

## СЕКЦИЯ 3 НАНОТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

### Диффузия в двухслойных металлофуллереновых пленках

*Э.М. Шпилевский, С.А. Филатов, \*Г. Шилагарди, \*Д. Улам-Оргих  
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси.  
Минск, Беларусь, [eshpilevsky@rambler.ru](mailto:eshpilevsky@rambler.ru)*

*\*Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия*

*Проведено моделирование и экспериментально изучены процессы диффузии в двухкомпонентных плёнках систем Ti-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub> разной толщины (с разными размерами элементов структуры). Установлено, что в изученных системах имеет место униполярная диффузия, поскольку коэффициенты диффузии металлов на порядки превышает коэффициенты диффузии молекул фуллерена C<sub>60</sub>. Определены параметры диффузии титана и меди в пленках фуллерита, значения которых зависят от размеров элементов структуры. Показано, что в двухслойных пленках, имеющих разные размеры элементов структуры, наблюдается структурный эффект Киркендалла.*

*Diffusion in double-wall metal fullerene films. E.M. Shpilevsky, S.A. Filatov, G. Shilagardi, D. Ulam-Orgikh. Modeling was carried out and diffusion processes were experimentally studied in two-component films of Ti-C<sub>60</sub> and Cu-C<sub>60</sub> systems of different thickness (with different sizes of structural elements). It has been established that unipolar diffusion takes place in the systems studied, since the diffusion coefficients of metals are orders of magnitude higher than the diffusion coefficients of fullerene C<sub>60</sub> molecules. The diffusion parameters of titanium and copper in fullerite films, the values of which depend on the size of the structure elements, are determined. It is shown that in two-layer films with different sizes of structural elements, the structural effect of Kirkendall is observed.*

#### Введение

Наноструктурированные материалы представляют собой особое конденсированное состояние веществ - макроскопические ансамбли ультрадисперстных частиц с размерами в несколько нанометров. При уменьшении размеров элементов роль диффузии увеличивается не только при производстве, но и при эксплуатации изделий (например, интегральных схем). В связи с нынешней актуализацией исследований ультрадисперсных структур с размером элементов порядка единиц или десятков нанометров, интерес к процессам массопереноса в них возрос.

При нанометровых размерах зерен возникает размерный эффект – размер зерен становится кинетическим и термодинамическим параметрами. При размерах кристаллитов 30-50 нм в них отсутствуют дислокации, при размере менее 20 нм частицы имеют сферическую форму [1]. Кроме того, при исследовании диффузии в системах металл- фуллерит появляются дополнительно три особенности. Первая, объём молекулы C<sub>60</sub> превышает атомный объём металлов в 30-40 раз, что должно сказаться на подвижности диффундирующих частиц. Вторая, размеры октаэдрических и тетраэдрических пор в решётке фуллерита соизмеримы с диаметром атомов металлов, поэтому они могут располагаться в этих порах, не деформируя исходную матрицу C<sub>60</sub>. Третья, вакансии в кристаллитах фуллерита могут служить стоком для диффундирующих атомов металла.

В представленной работе проведено моделирование и экспериментально изучены процессы диффузии в двухкомпонентных плёнках систем Ti-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub> разной толщины (разными размерами элементов структуры).

## 1. Моделирование диффузии в направлении перпендикулярном поверхности пленки

Тонкую плёнку можно описать как систему с малыми структурными элементами двух типов — зёрен и межзёренных областей («границ зёрен»), с значительно отличающимися коэффициентами диффузии. Соответственно диффузию в тонких поликристаллических плёнках можно описать как систему двух процессов — диффузию по границам зёрен и диффузию по кристаллической решётке зёрен.

Для расчёта зависимости концентрации диффузанта от размеров структурных элементов плёнок использовалась модель Гилмера и Фаррелла [2], в которой плёнки состоят из зёрен с плоскими параллельными эквидистантными границами между ними (рис.1).

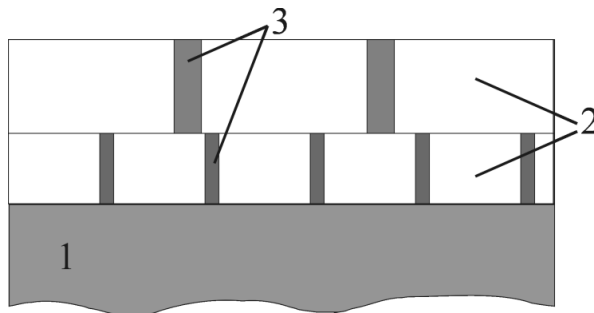


Рис.1. Схематическое изображение двухслойной пленки, состоящей из слоев А и В:  
1 — подложка; 2 — зёрна поликристаллических плёнок; 3 - межзёренные прослойки из различных фаз.

В модели Гилмера и Фаррелла границы зёрен в тонких плёнках можно описать как поверхности некоторой толщины, перпендикулярные поверхности подложки. Диффузию в направлении перпендикулярном поверхности плёнки можно описать как систему двух процессов — диффузию по границам зёрен и диффузию по кристаллической решётке зёрен. Средний поток  $\bar{J}$  диффузанта, находившегося на поверхности плёнки, в направлении перпендикулярном поверхности:

$$\bar{J} = J_b \eta + J_v (1 - \eta), \quad (1)$$

где  $J_b$  — поток по границам зёрен,  $J_v$  — поток по зёрнам,  $\eta$  — объёмная доля границ зёрен.

Если пренебречь вторым слагаемым (модель Фишера), то

$$\bar{J} \approx J_b \eta \quad (2)$$

Из выражений первого закона Фика для среднего потока и для потока по границам зёрен при

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \neq 0$$

получается выражение для эффективного коэффициента диффузии [3]:

$$D_y \approx D_b \eta \left( \frac{\partial C_b}{\partial y} \left( \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \right)^{-1} \right) \quad (3)$$

Производные от зернограницной концентрации и средней концентрации находились с привлечением выражений, полученных для модели плёнок Гилмера—Фаррелла, где

$$C_b(y,t) \equiv C(0,y,t) = C_0 \left[ 1 - \sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nm} Y_n(y) T_{nm}(t) \right], \quad \eta = \frac{\delta}{2L} \quad \text{и потому}$$

$$D_y \approx D_b \frac{\delta}{2L} \frac{\sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nm} \beta_n \cos(\beta_n y) T_{nm}(t)}{\sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nm} \beta_n \cos(\beta_n y) T_{nm}(t) \frac{\sin \gamma_{nm}}{\gamma_{nm}}} \quad (4)$$

При диффузии в двухслойной плёнке из-за неравенства эффективных коэффициентов диффузии компонентов А и В будет иметь место эффект Киркендалла [4] — граница раздела (плоскость Больцмана—Матано) будет перемещаться, причём скорость перемещения пропорциональна разности эффективных коэффициентов диффузии:

$$\begin{aligned} u(t) &= (D_{yA} - D_{yB}) \frac{\partial C_A}{\partial y} \Big|_{y=0} = \\ &= -C_0 \left\{ D_{bA} \frac{\delta_B}{2L_B} \sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nmB} \beta_{nB} T_{nmB}(t) - \right. \\ &\quad \left. - D_{bB} \frac{\delta_A}{2L_A} \left[ \sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nmA} \beta_{nA} T_{nmA}(t) \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \frac{\sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nmB} \beta_{nB} T_{nmB}(t) \frac{\sin \gamma_{nmB}}{\gamma_{nmB}}}{\sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nmA} \beta_{nA} T_{nmA}(t) \frac{\sin \gamma_{nmA}}{\gamma_{nmA}}} \right] \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости разности эффективных коэффициентов диффузии от размера зёрен, а на рис. 3 — от ширины межзёренных границ.

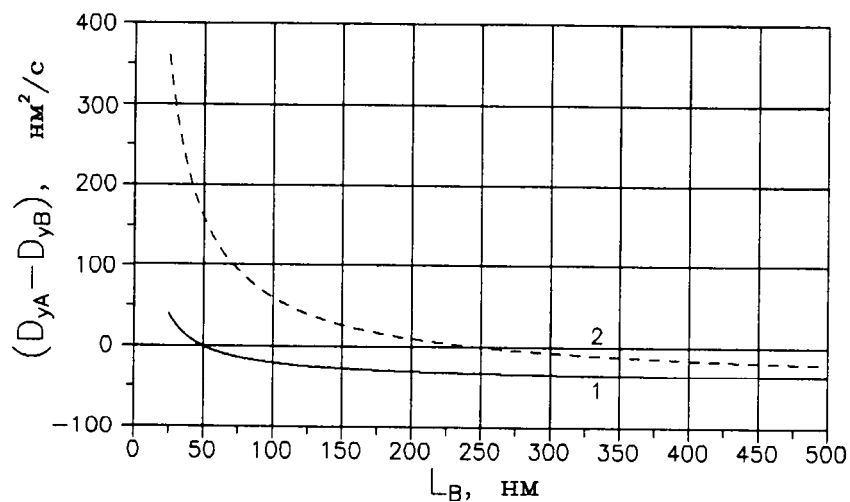


Рис. 2. Зависимость разности эффективных коэффициентов диффузии в слоях А и В от размера зёрен в слое В:  $L_A = 50$  нм;  $\delta_A = 1$  нм;  $D_{bA} = D_{bB} = 10^3$  нм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>; 1 —  $\delta_B = 1$  нм; 2 —  $\delta_B = 5$  нм.

Решение диффузионной задачи для наноструктурных плёнок выявило возможность проявления размерного эффекта Киркендалла, т.е. смещение первоначальной границы раздела материалов разной дисперсности (даже имеющих равные по значениям коэффициенты диффузии). В контактирующих системах, имеющих разную дисперсность структурных элементов наблюдается структурный эффект Киркендалла.

На основании зависимостей рис.2 и рис.3 следует, в тонких плёнках структурные параметры (размер зёрен, ширина межзёренных границ) могут усилить или ослабить эффект Киркендалла. Более того, эффект Киркендалла возможен даже при равенстве коэффициентов зернограничной ( $D_{bA} = D_{bB}$ ), и объёмной ( $D_{lA} = D_{lB}$ ) диффузии.

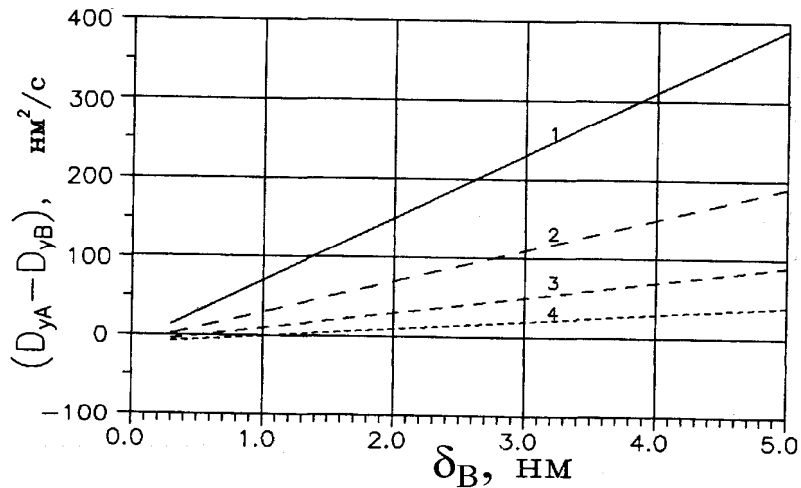


Рис. 3. Зависимость разности эффективных коэффициентов диффузии в слоях A и B от размера межзёренных границ слоя B:  $L_A = 200$  нм;  $\delta_A = 1$  нм;  $D_{bA} = D_{bB} = 10^3$  нм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.  
1 —  $L_B = 25$  нм; 2 —  $L_B = 50$  нм; 3 —  $L_B = 100$  нм; 4 —  $L_B = 200$  нм.

## 2. Эксперимент и результаты эксперимента

Пленки получали в вакууме на установке «ВУП-4» последовательной конденсацией атомных и молекулярных потоков при давлении остаточных паров воздуха  $1,0 \cdot 10^{-4}$  Па. В качестве испарителей для металлов использовались молибденовые «лодочки», для  $C_{60}$  — танталовые. Температура испарения составляла для титана - 2000 К и для меди 1450 К, температура сублимации молекул фуллерена составляла 670 К. Разогрев испарителей обеспечивался пропусканием электрического тока.

В качестве исходных материалов использовались особо чистые металлы: медь и титан (не хуже 99,99) и фуллеритовый порошок  $C_{60}$  чистоты 99,9 %, изготовленный по описанной ранее [5] технологии. Подложками служили оксидированный кремний. Диффузионный отжиг проводился в вакууме при давлении остаточных паров воздуха  $1,0 \cdot 10^{-4}$  Па. Для изучения диффузии были использованы образцы с размерами структурных элементов 40, 100, 180 нм. Температура диффузионного отжига составила 470, 520 и 570 К, времена отжига 30, 60 и 90 минут.

Концентрация диффузанта на поверхности пленки определялась по интенсивности характеристического рентгеновского излучения на сканирующем микроанализаторе ARL EMX-SM при ускоряющем напряжении 20 кВ. Размер структурных элементов определялся на том же анализаторе. В таблице 1 приведены некоторые данные экспериментов по диффузионному отжигу двухслойных пленок Ti- $C_{60}$  и Cu- $C_{60}$ .

Таблица 1. Значения концентрации металлов, диффундирующих через пленку фуллерита, выраженные в числе импульсов характеристического рентгеновского излучения.

Me-C <sub>60</sub>	L, нм	T, К	t <sub>1</sub> , мин	I <sub>1</sub> , имп.	t <sub>2</sub> , мин	I <sub>2</sub> , имп.	t <sub>3</sub> , мин	I <sub>3</sub> , имп.
Ti-C <sub>60</sub>	100	470	30	523	60	821	90	993
		520		610		934		1120
		570		752		1170		1491
	40	470		625		962		1264
		520		736		1087		1318
		570		642		961		1205
Cu-C <sub>60</sub>	100	470	30	642	60	961	90	1205
		520		788		1098		1312
		570		876		1222		1446
	40	470		965		1364		1624
		520						
		570						

Из кинетических кривых изменения концентрации металлов на поверхности и уравнению (4) рассчитывались коэффициенты диффузии для каждого типа образца и температуры диффузионного отжига. Энергия активации диффузии и предэкспоненциальный множитель определялись графическим методом из зависимостей коэффициентов диффузии от обратной температуры диффузионного отжига. Для расчета сдвига плоскости Матана использовалось уравнение (5). В таблице 2 приведены характерные параметры диффузии для массивных и пленочных образцов со структурными элементами разных размеров.

Экспериментально установленные значения коэффициентов диффузии в направлении перпендикулярном поверхности пленки превышали значения для массивных материалов на 5-6 порядков. Причины: а) диффузия по границам структурных элементов; б) более высокая вероятность образования адатомов (адсорбированных атомов) на поверхности частиц, которая зависит от размеров последних.

Таблица 2. Значения предэкспоненциальных множителей ( $D_0$ ) и энергии активации диффузии ( $E$ ) для массивных и пленочных образцов систем Ti-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub>.

Размер Зерна, [нм]	Ti-C <sub>60</sub>			Cu-C <sub>60</sub>		
	Диффузانت	LgD <sub>0</sub> [см <sup>2</sup> /с]	E, эВ	Диффузانت	LgD <sub>0</sub> [см <sup>2</sup> /с]	E, эВ
3000	Ti	- 10	2,1	Cu	-11	1,8
180	Ti	-6	1,0	Cu	-6	0,8
100	Ti	-4	0,6	Cu	- 5	0,6
40	Ti	-4	0,4	Cu	-3	0,4

Высокие значения параметров диффузии (энергии активации и частотного множителя) в пленочных образцах показывают, что определяющую роль в формировании диффузионных потоков играют адатомы. При этом с уменьшением размеров структурных элементов возрастает не только доля межзеренных границ, по которым диффузия адатомов осуществляется более интенсивно, но, по-видимому, возрастает так же способность зерен к образованию адатомов.

Наличие октаэдрических и тетраэдрических пор в решётке фуллерита создает условия для образования металлофуллереновых фаз, хотя для меди и титана взаимодействие с атомарным углеродом затруднено. Метастабильные фазы в ультрадисперсных структурах наблюдали в ряде систем ранее [6]. Нами установлено образование фаз Cu<sub>6</sub>C<sub>60</sub>, Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>60</sub> в тонкопленочных структурах, хотя эти металлы не взаимодействуют с атомарным углеродом.

Аномально высокие коэффициенты диффузии металлических атомов в слоях фуллерита C<sub>60</sub> обусловлены большими межмолекулярными пространствами в этих кристаллах, что позволяет атомам металлов легко мигрировать в фуллеритовом слое.

В металл-фуллеритовых системах возможно формирование упорядоченных кластерных вкраплений, которые заполняют места дефектов структуры кристалла фуллерита.

Литература

1. Шпак А.П., Коржик В.Н., Куницкий Ю.А., Шматко О.А. Материалы с нано- и квазикристаллической структурой.- Киев: Курдюмов институт металлофизики НАНУ.2004.- 110 с.
2. Gilmer G. H., Farrell H. H. Grain-boundary diffusion in thin films. II. Multiple grain boundaries and surface diffusion // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 4373—4380.
3. Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э. Объёмная деформация при одномерной диффузии в силовом поле // Молекулярная биология, химия и физика неравновесных систем.— Иваново: Изд. центр «Юнона», 2002.— С. 134—137.
4. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твёрдых телах.— М.: "Металлургия", 1974.
5. 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. PP. 23-39.
6. Шпилевский Э.М. Особенности массопереноса в наноматериалах. //Сборник тезисов докладов V Украинской научной конференции по физике полупроводников. (Ужгород 9-15 октября 2011) Ужгород: ИФП НАН Украины. 2011. С. 117-118.

## **Осаждение на поверхности трековых мембран двухслойных супергидрофобных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме**

*Л.И. Кравец, \*М.А. Ярмоленко, \*А.А. Рогачев, \*\*Р.В. Гайнутдинов, Н.Е. Лизунов*  
*Дубна, Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций*  
*им. Г.Н. Флерова, ул. Жолио-Кюри, 6*  
*\*Гомель, Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, ул. Советская, 104*  
*\*\*Москва, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и*  
*фотоника» РАН, Ленинский пр., 59, E-mail: kravets@jinr.ru*

*В работе рассмотрена возможность формирования двухслойного супергидрофобного покрытия на пористой подложке путем электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. В качестве пористой подложки использовалась полиэтилентерефталатная трековая мембрана с диаметром пор 250 нм. Для образования первого слоя на поверхности мембраны, обладающего гидрофобными свойствами, в качестве мишени использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен, а для формирования второго супергидрофобного слоя в качестве материала мишени применяли политетрафторэтилен.*

*Deposition onto a track-etched membrane surface of double-layer superhydrophobic coatings via electron-beam dispersion of the polymers in vacuum. L.I.Kravets, M.A.Yarmolenko, A.A.Rogachev, R.V.Gainutdinov, N.E.Lizunov. The present paper describes the possibility of double-layer superhydrophobic coatings formation onto a porous substrate via the electron-beam dispersion of the polymers in vacuum. A poly(ethylene terephthalate) track-etched membrane with a pore diameter of 250 nm was used as a porous substrate. The ultra-high molecular weight polyethylene was used for deposition as a target material to form the first hydrophobic layer on the membrane surface and polytetrafluoroethylene was used for deposition as a target to form the second superhydrophobic layer.*

В настоящее время наиболее перспективным методом мембранного разделения является мембранная дистилляция (МД) [1, 2]. По сравнению с баромембранными методами (обратный осмос, ультра- и микрофльтрация) МД имеет важные преимущества, заключающиеся, в первую очередь, в возможности концентрирования многих нелетучих органических и неорганических веществ до концентраций, практически близких к пределу их растворимости. Кроме того,