

Физические и физико-химические свойства металл-фуллереновых пленок, полученных вакуумными технологиями

Э.М. Шпилевский, С.А. Филатов, *П. Тувшинтур, *Г. Шилагард
Институт тепло- и массообмена им. А.А. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск,
ул. П.Бровки, д.15, Беларусь, eshpilevsky@rambler.ru
*Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия, gshilagardi@yahoo.com

Показано, что введение в пленки фуллеренов даже в небольших долях (до 1,0 мас.%) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяет их физические и физико-химические свойства. Особо сильную зависимость испытывают трибологические, электрические и термоэлектрические свойства.

Physical and physico-chemical properties of metal-fullerene films obtained by vacuum technology. E.M. Shpilevsky, P. Tuvshintur, G. Shilagardi, S.A. Filatov. It is shown that the introduction of fullerenes even in small proportions (up to 1.0 wt.%) significantly (in some cases by several times) alters their physical and physicochemical properties. Particularly strong effect is produced on tribological, electrical and thermoelectric properties.

Введение

Фуллерены являются уникальными углеродными наночастицами. С их открытием в конце прошлого века материаловеды получили принципиально новые инструменты для конструирования и управления свойствами материалов и структур [1-3].

Из всего семейства фуллеренов молекула C_{60} обладает наиболее высокой симметрией и наибольшей температурной устойчивостью. Атомы углерода в молекуле C_{60} размещаются на сферической поверхности в вершинах 20 неправильных гексагонов и 12 правильных пентагонов и связаны между собой ковалентной связью. Эта связь осуществляется обобществлением валентных электронов атомов. Валентные электроны каждого атома находятся в sp^2 -гибридизованных состояниях, сходных с состояниями электронов в графите. Длина связи С-С в пентагоне составляет 1,43 Å, такая же длина стороны гексагона, являющейся общей для обеих фигур, но сторона, общая для двух гексагонов, имеет длину около 1,39 Å. Радиус молекулы C_{60} составляет 0,357 нм. [3].

Ранее [4], было установлено, что введение фуллеренов в металлическую матрицу приводит к ее структурированию и значительному повышению прочности материала, изменению других ее свойств. В настоящей работе исследовались физические и физико-химические свойства пленок разной толщины систем Al- C_{60} , Cu- C_{60} и Ti- C_{60} .

Особенности формирования металл-фуллереновых пленок разного состава

Пленки получали в вакууме на установке «ВУП-4» конденсацией совмещенных атомно-молекулярных потоков при давлении остаточных паров воздуха $1 \cdot 10^{-4}$ Па. В качестве исходных материалов использовались особо чистые металлы (медь, алюминий, титан) и фуллеритовый порошок C_{60} чистоты 99,9 %, изготовленный по технологии, описанной в работе [5]. Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах менее 700 К, а температура испарения металлов значительно выше, то для получения металл-фуллереновых плёнок использовались два испарителя (отдельно для металла и фуллеренов). Разогрев испарителей обеспечивался пропусканием электрического тока. В качестве испарителей для металлов использовались молибденовые лодочки, для C_{60} — танталовые. Подложками служили оксидированный кремний и ситал.

Получение пленок с различным содержанием фуллеренов обеспечивалось варьированием плотностями атомно-кластерных потоков компонентов, что в свою очередь достигалось регулированием температуры испарителей и изменением их расположения относительно подложки. Необходимая концентрация фуллеренов в плёнке обеспечивалась поддержанием определенного соотношения скоростей поступления фуллерена и металла.

Плотности потока молекул фуллерена и атомов металлов определялись с помощью экспериментально построенных номограмм температурной зависимости скоростей испарения металлов и фуллеренов.

Реальная концентрация фуллеренов в металл - фуллереновых пленках определялась методом рентгеновского микроанализа по интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов металлов в пленках заданной толщины. Фазовый состав пленок контролировался на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3.0» в медном K_{α} -излучении. Структура пленок исследовалась с помощью атомного силового микроскопа и растрового электронного микроскопа LEO 1420VP. Измерение электрических и термоэлектрических характеристик производилось четырех-зондовым методом. Износ при трении рассчитывался по глубине канавки трения, измеренной интерферометрическим методом (интерферометр Линники МИИ-4).

На структуру конденсированных в вакууме на подложке из совмещенного атомно-молекулярного потока металл-фуллереновых пленок влияют как концентрация компонентов, так и технологические параметры (температура подложки, плотность потоков и энергия поступающих на подложку атомов и молекул). Размер и форма зерен пленочных сплавов зависят от типа металла, концентрации компонентов и температуры подложки и толщины пленок. На рис. 1. показаны зависимости размера зерен композиционных пленок Al- C_{60} и Cu- C_{60} .

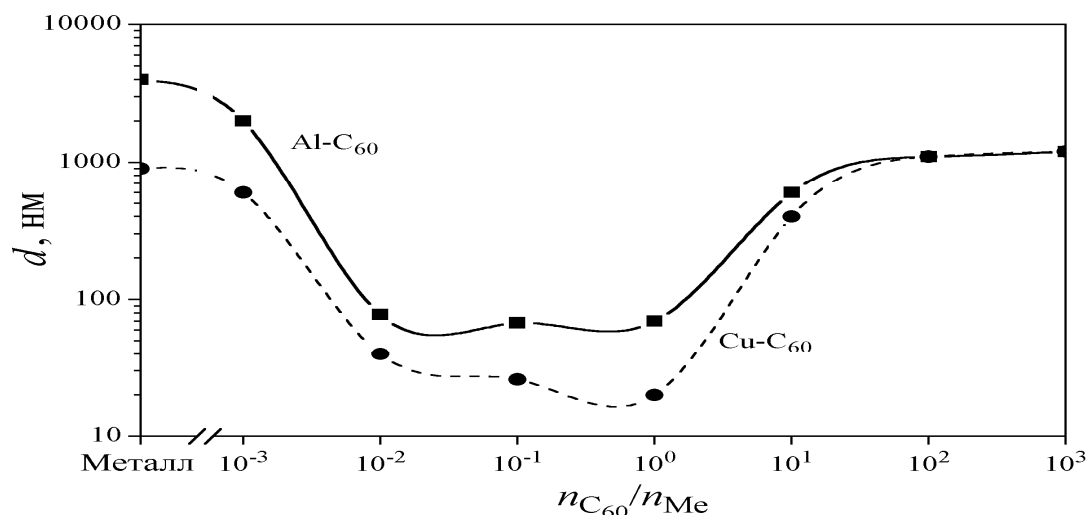


Рис.1. Зависимость среднего размера зёрен металл-фуллереновых плёнок от количества молекул фуллерена, приходящихся на 1 атом металла (толщина 100 нм).

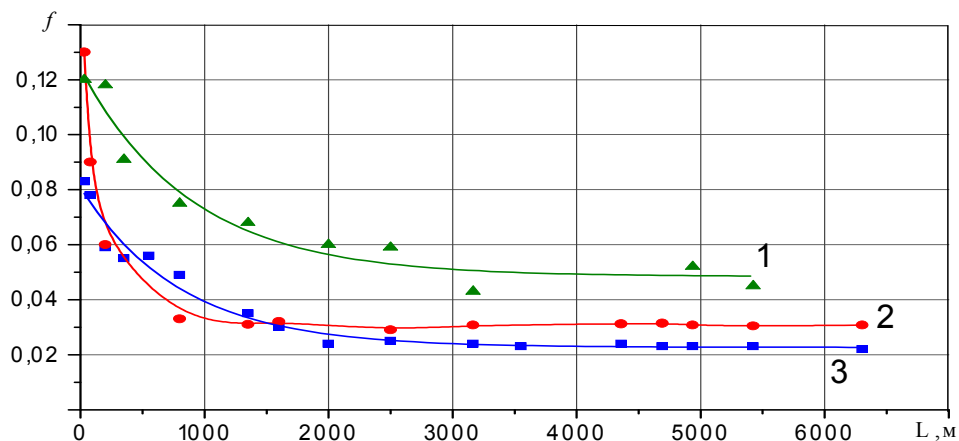
Для системы Al- C_{60} зерна преимущественно имеют вид пирамид, для системы Cu- C_{60} - вытянутых куполов, а для системы Ti- C_{60} - полусфер. Их линейные размеры составляют 30...3000 нм.

Выявленная зависимость среднего размера зёрен металл-фуллереновых плёнок от состава компонентов (количества молекул фуллерена, приходящихся на 1 атом металла) объясняется следующим: имея меньшую подвижность на поверхности подложки фуллерены ограничивают длину диффузионных прыжков, тем самым выступая центрами кристаллизации для металлических атомов, кроме того, в совмещённом потоке атомы металла и молекулы C_{60} могут создавать устойчивые образования в пространстве на подлёте к подложке.

Трибологические свойства металл-фуллереновых пленок

Экспериментально установлено, что коэффициент трения и износостойкость металл-фуллереновых пленок от типа металла, концентрации компонентов и температуры подложки и толщины пленок. Однако наиболее сильное изменение придает наличие молекул фуллеренов. При этом наибольший эффект достигается небольших долях (до 1,0 мас.% C_{60}). Рис. 2 иллюстрирует зависимости коэффициента трения от продолжительности испытаний

трибопары (от пути трения) пленка Ti-C₆₀-титан.



*Рис. 2. Зависимость коэффициента трения пары пленка Ti-C₆₀-титан от пути трения:
1 – Ti:C₆₀= 20; 2 – Ti:C₆₀= 120; 3– Ti:C₆₀=260.*

Анализ данных показывает, что для значений износостойкости композиционных пленок имеют аналогичные зависимости.

Электрические и термоэлектрические свойства металл-фуллереновых пленок

Установлено, что удельное электрическое сопротивление и термоэдс плёнок Me-C₆₀ изменяется в широких пределах в зависимости от долевого состава компонентов и толщины слоев. Показано, что для металл-фуллереновых пленок характерно с возрастанием толщины удельное электросопротивление уменьшается, а термоэдс возрастает. Изменение удельного сопротивления и термоэдс от толщины для Ti/C₆₀=120, показано на рис.3

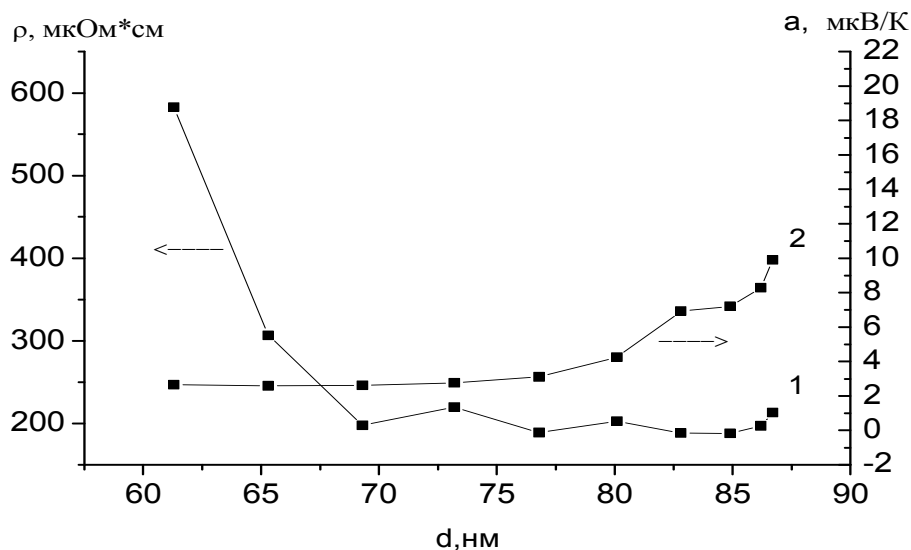
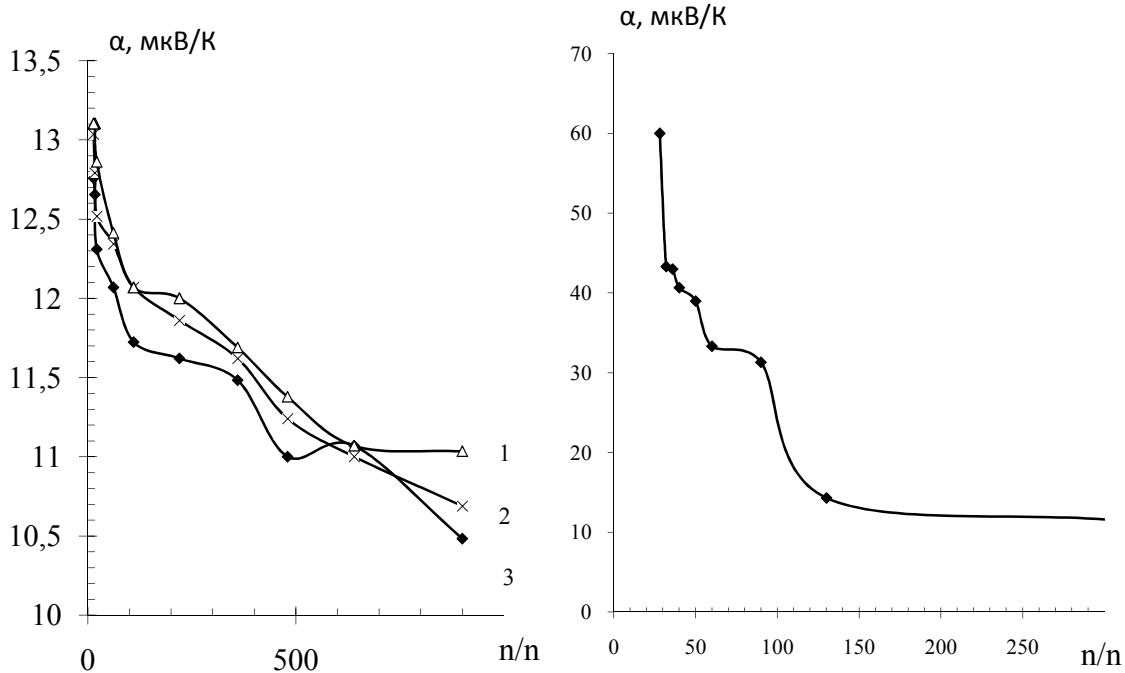


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления (1) и термоэдс (2) от толщины для плёнок с долевым составом C₆₀:Ti=120.

Толщинные зависимости удельного электросопротивления и термоэдс проявляются для малых (до 70-80 нм. для удельного электросопротивления и 100-150 нм для термоэдс) толщин. Однако наиболее сильное изменение как удельного электросопротивления так и термоэдс обеспечивается наличием молекул и кластеров фуллерена. Удельное электросопротивление

металл-фуллереновых пленок от концентрации фуллеренов изменяется на 14-15 порядков (от 10^{-6} до 10^{+9}).

Зависимость термоэдс от долевого соотношения n/n для плёнок Ti/C₆₀ приведены на рис. 4.



*Рис. 4. Зависимость термоэдс от долевого отношения Ti/C₆₀ с различным толщинами
1) $d=150$ нм., 2). $d=110$ нм., 3). $d=86$ нм.*

Зависимость термоэлектрической эффективности от долевого соотношения атомов металла и молекул фуллерена C₆₀ в пленках системы Ti-C₆₀ приведена на рис. 5.

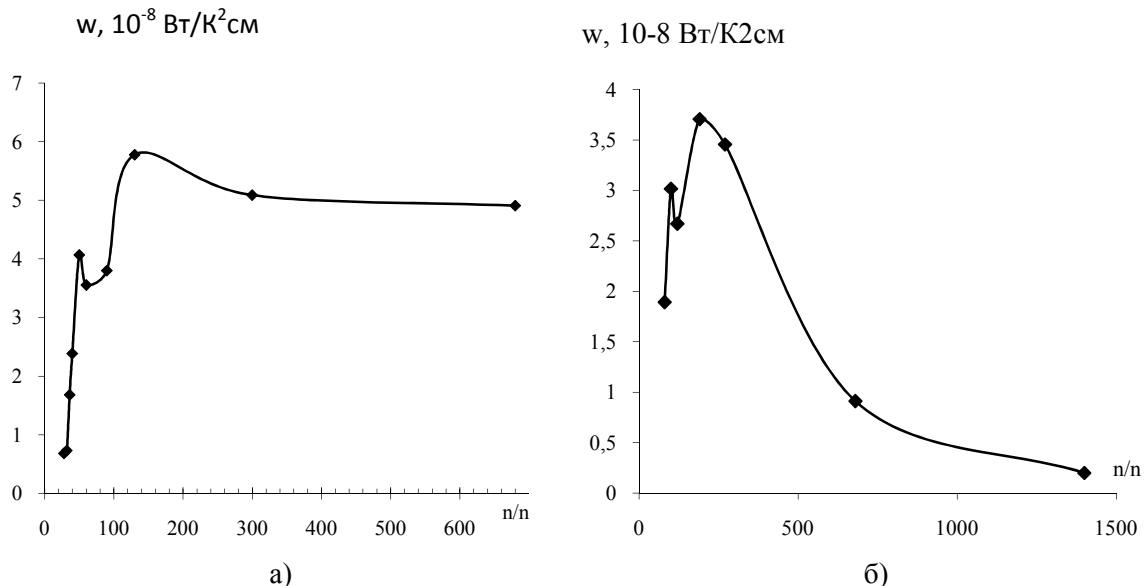


Рис.5. Зависимость термоэлектрической эффективности плёнок Ti-C₆₀ от долевого состава компонентов (толщины : а) $d_{cp} = 50$ нм., $d_{cp} = 110$ нм).

При совместной конденсации металлов и фуллеренов образуются гетерогенные структуры, состоящие из фаз: металлической, фуллеритовой, твёрдых растворов атомов металла в фуллерите и молекул фуллерена в кристаллическом или аморфном состояниях.

Обладая широким спектром значений удельного электрического сопротивления сплавы Me-C₆₀ интересны как электротехнические материалы.

Для металлов имеется соответствие между удельным сопротивлением ρ и термоэдс α равное $\rho/\alpha = \text{const}$. Полученные зависимости показывают, что это соотношение для плёнок Me-C₆₀ не выполняется, а имеет сложный характер.

С увеличением доли металла наблюдается рост термоэдс в несколько раз (в 5 раз для плёнок Ti-C₆₀). Значение термоэдс плёнок Ti-C₆₀ может достигать 60 мкВ/К. Однако использование этого эффекта затруднено из-за малой термоэлектрической эффективности $w = \alpha^2/\rho$. Для зависимостей термоэлектрической эффективности от долевого состава имеется максимум соответствующий долевному отношению Me-C₆₀ $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}} \approx 120$.

Уникальные свойства углеродных наночастиц и материалов их содержащие указывают на перспективы использования этих материалов в качестве покрытий в машиностроении, оптоэлектронике, биомедицине, авиационной, в других областях хозяйственной деятельности [6].

Заключение

Добавление молекул C₆₀ в металлические пленки существенно уменьшает размер структурных элементов до нанометровых, что может быть использовано для получения наноструктурных материалов.

Показано, что введение фуллеренов даже в небольших долях (до 1,0 мас.%) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяют их физические и физико-химические свойства. Особо сильную зависимость испытывают трибологические, электрические и термоэлектрические свойства.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований (Проект T15MH-001)

Литература

1. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры – основа перспективных материалов // ИФЖ. 2001. № 6. С. 106–112.
2. Витязь П.А., Свидуневич Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов. Мн.: Выш. шк., 2010. – 302 с.
3. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. Фуллерены. М.: МГУ 2004. – 688 с.
4. Shpilevsky E.M., Zhdanok S.A., Schur D.V. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy. Hydrogen Carbon Nanomaterials in clean Energy Hydrogen Systems- II. Dordrecht: SpringerScience, 2011. P. 23-39.
5. Патент РБ, МПК 6 В 01J 19/00. Устройство для получения фуллеренов. С. В. Адашкевич, А. С. Дрозд, Э. М. Шпилевский и др.
6. Витязь, П.А. Фуллерены в матрицах различных веществ // Витязь П.А., Шпилевский Э.М. ИФЖ. -2012.-Т.85, №4. С. 718-724.