

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

П. Тувшинтур<sup>1,\*</sup>, Д. Улам-Оргих<sup>1</sup>, Э.М. Шпилевский<sup>2</sup>, С.А. Филатов<sup>2</sup>, Г. Шилагарди<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия

<sup>2</sup> Институт тепло- и массообмена им. А.А. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

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.

## 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 C-C 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 -

\* Electronic address: tuvshintur@num.edu.mn

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  $K_{\alpha}$ -излучении. Структура пленок исследовалась с помощью атомного силового микроскопа и растрового электронного микроскопа LEO 1420VP. Измерение электрических и термоэлектрических характеристик производилось четырехзондовым 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 рисунке 1. показаны зависимости размера зерен композиционных пленок Al-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub>.

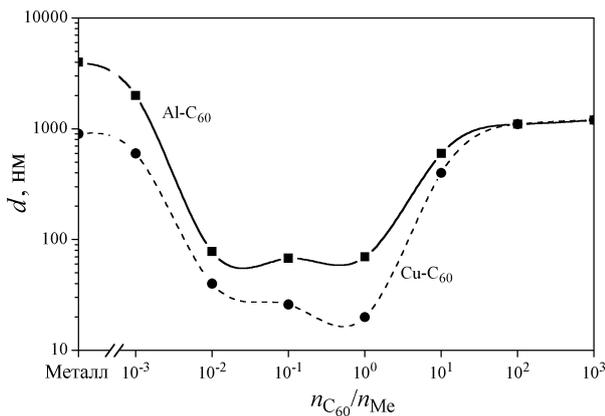


Рис.1. Зависимость среднего размера зёрен металл-фуллереновых плёнок от количества молекул фуллерена, приходящихся на 1 атом металла (толщина 100 нм.)

Для системы Al-C<sub>60</sub> зерна преимущественно имеют вид пирамид, для системы Cu-C<sub>60</sub> – вытянутых куполов, а для системы Ti-C<sub>60</sub> – 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<sub>60</sub> 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<sub>60</sub>). Рисунок 2 иллюстрирует зависимости коэффициента трения от продолжительности испытаний трибопары (от пути трения) пленка Ti-C<sub>60</sub>-титан.

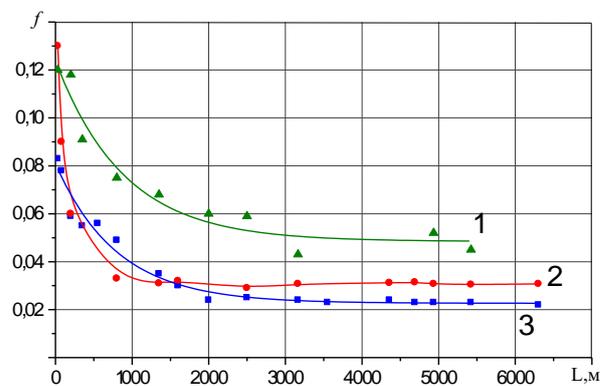


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения пары пленка Ti-C<sub>60</sub>-титан от пути трения: 1 – Ti:C<sub>60</sub>= 20; 2 – Ti:C<sub>60</sub>= 120; 3 – Ti:C<sub>60</sub>=260.

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-C<sub>60</sub> 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  $Ti/C_{60}=120$ , показано на рис.3

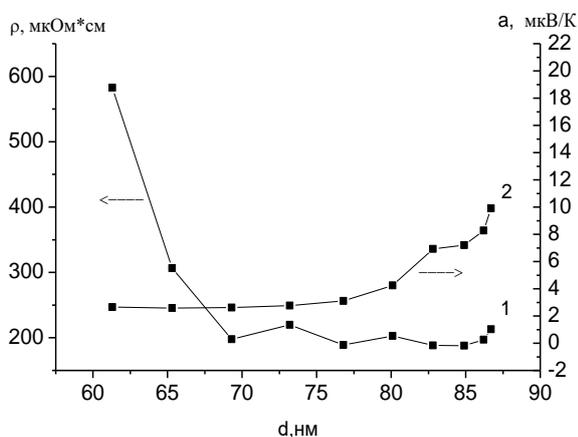


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления (1) и термоэдс (2) от толщины для плёнок с долевым составом  $C_{60}:Ti=120$ .

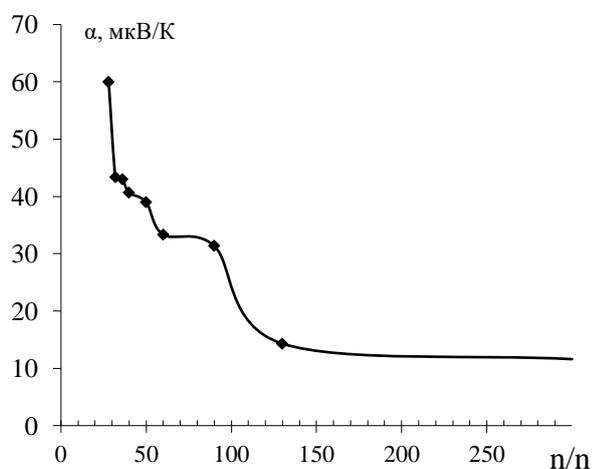
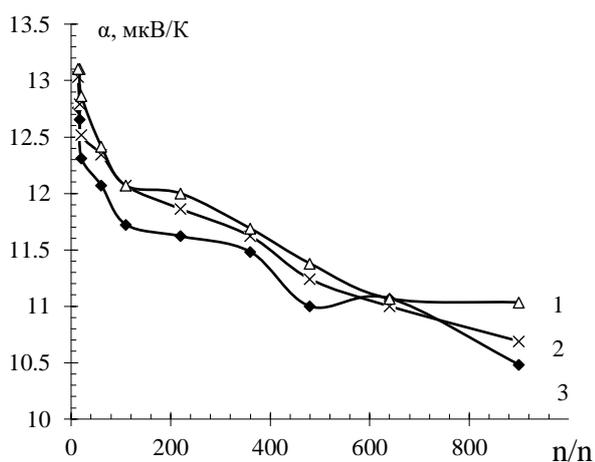


Рис. 4. Зависимость термоэдс от долевого отношения  $Ti/C_{60}$  с различным толщинами 1)  $d=150$  нм., 2).  $d=110$  нм., 3).  $d=86$  нм., 4)  $d=50$  нм.

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  $Ti/C_{60}$  приведены на рис. 4.

Зависимость термоэлектрической эффективности от долевого соотношения атомов металла и молекул фуллерена  $C_{60}$  в пленках системы  $Ti-C_{60}$  приведена на рис 5.

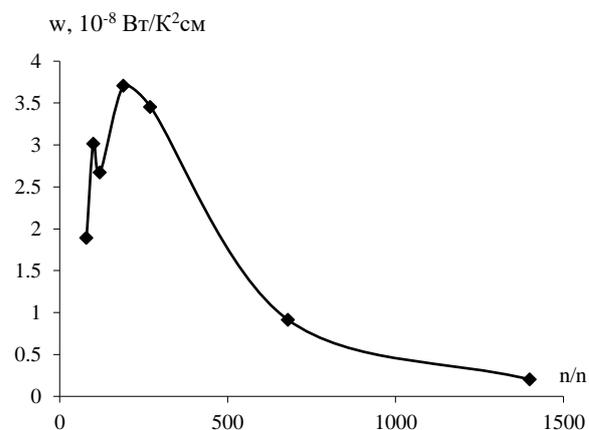
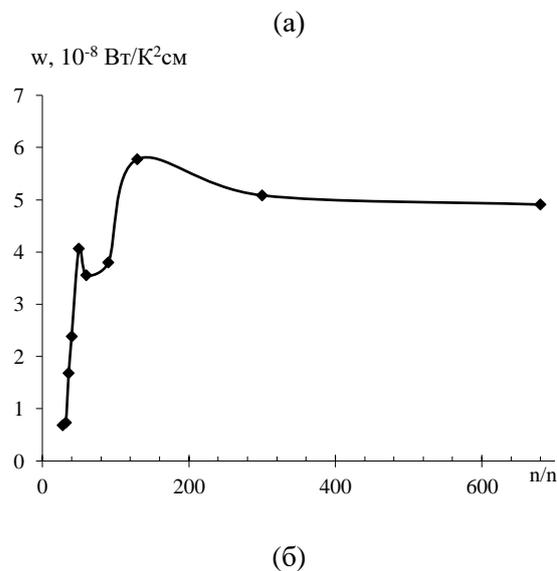


Рис.5. Зависимость термоэлектрической эффективности плёнок  $Ti-C_{60}$  от долевого состава компонентов (толщины: а)  $d_{cp} = 50$  нм,  $d_{cp} = 110$  нм.)

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-C<sub>60</sub> интересны как электротехнические материалы.

Для металлов имеется соответствие между удельным сопротивлением  $\rho$  и термоэдс  $\alpha$  равное  $\rho/\alpha = \text{const}$ . Полученные зависимости показывают, что это соотношение для плёнок Me-C<sub>60</sub> не выполняется, а имеет сложный характер.

С увеличением доли металла наблюдается рост термоэдс в несколько раз (в 5 раз для плёнок Ti-C<sub>60</sub>). Значение термоэдс плёнок Ti-C<sub>60</sub> 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-C<sub>60</sub>  $n_{\text{Me}}/n_{\text{C60}} \approx 120$ .

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

### Заключение

Добавление молекул C<sub>60</sub> 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.

### Литература

[1] Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф. Фуллерены и

фуллерено-подобные структуры – основа перспективных материалов. ИФЖ. 2001. № 6. С. 106–112.

- [2] Витязь П.А., Свидунович 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 РФ, 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.