

02;11

Исследования энергии связи между молекулами фуллерена в тонких пленках

© М.А. Ходорковский, С.В. Мурашов, Т.О. Артамонова,
А.Л. Шахмин, А.А. Беляева

ФГУП РНЦ „Прикладная химия“, С.-Петербург
E-mail: mkhodorkovskii@rscac.spb.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2003 г.

Исследования, проведенные с помощью метода термодесорбционной масс-спектрологии, показали, что молекулы фуллеренов в пленках, сформированных с использованием сверхзвукового молекулярного пучка (СМП), имеют существенно большие температуры десорбции (827.8 К) по сравнению с пленками, получаемыми традиционным методом термического осаждения (ТО) в вакууме (583 К). Специфика термодесорбционных исследований позволяет предположить, что наблюдаемые высокие значения энергии связи молекул фуллерена в СМП-пленках могут объясняться образованием полимерных структур в процессе нагрева пленки.

В работе [1] был предложен новый метод нанесения тонких пленок с помощью импульсного сверхзвукового молекулярного пучка, обогащенного молекулами напыляемого вещества. Исследования модификации фазового состава этих пленок в процессе лазерного воздействия методом комбинационной спектроскопии [2] показали, что в зависимости от дозы лазерного облучения в СМП-пленке формируются такие же полимерные структуры, как и в объемных фуллереновых образцах в условиях высокого давления и температуры [3]. Эти структуры обеспечивают трансляцию подводимой лазерной мощности на весь полимерный ансамбль, в результате чего молекулярная структура

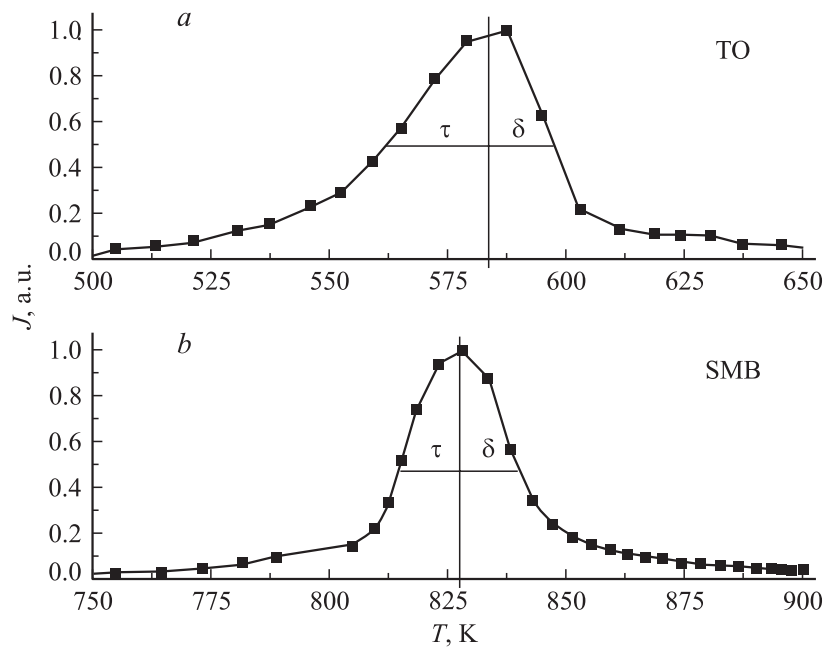
фуллеренового каркаса сохраняется в СМП-пленках вплоть до полного их испарения. Следует заметить, что высокая „лазерная прочность“ характерна только для СМП фуллереновых пленок, в то время как традиционные ТО пленки деградируют под действием лазерного излучения малой мощности [2].

В работе [2] сделано предположение, что способность СМП-пленок к полимеризации может являться следствием их более высокой плотности и существенно большей энергии связи между молекулами фуллерена. С целью выяснения этого вопроса в настоящей работе проведено исследование энергии связи фуллеренов в различных пленках с помощью термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС).

Экспериментальная часть исследований состояла в измерении зависимости концентрации молекул фуллерена от температуры пленки. С этой целью пленки фуллеренов, нанесенные на подложки из монокристаллов Мо или Ni, нагревались в вакуумной камере (скорость нагрева $10^{\circ} \text{ s}^{-1}$), а концентрация молекул регистрировалась с помощью квадрупольного масс-спектрометра, настроенного на массу 720 у. Результаты этих измерений для ТО- и СМП-пленок фуллеренов приведены на рисунке.

Как видно из этого рисунка, максимум температуры десорбции молекул фуллерена, нанесенных методом термического осаждения, составляет 584 К. Подобная температура десорбции молекул фуллеренов наблюдалась также в [4], где пленка формировалась при осаждении паров фуллерена из ячейки Кнудсена на предварительно прогретую до 1200 К поверхность высокоориентированного пиролитического графита (НОРГ). Энергия активации десорбции C_{60} (E_d), рассчитанная в этой работе для первого монослоя, составила 1.69 eV, что соответствует по порядку величины слабым Ван-дер-Ваальсовым связям между молекулами.

В то же время максимальная температура десорбции молекул фуллерена в СМП-пленках (см. рисунок) превышает 800 К, что указывает на существенно большую величину энергии связи между молекулами фуллерена в этих пленках. Сходные температуры десорбции молекул фуллерена наблюдались в [5] для пленок фуллерена на поверхности и в соединении с высокотемпературным жесткоцепным полиимидом. Температура десорбции фуллеренов из последних также превышает 800 К. Сопоставление термодесорбционных состояний C_{60} на поверхности и в объеме пленки полиимида, по мнению авторов работы [5],



Спектры термостимулированной десорбции: *a* — для ТО- и *b* — для СМП-пленок фуллеренов.

говорит о менее прочных связях молекулы C_{60} с поверхностными макромолекулами уже сформированной пленки по сравнению со связями, возникающими при введении C_{60} в исходную матрицу до нанесения пленки на металлическую подложку и формирования полиимида.

Примерно равные по величине температуры десорбции молекул фуллерена из полиимидной и СМП-пленок могут быть следствием сходной природы межмолекулярных связей молекул и полимерных структур, хотя авторы [5] отмечали, что десорбция фуллерена может быть связана и с разложением полимерной матрицы при температуре выше 800 К.

Как следует из работы [2], первоначально фуллерены в СМП-пленках находятся в неполимеризованном состоянии („pristine C_{60} “), и только под действием лазерного излучения происходит быстрый процесс

полимеризации, где термический фактор играет существенную роль. Поскольку существуют данные, подтверждающие повышенную плотность СМП-пленок (например, особенности их спектров характеристических потерь [6]), быстрый ее нагрев может быть сходен с процессом формирования полимерных структур в условиях высокой температуры и давления. При этом стадия сжатия (формирование плотной пленки фуллеренов) и стадия прогрева оказываются разнесенными во времени.

При рассмотрении пиков термодесорбции для СМР- и ТО-пленок можно отметить существенное отличие их форм (см. рисунок). В исследуемых образцах отношение полуширин низкотемпературной части пика (τ) к высокотемпературной части (δ) равно 1.84 для ТО- и 1.08 для СМП-пленок. Форма пиков десорбции зависит от порядка десорбции [7] и может быть использована для определения порядка реакции. Пик второго порядка десорбции симметричен ($\tau \approx \delta$), а пик первого порядка асимметричен ($\tau > \delta$). В случае СМП-пленки площади низко- и высокотемпературных частей пиков десорбции почти совпадают, что говорит о возможности реакции второго порядка. Для ТО-пленки, напротив, наблюдается асимметричный спектр, что свидетельствует о реакции первого порядка.

Из полученных экспериментально значений δ и T_{\max} была рассчитана энергия связи адсорбированных молекул (или, более точно, энергия десорбции E_d) с использованием формулы Редхеда [7]:

$$E_d = \chi RT_{\max}^2 / \delta,$$

где χ — порядок реакции (1 или 2 для реакций первого и второго порядка соответственно), T_{\max} — температура максимального сигнала термодесорбции, равная 827.8 и 583 К для СМП- и ТО-пленок соответственно, δ — полуширина пика десорбции на половине высоты, со стороны высоких температур, равная 12 К для СМП- и 15.3 К для ТО-пленок. Исходя из полученных данных, рассчитанная энергия активации десорбции E_d для ТО-пленок фуллерена составила 1.91 eV, что близко к значению десорбции фуллеренов с поверхности углерода, полученного в работе [4]. В то же время энергия E_d для СМП-пленок оказалась существенно выше — 9.8 eV. Столь аномально высокое значение энергии активации ближе к энергии связи молекулы фуллерена в полимерной структуре, отрыв от которой в случае десорбции проходит по типу реакции второго порядка.

В результате проведенной работы показано, что энергия десорбции молекул фуллерена из СМП-пленки существенно превышает таковую для пленок, нанесенных обычным методом термического осаждения. Причиной необычного поведения СМП-пленок может быть их полимеризация при нагреве в процессе измерений методом термодесорбционной масс-спектрометрии.

Авторы выражают признательность Е.Е.Е. Cambell за методическую помощь в проведении эксперимента.

Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 01-03-33162 и 01-02-16782) и РНТП „Фуллерены и атомные кластеры“.

Список литературы

- [1] Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Мурашов С.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 10. С. 20–23.
- [2] Ходорковский М.А., Мурашов С.В., Артамонова Т.О. и др. // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 2. С. 118–123.
- [3] Rao A.M., Eklund P.C., Hodeau J.-L. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. N 7. P. 4766–4773.
- [4] Hendrik Ulbricht, Gunnar Moos, Tobias Hertel // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. N 9. P. 095501–1–4.
- [5] Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 17. С. 46–52.
- [6] Шахмин А.Л., Ходорковский А.М., Мурашов С.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 3. С. 1–6.
- [7] Вудраф Д., Делчар Т. // Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.