

06

## Спектры поглощения мономолекулярных пленок фуллерена C<sub>60</sub>

© А.А. Богданов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: a.bogdanov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2017 г.)

Приведены результаты исследования спектров поглощения тонких пленок фуллерена C<sub>60</sub> (от субмонослойных до 5–6 монослоев) на разных подложках. Показано, что уже для субмонослойных пленок спектр поглощения по форме практически совпадает со спектром толстых пленок (100 монослоев). По изменению спектра поглощения сделан вывод о поведении фуллерена на поверхности разных полимеров.

DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46173.2541

Хорошо известно, что спектры поглощения фуллерена C<sub>60</sub> в растворах близки к спектрам в газовой фазе [1–5]. Это связано с относительно слабым взаимодействием молекул фуллерена с различными растворителями. Менее всего от спектра газовой фазы отличается спектр поглощения фуллерена в алифатических растворителях [5], в частности гексане [2,3]. Сдвиг трех главных полос поглощения (длины волн в газовой фазе 211, 257 и 328 nm) не превосходит 3–4 nm, а их полуширина составляет около 20 nm (меньше чем в газовой фазе). Сечение поглощения, рассчитанное из спектра поглощения в гексане, очень хорошо согласуется с сечением поглощения в газовой фазе [1]. Все это говорит об особенно слабом взаимодействии молекул фуллерена с молекулами алифатических растворителей. Несколько сильнее молекулы C<sub>60</sub> взаимодействуют с ароматическими растворителями, что проявляется в большем сдвиге полос поглощения [4] и в увеличении их полуширины. Соотношение амплитуд полос поглощения и значения коэффициента поглощения фуллерена C<sub>60</sub> во всех растворителях меняется незначительно.

В пленках [6–10], кластерах [11,12] и кристаллической фазе молекулы фуллерена резонансно взаимодействуют друг с другом. Это приводит к значительной трансформации спектра поглощения этих объектов. Так, в пленках сдвиг указанных полос составляет уже 10–20 nm, полуширина полос увеличивается до 60–70 nm, интенсивность полосы 328 nm (по отношению к полосе 256 nm) увеличивается в 2 раза, резко (в 10–20 раз по отношению к полосе 256 nm) усиливается запрещенная полоса поглощения в диапазоне 400–500 nm. Отметим, что практически все спектры поглощения C<sub>60</sub> получены для пленок толщиной в десятки нанометров (т.е. десятки монослоев). При этом отсутствовала зависимость спектра поглощения от толщины пленки. Особенно четко отсутствие такой зависимости видно в работе [10], где регистрировались спектры поглощения при последовательном нанесении слоев Ленгмюра–Блоджетт на подложку. Противоположная ситуация имеет место для коллоидных растворов кластеров C<sub>60</sub>. Так, в работе [11]

после фракционирования коллоидных частиц C<sub>60</sub> по размерам обнаружена явная зависимость спектра поглощения от размера частиц в диапазоне 100–200 nm (в кластере размером 100 nm содержится около 10<sup>6</sup> молекул C<sub>60</sub>). Такая зависимость не связана с изменением физико-химических свойств самих кластеров. Как показано в [12], с помощью расчета по теории Ми для кластеров C<sub>60</sub> в воде существенный вклад в ослабление светового пучка (в диапазоне длин волн 200–800 nm) вносит рассеяние (начиная с размера частиц 50 nm). Поэтому суммарный спектр ослабления (экстинкции) определяется в этих условиях поглощением в частицах и рассеянием на них. В диапазоне длин волн 400–800 nm вклад рассеяния в ослабление превышает вклад поглощения при размере частиц 200 nm.

Отметим, что практически отсутствуют данные о спектрах поглощения малых кластеров C<sub>60</sub> (с количеством молекул в кластере от 10 до 1000) и тонких пленок (монослойных и субмонослойных), таким образом, отсутствует картина постепенной трансформации спектра поглощения при переходе от изолированных молекул фуллерена к пленкам и большим кластерам. Некоторую информацию можно получить из спектра поглощения молекул C<sub>60</sub>, капсулированных в цилиндрические полости, образованные спиралевидными макромолекулами синдиотактического полиметилметакрилата [13]. В такой структуре каждая молекула фуллерена имеет два идентичных соседа. Резонансное взаимодействие молекул фуллеренов в такой структуре приводит к увеличению поглощения примерно в 2 раза в диапазоне глубокого минимума (420–480 nm), практически не изменяя величину и форму запрещенной полосы.

Данные о связи вида спектра поглощения с размером кластера были бы полезны, например, при интерпретации спектров поглощения композитов полимер–фуллерен [14,15]. В некоторых композитах спектры поглощения фуллерена близки к спектру поглощения в растворе, т.е. фуллерен в таких композитах молекулярно диспергирован. В других композитах спектры поглощения близки к спектру поглощения пленок и

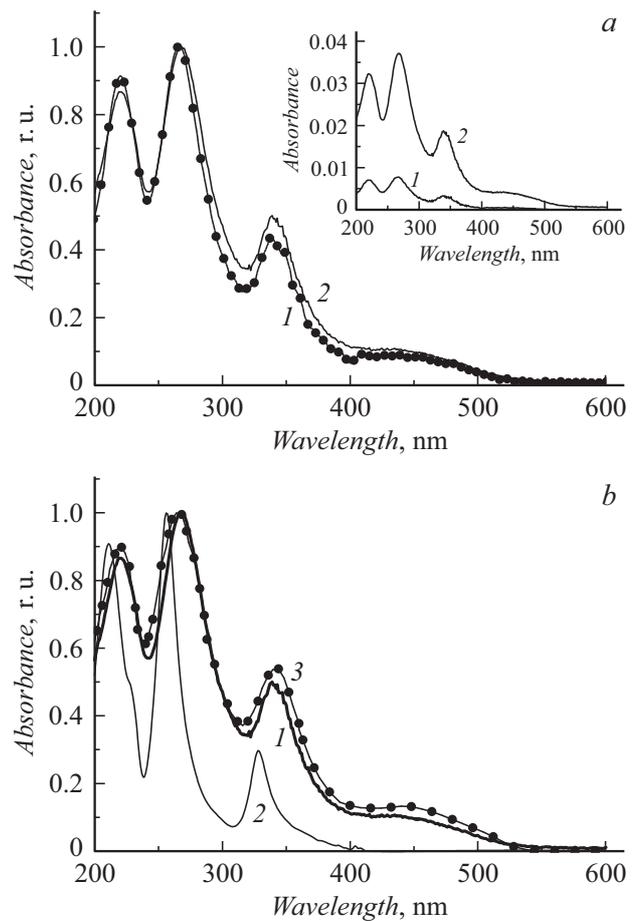
кластеров фуллерена, т.е. молекулы фуллерена агрегированы, однако сделать вывод о размере агрегата в композитах сейчас сложно. Целью настоящей работы было изучение спектров поглощения очень тонких пленок фуллерена C<sub>60</sub> (включая субмонослойные), напыленных на прозрачные подложки из разных материалов, а также изучение влияния на спектры полученных пленок нагрева и ультрафиолетового (УФ) облучения.

Экспериментальный прибор для напыления пленок фуллерена собирался в вакуумной камере из нержавеющей стали с водоохлаждаемыми стенками. К верхнему фланцу камеры крепились источник пара фуллеренов и держатель подложек. Такая компоновка облегчала монтаж прибора и замену отдельных элементов. Напыление происходило при постоянной откачке камеры диффузионным насосом, остаточное давление в камере было менее 10<sup>-3</sup> Па. Источник пара фуллеренов представляет собой цилиндрический медный тигель с резистивным подогревателем. В тигле было высверлено 3 цилиндрических канала диаметром 4.2 мм, куда загружалось 0.3–0.5 г порошка мелкокристаллического фуллерена C<sub>60</sub> (чистота 99.5%, компания „Фуллереновые технологии“). Температура тигля определялась с помощью термодпары Cr–Al. Специальная заслонка с электромагнитным приводом позволяла открывать и закрывать выход паров фуллерена из источника, таким образом, фиксировалась длительность напыления. Расстояние от торца тигля до подложки составляло 6 см. Подложки были изготовлены из кварцевого стекла. Равновесное давление пара фуллерена в источнике определялось по температуре в соответствии с данными [16,17]. Все пленки были напылены при температуре источника 620–630 К, что соответствует давлению пара фуллеренов (6–10) · 10<sup>-4</sup> Па. Толщина пленок определялась временем напыления. Оценка показывает, что при времени напыления 30 с плотность полученной пленки составляет 1/3–1/2 от плотности монослоя C<sub>60</sub> (1.2 · 10<sup>14</sup> mol/cm<sup>2</sup>).

Для определения толщины пленок по их оптическому поглощению использовались молярные коэффициенты поглощения  $\epsilon$ , которые были рассчитаны по оптическим константам, измеренным для толстых пленок C<sub>60</sub> [8]. В расчете в качестве концентрации фул-

Молярные коэффициенты поглощения  $\epsilon \cdot 10^{-3}$  (1/M cm) фуллерена C<sub>60</sub> для раствора в гексане и для толстой пленки

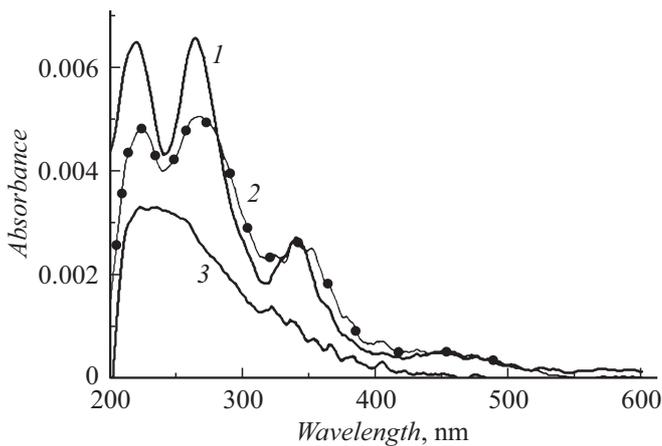
Объект	Длина волны, nm			
	211.0	256.6	328.4	440 (минимум)
Гексан [9]	158	173.8	52.5	0.2
Расчет для пленок [8]	101	106	57	10.8



**Рис. 1.** Спектры поглощения пленки фуллерена C<sub>60</sub>, напыленной на кварцевое стекло: *a* — время напыления, *s*: 1 — 30, 2 — 210 (спектры нормализованы на максимум при 256 nm; на вставке — исходные спектры 1 и 2); *b* — нормализованные спектры поглощения: 1 — пленка C<sub>60</sub> на кварце, время напыления 210 s, 2 — раствор C<sub>60</sub> в гексане и 3 — толстая пленка C<sub>60</sub> (98 nm) на кварце [6].

лерена использовалась плотность фуллерена 1.7 g/cm<sup>3</sup>. В таблице приведены рассчитанные значения  $\epsilon$ , а также для сравнения значения молярных коэффициентов поглощения для раствора C<sub>60</sub> в гексане [9]. Также в ней приведены значения длин волн для максимумов поглощения в гексане; для пленки соответствующие значения составляют 220, 265 и 344 nm. В настоящей работе для оценки толщины пленок фуллерена использовались значения  $\epsilon$ , полученные на основе эксперимента [8].

При неизменном давлении пара в источнике толщина напыляемых пленок (их оптическое поглощение) должна быть пропорциональна времени напыления. Однако наши эксперименты показали, что при большой длительности нагрева источника пара фуллеренов (десятки минут) указанная пропорциональность сильно нарушается, т.е. оптическое поглощение пленки может быть в несколько раз меньше расчетного. Это свидетельствует



**Рис. 2.** Спектры поглощения пленки  $C_{60}$ , напыленной на кварцевое стекло, после нагрева: 1 — исходная пленка, время напыления 60 с, 2 — нагрев при 490 К, 60 min, 3 — нагрев при 610 К, 50 min.

о постепенном уменьшении давления пара фуллеренов в источнике при неизменной температуре. Характерное время такого спада составляет 10–20 min. Такое поведение пара фуллеренов согласуется с результатами работ [17–19], где было обнаружено падение давления пара в ходе эксперимента. Этот спад давления объяснялся термическим разложением фуллерена с образованием аморфного углерода. В настоящей работе для получения более надежных данных фуллереновый порошок в тигле менялся достаточно часто, чтобы длительность нагрева каждой порции фуллерена не превышала 10–20 min.

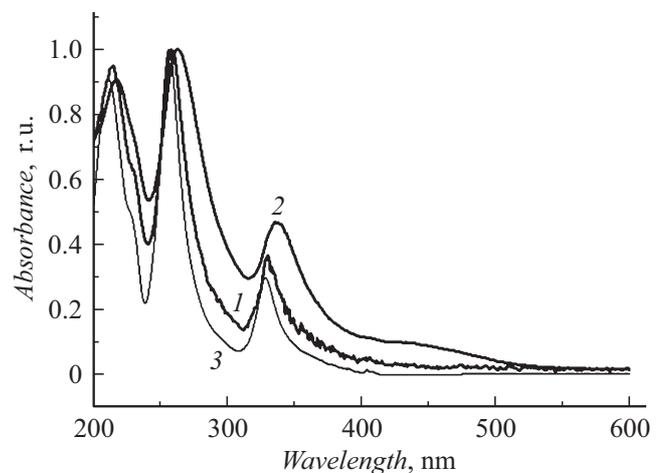
Спектры поглощения пленок регистрировались на спектрофотометре UV-1800. Ультрафиолетовое облучение пленок осуществлялось на воздухе с помощью лампы ДРТ-125 (эффективный спектральный диапазон 230–400 nm, мощность 125 W). Нагрев пленок осуществлялся в вакуумной печи Heraeus VT 6060P, остаточное давление в печи составляло 100–200 Pa.

На рис. 1, *a* показаны спектры поглощения пленок  $C_{60}$ , напыленных на кварцевое стекло (спектры нормализованы на максимум полосы при 257–260 nm). На вставке показаны исходные спектры поглощения. Оценки толщины пленок по времени напыления и по оптическому поглощению достаточно хорошо согласуются. Толщина пленки 2 составляет около 2 монослоев, а пленки 1 — 1/3–1/2 монослоя. Для еще более тонких пленок поглощение в диапазоне 400–500 nm приближалось к уровню шумов, поэтому такие пленки не исследовались. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что уже для субмонослойной пленки 1 спектр поглощения полностью трансформировался. Дальнейшее увеличение толщины (пленка 2) приводит только к пропорциональному увеличению поглощения (вставка), но не меняет формы спектра. На рис. 1, *b* показаны нормализованный спектр пленки 2 и для сравнения нормализованные спектры

раствора  $C_{60}$  в гексане и толстой пленки  $C_{60}$  (98 nm) [6]. Видно, что форма спектра пленки 2 (а следовательно, и пленки 1) практически совпадает со спектром толстой пленки (кривая 3), т.е. уже для указанной субмонослойной пленки произошла полная трансформация от спектра молекулярно дисперсного фуллерена в растворе (кривая 2) к спектру толстой пленки. Эта трансформация включает в себя: сдвиг и уширение трех главных полос, изменение соотношения интенсивностей этих полос (коэффициентов поглощения), резкое увеличение поглощения (в 20 раз) в диапазоне 400–500 nm (запрещенная полоса).

При плотном заполнении плоскости сферическими молекулами каждая молекула имеет 6 соседей. В субмонослойной пленке молекулы фуллеренов образуют, скорее всего, небольшие агрегаты (вследствие диффузии по поверхности кварцевой подложки и взаимного притяжения). При этом нельзя исключить образование второго и даже третьего слоя в таких агрегатах. Отсюда можно сделать вывод, что уже для агрегатов  $C_{60}$  средним размером 5–10 молекул происходит полная трансформация спектра поглощения от спектра одиночных молекул фуллерена в растворе к спектру объемного образца (толстой пленки).

На рис. 2 показано изменение спектра поглощения пленки  $C_{60}$  после ее нагревания в вакууме (остаточное давление 200 Pa). Полосы поглощения фуллерена начали заметно уменьшаться уже при температуре 490 К, что связано с испарением молекул фуллерена. Равновесное давление паров фуллерена при этой температуре на 3 порядка меньше давления в источнике при напылении, однако длительность нагрева пленки превосходит длительность напыления на 2 порядка. Поэтому даже при столь низких давлениях происходит заметный унос материала пленки. Полосы поглощения



**Рис. 3.** Спектры поглощения пленки  $C_{60}$ , напыленной на слой ПнБМА, нанесенный на кварцевое стекло. Время напыления, с: 1 — 50, 2 — 290 (отношение поглощений в максимуме полосы 259 nm 5:1), 3 — нормализованный спектр поглощения раствора  $C_{60}$  в гексане (для сравнения).

исчезли из спектра при температуре не выше 610 К, что неудивительно, поскольку равновесное давление при этой температуре всего в 2 раза меньше давления, при котором производилось напыление. После исчезновения полос остался сплошной фон, нарастающий к коротким волнам. Этот фон может быть обусловлен фуллеренами, окисленными при нагреве и оставшимися на пленке.

На рис. 3 показаны спектры поглощения пленок C<sub>60</sub>, напыленных на слой поли-н-бутилметакрилата (ПнБМА), предварительно отлитого на кварцевую подложку. Перед напылением C<sub>60</sub> подложка с пленкой полимера прогревалась до 100°C для удаления остатков растворителя (толуола). Толщина пленки составляет не более 100 nm. Спектры поглощения для разных времен напыления здесь сильно различаются, в отличие от случая напыления на чистую кварцевую подложку (рис. 1, а), где даже при малом времени напыления (30 s, субмонослойное покрытие) спектр уже близок к спектру толстой пленки. При напылении на пленку ПнБМА даже при выдержке 50 s (кривая 1) спектр близок к спектру C<sub>60</sub> в гексане (кривая 3), сильные полосы не сдвигаются, и запрещенная полоса не появляется. Такой спектр соответствует молекулярно дисперсному состоянию молекул C<sub>60</sub>, что можно объяснить диффузией молекул фуллерена вглубь пленки ПнБМА. С увеличением количества напыленного фуллерена (при выдержке 290 s) в процессе диффузии появляются агрегаты фуллеренов как в самой матрице, так и на ее поверхности, а в спектре наблюдается сдвиг полос и появление запрещенной полосы (рис. 3, кривая 2). Агрегаты на поверхности могут постепенно формировать пленку фуллеренов.

Такие же эксперименты были проведены и с полиметилметакрилатом (ПММА). Однако в этом случае спектры поглощения пленки C<sub>60</sub>, напыленной на слой ПММА, уже при малых временах напыления (25 s) были близки к спектру толстой пленки (аналогично случаю напыления на кварцевую подложку). Из этого можно сделать вывод, что напыленные молекулы C<sub>60</sub> не диффундируют вглубь ПММА и остаются на его поверхности. Такое различие в поведении ПнБМА и ПММА возможно связано с различием их температуры стеклования  $T_g$  — 20 и 105°C соответственно [20]. Действительно, в процессе напыления фуллерена происходит незначительный нагрев подложки излучением от источника пара фуллерена (на 20–30°C). Следовательно, слой ПнБМА при напылении фуллерена находится в высокоэластичном состоянии, в котором увеличивается свободный объем и появляется сегментальная подвижность полимерных молекул. Это и приводит к ускорению диффузии молекул C<sub>60</sub> в пленке ПнБМА. Слой ПММА в условиях эксперимента находится при температуре ниже  $T_g$ , сегментальная подвижность полимерных молекул отсутствует, что замедляет диффузию молекул C<sub>60</sub>. Поэтому при напылении молекулы C<sub>60</sub> сразу накапливаются на поверхности пленки ПММА.

Ультрафиолетовое облучение на воздухе при комнатной температуре монослойной пленки C<sub>60</sub> в течение 16 min не привело к заметному изменению спектра поглощения. Такое поведение пленки согласуется с [21], где показано, что кислород препятствует полимеризации C<sub>60</sub> при облучении пленки УФ или видимым светом.

Таким образом, показано, что уже для субмономолекулярной пленки фуллерена C<sub>60</sub> происходит практически полная трансформация спектра поглощения от спектра одиночных молекул фуллерена в растворе к спектру объемного образца (толстой пленки). Число ближайших соседей в такой пленке или размер кластера составляет 5–10 молекул, т.е. даже у малых кластеров спектр поглощения близок к спектру объемных образцов. Показано, что при напылении на поверхность полимеров молекулы C<sub>60</sub> либо остаются на поверхности полимера (при  $T < T_g$ ), либо диффундируют вглубь (при  $T > T_g$ ).

Автор благодарен Д.В. Афанасьеву и А.О. Позднякову за помощь в проведении эксперимента.

## Список литературы

- [1] *Smith A.L.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. P. 4975–4980.
- [2] *Coheur P.F., Carleer M., Colin R.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. P. 4987–4995.
- [3] *Leach S., Vervloet M., Despres A.* et al. // Chem. Phys. 1992. Vol. 160. N 3. P. 451–466.
- [4] *Gallagher S., Armstrong R., Lay P., Reed C.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. N 16. P. 5817–5825.
- [5] *Renge I.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 15955–15962.
- [6] *Hebard A.F., Haddon R.C., Fleming R.M., Kortan A.R.* // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. N 17. P. 2109–2111.
- [7] *Tokmakoff A., Haynes D.R., George S.M.* // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 186. N 4–5. P. 450–455.
- [8] *Ren S.L., Wang Y., Rao A.M.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. N 21. P. 2678–2680.
- [9] *Bensasson R.V., Bienvenue E., Dellinger M.* et al. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 3492–3500.
- [10] *Miura Y.F., Urushibata M., Matsuoka I.* et al. // Colloid. Surface A. 2006. Vol. 284–285. P. 93–96.
- [11] *Kato H., Nakamura A., Takahashi K., Kinugasa S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11. P. 4946–4948.
- [12] *Chang X., Vikesland P.J.* // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 9685–9693.
- [13] *Kawaushi T., Kumaki J., Kitaura A.* et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 515–519.
- [14] *Поздняков А.О., Богданов А.А., Возняковский А.П.* // Письма в ЖТФ. 2015. Том 41. Вып. 23. С. 1–5.
- [15] *Богданов А.А., Поздняков А.О.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 2. С. 91–95.
- [16] *Jaensch R., Kamke W.* // Mol. Mat. 2000. Vol. 13. P. 163–172.
- [17] *Марков В.Ю., Болталина О.В., Сидоров Л.Н.* // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 1. С. 5–18.

- [18] *Popović A., Dražič G., Marsel J.* // *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 1994. Vol. 8. P. 985–990.
- [19] *Piacente V., Gigli G., Scardala P., Giustini A., Ferro D.* // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 14052–14057.
- [20] *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. 2-е изд. М.: КолосС, 2007. С. 173.
- [21] *Eklund P.C., Rao A.M., Ping Zhou et al.* // *Thin Sol. Film.* 1995. Vol. 257. P. 185–203.