

02;05;12

Диффузия фуллерена C_{60} в тонких слоях аморфных полимеров: полистирол и поли- α -метилстирол

© А.О. Поздняков, Б.Л. Баскин, О.Ф. Поздняков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2004 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) исследована диффузия C_{60} из субмикронных пленок смесей полимер–фуллерен. Определены энергетические параметры диффузии C_{60} в слоях полистирола (ПС) и поли- α -метилстирола (П- α -МС). Последние сопоставлены с параметрами десорбции молекул C_{60} из мультислоя чистого фуллерена, нанесенного на подложку из раствора в толуоле.

Диффузия является одним из ключевых свойств наноструктурированных материалов, так как она контролирует их структурную стабильность и многие другие физические свойства [1,2]. Учет диффузии частиц в гетероструктурах нанометрового диапазона особенно необходим, так как „размытие“ границ раздела даже на несколько ангстрем весьма существенно определяет свойства гетероструктуры. Например, введение C_{60} в серийный фоторезист (в частности, полиметилметакрилат, (ПММА) ZEP520, SAL601) позволяет значительно повысить контрастность получаемых нанометровых шаблонов [3]. Термическая стабильность тонких пленок аморфных полимеров, допированных молекулами C_{60} , часто определяет возможность их широкого использования в микроэлектронике. В конденсированных средах диффузионный процесс может лимитировать как кинетику химических реакций макромолекул, ответственных за термостабильность полимерной матрицы [4], так и кинетику многих фотопроцессов [5], т.е. определяет долговечность структур различного назначения.

Настоящая работа посвящена изучению методом ТДМС состояния молекул фуллерена C_{60} в субмикронных слоях химически не связанных (смесовых) композиций полимер–фуллерен в широком диапазоне концентраций фуллерена. Кинетические закономерности выделения C_{60} из

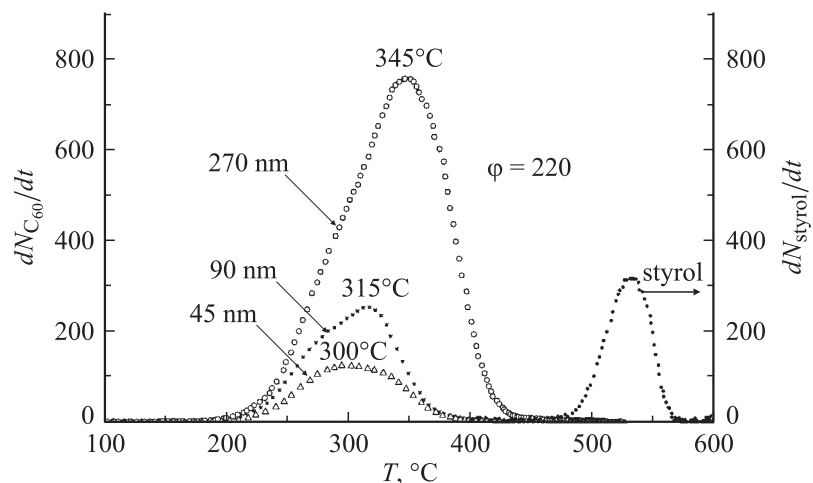


Рис. 1. Температурная зависимость скорости выделения C_{60} из пленок ПС различной толщины с одинаковой исходной концентрацией фуллерена $\varphi = 220$, а также скорости образования мономера стирола при деструкции ПС матрицы.

композиции химически связанных молекул C_{60} и ПС были опубликованы нами ранее [6].

Состав продуктов десорбции и кинетику их десорбции изучали с применением масс-спектрометра МХ-1320 [6]. Молекулярная масса ПС составляла 90 000, П- α -МС — 43 000. Оба полимера получены методом анионной полимеризации. Подложка — окисленная танталовая лента. Растворитель для полимеров и фуллерена — толуол. Дозировка наносимого на подложку раствора осуществлялась микрошприцем. Скорость нагревания образца — $7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Концентрацию C_{60} в образце удобно характеризовать значением исходного отношения числа мономерных звеньев в образце N_{mono} к числу молекул введенного фуллерена $N_{C_{60}}$: $\varphi = N_{\text{mono}}/N_{C_{60}}$.

Диффузия C_{60} из слоя ПС, как показали наши измерения, происходит в интервале $200 \dots 400^\circ\text{C}$, т. е. выше температуры стеклования ПС ($\sim 100^\circ\text{C}$), но существенно ниже температуры начала термодеструкции макромолекул ПС ($\sim 500^\circ\text{C}$), приводящего к образованию мономера стирола. На рис. 1 приведены термограммы выделения фуллерена из пленок толщиной $\delta = 45, 90$ и 270 nm для одинаковой исходной концен-

трации C_{60} $\varphi = 220$. На графике приведена также кинетика образования мономера ПС — стирола. Значения температур максимума скорости десорбции фуллерена T_{\max}^* для этих пленок составили соответственно 300, 315 и 345°C. Видно также, что если кривая десорбции для слоя с $\delta \leq 45$ nm практически монохронная, то для более толстых слоев кинетика становится немонохронной. При этом форма кинетической кривой зависит от нюансов процедуры подготовки образца, в частности от условий сушки слоя. Однако самые тонкие слои, толщиной менее ~ 40 nm, практически не подвержены такой зависимости. Поскольку раствор, из которого формируются слои, является системой, состоящей из трех слабо связанных фаз (полимер, растворитель, фуллерен), то такая система действительно может оказаться чувствительной к различным внешним факторам. Например, за время испарения растворителя (на воздухе при комнатной температуре) возможна сегрегация C_{60} из раствора на границу раздела „раствор–подложка“ [7], приводящая к неравномерному исходному распределению C_{60} по толщине полимерного слоя. В то же время, согласно [8], при увеличении глубины залегания в образце тонкого имплантированного слоя газа-диффузанта температура максимума его десорбции смещается в область повышенных температур. В нашем опыте „глубина залегания“ слоя определяется толщиной сухого полимерного слоя.

На рис. 2 приведены характерные температурные зависимости скорости выделения фуллерена $dN_{C_{60}}/dt$ из пленок одинаковой толщины 100 nm, с различной концентрацией C_{60} . При росте концентрации наблюдается существенная трансформация контура кинетической кривой. При этом расширяется температурный интервал ΔT выделения фуллерена при неизменности температуры начала процесса выхода C_{60} $T_0 \cong 200^\circ\text{C}$. Так, если при $\varphi = 7000$ $\Delta T \cong 150^\circ\text{C}$, то при $\varphi = 7$ $\Delta T \cong 300^\circ\text{C}$. Кинетика демонстрирует T_{\max}^* , которая сдвигается в сторону высоких температур. При этом со стороны высоких температур на кривых очевидно появляется дополнительное „плечо“. Энергию активации процесса E_{diff} определяли в соответствии с формулой Аррениуса на начальной стадии десорбции, т.е. в интервале 200–300°C. E_{diff} для всех концентраций равна $\approx 96 \pm 4$ kJ/mol. Равенство E_{diff} для различных значений φ позволяет сделать вывод, что около 3 mass.% C_{60} , присутствующего в образце, находится в состоянии молекулярного диспергирования. Измерение E_{diff} для других состояний затруднено присутствием низкотемпературной стадии. Поэтому при характеристике процесса диффузии мы использовали величину T_{\max} . Как показано

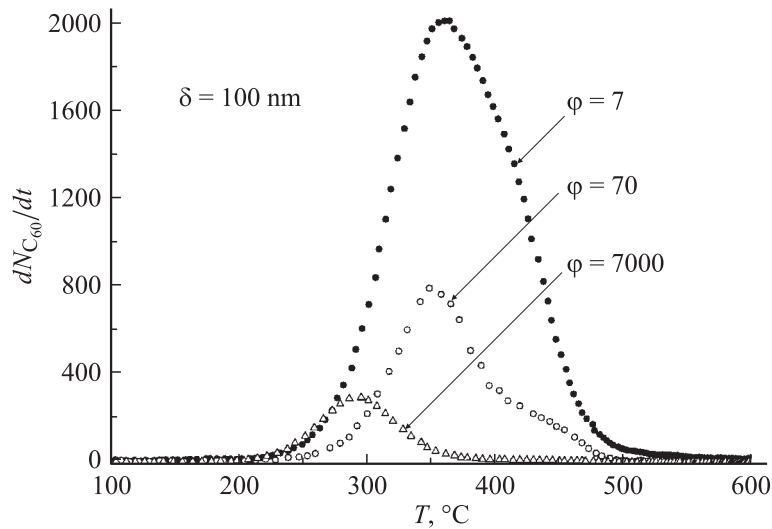


Рис. 2. Температурная зависимость скорости выделения C_{60} из пленки ПС толщиной 100 nm, но с различной исходной концентрацией фуллера.

в [9], значение T_{\max} пропорционально величине энергии активации при сохранении условий опыта, в частности скорости нагревания образца.

При исследовании кинетики термодесорбции молекул C_{60} из образца чистого фуллера, осажденного из раствора на подложку и имеющего толщину, равную нескольким толщинам монослоя молекул C_{60} (далее мультислой C_{60}), установлено, что положение температуры максимума кривой десорбции этих образцов T_{\max} зависит от расчетной толщины наносимого слоя. Так, при расчетной толщине слоев чистого фуллера, равной ~ 3 , 50 и 100 монослоям C_{60} , эти температуры составляют ~ 380 , 440 и 470°C соответственно. При дальнейшем увеличении толщины слоя значение T_{\max} практически не возрастает. Энергия активации E_d , определенная по начальному участку кривой десорбции C_{60} из мультислоя, составила ~ 115 kJ/mol. Полученное значение несколько ниже значения E_d , приведенного в ряде работ для термоосажденных пленок фуллера. В частности, при десорбции из мультислоя на Al_2O_3 (0001) E_d составила 136 kJ/mol [10], в то время как из монослоя на пирографите — 163 kJ/mol [11]. Отличие измеренного

нами значения E_d , вероятно, связано с особенностями микроструктуры слоя, полученного из раствора, например с наличием островков и распределением их по размерам, и/или с присутствием прочно удерживаемого остаточного растворителя в слоях C_{60} на поверхности металла. Как нами показано для системы „ C_{60} –толуол“ [12], эта остаточная порция растворителя удаляется одновременно с сублимацией C_{60} .

Из графиков видно, что значения T_{\max}^* кинетики десорбции C_{60} из слоя ПС (300°C) заметно ниже значения T_{\max} кинетики десорбции C_{60} из мультислоя фуллерена. Это указывает на то, что энергия межмолекулярного взаимодействия „ C_{60} –макромолекула“ меньше, чем энергия „ C_{60} – C_{60} “. Последнее создает условия как для объединения молекул C_{60} в матрице полимера в кластеры, так и для образования зародышей новой фазы при достижении определенной концентрации C_{60} . Реализация такой возможности была продемонстрирована нами ранее с применением ТДМС и рентгено-структурного анализа на примере смесей C_{60} с сополимером (трифторхлорэтилена с винилиденфторидом) [13] и ПММА [14]. Принципиальная возможность образования зародышей из молекул другой природы в матрице полимеров была показана еще в [15–18]. Считается, что если межмолекулярные силы растворенного в полимере вещества больше сил, действующих между молекулами полимера и этого вещества, то вполне вероятно образование внутри полимера агрегатов, кластеров, растворенного соединения.

В связи с обсуждаемыми структурными моделями пленок ПС–фуллерен нам представляется интересным ее сравнение с системой П- α -МС/ C_{60} . Отличие последней от смеси ПС/ C_{60} в том, что здесь (рис. 3) фуллерен диффундирует из образца не только до начала, но и в процессе развивающегося термоспада макромолекул П- α -МС (деполимеризация с выделением мономера, α -МС), поскольку стабильность последнего ниже, чем ПС. Так, если интервал термической деструкции ПС составляет $470\text{--}570^\circ\text{C}$ ($T_{\max}^* = 530^\circ\text{C}$, рис. 1), то для П- α -МС он составляет $300\text{--}420^\circ\text{C}$ ($T_{\max}^* = 365^\circ\text{C}$, рис. 3). Отметим, что для чистого П- α -МС эта температура всегда приблизительно на 10°C ниже, чем для смесевой композиции, т.е. равна $\sim 355^\circ\text{C}$. Это позволяет говорить об определенном ингибирующем действии C_{60} в отношении процесса термодеструкции молекул П- α -МС.

Тем не менее в поведении этих смесевых композиций присутствуют общие черты. Определенная доля C_{60} в матрице П- α -МС также находится в молекулярно-диспергированном состоянии. Об этом свидетель-

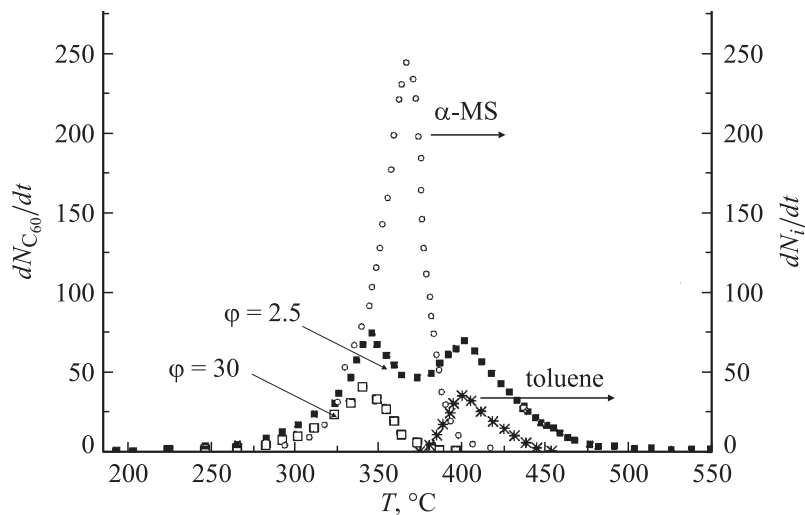


Рис. 3. Зависимость от температуры: скорости выделения C_{60} из пленки П- α -МС с концентрациями $\varphi = 2.5$ и 30 (левая ось ординат) и скорости выделения α -МС и толуола. Интенсивности кинетических кривых не нормированы.

ствует сдвиг в сторону более низких температур значений T_{\max} кинетических кривых выделения фуллерена при снижении его концентрации до $\varphi = 30$ (рис. 3). При $\varphi = 2.5$ (при прочих одинаковых условиях опыта) наблюдаются два состояния C_{60} и соответственно два кинетических максимума десорбции фуллерена. Второй кинетический максимум и в данном случае естественно приписать кластерам C_{60} . В П- α -МС кластеры не успевают перейти в состояние молекулярной дисперсии к моменту начала распада макроцепей и поэтому сублимируют либо в ходе деполимеризации, либо сразу после полной деполимеризации макромолекул и их удаления из системы. На присутствие кластеров фуллеренов в образце П- α -МС при $\varphi = 2.5$ указывает выделение следов остаточного толуола одновременно с сублимацией C_{60} , о чем упоминалось выше (рис. 3). Соответствующая температура второго максимума кинетики выделения C_{60} составляет 420°C , т.е. соответствует значению T_{\max} для сублимации фуллерена из мультислоя C_{60} . Оценка энергии активации диффузионного удаления C_{60} из субмикронных смесовых пленок П- α -МС при малых концентрациях фуллерена дает величину

$E_{diff} \cong 92$ kJ/mol, которая в пределах ошибки измерения хорошо согласуется с величиной E_{diff} фуллера в слоях ПС/ C_{60} .

Таким образом, в работе с применением ТДМС показано, что фуллерен в субмикронных адсорбированных слоях ПС и П- α -МС может находиться как в молекулярно-дисперсном состоянии, так и в виде кластеров. Эти результаты будут в дальнейшем учтены в более детальном исследовании механизмов формирования этих состояний в полимерной матрице с целью более эффективного воздействия на физические свойства фуллеренсодержащих полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и Программы президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

Список литературы

- [1] *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* / Ed. by W.A. Goddard, D.W. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate. CRC Press, London, N.-Y., Washington DC, 2003. P. 17–13.
- [2] *Тонкие пленки — взаимная диффузия и реакции* / Ред. Д. Поут, К. Ту, Д. Мейер. М.: Мир, 1982. 576 с.
- [3] *Ishii T., Nozawa H., Tamamura T.* // *Microelectronic Engineering*. 1997. N 35. P. 113–116.
- [4] *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизация полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.
- [5] *Гиллет Дж.* Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. 435 с.
- [6] *Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Поздняков А.О.* // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28. № 24. С. 53–57.
- [7] *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел* / Ред. Г. Парфит и К. Рочестер. М.: Мир, 1986. 488 с.
- [8] *Жолнин А.Г., Залужный А.Г.* // *Поверхность*. 1986. № 10. С. 33–40.
- [9] *Технология тонких пленок* / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. С. 229.
- [10] *Tokmakoff A., Haynes D.R., George S.M.* // *Chem. Phys. Lett*. 1991. V. 186. N 4. P. 450–455.
- [11] *Ulbricht H., Moss G., Hertel T.* // *Phys. Rev. Lett*. 2003. V. 90. N 9. P. 095501–1–4.
- [12] *Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Гинзбург Б.М. и др.* // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24. № 23. С. 23–29.

- [13] Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф. и др. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 1. С. 134–136.
- [14] Гинзбург Б.М., Меленевская Е.Ю., Новоселова А.В. и др. // ВМС. 2004. Т. 46А. № 1. С. 1–9.
- [15] Rogers C.E., Stannett V., Szwarc M. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1406–1415.
- [16] Rouse P.E. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 1068–1077.
- [17] Yasuda H., Stannett V. // J. Pol. Sci. 1962. V. 57. P. 907–911.
- [18] Тростянская Е.Б., Бельник А.Р., Пойманов и др. // ВМС. 1970. Т. А12. № 8. С. 1778–1783.