

02;05;12

## Захват растворителя пленкой фуллерена C<sub>60</sub>

© О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков, Б.М. Гинзбург, А.О. Поздняков

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

Поступило в Редакцию 5 июня 1998 г.

С применением метода масс-спектрометрии в широком температурном диапазоне изучены в сопоставлении процессы выделения растворителя (толуола) и десорбции молекул фуллерена C<sub>60</sub> из пленки фуллерита, сформированной из раствора на окисленной металлической подложке. Показано, что толуол прочно удерживается в пленке фуллерита. Удаление толуола из пленки при этом практически невозможно без разрушения ее структуры. Определены количественные характеристики эффекта удержания и захвата толуола.

Полимер-фуллереновые композиции (ПФК) привлекают пристальное внимание исследователей, поскольку фуллерен оказался активным модификатором свойств полимеров: термических [1–3], механических [4–6], оптических [7–8]. Нанесение тонкопленочных ПФК-структур на подложку обычно осуществляется из соответствующих растворов. Растворный метод, например в вариантах планарного центрифугирования и распыления, позволяет получать тонкие однородные полимерные покрытия различного назначения, удовлетворяющие запросам микроэлектроники. Поэтому роль растворителя в процессах формирования структуры ультратонких композиционных пленок должна корректно учитываться.

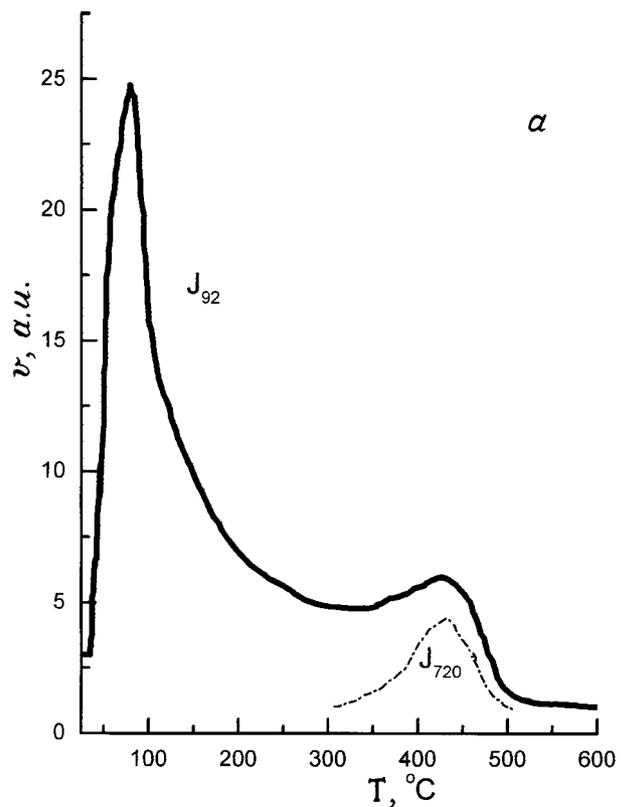
В ходе исследований термостабильности (ТС) тонких полимерных пленок, наполненных фуллереном C<sub>60</sub>, было обращено внимание, что толуол сохраняется в композитной пленке вплоть до температур ее полной деструкции. Для выяснения причины такого поведения толуола нами параллельно, в качестве модельной системы, изучались слои C<sub>60</sub>, которые также наносились на подложку из раствора [2]. Результатом настоящих исследований ТС монослойных и полислойных структур C<sub>60</sub> следует считать количественное описание эффекта удержания и захвата растворителя пленкой фуллерита.

Раствор  $C_{60}$ <sup>1</sup> в толуоле концентрации 1.1 mg на 1 ml растворителя наносился дозирующим микрошприцем на поверхность подложки-нагревателя из окисленной танталовой фольги (растворимость  $C_{60}$  в толуоле при комнатной температуре составляет 2.9 mg/ml [9]). Капля раствора объемом в 10  $\mu$ l растекается по поверхности, занимая площадь  $\sim 0.5$  cm<sup>2</sup>, что соответствует расчетной средневесовой толщине слоя фуллерита в 100 монослоев (монослой  $\sim 2 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>). Испарение растворителя на воздухе продолжается в течение нескольких минут. После сушки подложка с пленкой помещалась в вакуумную камеру модернизированного масс-спектрометра типа МХ-1320. При достижении в камере вакуума порядка  $10^{-4}$  Pa образец подвергался линейному нагреванию со скоростью 5 K/s. Кинетика выделения молекул остаточного толуола регистрировалась по поведению интенсивности линии его масс-спектра  $J_{92}$ , соответствующей молекулярному иону ( $M^+ = 92$  a.e.m.).

Типичная кинетика выхода толуола при нагревании приведена на рис. 1, *a*. Видно, что толуол десорбируется начиная с комнатной температуры и достигает первого, довольно широкого, максимума скорости десорбции при  $T_1^{\max} \sim 75^\circ\text{C}$ . Затем интенсивность десорбции монотонно падает до  $\sim 350^\circ\text{C}$ , оставаясь, однако, весьма существенной. Выше этой температуры выход толуола вновь возрастает до  $T_2^{\max} \sim 440^\circ\text{C}$ , а затем падает до уровня фона. Сопоставление кинетики десорбции толуола в окрестности  $T_2^{\max}$  с кинетикой термодесорбции молекул фуллерена, регистрируемой по интенсивности линии  $J_{720}$ , соответствующей массе иона  $C_{60}^+$  (пунктирная кривая на рис. 1, *a*), указывает на их совпадение, т. е.  $T_1^{\max} = T_2^{\max} \cong 440^\circ\text{C}$ . Это означает, что выход толуола в данном диапазоне температур обусловлен сублимацией  $C_{60}$ . Если освобождение толуола в окрестности  $75^\circ\text{C}$  очевидно обусловлено термостимулированной десорбцией молекул из сольватной оболочки, удерживаемой, несмотря на высокий вакуум (так называемый связанный растворитель), то задержка его выхода вплоть до температур сублимации фуллерена связана с захватом молекул растворителя структурой фуллеритовой пленки. Таким образом, высокотемпературное освобождение толуола происходит только в результате разрушения структуры пленки.

Захват среды роста растущим монокристаллом — распространенное явление. Оно обнаруживается и при росте кристаллов в сверхвысоком вакууме (захват углерода) и тем более в растворе. Например, широко

<sup>1</sup> Фуллерен  $C_{60}$  (> 99 mas.%) синтезирован в дуговом разряде (лаб. проф. Г.А. Дюжева, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН).



**Рис. 1.** Зависимость скорости выделения толуола  $J_{92}$  и фуллерена  $J_{720}$  от температуры из полислоистого ( $a$ ) и монослойного ( $b$ ) покрытий.

известна интеркаляция в различных слоистых кристаллах или некоторых инертных газов в фуллерите [10]. Масштабы захвата зависят от многих факторов, в частности от скорости роста монокристалла [11]. В нашем случае кинетика выделения толуола указывает не только на факт присутствия примеси растворителя в материале пленки  $C_{60}$ , но и, как мы показываем ниже, служит источником новой информации о специфике взаимодействия толуол-фуллерен в твердой фазе, о других характеристиках данной системы.

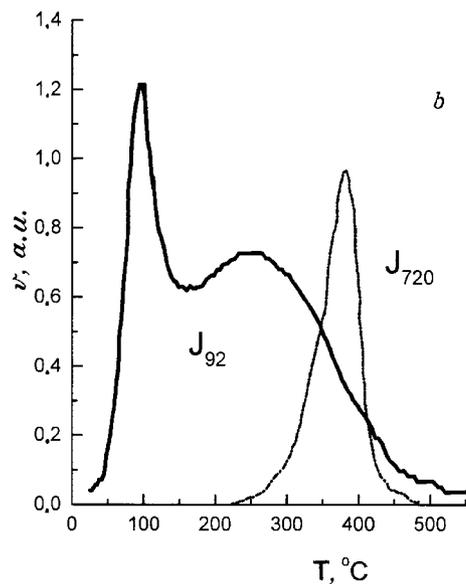
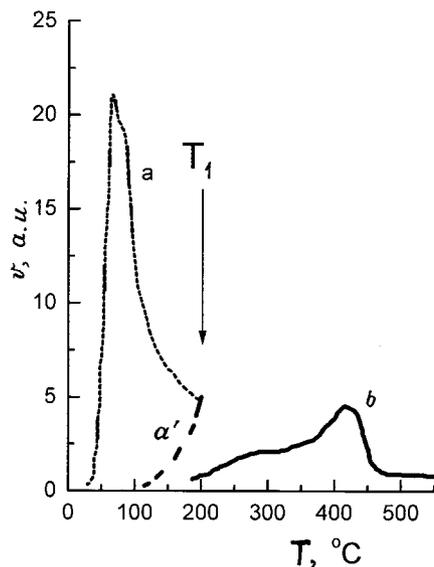


Рис. 1 (продолжение).

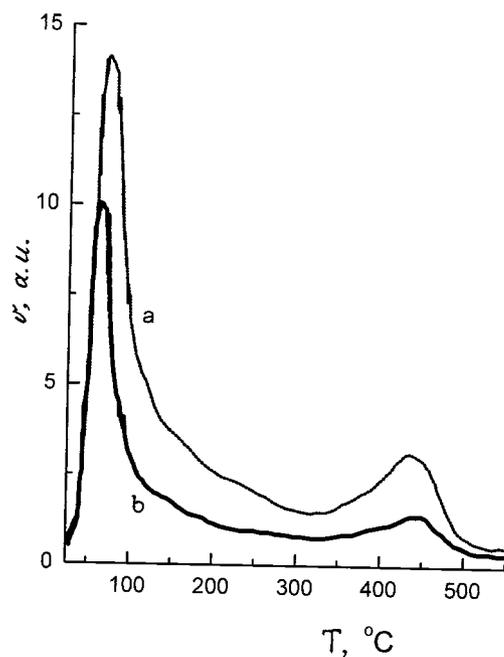
Градуировка масс-спектрометра по чувствительности [12] позволила нам провести некоторые количественные оценки процесса удержания и захвата молекул толуола. Так, общее количество, т.е. сумма количеств удерживаемого (десорбируемого до начала сублимации  $C_{60}$ ) и захваченного (освобождаемого в ходе сублимации) толуола, составляет для наших условий  $4 \cdot 10^{15}$  молекул на  $\sim 4.5 \cdot 10^{15}$  молекул  $C_{60}$  в полислое, т.е. находится в соотношении приблизительно 1 : 1. Захваченное же количество толуола составляет 7.5 mol.% от общего зарегистрированного количества, или  $3 \cdot 10^{14}$  молекул. Это означает, что 1 молекула растворителя "замурована" приблизительно в 15 молекулах  $C_{60}$ . На рис. 1, *b* приведена кинетика освобождения толуола из монослоя фуллерена, который получили нанесением на подложку  $10 \mu l$  стократно разбавленного исходного раствора  $C_{60}$ , и кинетика сублимации самого  $C_{60}$  (пунктир). Видно, что десорбционный пик толуола в области  $T_{2\max}$  ( $440^\circ C$ ) отсутствует. Другие особенности кинетики аналогичны опытам с полислоем.



**Рис. 2.** Кинетика выделения толуола из полислоя в ходе: *a* — предварительного нагрева до 180°C; *b* — повторного полного нагревания.

Определение энергии активации  $E_{\text{акт}}$ , десорбции  $C_{60}$  из монослоя, проведенное с применением уравнения Аррениуса, дает величину  $82 \pm 2$  kJ/mol, а из полислоя —  $E_{\text{акт}} \cong 105$  kJ/mol. Оценка  $E_{\text{акт}}$  десорбции толуола из сольватного слоя в области 75°C дает значение в несколько (13–15) kJ/mol, т.е. близкое к теплоте испарения толуола в том же температурном диапазоне.

Вместе с тем были проведены опыты по регистрации выхода толуола при нагревании образца в камере масс-спектрометра в два приема: 1) неполный нагрев до  $T_1\{180^\circ\text{C}\}$  (кривая *a*), выдержка при  $T_1$  в течение 1 min, охлаждение до комнатной температуры (кривая *a'*) и 2) повторный полный нагрев образца. Приведенные на рис. 2 результаты позволяют сделать вывод о наличии широкого спектра состояний толуола в фуллеритовой пленке, так как предварительный нагрев удаляет лишь определенные состояния, не затрагивая выше лежащие по температурной шкале.



**Рис. 3.** Сравнение кинетик выделения толуола: *a* — из полистирола  $C_{60}$  и *b* — из композиционной пленки, содержащей то же количество фуллерена и макромолекул полицианурата (молярное соотношение  $\sim 10 : 1$ ).

Удается изменять вид кривой, в частности путем добавления в исходный раствор фуллерена раствора крупных органических молекул или макромолекул. Введение макромолекул приводит к изменению кинетической кривой десорбции растворителя (рис. 3). Из рисунка видно, что введение в систему макромолекул (в данном случае — преполимера полицианурата) приводит к резкому снижению удерживаемого и захваченного толуола в образце композитной пленки. Иначе говоря, присутствие макромолекул изменяет условия образования фуллеритовой пленки и соответственно структуру и адсорбционные свойства.

Обращает на себя внимание, что композитная пленка также вследствие присутствия фуллерена неотъемлемо содержит в своей структуре молекулы растворителя. Более того, кинетические кривые выхода рас-

творителя указывают на состояние фуллерена в исследуемой композитной пленке при данных условиях ее приготовления. Так, если выход толуола и испарение молекул Фл из пленки симбатны, это означает, что Фл находится в полимере в виде кластеров/микрористаллитов с захваченными молекулами растворителя. Отсутствие выделения толуола из композитной пленки в области  $\sim 440^\circ\text{C}$  служит указанием на молекулярно-дисперсное распределение фуллерена в полимере.

Таким образом, в работе изучен эффект удержания и захвата растворителя пленкой фуллерита, продемонстрирована диспергирующая функция макромолекул в отношении структуры фуллеритовой пленки, определены энергетика процесса терморазложения пленок и количественные параметры эффекта удержания и захвата.

Настоящая работа выполнена в рамках Программы С.-Петербургского научного центра РАН (проект № 13).

## Список литературы

- [1] Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 2. В. 4. С. 73–77.
- [2] Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 18. С. 57–60.
- [3] Шibaев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 18. С. 19–24.
- [4] Thomann H. et al. Patent N 544513, EP. 02.06.1993.
- [5] Herron N., Wang Y. du Pont. Patent N 5350794 USA. 27.09.1994.
- [6] Bartholomew D.D. Patent N 94–11423US. 26.05.1994.
- [7] Sarifitci N.S., Smilowitz L. et al. // Science. 1992. V. 258. P. 1474.
- [8] Wang Y. // Nature. 16 April, 1992. V. 356. P. 585.
- [9] Beck H.T., Mandi G. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5 (2). P. 291–310.
- [10] Kwei G.H., Jorgensen J.D., Schirber J.E., Morosin B. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5 (1). P. 243–256.
- [11] Охрименко Т.Н., Кузнецов В.А., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Кристаллография, 1997. Т. 42. В. 3. С. 541–544.
- [12] Ануфриев Г.С., Поздняков О.Ф., Регель В.Р. // ВМС. 1966. Т. 8, № 5. С. 834–840.