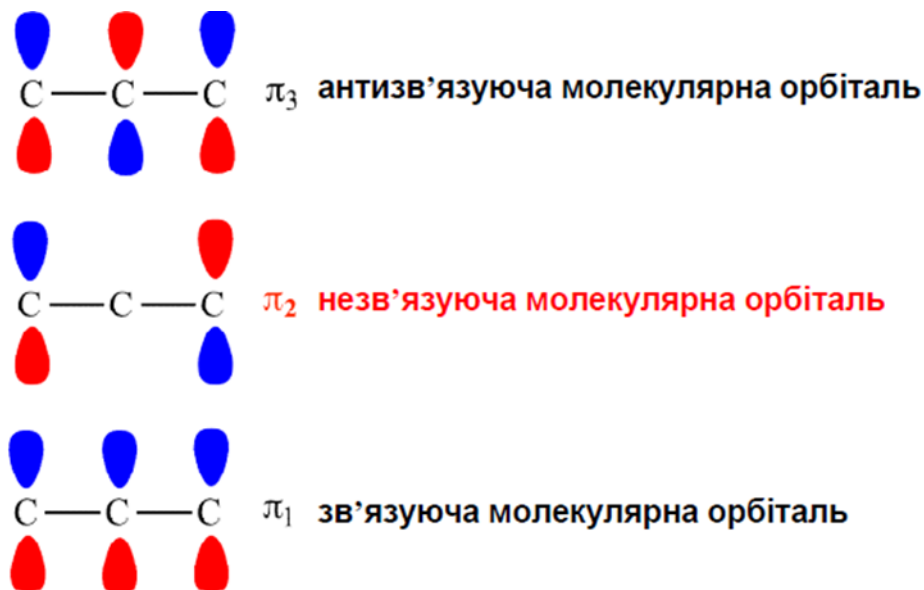


Рисунок 4.7 – Антизв'язуючі, незв'язуючі та зв'язуючі молекулярні орбіталі.

На рисунку 4.8 показано температурну залежність ширини одиночної лінії ЕПР, отриманої з моделювання спектрів у плівці DLC:1%Ge. Подібну температурну поведінку ширини лінії було спостережено у наноструктурованому графіті та [91] пояснено релаксацією Коррінги, яка описується як:

$$\Delta B_{pp} = \frac{\pi k_B}{g \mu_B} [JN(E_F)]^2 T = aT, \quad (4.4)$$

де  $a$  – константа Коррінги,  $J$  – константа обмінної взаємодії між електронами провідності та локалізованими електронами,  $N(E_F)$  – густина станів електронів провідності на енергетичному рівні Фермі  $E_F$ .

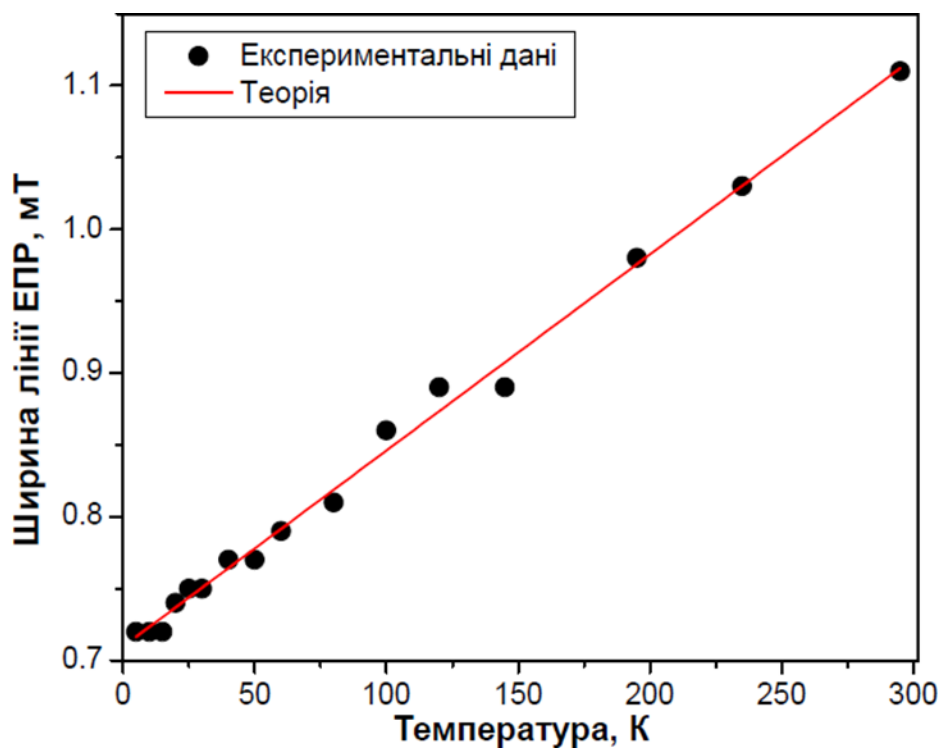


Рисунок 4.8 – Температурна залежність ширини одиначної лінії ЕПР, отриманої з моделювання спектрів у плівці DLC:1%Ge, (чорні точки) та результат моделювання за допомогою рівняння (4) (суцільна червона лінія).

З погодження рівняння (4) із експериментальними даними, представленими на рисунку 4.8, було отримано значення  $a = 13 \cdot 10^{-4}$  мТ/К, що на порядок вище, отриманих значень для наноструктурованого графіту у [91].

### Висновки до IV-го розділу

1. Досліджено спектри ЕПР у DLC:Ge плівках із різним вмістом Ge у широкому температурному інтервалі.
2. З аналізу спектрів ЕПР, виміряних у DLC:Ge плівках із різним вмістом Ge за кімнатної температури, було встановлено, що збільшення концентрації Ge призводить до зменшення спінової концентрації парамагнітних центрів та розширення лінії ЕПР у тонких плівках DLC:Ge, що було пояснено збільшенням концентрації деформованих  $sp^2$  кластерів, що корелює з попередньо отриманими даними оптичної спектроскопії.
3. З аналізу температурної залежності параметрів ЕПР встановлено, що спектр ЕПР являє собою одиночну лінію, яка виникає через обмінну взаємодію між локалізованими та делокалізованими електронами у спіновій системі DLC:Ge плівок.
4. З аналізу температурної залежності інтегральної інтенсивності одиночної лінії ЕПР у DLC:Ge плівках встановлено, що обмінна взаємодія між локалізованими та делокалізованими електронами має антиферомагнітний характер.
5. З аналізу температурної залежності резонансного магнітного поля одиночної лінії ЕПР у DLC:Ge плівках встановлено, що роль локалізованих електронів відіграють незв'язані  $\pi$ -електрони, а у ролі нелокалізованих електронів виступають кластеризовані  $\pi$ -зв'язані вуглецевомісткі центри.

## Висновки

Робота направлена на вирішення актуальної наукової проблеми: встановлення впливу легування германієм (Ge) на властивості парамагнітних центрів у тонких алмазоподібних плівках (DLC), напилених методом подвійного імпульсного лазерного осадження на  $SiO_2$  підкладки. У звіті розкрито основні властивості алмазоподібних вуглецевих плівок, методики їх наплення та попередні дослідження цих плівок методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Також приведено фізичні та експериментальні основи методу ЕПР, застосованого для дослідження властивостей тонких плівок DLC та DLC:Ge. Наведено опис спектрометра ЕПР та методику наплення досліджуваних зразків.

Основні висновки по роботі:

1. Встановлено, що збільшення концентрації Ge призводить до зменшення спінової концентрації парамагнітних центрів та розширення лінії ЕПР у тонких плівках DLC:Ge, що було пояснено збільшенням концентрації деформованих  $sp^2$  кластерів.
2. Виявлено обмінну антиферомагнітну взаємодію між локалізованими та нелокалізованими електронами у спіновій системі тонких плівок DLC та DLC:Ge.
3. Встановлено, що роль локалізованих електронів відіграють незв'язані  $\pi$ -електрони, а у ролі нелокалізованих електронів виступають кластеризовані  $\pi$ -зв'язані вуглецевомісткі центри.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛІ ПОСИЛАННЯ

1. Bhushan B. Modern Tribology Handbook, Two Volume Set / Bharat Bhushan. – Columbus, Ohio: CRC Press, 2001. – 1697 P.
2. Eredemir A. Friction and wear of diamond and diamond-like carbon films / Eredemir. // The Journal of Engineering Tribology. – 2002. – Vol 216 – №6. – P. 387 – 400.
3. Eredemir A. Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties / A. Eredemir, O. L. Eryilmaz, G. Fenske. // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1987. – Vol 18 – №4. – P. 1987 – 1992.
4. Grill A. Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review / Grill. // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol 94 – P. 507 – 513.
5. Kato K. Friction, wear and N<sub>2</sub>-lubrication of carbon nitride coatings: a review / K. Kato, Noritsugu Umehara, Koshi Adachi. // Wear. – 2003. – Vol 254 – №11. – P. 1062 – 1069.
6. Robert L. Fusaro. Graphite Fluoride (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>—A New Solid Lubricant / Robert L. Fusaro, Harold E. Sliney. // A S L E Transactions. – 2008. – Vol 13 – №1. – P. 56 – 65.
7. E.Rabinowicz. Frictional properties of pyrolytic boron nitride and graphite / E.Rabinowicz, M.Imai. // Wear. – 1964. – Vol 7 – №3. – P. 298 – 300.
8. Robert H. Savage. Graphite Lubrication / Robert H. Savage. // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol 19 – №1. – P. 1 – 11.

9. Burton R. A., Burton R. G. Friction and wear experiments on glassy carbon based materials //Proceedings of the Thirty Fifth Meeting of the IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. – IEEE, 1989. – С. 31 – 34.
- 10.Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects / Erdemir A., Donnet C //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – Vol. 39. – №. 18. – P. R311.
- 11.Минкин В. И. Теория строения молекул, изд. 2 / Минкин В. И, Симкин Б. Я, Миняев Р. М. – Ростов-на-дону: Феникс, 1997. – 279 С.
- 12.Крель С. И. АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ БЕЗОСТРИЙНЫХ НАНОСТРУКТУР : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.04 "фізична електроніка" / Крель С. И. – Санкт-Петербург, 2015. – 20 С.
- 13.J.Robertson. Amorphous carbon cathodes for field emission display / J.Robertson. // Thin Solid Films. – 1997. – Vol 296 – №1-2. – P. 61 – 65.
- 14.A. C. Ferrari. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson. // PHYSICAL REVIEW B. – 2000. – Vol 61 – №20. – P. 14 095 – 14 107.
- 15.Hopping conductivity in polycrystalline diamond films / P. G. Kopylov, A. M. Lotonov, I. A. Apolonskaya, A. N. Obraztsov. // Moscow University Physics Bulletin. – 2009. — Vol 64 – № 2. – P. 161 – 165.
- 16.Electronic state of nanodiamond/graphite interfaces / A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, V.L. Kuznetsov та ін.]. // Applied Physics A. – 2005. – Vol 81 – №2. – P. 393 – 398.



17. А.П. Дементьев. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц / А.П. Дементьев, К.И. Маслаков. // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46 – №4. – С. 662 – 664.
18. И.И. Кулакова. Модификация поверхности и физико-химические свойства наноалмазов / И.И. Кулакова. // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46 – №4. – С. 621 – 628.
19. Diamond as an active sensor material / J.L.Davidson, W.P.Kang, Y.Gurbuz та ін.]. // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol 8 – №8-9. – P. 1741 – 1747.
20. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications / D. K.Rajak, A. Kumar, A. Behera, P. L. Menezes. // applied sciences. – 2021. – Vol 11 – №10. – 4445.
21. J.Vetter. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications / J.Vetter. // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol 257 – P. 213 – 240.
22. Grill A. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview //Diamond and related materials. – 2003. – Vol. 12. – №. 2. – P. 166 – 170.
23. R. Hauert. A review of modified DLC coatings for biological applications / R. Hauert. // Diamond and Related Materials. – 2003. – Vol.12. – P. 583 – 589.
24. Grill A. Diamond-like carbon: state of the art / Grill A //Diamond and related materials. – 1999. – Vol. 8. – №. 2-5. – P. 428 – 434.

25. Robertson J. Mechanisms of electron field emission from diamond, diamond-like carbon, and nanostructured carbon/ Robertson J //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1999. – Vol. 17. – №. 2. – P. 659 – 665.
26. Makarov V. Алмазоподобные углеродные покрытия в эндопротезировании (обзор литературы)/Makarov V. //Ортопедия, травматология и протезирование. – 2019. – №. 2. – С. 102 – 111.
27. EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films / [A. Zeng, E. Liu, I. F. Annergren et al]. // Diamond and Related Materials. – 2002. – Vol. 2, №11 – P. 160 – 168.
28. Mansano, R. D. Protective carbon layer for chemical corrosion of stainless steel/ Mansano, R. D., Massi, M., Mousinho, A. P. //Diamond and related materials. – 2003. – Vol. 12. – №. 3-7. – P. 749 – 752.
29. Sharma R. Corrosion resistant behaviour of DLC films / R. Sharma, P. K. Barhai, N. Kumari. // Thin Solid Films. – 2008. –Vol 516 - №16. – P. 5397 – 5403.
30. Scendo M. Effect of temperature on anti-corrosive properties of diamond-like carbon coating on S355 steel / Scendo M., Staszewska-Samson K. //Materials. – 2019. – Vol. 12. – №. 10. – P. 1659.
31. Carey J. D. Field emission from amorphous semiconductors / Carey J. D., Silva S. R. P //Solid-State Electronics. – 2001. – Vol. 45. – №. 6. – P. 1017 – 1024.
32. Ilie A. Effect of sp<sup>2</sup>-phase nanostructure on field emission from amorphous carbons / Ilie, A., Ferrari, A. C., Yagi, T., & Robertson, J. //Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 76. – №. 18. – P. 2627 – 2629.

33. Gröning O. Field emitted electron energy distribution from nitrogen containing diamondlike carbon / Gröning, O., Küttel, O. M., Gröning, P., & Schlapbach, L. // *Applied physics letters*. – 1997. – Vol. 71. – №. 16. – P. 2253 – 2255.
34. Koh A. T. T. Understanding tube-like electron emission from nanographite clustered films / Koh, A. T. T., Foong, Y. M., Yu, J., Chua, D. H., Wee, A. T., Kudo, Y., & Okano, K. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110. – №. 3. – P. 034903.
35. Whiteside T. Properties of diamond nanomaterials / Whiteside T., Padgett C., Mcguire A. // *Handbook of Nanomaterials Properties*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – P. 555 – 574.
36. Zhao J. P. Electron field emission from tetrahedral amorphous carbon films with multilayer structure / Zhao, J. P., Chen, Z. Y., Wang, X., & Shi, T. S. // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87. – №. 11. – P. 8098 – 8102.
37. Robertson J. Properties of diamond-like carbon / Robertson J. // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – Vol. 50. – №. 3. – P. 185 – 203.
38. Delplancke-Ogletree M. P. Wear behavior of diamond-like carbon/metal carbide multilayers / Delplancke-Ogletree M. P., Monteiro O. R. // *Surface and coatings Technology*. – 1998. – Vol. 108. – P. 484 – 488.
39. Aisenberg S. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon / Aisenberg S., Chabot R. // *Journal of applied physics*. – 1971. – Vol. 42. – №. 7. – P. 2953 – 2958.
40. Holland L. Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an rf target in a butane plasma / Holland L., Ojha S. M. // *Thin Solid Films*. – 1976. – Vol. 38. – №. 2. – P. L17 – L19. Preparation of hard coatings

- by ion beam methods / C.Weissmantel, G.Reisse, H.-J.Erler та ін.]. // Thin Solid Films. – 1979. – Vol 63 – №2 – P. 315 – 325.
41. Стрельницкий В.Е и др. О некоторых свойствах алмазоподобных углеродных покрытий, полученных конденсацией вещества из плазменной фазы //Письма в ЖТФ–1978–N4. С. 1355 – 1358.
42. Derjaguin B. V. The synthesis of diamond at low pressure / Derjaguin B. V., Fedoseev D. B. //Scientific American. – 1975. – Vol. 233. – №. 5. – P. 102 – 109.
43. Spitsyn B.V. Diamond and diamond-like films: deposition from the vapour phase, structure and properties / Spitsyn B. V., Bouilov L. L., Derjaguin B. V. //Progress in crystal growth and characterization. – 1988. – Vol. 17. – №. 2. – P. 79 – 170.
44. Arnoldussen T. C. Materials for magnetic recording / Arnoldussen T. C., Rossi E. M. //Annual Review of Materials Science. – 1985. – Vol. 15. – №. 1. – P. 379 – 409.
45. King F. Datapoint thin film media / King F. //IEEE Transactions on Magnetics. – 1981. – Vol. 17. – №. 4. – P. 1376 – 1379.
46. Talke F. E. On tribological problems in magnetic disk recording technology / Talke F. E. //Wear. – 1995. – Vol. 190. – №. 2. – P. 232 – 238.
47. Johnson K. E. Thin-film media—current and future technology / Johnson, K. E., Mate, C. M., Merz, J. A., White, R. L., & Wu, A. W.//IBM journal of research and development. – 1996. – Vol. 40. – №. 5. – P. 511 – 536

48. Dischler B. Amorphous hydrogenated carbon films / Dischler B., Koidl P., Oelhafen P. //EMRS Symp. Proc. – 1987. – Vol. 17. – P. 189.
49. Kimock F. M. Commercial applications of ion beam deposited diamond-like carbon (DLC) coatings / Kimock F. M., Knapp B. J. //Surface and Coatings Technology. – 1993. – Vol. 56. – №. 3. – P. 273 – 279.
50. Callegari A. C. Lithographic evaluation of a DUV carbon attenuated phase shift mask / Callegari, A. C., Babich, K., Purushothaman, S//Microelectronic engineering. – 1998. – Vol. 41. – P. 107 – 110.
51. Evans A. C. Diamond-like carbon applied to bioengineering materials / Evans A. C., Franks J., Revell P. J //Surface and coatings technology. – 1991. – Vol. 47. – №. 1-3. – P. 662 – 667.
52. Tzeng Y. Applications of Diamond Films and Related Materials/ Tzeng, Y., Yoshikawa, M., Murakawa, M.//Proceedings of the First International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials-ADC'91, Auburn, Alabama, USA, August 17-22, 1991. – Elsevier, 2017.
53. Devlin D. J. et al. Carbon based prosthetic devices. – Los Alamos National Lab., NM (US), 1998. – №. LA-UR-98-3302.
54. Kim H. G. Electrochemical behavior of diamond-like carbon films for biomedical applications / Kim, H. G., Ahn, S. H., Kim, J. G., Park, S. J., & Lee, K. R. //Thin solid films. – 2005. – Vol. 475. – №. 1-2. – p. 291 – 297.
55. Bociaga D. Diamond like carbon coatings doped by Si fabricated by a multi-target DC-RF magnetron sputtering method-Mechanical properties, chemical analysis and biological evaluation / Bociaga, D.,

- Sobczyk-Guzenda, A., Szymanski, W. //Vacuum. – 2017. – Vol. 143. – P. 395 – 406.
56. Bean P. A. Biomineralization of osteoblasts on DLC coated surfaces for bone implants / Bean, P. A., Evans, M. D., & Bendavid, A. //Biointerphases. – 2018. – Vol. 13. – P. 041002.
57. Cui F. Z. A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films / Cui, F. Z., & Li, D. J. //Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 131. – №. 1-3. – P. 481-487.
58. Sheeja D. Low stress thick diamond-like carbon films prepared by filtered arc deposition for tribological applications / Sheeja, D., Tay, B. K., Yu, L., & Lau, S. P. //Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 154. – №. 2-3. – P. 289 – 293.
59. Chhowalla M. Strongly adhering and thick highly tetrahedral amorphous carbon (ta-C) thin films via surface modification by implantation / Chhowalla, M., & Amaratunga, G. A. J. //Journal of Materials Research. – 2001. – Vol. 16. – №. 1. – P. 5 – 8.
60. Taeger G. Comparison of diamond-like-carbon and alumina-oxide articulating with polyethylene in total hip arthroplasty / Taeger, G., Podleska, L. E., Schmidt, B., Ziegler, M., & Nast-Kolb, D. //Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe. – 2003. – Vol. 34. – №. 12. – P. 1094 – 1100.
61. Дунюшкина Л. А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография //Екатеринбург: УрО РАН. – 2015. – 128 С.

62. Кривобоков, В. П. Плазменные покрытия (свойства и применение) : учеб. пособие / Н. С. Сочугов, А. А. Соловьев; Томский политехн. ун-т; В. П. Кривобоков .— Томск : Изд-во ТПУ, 2011. – 136 С.
63. Плазменнохимическое осаждение из газовой фазы [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу:  
[https://ru.wikipedia.org/wiki/Плазменнохимическое\\_осаждение\\_из\\_37\\_газовой\\_фазы](https://ru.wikipedia.org/wiki/Плазменнохимическое_осаждение_из_37_газовой_фазы).
64. Панин А. В. Физические методы нанесения тонких пленок. Термическое испарение. Вакуумнодуговое напыление. [Электронный ресурс] / А. В. Панин – Режим доступа до ресурсу:  
<https://portal.tpu.ru/SHARED/p/PANIN/learning/Metals/Tab1/Lecture11.pdf>.
65. Жданов А. В. Методы нанесения вакуумных PVD-покрытий / Жданов А. В. // Владимир: Изд. Пермского гос. Университета. – 2014. – 145 С.
66. Магнетронное распыление [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу:  
[https://ru.wikipedia.org/wiki/Магнетронное\\_распыление](https://ru.wikipedia.org/wiki/Магнетронное_распыление).
67. Иванов А. Технология напыления тонких пленок / Иванов А. // Современная светотехника. – 2010. – Т. 1. – С. 45 – 48.

69. Кривошеев А. В. Получение тонких алмазоподобных пленок методом импульсного лазерного осаждения и исследование их свойств / Кривошеев А. В., Пономаренко С. Л. // Политехнический молодежный журнал. – 2018. – №. 6. – С. 4 – 4.
70. Неволин В. Н. Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противодаждевого экрана / Неволин, В. Н., Фоминский, В. Ю., Гнедовец, А. Г., & Романов, Р. И. // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 11. – С. 120 – 127.
71. Jelínek M. Dual laser deposition of Ti: DLC composite for implants / Jelínek, M., Zemek, J., Kocourek, T. // Laser Physics. – 2016. – Vol. 26. – №. 10. – P. 105605.
72. Cheng Y. Infrared and mechanical properties of the oxygen-doped non-hydrogenated diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition/ Cheng, Y., Lu, Y., Huang, G. // Infrared Physics & Technology. – 2019. – Vol. 102. – P. 102983.
73. Jai Won Y. Fabricating functionally graded films with designed gradient profiles using pulsed laser deposition / Jai Won, Y., & Ki, H. // Journal of Applied Physics. – 2013. – vol. 113. – №. 17. – P. 174910.
74. Lu Y. A review on diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition / Lu, Y., Huang, G., Wang, S. // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 541. – P. 148573.
75. Butt M. Z. Deposition and characterization of multilayer DLC: Mo thin films grown on silicon substrate by off-axis pulsed laser



- deposition technique / Butt, M. Z., Khaleeq-ur-Rahman, M., Ali, D.//Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 331. – P. 407 – 414.
76. Zemek J. Amorphous carbon nanocomposite films doped by titanium: Surface and sub-surface composition and bonding / Zemek, J., Houdkova, J., Jiricek, P., & Jelinek, M.//Diamond and Related Materials. – 2018. – Vol. 81. – P. 61 – 69.
77. Demichelis F., Pirri C. F., Tagliaferro A. Influence of silicon on the physical properties of diamond-like films //Materials Science and Engineering: B. – 1992. – Vol. 11. – №. 1-4. – P. 313 – 316.
78. Jones B. J. et al. Nanostructure and paramagnetic centres in diamond- like carbon: Effect of Ar dilution in PECVD process / Jones, B. J., Wright, S., Barklie, R. C.//Diamond and Related Materials. – 2008. – vol. 17. – №. 7-10. – P. 1629 – 1632.
79. Pandey B. Electrical and magnetic properties of electrodeposited nickelincorporated diamond-like carbon thin films / Pandey B., Das D., Kar A. K.//Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 337. – P. 195 – 207. 80.
80. Savchenko D. Raman and EPR spectroscopic studies of chromium- doped diamond-like carbon films / Savchenko, D., Vorlíček, V., Prokhorov, A.//Diamond and Related Materials. – 2018. – Vol. 83. – P.30 – 37.
81. ЛА Блюменфельд. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС / ЛА Блюменфельд, АН Тихонов. // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №9. – С. 91 – 99.

82. Гуденко С. В. Введение в физику магнитного резонанса. Учебнометодическое пособие по курсу Общая физика. / С. В. Гуденко. – М.: МФТИ, 2013. – 36 С.
83. Демидов Е. С. Магнитные резонансы в твёрдых телах / Демидов Е.С., Ежевский А. А., Карзанов В. В. //Нижний Новгород.: НГУ им. НИ Лобачевского. – 2007.
84. Дуглав А. В. Методическое пособие к лабораторной работе" Электронный парамагнитный резонанс". Казань, 2011 (исправленный вариант издания 2000 гг). – 2000.
85. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7 ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В БИОЛОГИИ по курсу: Физические методы исследований в физико-химической биологии [Электронный ресурс] // МФТИ. – 2005. – Режим доступа до ресурсу:[https://mipt.ru/dmcp/student/files/fizmetody/practicum/pdf\\_vers/lab07-arpfeluufwj.pdf](https://mipt.ru/dmcp/student/files/fizmetody/practicum/pdf_vers/lab07-arpfeluufwj.pdf).
86. Stoll S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / Stoll S., Schweiger A. //Journal of magnetic resonance. – 2006. – Vol. 178. – №. 1. – P. 42 – 55.
87. Tabbal M. Graphitic nanoclustering in pulsed laser deposited diamond-like-carbon and carbon nitride thin films /Tabbal, M., Christidis, T., Isber, S., El Khakani, M. A., Mérel, P., & Chaker, M.//Thin solid films. – 2004. – Vol. 453. – P. 234 – 238.
88. Kim T. Y. Reduction of the residual compressive stress of tetrahedral amorphous carbon film by Ar background gas during the filtered vacuum arc process /Kim, T. Y., Lee, C. S., Lee, Y. J., Lee, K.

- R., Chae, K. H., & Oh, K. H. //Journal of applied physics. – 2007. – Vol. 101. – №. 2. – P. 023504.
89. Osipov V. Y. et al. Magnetic and high resolution TEM studies of nanographite derived from nanodiamond / Osipov, V. Y., Enoki, T., Takai, K. //Carbon. – 2006. – Vol. 44. – №. 7. – P. 1225 – 1234.
90. Shames A. I. et al. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles / Shames, A. I., Katz, E. A., Panich, A. M. //Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – №. 2-3. – P. 505 – 510.
91. Kausteklis J. et al. Electron paramagnetic resonance study of nanostructured graphite /Kausteklis, J., Cevc, P., Arčon, D. //Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – №. 12. – P. 125406

**АНОТАЦІЯ**  
**ДО МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ**

СТУДЕНТА ФМФ, другого (магістерського) рівня вищої освіти, гр. ОФ-01мп

Акіменко Владислав В'ячеславович

---

(ПІБ)

**На тему:** Вплив легування германієм на властивості парамагнітних центрів у тонких алмазоподібних плівках

**Науковий керівник:** доц., д.ф.-м.н. Савченко Дарія Вікторівна

**Актуальність:** DLC являє собою матеріал, у якого залежно від співвідношення  $sp^3$ -,  $sp^2$ -зв'язків і легування різними елементами в широкому діапазоні змінюється структура і властивості, тому вивчення впливу легування на електронні властивості вуглецю у  $sp^3$ -, та  $sp^2$ -, станах є актуальною задачею з точки зору подальшого їх застосування в імплантатах.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри:** Робота пов'язана з діяльністю наукової групи КЗФ та ФТТ ФМФ-05 “Оптичні, електричні та магнітні властивості функціональних наноматеріалів, перспективних для оптоелектроніки та сенсорної техніки”

**Об'єкт дослідження:** алмазоподібні вуглецеві плівки товщиною 200 нм напилені на  $SiO_2$  підкладинку та леговані домішкою германія (DLC:Ge) із різною концентрацією: 0 ат.%, 1 ат.% та 2.5 ат. %

**Предмет дослідження:** модифікація електронних та магнітних властивостей тонких плівок DLC:Ge в залежності від концентрації Ge.

**Мета роботи:** з'ясування впливу концентрації германію на властивості парамагнітних центрів у тонких плівках DLC:Ge.

**Методи дослідження:** електронний парамагнітний резонанс.

**Відомості про обсяг роботи, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних:** В роботі наведено: використаної літератури – 91, сторінок – 91, рисунків – 31, таблиць – 1.

**Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати:** Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дослідити електронні властивості парамагнітних центрів у зразках алмазоподібних тонких плівок легуваних германієм. Змоделювати компоненти спектрів ЕПР в програмному модулі Easyspin, отримати температурні залежності ширини лінії, резонансного магнітного поля та інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР. Побудувати та проаналізувати температурної залежності інтегральної інтенсивності, резонансного магнітного поля та ширини лінії спектрів ЕПР в програмному середовищі OriginPro. Встановлено, що збільшення концентрації Ge призводить до зменшення спінової концентрації парамагнітних центрів та розширення лінії ЕПР у тонких плівках DLC:Ge, що було пояснено збільшенням концентрації деформованих  $sp^2$  кластерів, що корелює з попередньо отриманими даними оптичної спектроскопії. З аналізу температурної залежності параметрів ЕПР встановлено, що спектр ЕПР являє собою одиночну лінію, яка виникає через обмінну взаємодію між локалізованими та делокалізованими електронами у спіновій системі DLC:Ge плівок. З аналізу температурної залежності інтегральної інтенсивності одиночної лінії ЕПР у DLC:Ge плівках встановлено, що обмінна взаємодія між локалізованими та делокалізованими електронами має антиферомагнітний характер. З аналізу температурної залежності резонансного магнітного поля одиночної лінії ЕПР у DLC:Ge плівках встановлено, що роль локалізованих електронів відіграють незв'язані  $\pi$ -електрони, а у ролі нелокалізованих електронів виступають кластеризовані  $\pi$ -зв'язані вуглецевомісткі центри.

**Висновок:** Робота направлена на вирішення актуальної наукової проблеми: встановлення впливу легування германієм (Ge) на властивості парамагнітних

центрів у тонких алмазоподібних плівках (DLC), напилених методом подвійного імпульсного лазерного осадження на  $SiO_2$  підкладки. Розкрито основні властивості алмазоподібних вуглецевих плівок, методики їх напилення та попередні дослідження цих плівок методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Також приведено фізичні та експериментальні основи методу ЕПР, застосованого для дослідження властивостей тонких плівок DLC та DLC:Ge. Наведено опис спектрометра ЕПР та методику напилення досліджуваних зразків.

*Перелік ключових слів (не більше 20):* Германій, електронна структура, електронний парамагнітний резонанс, алмазоподібні плівки, парамагнітні центри.

**Підпис керівника** \_\_\_\_\_

## SUMMARY

### TO THE REPORT TO SCIENTIFIC AND RESEARCHING PRACTICE

STUDENT OF FMF, 2 COURSE OF THE MASTER LEVEL, GR. OF-01mp

Akimenko Vladislav Vyacheslavovich

---

( FULL NAME)

***On the topic:*** Influence of germanium doping on the properties of paramagnetic centers in thin diamond like carbon films

***Scientific supervisor:*** Dr.Sc Dariya Savchenko

***Topicality:*** DLC is a material in which, depending on the ratio of  $sp^3$ -,  $sp^2$ -bonds and doping of different elements in a wide range, the structure and properties can be varied, so the study of the effect of doping on the electronic properties of carbon in  $sp^3$ - and  $sp^2$ -states is an urgent task view of their further use in implants.

***Relationship of work with scientific programs, plans, themes cathedra:*** The work is related to the activities of the scientific group KZF and FTT FMF-05 "Optical, electrical and magnetic properties of functional nanomaterials, that are promising for optoelectronics and sensor technology"

***Object of research:*** Diamond-like carbon films with a thickness of 200 nm were deposited on a  $SiO_2$  substrate and doped with germanium (DLC: Ge) with different concentrations: 0 at.%, 1 at.% and 2.5 at. %.

***Subject of research:*** modification of electronic and magnetic properties of DLC: Ge thin films depending on Ge concentration

***Purpose of work:*** elucidation of the influence of germanium concentration on the properties of paramagnetic centers in DLC: Ge thin films.

***Research methods:*** electron paramagnetic resonance.

***Information about the volume of the work, the number of illustrations, tables, applications and literary names in the list of used ones:*** the thesis contains: references – 91, pages – 91, figures – 31, tables – 1.

***The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained:***

To study the electronic properties of paramagnetic centers in samples of diamond-like thin films doped with germanium by the method of electronic paramagnetic resonance (EPR), and to model the components of EPR spectra in the Easyspin software module, obtaining temperature dependencies of the:line width, resonant magnetic field and integral intensity of EPR spectra, and to construct and analyze temperature dependencies of the integrated intensity, resonant magnetic field and line width of the EPR spectra in the software environment OriginPro.

It was found that increasing the Ge concentration leads to a decrease in the spin concentration of paramagnetic centers and an expansion of the EPR line in DLC: Ge thin films, which was explained by an increase in the deformed  $sp^2$  cluster, correlating with previously obtained optical spectroscopy data. From the analysis of the temperature dependence of the EPR parameters, it was found that the EPR spectrum is a single line that arises due to the exchange interaction between localized and delocalized electrons in the spin system of DLC: Ge films. From the analysis of the temperature dependence of the integral intensity of a single EPR line in DLC: Ge films, it was found that the exchange interaction between localized and delocalized electrons is antiferromagnetic in nature. From the analysis of the temperature dependencies of the resonant magnetic field of a single EPR line in DLC: Ge films, it was found that the role of localized electrons is played by unbound  $\pi$ -electrons, and clustered  $\pi$ -bound carbon-containing centers act as nonlocalized electrons.

***Conclusion:*** The work is aimed at solving a topical scientific problem: establishing the effect of germanium (Ge) doping on the properties of paramagnetic centers in thin



diamond-like films (DLC) deposited by double pulsed laser deposition on  $SiO_2$  substrates. This work reveals the main properties of diamond-like carbon films, methods of their sputtering and preliminary studies of these films by electronic paramagnetic resonance (EPR). The physical and experimental bases of the EPR method used to study the properties of DLC and DLC: Ge thin films are also presented. The description of the EPR spectrometer and the method of deposition the studied samples are given.

***Keyword list (no more than 20):*** Germanium, electronic structure, electronic paramagnetic resonance, diamond-like films, paramagnetic centers.

***Signature of the head*** \_\_\_\_\_