

17.  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials / G. L. Myronchuk, G. E. Davydyuk, O. V. Parasyuk [at al.] // J. Mater. Sci: Mater. Electr. – 2013. – Vol. 24. – N 9. – P. 3555–3563.
18. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain - Layered  $TlInSe_2$  and  $TlInSe_2-TlInS_2$  Solid Solutions / E. Kerimova, S. Mustafaeva, D. Guseinova [at al.] // Phys. Stat. Solid. – 2000. – Vol. 179. – P. 199.
19. The fundamental optical absorption edge of  $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$  solid solutions / A. E. Bakhyshov et al. // Physica Status Solidi (b). – 1979. – T. 95, № 2. – P. K121–K125.

**Китык Иван, Мирончук Галина, Замуруева Оксана, Парасюк Олег, Мартынюк Александр.** Исследование спектрального распределения коэффициента поглощения монокристалла  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) По исследованиям спектрального распределения коэффициента поглощения оценена ширина запрещенной зоны при косых и прямых разрешенных переходах. Найдены термический коэффициент изменения ширины запрещенной зоны, энергия Урбаха и параметр крутизны спектров оптического поглощения при температурах 100÷300 К для твердых растворов  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  ( $x = 0,1; x = 0,2$ ).

**Ключевые слова:** коэффициент поглощения, параметр крутизны, энергия Урбаха.

**Kityk Ivan, Mironchuk Galyna, Zamurueva Oksana, Parasyuk Oleg, Martynyuk Alexander.** Research of the Absorption Spectra in Single Crystals  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  ( $x=0,1; 0,2$ ). From the spectral distribution of the absorption coefficient the band gap for direct and indirect allowed transitions is estimated. The temperature dependence of band gap, Urbach's energy and the steepness of optical absorption spectra at temperatures 100÷300 K for solid solutions  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) is determined.

**Key words:** optical absorption, band gap, Urbach's energy.

Стаття надійшла до редколегії  
18. 03. 2015 р.

УДК 538.91; 538.951; 620.191.35; 621.793.1

**Андрій Коровицький  
Даріуш Чосік  
Сергій Федосов  
Юрій Качан  
Іван Колядинський  
Віктор Сахарчук**

### **Морфометрія та механічні властивості плівок карбону, отриманих магнетронним депонуванням в атмосфері аргону**

У роботі за допомогою вдосконаленої технології отримання стабільного плазмового розряду в робочій камері ВУП5М здійснено наплення тонких плівок карбону. Досліджено структуру та механічні властивості тонких плівок карбону. Установлено, що за цих технологічних умов утворюються аморфні структури карбону. Виявлено, що ці плівки карбону досить «м'якими» й володіють добрими пружними властивостями.

**Ключові слова:** магнетронне депонування, тонкі плівки карбону, шорсткість, твердість, модуль Юнга.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Технології депонування тонких плівок на сьогодні – одні з найбільш перспективних із погляду отримання нових матеріалів, зокрема наноматеріалів. Крім того, у багатьох сферах промислового виробництва широко використовують сучасні технології одержання тонкопліткових систем. Таке широке використання технології одержання тонких плівок пов'язано з тим, що матеріали у вигляді тонкошарових структур можуть мати суттєво відмінні властивості і залежно від товщини плівки, і порівняно з матеріалом в об'ємній формі.

Один із методів одержання тонких плівок карбону – метод магнетронного депонування на постійному струмі [1]. Магнетронні системи депонування матеріалів достатньо зручні та прості у використанні мають достатньо високу ефективність, однак, володіють низкою недоліків технологічного

характеру, а це дещо обмежує функціональність таких систем [2]. Використання вдосконаленої системи газонапуску інертного газу (Ar), яка ґрунтується на контролері газового потоку термічного типу (*Mass Flow Controller, MFC*) *Horiba Sec-4400* [3], й оптимізація в керуванні вакуумними клапанами, котра забезпечує високу стабільність технологічного процесу магнетронного розпорощення. Принципова схема експериментальної установки для магнетронного розпорощення на основі ВУП-5М зображена на рис.1.

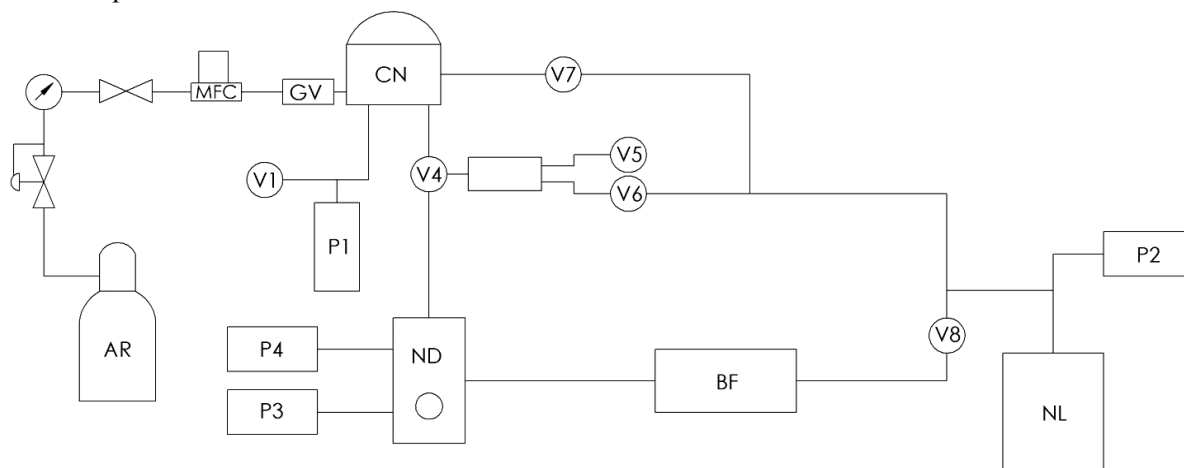


Рис.1. Принципова схема вакуумної системи ВУП-5М:

**P1, P2, P4** – манометричні перетворювачі «ПМТ-2»; **P3** – манометричний перетворювач «ПМІ-2»; **V1, V5, V6, V7, V8** – електромагнітні вакуумні клапани; **V4** – високо вакуумний затвор; **NL** – форвакуумний насос; **BF** – форвакуумний балон; **ND** – паромасляний дифузійний насос; **CN** – робоча камера; **GV** – п’єзострикційний клапан (on/off); **MFC** – витратомір-задавач масової витрати; **AR** – балон робочого газу

Препарування зразків здійснюється в робочій камері. Мішенню для розпорощення використовували графіт марки ГМЗ. Процес депонування відбувався в атмосфері аргону. Зрозуміло, що технологічний процес магнетронного розпорощення – це багатовимірне оптимізаційне завдання управління, що пов’язує вхідні параметри (потік інертного газу, тиск, напругу, струм розряду, температуру підкладки, відстань між мішенню і підкладкою); і вихідні параметри (структуру плівки, гомогенність депонування, адгезію, товщину плівки тощо). У попередніх дослідженнях ми спробували розв’язати багатовимірне оптимізаційне завдання керування процесом депонування і з’ясували найбільш оптимальні умови одержання довготривалих стабільних плазмових розрядів, а отже і можливості одержання плівок з повторюваними та відтворюваними характеристиками [1].

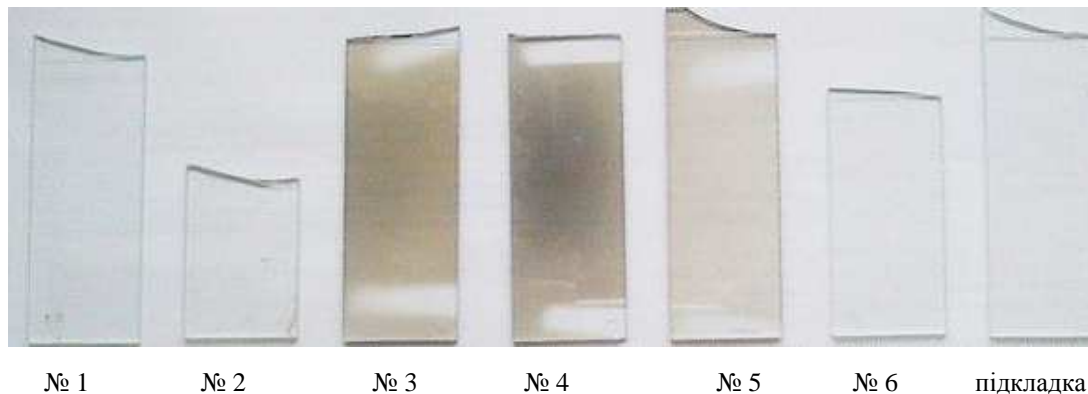
У табл. 1 наведено технологічні параметри процесу осадження карбону на підкладки з кварцового скла (25 мм x 70 мм) за температури підкладки 220<sup>0</sup> С.

Таблиця 1

Основні технологічні параметри процесу депонування плівок карбону

№ зразка	Напруга, В	Струм, мА	Час депонування, с	Тиск, $\times 10^{-5}$ Бар	Потік Ar, норм. см <sup>3</sup> /хв
1	140	260	10	4	4,49
2	100	160	20	2,7	3,99
3	250	490	30	2,7	4,45
4	340	890	10	2	4,45
5	190	330	20	4	4,38
6	150	190	30	2,7	4,6

На рис. 2 представлено напилені зразки відповідно до табл. 1. З рис. 2 видно, що зразки 1, 2, 6 прозорі, що засвідчує про малу товщину нанесених шарів. На противагу цьому, зразки № 3, 4, 5 мають темний колір, що вказує на достатньо велику їх товщину.



**Рис. 2.** Плівки карбону, отримані при магнетронному депонуванні відповідно до табл. 1 та підкладка з кварцового скла

Досліджували структури одержаних плівок на дифрактометрі *Emprearyan* компанії *PANalytical* кафедри прикладної фізики Люблінського університету. Для всіх зразків здійснено рефлектометричні виміри (за малих кутів), щоб визначити товщину тонких плівок і вимірювання дифрактометрії (за великих кутів), для того, щоб встановити внутрішню структуру [4]. Крок вимірювання кутів в обох ділянках становив  $0,01^\circ$ . Час вимірювання для однієї вимірювальної точки для обох типів вимірювань – 10 с. Дифрактометр оснащений лампою ( $\lambda = 0,15418$  нм).

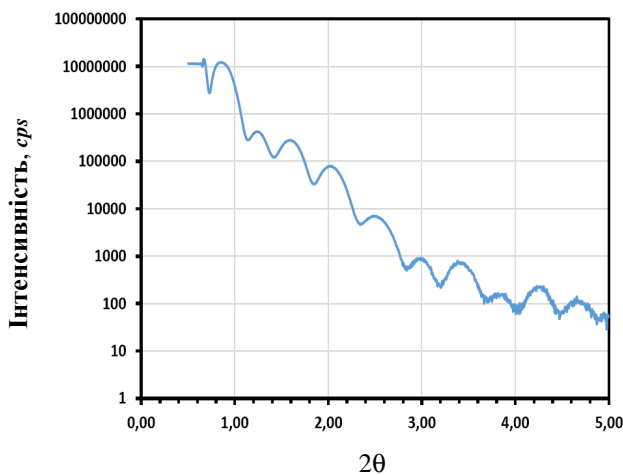
Рефлектограма за малих кутів розсіяння для, наприклад, зразка № 4 представлена на рис. 3. Товщину зразка розраховано за таким співвідношенням:

$$d = \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{n^2 - m^2}{\sin^2 \theta_n - \sin^2 \theta_m}},$$

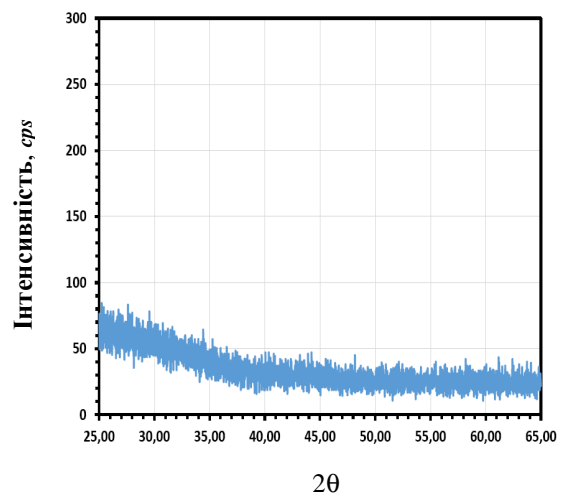
де  $n$  та  $m$  – перший та останній мінімуми;  $\theta_n$  та  $\theta_m$  – відповідні кути першого та останнього мінімумів.

Розрахунок середньої товщини плівки для зразків № 3, № 4 та № 5 відповідно становить 35,6 нм, 38,0 нм та 25,1 нм. Для зразків № 1, № 2 та № 6 не спостерігали характерних піків за малих кутів розсіювань оскільки вони мають набагато меншу товщину.

Вимірювання дифракції X-променів за великих кутів було проведено для всіх отриманих зразків. X спектри отримані в кутовому діапазоні  $25^\circ - 65^\circ$ .



**Рис. 3.** XRR спектр для зразка № 4



**Рис. 4** XRD спектр для зразка № 4

Для всіх досліджених зразків характерні дифракційні максимуми не спостерігаються. Цей результат припускає, що отримані шари аморфними і не виявляють кристалічну структуру. Для прикладу на рис. 4 представлено XRD спектр для зразка № 4.

Дослідження й аналіз шорсткості плівок карбону здійснювали атомно-силовим мікроскопом *Bruker* і програмного забезпечення *NanoScope Analysis*. Основні параметри вимірювання, які характеризують шорсткість поверхні: максимальна й мінімальна висота поверхні, середнє значення висоти, середнє квадратичне (стандартне) відхилення висоти (шорсткість).

Найбільш поширеним розмір визначається шорсткість, який розраховують для позначеної ділянки відповідно до такої формули:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_n Z_i^2}{N}}$$

де  $N$  – кількість точок у межах заданої ділянки,  $Z_i$  – висота в точці  $i$ .

Шорсткість поверхні – здебільшого так званий просторовий ефект. А саме шорсткість поверхні зростає з розміром контрольованої поверхні до певного значення. Отже, для повної характеристики вимірювань шорсткості вимірювання виконані на поверхнях різних розмірів:  $0,5 \times 0,5$  мкм<sup>2</sup>;  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>;  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> і  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup>. Виміри проводили в повітрі, режим «*Tapping*». Ще одне явище, пов'язане із шорсткістю тонкої плівки, яке часто трапляється, – це феномен відображення шорсткості поверхні підкладки. Задля врахування даного ефекту також вимірювали шорсткість підкладки. Результати вимірювань топографії поверхні досліджуваних зразків наведено в табл. 2 та рис. 6, а також для прикладу, для зразка № 1 (рис. 5).

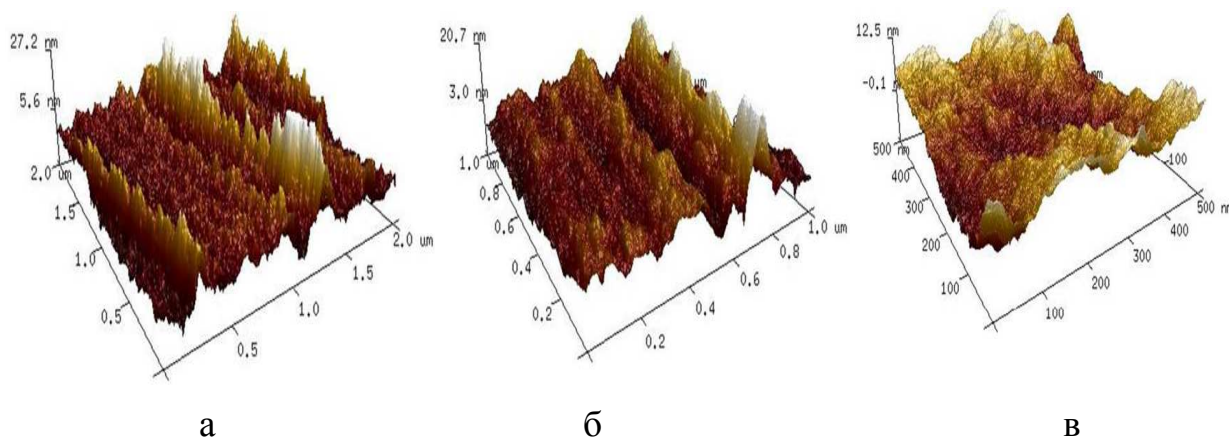


Рис. 5. Зображення сканування поверхні зразка №1 а)  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>; б)  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>, в)  $0,5 \times 0,5$  мкм<sup>2</sup>

Таблиця 2

Шорсткість поверхні підкладки та напилених плівок

№ зразка	<i>R<sub>q</sub></i> Середнє квадратичне відхилення [нм]			
	$5 \times 5$ мкм <sup>2</sup>	$2 \times 2$ мкм <sup>2</sup>	$1 \times 1$ мкм <sup>2</sup>	$0,5 \times 0,5$ мкм <sup>2</sup>
підкладка	1,03	0,932	0,935	1,11
1	–	5,31	5,31	5,34
2	5,62	5,64	4,61	3,67
3	–	13,4	15,2	3,14
4	–	4,87	4,19	1,55
5	5,6	5,3	3,99	3,63
6	6,18	6,36	7	5,49

Отож, шорсткість поверхні підкладки не залежить від розміру сканованої поверхні, і середнє значення дорівнює ~1нм. Однак для всіх інших вимірів спостерігається збільшення значень шорсткості поверхні зі збільшенням відсканованої площі поверхні до  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>, а потім зберігає досягнуте

значення. Для всіх зразків, крім зразка № 3, середня шорсткість поверхні в межах від 4,5–6,5 нм. Для досліджених зразків не було виявлено чіткої кореляції між технологічними параметрами й шорсткістю.

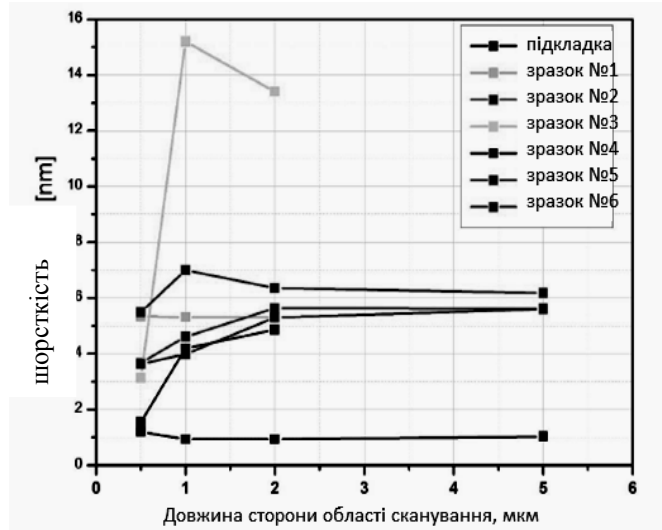


Рис. 6. Залежність шорсткості поверхні від довжини сторони області сканування

Вимірювання твердості й модуля Юнга проводили так, як і під час вимірювання шорсткості: спочатку для підкладки з кварцового скла, а потім для шести зразків із депонованими карбоновими плівками. Виміри проводили з постійною швидкістю навантаження і розвантаження індентора – 20 мН/хв. Залежність сили навантаження і глибини проникнення від часу вимірювання для підкладки з кварцового скла представлено на рис. 7 а. На протипагу цьому, співвідношення сили навантаження індентора на глибину виїмки підкладки представлено на рис. 7 б.

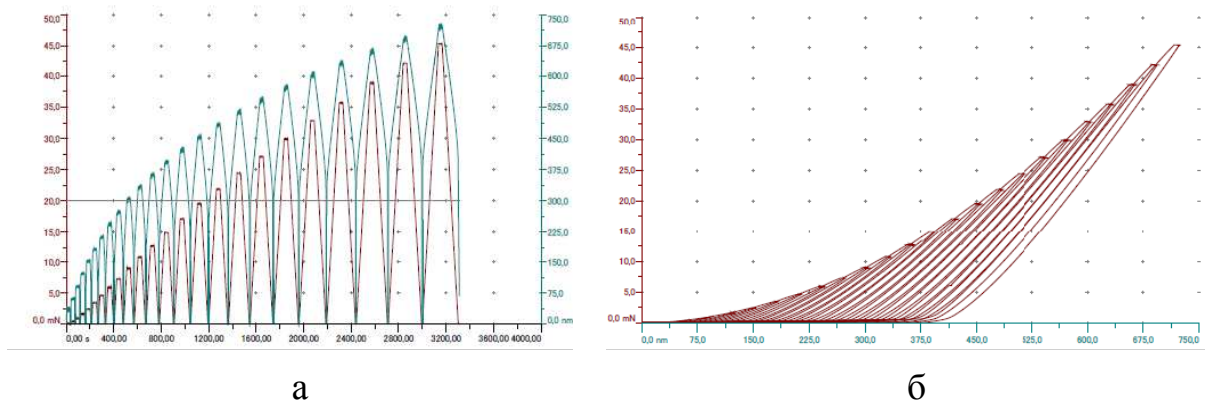


Рис. 7. а – залежність сили навантаження (ліва вісь) і глибина проникнення індентора (права вісь) від часу навантаження для кварцового скла;  
б – залежність сили навантаження від глибини виїмки для кварцового скла.

На основі отриманих кривих, використовуючи модель Олів'є Парра, було розраховано залежність твердості та модуля Юнга залежно від глибини проникнення індентора в підкладці. Результати представлено на рис 8 а та 8 б – відповідно. Із представлених даних видно, що твердість і модуль Юнга значно варіюється залежно від глибини проникнення індентора, причому твердість зростає, а модуль Юнга зменшується, і їх значення не досягають фіксованих величин до кінця вимірювань. Виміри проводили до глибини проникнення 720 нм, отож з отриманих залежностей можна зробити такий висновок: якби ми використовували велику порожнину, то твердість могла б і далі зростати, а модуль Юнга зменшувався б. Отже, на підставі отриманих залежностей не можна встановити середнього значення твердості підкладки.

Вимірюючи твердість депонованих шарів карбону застосовували серії циклічних вимірювань. Однак через малі товщини досліджуваних шарів, індентор у наступних циклах проходив через шари карбону й далі заглиблювався в склі. Виявили, що після початкових змін твердості й модуля Юнга спостерігалася стабілізація цих параметрів. У поєднанні з результатами, отриманими для підкладки, скляна підкладка може бути інтерпретована, і що результат не реакційний шар на порожнини.

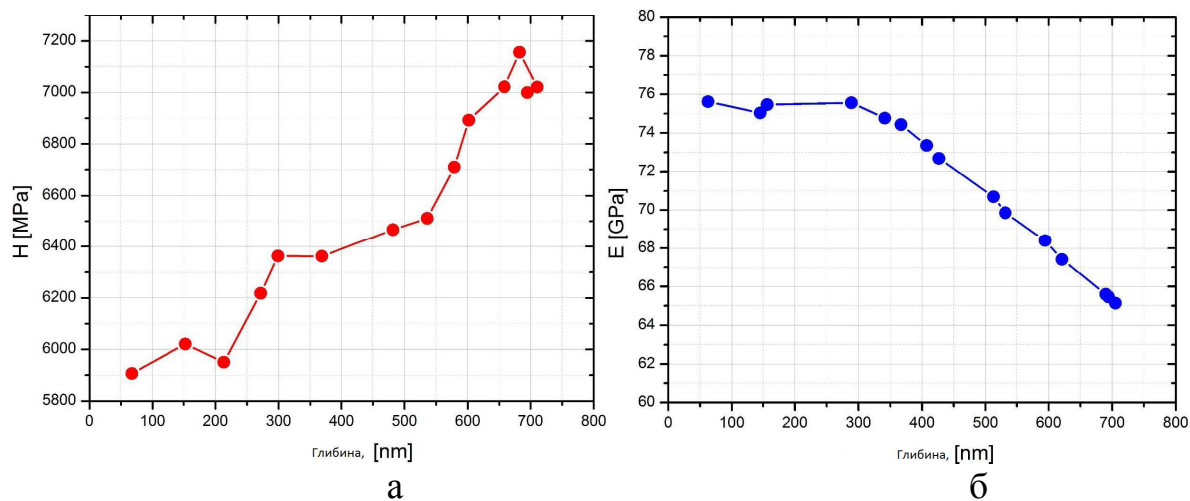


Рис.8. а – залежність твердості від глибини проникнення індентора; б – залежність модуля Юнга від глибини проникнення індентора.

Однак виникають складніші явища. Приклад такого виміру твердості зразка № 4 представлено на рис. 9.

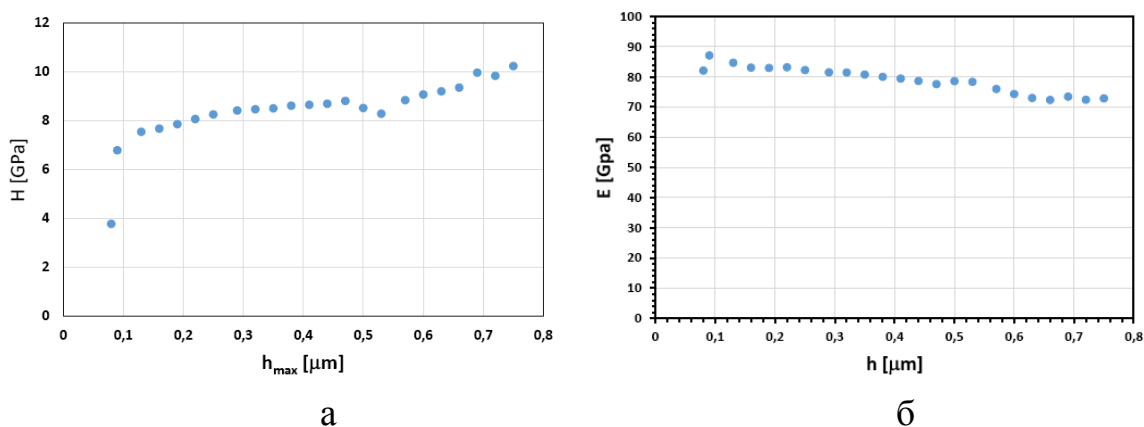


Рис.9. а – залежність для твердості отримана під час циклічних вимірювань для зразка №4; б – залежність для модуля Юнга отримана під час циклічних вимірювань для зразка № 4

Отже, для подальшого тестування механічних властивостей карбонових шарів лише один цикл повторюється кілька разів на різних ділянках зразка. Виміри проводилися з тією самою швидкістю завантаження і розвантаження – 20 мН/хв. Результати для всіх зразків представлені на рис. 10.

Із результатів обчислень випливає, що є значні відмінності у твердості та значеннях модуля Юнга для окремих зразків. Значення твердості варіюються в діапазоні від 3,3 до 7,2 ГПа, а модуль Юнга – у діапазоні від 61,1 до 91,8 ГПа. У літературі аморфні карбонові плівки, які отримують напыленням, мають значення твердості в діапазоні від 5 до 15 ГПа залежно від параметрів процесу [6]. Твердість шарів, які ми отримали, частково перекриваються в нижній частині зазначеного діапазону. Цей результат дає підставу припустити, що використана нами технологія забезпечує отримання досить «м'яких» карбонових плівок. Згідно з літературними джерелами значення модуля Юнга для карбонових плівок коливається в діапазоні від 40 до 145 ГПа [6]. Для зразків № 1 – № 6 значення

модуля Юнга розміщені в середині цього діапазону, а тому карбонові плівки, отримані за зазначених вище технологічних параметрів напылення, мають досить добрі пружні властивості.

Твердість, а також модуль Юнга для депонованих шарів карбону за цієї технології, як і шорсткість, не показують безпосередньої кореляції з технологічними параметрами.

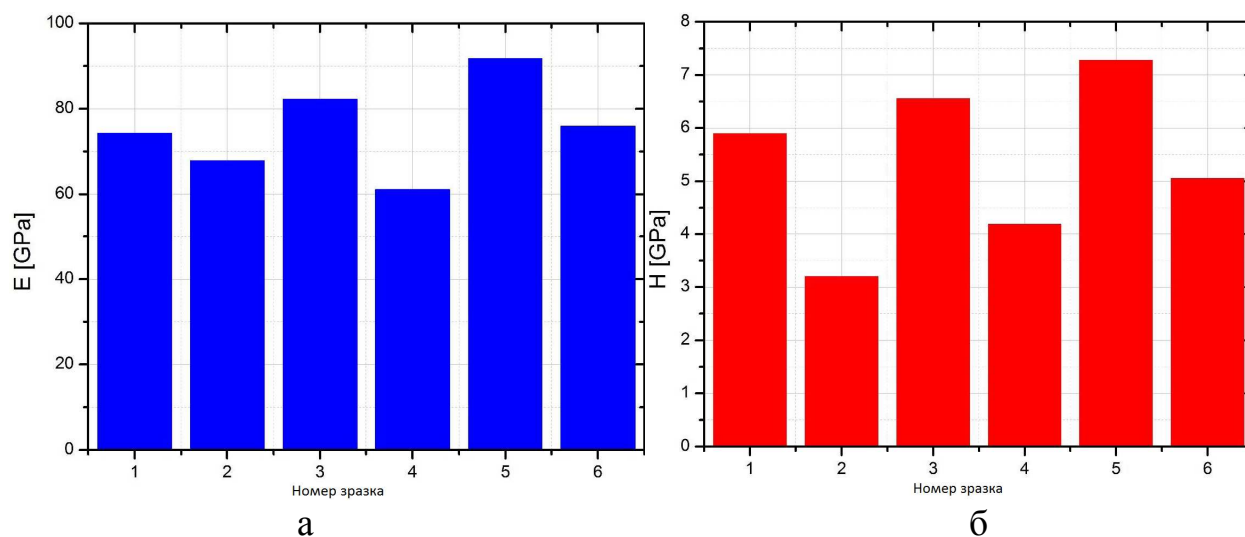


Рис.10. а – твердість для зразків № 1 – № 6 (відповідно до табл. № 1)

б – модуль Юнга для зразків № 1 – № 6 (відповідно до табл. № 1)

**Висновки.** Отже, проведені нами дослідження засвідчують, що за вказаних технологічних параметрів під час магнетронного депоновання карбону утворюються аморфні плівки з досить добрими пружними властивостями. Їх за шкалою твердості, відповідно до літературних даних, можна віднести до «м'яких» карбонових плівок. Одне із цікавих застосувань – використання напівпровідникових плівок аморфного карбону для прозорих провідних електродів (*TCE – Transparent Conductive Electrodes*), що дає змогу пропускати світло й водночас забезпечує електропровідність [5]. У цьому разі використання аморфних карбонових шарів дасть змогу знизити вартість виробничого обладнання за допомогою ТСЕ, замінюючи плівки оксиду індію-олова (*Indium Tin Oxide*) на аморфні карбонові плівки. Прозорі шари аморфного карбону можна наносити і на різноманітні тверді підкладки (скло, кремній, оксиди кремнію), і на такі гнучкі, як різні типи полімерів.

#### Джерела та література

1. Коровицький А. М. Оптимізація технологія отримання стабільного плазмового розряду у вакуумній камері ВУП 5М при магнетронному напыленні / А. М. Коровицький, Т. І. Коменда, О. З. Калущ, І. М. Колядинський, І. М. Панасюк // Міжвуз. зб. «Наукові нотатки». – Луцьк : [б. в.], 2010. – Вип. № 27. – С. 147–150.
2. Костановский А. В. Получение тонких алмазных пленок при магнетронном распылении графитовой мишени / А. В. Костановский, Л. А. Жиликов, А. А. Пронкин, А. В. Кириллин // Наносистемы, наноматериали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6. – № 3. – С. 911–917.
3. Miyoshi Kimura. – [Elektronic resourse]. – Mode accessi : – <http://www.horiba.com/uploads/media/RE05-08-044-600.pdf>
4. Brikholz M. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, (Weinheim, Wiley-VCH (2006).
5. Rizwan Ur Rehman Sagar, Xiaozhong Zhang, Chengyue Xiong, Yi Yu, Semiconducting amorphous carbon thin films for transparent conducting electrodes, Carbon 76, 64–70 (2014).
6. Jiang X. The hardness and Young's modulus of amorphous hydrogenated carbon and silicon films measured with an ultralow load indenter / X. Jiang, K. Reichelt and B.Stritzker, Journal of Applied Physics 66, 5805 (1989).

**Коровицький Андрей, Чосик Дариуш, Федосов Сергей, Качан Юрий, Колядинский Иван, Сахарчук Віктор.** Морфометрия и механические свойства пленок карбона, полученных магнетронным депонованием в атмосфере аргона. В работе с помощью усовершенствованной технологии получения стабильного плазменного разряда в рабочей камере ВУП5М осуществлено напыление тонких пленок карбона. Проведено исследование структуры и механических свойств тонких пленок карбона. Установлено, что при данных технологических условиях образуются аморфные структуры карбона. Обнаружено, что данные пленки углерода достаточно «мягкие» и обладают хорошими упругими свойствами.

**Ключевые слова:** магнетронное депонование, тонкие пленки углерода, шероховатость, твердость, модуль Юнга.

**Korovytsky Andrij, Chocyk Dariush, Fedosov Sergiy, Kachan Yuriy, Kolyadynskyy, Saharchuck Viktor. Morphometry and Mechanical Properties of Carbon Films Obtained by Magnetron Deposition in Aragon Atmosphere.** Carbon thin films have been deposited by usage of an advanced technology for stable plasma discharge in the vacuum chamber of VUP5M. The structure and mechanical properties of carbon thin films have been studied. Carbon films, formed under such technological conditions, have amorphous structure. It was found, that carbon films are very “soft” and have good elastic properties.

**Key words:** magnetron deposition, carbon thin films, roughness, hardness, Young's modulus.

Стаття надійшла до редколегії  
25. 03. 2015 р.

УДК 621.315.592

Галина Мирончук  
Олег Парасюк  
Андрій Кримусь

### Фотоелектричні властивості кристалу AgGaGeS<sub>4</sub>

У роботі досліджено кінетику релаксації фотопровідності в монокристалі AgGaGeS<sub>4</sub>. Установлено, що час релаксації фотопровідності в кристалах AgGaGeS<sub>4</sub> залежить від інтенсивності освітлення та температури. Оцінено глибину залягання пастки.

**Ключові слова:** релаксація фотопровідності, пастка, час релаксації.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Інтерес до дослідження довготривалої релаксації фотопровідності зумовлений і можливістю використання цього ефекту в різних системах пам'яті, і потребою вивчення причин нестабільної роботи фотоелектронних приладів.

У більшості випадків експериментальні результати з дослідження довготривалої релаксації фотопровідності пояснюють існуванням колективних рекомбінаційних бар'єрів для основних носіїв заряду, які утворені на границях електрично-активних макронеоднорідностей структури. Інші обговорювані механізми довготривалої релаксації фотопровідності пов'язані з міждомішковою рекомбінацією та перебудовою структурних дефектів, які реалізуються за низьких температур [11, 12]. За високих температур довгочасова релаксація фотопровідності може зумовлюватися процесами радіаційно-стимульованого утворення і перетворення центрів [3, 8], а також стимульованою дисорбцією [13] та міграцією дефектів у напівпровідниках [4].

Для вивчення кінетики фотопровідності при домішковому збудженні та визначенні параметрів, які характеризують довгочасові процеси релаксації ми досліджували релаксаційні процеси в кристалах AgGaGeS<sub>4</sub>. Експериментальні вимірювання проводили за допомогою електрометра Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter. Зразки збуджували світловими квантами діодного лазера ( $\lambda=800$  нм, P=400 мВт).

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування результатів дослідження.** Типові криві релаксації фотопровідності при збудженні монохроматичним світлом різної інтенсивності представлені на рис.1.

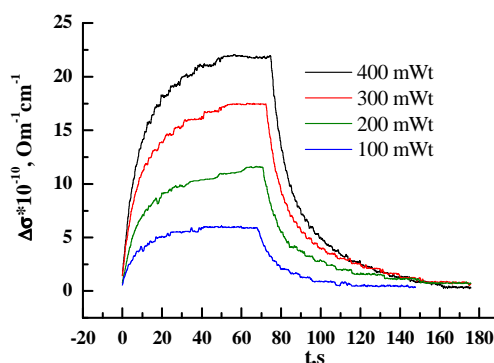


Рис.1. Криві релаксації фотопровідності за різних інтенсивностей збуджуючого монохроматичного світла ( $\lambda = 800$  нм T=300К)