

PACS numbers: 61.48.-с, 68.37.Нк, 81.05.ub, 81.15.Pq, 81.16.Nd, 88.30.R-

Методика нанесения тонких фуллереновых пленок на циркониевые подложки

Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, Н. Г. Хотыненко, В. М. Адеев,
Л. В. Третьякова*, А. П. Помыткин, А. Ю. Власенко, Н. В. Матысина**

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

**Национальный университет ядерной энергии и промышленности,
Севастополь, Крым, Украина*

***Национальный горный университет,
просп. Карла Маркса, 19,
49060 Днепрпетровск, Украина*

Показана возможность формирования тонких фуллереновых пленок на циркониевых подложках из растворов фуллеренов в углеводородных растворителях электрохимическим способом. Показано, что при оптимальном выборе скорости и времени осаждения фуллерены распределяются на поверхности подложки в виде сплошной однородной пленки с хорошей адгезией, не скалывающейся при механических воздействиях на ее поверхность. Исследована структура полученных пленок и показана ее зависимость от условий формирования.

Показано можливість формування тонких фуллеренових плівок на цирконійових підложках з розчинів фуллеренів у вуглеводневих розчинниках електрохімічним способом. Показано, що при оптимальному виборі швидкості й часу осадження фуллерени розподіляються на поверхні підложки у вигляді суцільної однорідної плівки з хорошою адгезією, яка не сколюється при механічних впливах на її поверхню. Досліджено структуру одержаних плівок і показано її залежність від умов формування.

The possibility of thin fullerene films forming on the zirconium substrates from fullerene solutions in the hydrocarbon solvents by the electrochemical method is shown. As demonstrated, choosing an optimal rate and time of deposition, the fullerenes are distributed on the substrate surface in the form of continuous homogeneous film with a good adhesion without chipping at the mechanical action on its surface. The structure of fabricated films is studied, and its dependence on the formation conditions is demonstrated.

Ключевые слова: подложка, цирконий, Ni-электроды, электроосаждение, пленка, фуллерен, толуол, этанол, структура, СЭМ, скорость осаждения, время осаждения.

(Получено 15 апреля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Повышение прочностных характеристик материалов, в частности, тех, которые используются для изготовления чехлов твэлов, например, циркония, является достаточно актуальной задачей. Известно, что свойства материалов можно изменить путем нанесения на их поверхность мономолекулярных или тонких пленок структурно организованных молекул другого вещества [1, 2]. Использование для этой цели фуллеренов позволяет перенести уникальные свойства углеродного кластера на поверхность материала подложки. Склонность фуллеренов к образованию агрегатов за счет нековалентных взаимодействий обеспечивает формирование стабильных и структурно организованных пленок фуллеренов на поверхности подложки [3]. При этом задача упрочнения материала подложки может быть разрешена путем карбидизации его поверхности и с учетом фазовых превращений в матрице материала — формированием многофазной защитной пленки в приповерхностном слое материала подложки.

В данной работе приведены результаты отработки технологии формирования электрохимическим методом тонких фуллереновых пленок на циркониевой подложке, а также результаты исследования структуры полученных пленок и их зависимость от режимов образования.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкие пленки на циркониевые подложки наносились электрохимическим способом из растворов фуллеренов в углеводородных растворителях, в частности, толуоле. Для этой цели использовали двухэлектродную ячейку с рабочим объемом до 40 мл. Источник постоянного тока позволял варьировать разность потенциалов между электродами от 1 до 2000 В и силу тока до 1 мА. Электропроводность раствора фуллеренов в толуоле (ТФ) обеспечивалась введением полярного растворителя, например, этанола в раствор. Объемное соотношение толуола к этанолу составляло 6:1.

Используемые для раствора фуллерены были выделены из сажи, полученной электродуговым способом, и состояли в основном из фуллеритов C_{60} (основной), C_{70} и незначительного количества фуллеритов высшего порядка. Согласно РФА исходный фуллерит имел ГЦК-решетку. Концентрация фуллеренов в растворе отвечала 2,8 мг/мл.

В качестве материала для электродов использовали никель и цирконий. Рабочая площадь электродов составляла $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Расстояние между электродами было постоянным и равнялось 5 мм. На один из Ni-электродов, а именно, Ni-анод, крепились циркониевые подложки, размер которых находился в пределах $\sim 3 \times 8 \text{ мм}^2$. Перед работой циркониевые подложки и Ni-электроды механически полировались и обезжиривались. Раствор фуллеренов в толуоле перед работой фильтровался.

Электроосаждение тонких фуллереновых пленок на циркониевые подложки проводилось при постоянной разности потенциалов между электродами и изменяющейся плотности электрического тока. В зависимости от режимов электроосаждения фуллеренов на циркониевые подложки можно было получать пленки различной толщины. Варьировались как величина разности потенциалов ме-

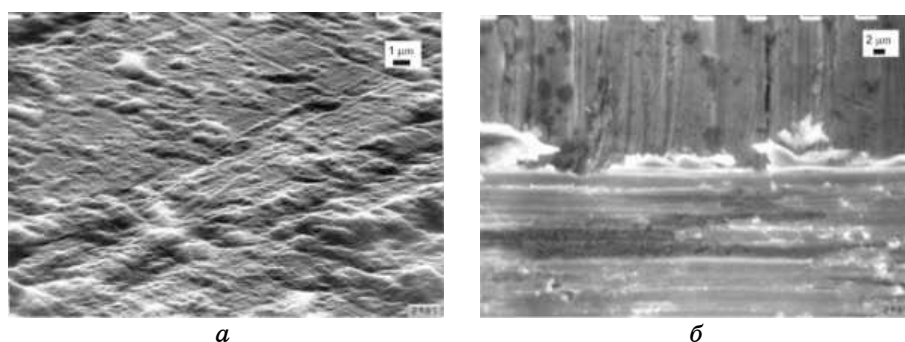


Рис. 1. Структура фуллереновой пленки, полученной при разности потенциалов между электродами $U = 600 \text{ В}$ и времени осаждения $t = 40 \text{ мин}$: а) общий вид; б) след от механического воздействия.

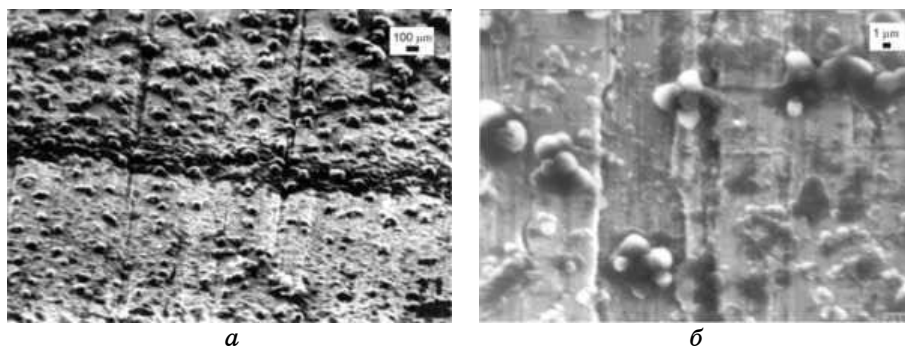


Рис. 2. Структура фуллереновой пленки, полученной при разности потенциалов между электродами $U = 1000 \text{ В}$ и времени осаждения $t = 30 \text{ мин}$: а) общий вид; б) кристаллы фуллерита.

жду электродами, так и время электроосаждения пленки.

Результаты исследований структуры тонких фуллереновых пленок, полученных в разных условиях электрохимическим методом, представлены на рис. 1–4. Структура полученных пленок изучалась с помощью СЭМ.

Пленка, структура которой представлена на рис. 1, *а, б*, получена при малой скорости осаждения ($U = 600$ В), но осаждение продолжалось в течение длительного времени ($t = 40$ мин). Образованная пленка является сплошной, с хорошей адгезией, не скалывающаяся при механическом воздействии на ее поверхность. На рисунке 1, *а* представлен общий вид пленки, на рис. 1, *б* — след от механического воздействия на ее поверхность.

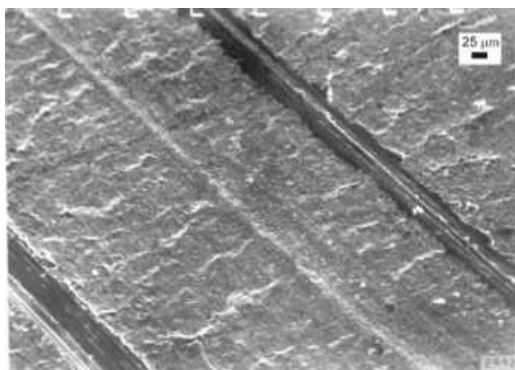


Рис. 3. Структура фуллереновой пленки, полученной при разности потенциалов между электродами $U = 1000$ В и времени осаждения $t = 25$ мин. След от механического воздействия.

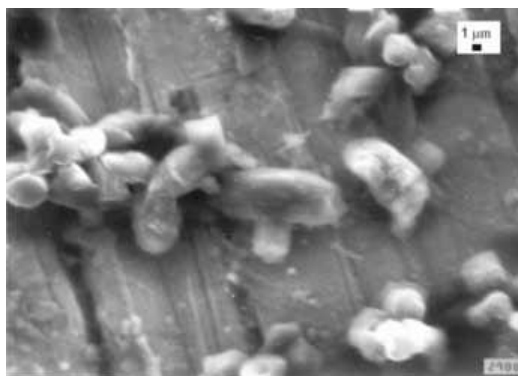


Рис. 4. Структура фуллереновой пленки, полученной при разности потенциалов между электродами $U = 800$ В и времени осаждения $t = 45$ мин. На поверхности пленки видны скопления кристаллов фуллерита.

Увеличение скорости осаждения пленки при достаточно длительном времени ее формирования приводит к образованию скопления кристаллов фуллерита на поверхности пленки. Так, на рисунке 2 а, б представлена структура пленки, полученной при большой скорости осаждения ($U = 1000$ В), но осаждение проводилось в течение более короткого времени ($t = 30$ мин). На поверхности пленки видны крупные кристаллы фуллерита, пленка не однородная по толщине.

На рисунке 3 представлена структура пленки (и след от механического воздействия на ее поверхность), которая осаждалась с высокой скоростью ($U = 1000$ В), но в течение короткого времени ($t = 25$ мин). Эта пленка является однородной и сплошной. На ее поверхности нет крупных кристаллов фуллерита. След от механического воздействия на ее поверхность указывает на хорошую адгезию пленки.

Пленка, структура которой представлена на рис. 4, осаждалась со средней скоростью ($U = 800$ В), но в течение достаточно длительного времени ($t = 45$ мин). На поверхности пленки в этом случае образовались скопления кристаллов фуллерита, и она является неоднородной по толщине.

3. ВЫВОДЫ

Из анализа полученных результатов следует, что структура и толщина тонких пленок определяются как скоростью их формирования, так и временем осаждения пленки. При оптимальном выборе скорости и времени осаждения фуллерены распределяются на поверхности подложки в виде сплошной тонкой однородной пленки с хорошей адгезией, не скалывающейся при механических воздействиях на ее поверхность (рис. 1, 3). На ней отсутствуют скопления кристаллов фуллерита, которые появляются при иных условиях формирования пленки (рис. 2, 4).

Таким образом, в работе показана возможность электроосаждения тонких однородных фуллереновых пленок на циркониевые подложки из растворов фуллеренов в углеродоводородных растворителях электрохимическим способом. Исследована структура полученных пленок и показана зависимость ее от условий формирования пленок. Приведены оптимальные режимы получения тонких фуллереновых пленок.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**: 411 (1953).
2. А. М. Ляхович, З. Н. Морозов, В. А. Трапезников и др., *Электрохимия*, **19**, № 3: 289 (1983).
3. Р. З. Бахтизин, Т. Хашицуме, Ш.-Д. Вонг, Т. Сакурай, *УФН*, **167**, № 3: 289 (1997).