

Структура и оптические свойства пленок C_{60} на полимерных подложках

© Ю.Ф. Бирюлин^{†¶}, В.Н. Згонник*, Е.Ю. Меленевская*, С.Н. Миков, С.С. Моливер, С.Е. Орлов, А.В. Новоселова*, В.Д. Петриков[†], В.В. Розанов[‡], Д.А. Сыкманов[†], М.А. Яговкина[†]

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 июля 2002 г. Принята к печати 6 сентября 2002 г.)

Представлены результаты исследований структуры и оптических свойств пленок фуллерена C_{60} , полученных методом термического испарения в вакууме на подложках из термостойких полимеров (полиакрилонитрил, циклизованный полиакрилонитрил в композиции с полиимидом). Структуру пленок C_{60} определяли методом рентгеновской дифрактометрии. На всех дифрактограммах пленок фуллерена их структура проявляется отражениями от плоскостей (111), (220) и (311). Осаждением фуллерена при температуре подложки до 200°C получены пленки C_{60} кубической структуры. Исследования поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии показали наличие морфологии, подобной пластинчатому строению. Спектры пропускания в инфракрасной области свидетельствуют о наличии и неизменности положения характеристических полос C_{60} (527, 576, 1183 и 1428 cm^{-1}) для всех образцов пленок фуллерена. Исследование фотолюминесценции пленок фуллерена выявило полосы с энергетическим положением, как превышающим, так и более низким по отношению к их типичным значениям для молекулярного C_{60} . Данное обстоятельство обусловлено процессами взаимодействия электронных π -систем C_{60} и полимерной подложки на гетерогранице, а также реакцией фотополимеризации фуллерена под воздействием высокоэнергетического лазерного излучения и появлением в пленках ловушечных центров.

1. Введение

В последние годы все возрастающий интерес исследователей различных направлений обращен к полимерам. Этот этап развития науки и технологии уже получил название „электронной полимерной революции“ [1]. Многочисленные публикации последних лет показали, что полимеры весьма полезны и для изучения новой аллотропной формы углерода — фуллеренов, которые благодаря своему особому строению проявляют высокую химическую и биологическую активность. Включение фуллеренов в состав полимеров (ковалентно-или комплексно-связанными) расширяет возможность их изучения и применения в виде растворов или твердых композитных материалов (пленки, волокна) различного назначения. При этом фуллерены могут существенно изменять свойства полимеров (прочность, термостабильность, электропроводность, склонность к образованию ассоциатов). Понимание механизма взаимодействия фуллерена с макромолекулами полимера лежит в основе управления свойствами фуллерен-полимерных композиций, особенно для таких систем, как наногетероструктуры на подложках различной природы [2].

Задача данной работы заключалась в получении и исследовании структуры и оптических свойств пленок фуллерена на подложках из термостабильных полимеров —

полиакрилонитрила (ПАН) и композиции циклизованного ПАН с полиимидом (ЦПАН-ПИ). Цель — исследование химического взаимодействия фуллеренов с полимерной подложкой, отличного от ван-дер-ваальсова взаимодействия для типичных кристаллических и аморфных твердотельных подложек, и анализ структуры таких пленок.

2. Методика эксперимента

В качестве термостабильных полимерных подложек были использованы пленки ПАН, синтезированного в анионной системе [3], и композита на основе химически циклизованного ПАН (ЦПАН) и полиамидокислоты (4,4'-оксидифениленилпирометиламидокислоты). Композитные пленки состава 20:80 были термообработаны при 400°C. В этих условиях ЦПАН приобретает полностью циклизованную структуру, а полиамидокислота в процессе реакции дегидратации превращается в полиимид (ПИ).

Пленки ПАН толщиной 20 и 300 мкм характеризовались прозрачностью, бесцветностью и термостабильностью до 250°C. Композиционные пленки ЦПАН-ПИ толщиной 25 мкм имели темное окрашивание, но значительно большую прочность, гибкость и термостойкость.

Пленки фуллерена на указанных подложках были получены методом термического испарения в вакууме

[¶] E-mail: biryulina@mail.ioffe.ru

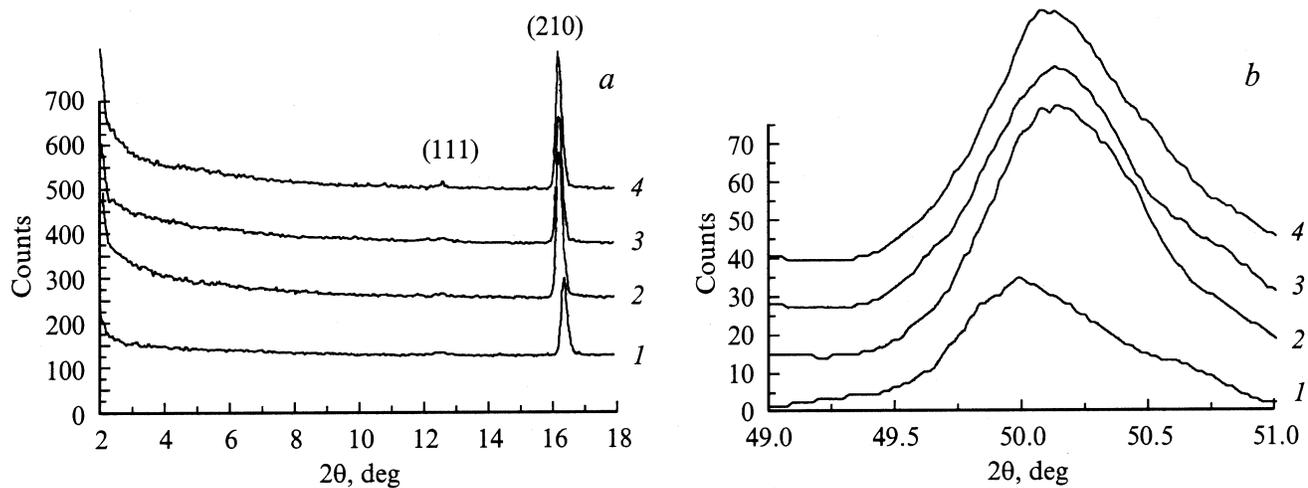


Рис. 1. Дифрактограммы пленок C_{60} на подложке Si (111): *a* — дифракционные максимумы C_{60} (111) и (210); *b* — дифракционные максимумы C_{60} (630). Номера кривых соответствуют номерам технологических ростовых опытов (см. таблицу).

микрокристаллического порошка C_{60} со степенью очистки 99.95%. Температура испарения составляла 450°C , температура конденсации (температура подложек) варьировалась от комнатной до 300°C в соответствии с данными, приведенными в таблице. В качестве подложек — свидетелей во всех опытах использовались полированные пластины монокристаллического кремния марки КДБ ориентации (111).

Толщина полученных пленок C_{60} , которую измеряли с помощью интерференционного микроскопа типа МИИ-11, в зависимости от типа подложки и условий проведения опыта колебалась в пределах от 0.05 до 1 мкм. Адгезия пленок C_{60} на подложках ЦПАН-ПИ позволяла гетероструктурам сохранять гибкость в течение всех проводившихся физических исследований, в том числе после ряда погружений в жидкий азот.

Исследование пленок C_{60} методом рентгеновской дифрактометрии проводили на порошковом дифрактометре „Geigerflex-D/max-RC“ фирмы Rigaku (Япония). Условия эксперимента таковы: излучение $\text{CoK}\alpha_1$ (длина волны $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$, монохроматизированное), шаговый режим, шаг регистрации 0.02° , ток и ускоряющее напряжение на трубке — 40 мА и 50 кВ соответственно.

Условия проведения экспериментов по осаждению пленок C_{60} на различных подложках

Номер опыта	Температура подложки, $^\circ\text{C}$	Подложки	Толщины слоев, мкм
1	20	ПАН, ЦПАН-ПИ, Si	0.4 (на Si)
2	200	ПАН, ЦПАН-ПИ, Si	0.35 (на Si)
3	200*	ПАН, ЦПАН-ПИ, Si	0.5 (на Si), 0.8 (на ПАН)
4	300	ЦПАН-ПИ, Si	$\lesssim 0.06$ (на Si)

Примечание. * Предварительный прогрев подложек в вакууме при 200°C в течение 2 ч.

Исследования поверхности полученных пленок проводились с использованием микроскопа атомных сил фирмы NT-MDT (Россия). Шаг сканирования составлял 6 нм.

Спектры пропускания гетероструктур C_{60} /ПАН в инфракрасной (ИК) области получали на спектрофотометре „Specord-M80“ в диапазоне волновых чисел $500\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$. Время интегрирования составляло 3 с.

Фотолюминесценцию образцов исследовали при комнатной температуре. Установка представляла собой спектрометр ДФС-52 с регистрацией излучения в режиме счета фотонов с использованием в качестве фотоприемника ФЭУ-79 (вводилась поправка на спектральную чувствительность фотоумножителя). Источником возбуждения служил твердотельный YAG:Nd-лазер модели LCS-DTL-316 (длина волны излучения $\lambda = 532 \text{ нм}$) с накачкой полупроводниковыми лазерами. Мощность в пучке могли изменять от 1 до 200 мВт, что при фокусировке в пятно диаметром 0.06 мм соответствовало диапазону плотностей мощности $35\text{--}7000 \text{ Вт/см}^2$.

3. Результаты исследования пленок C_{60} методом рентгеновской дифрактометрии

Дифрактометрия фуллереновых пленок на различных подложках показала явную зависимость формирования типа кристаллической структуры пленки от структуры подложки. Так, пленки на кремнии (111) представляют собой эпитаксиальные слои, растущие согласно ориентации $(h, h/2, 0)$ для C_{60} с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой (рис. 1, *a, b*). На дифрактограммах присутствуют отражения от плоскостей (210), (420) и (630) ГЦК решетки C_{60} . Отражение (420) со значением двойного брэгговского угла $2\theta = 32.9^\circ$ является наиболее близким к положению интенсивного дифракционного максимума кремния (111) ($2\theta = 33.15^\circ$),

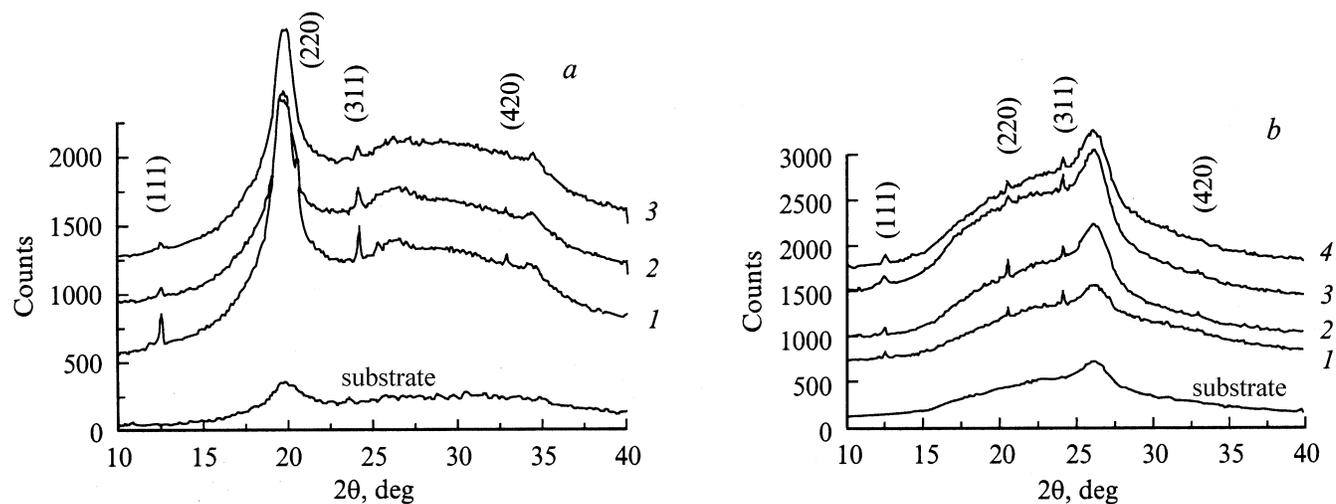


Рис. 2. Дифрактограммы пленок C₆₀ на подложках ПАН (*a*) и ЦПАН-ПИ (*b*). Номера кривых соответствуют номерам технологических ростовых опытов (см. таблицу).

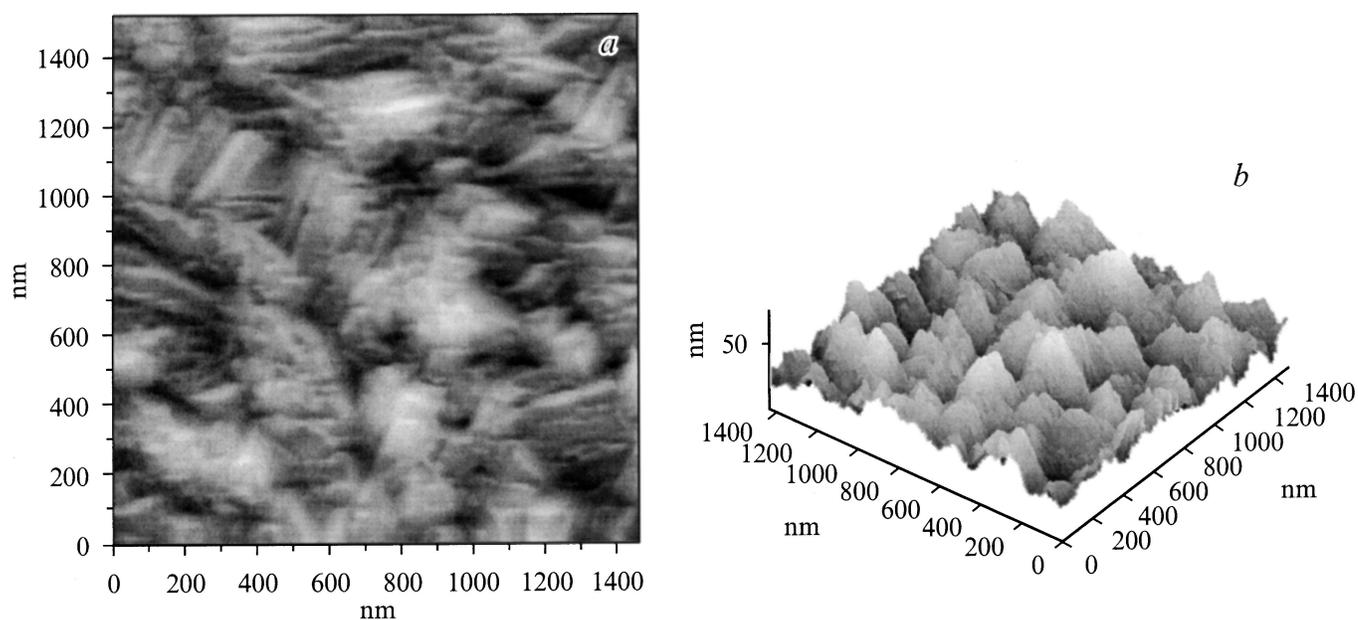


Рис. 3. Планарное (*a*) и трехмерное (*b*) изображения поверхности пленки C₆₀ на ПАН (опыт 3), полученные методом атомно-силовой микроскопии. Площадь сканирования 1400 × 1400 нм². Шаг сканирования 6 нм. Изображения получены на воздухе.

поэтому на рис. 1 не показано. Наряду с ними присутствует отражение (111) малой интенсивности (рис. 1, *a*), что свидетельствует о наличии незначительной примеси поликристаллической составляющей в фуллереновой пленке.

Для гетероструктур на кремнии области когерентного рассеяния (ОКР) пленок C₆₀ параллельно плоскости (210) составляли 110–120 нм, в перпендикулярном направлении 30–40 нм (для первого опыта несколько меньше, 25–30 нм). Полученные параметры решетки C₆₀ составили:

опыт 1 — $(14.02 \pm 0.01) \text{ \AA}$; опыт 2 — $(14.14 \pm 0.01) \text{ \AA}$;
опыт 3 — $(14.14 \pm 0.01) \text{ \AA}$; опыт 4 — $(14.15 \pm 0.01) \text{ \AA}$.

На подложках из полимеров, не имеющих кристаллической структуры (размытое „гало“) (рис. 2, *a, b*), пленки из фуллерена представляют собой поликристаллические слои. На дифрактограммах присутствуют все отражения для C₆₀ с ГЦК ячейкой — (111), (220), (311), (420) — в диапазоне углов 2θ от 10 до 40°. Параметры элементарной ячейки в серии пленок на подложках ПАН и ЦПАН-ПИ не изменяются во всем диапазоне температур осаждения и составляют (14.17 ± 0.03) и $(14.15 \pm 0.01) \text{ \AA}$ соответственно. Во всех опытах при температуре подложки выше комнатной отмечается размытие дифракционных максимумов фуллеренов, что говорит об уменьшении размеров ОКР или ухудшении

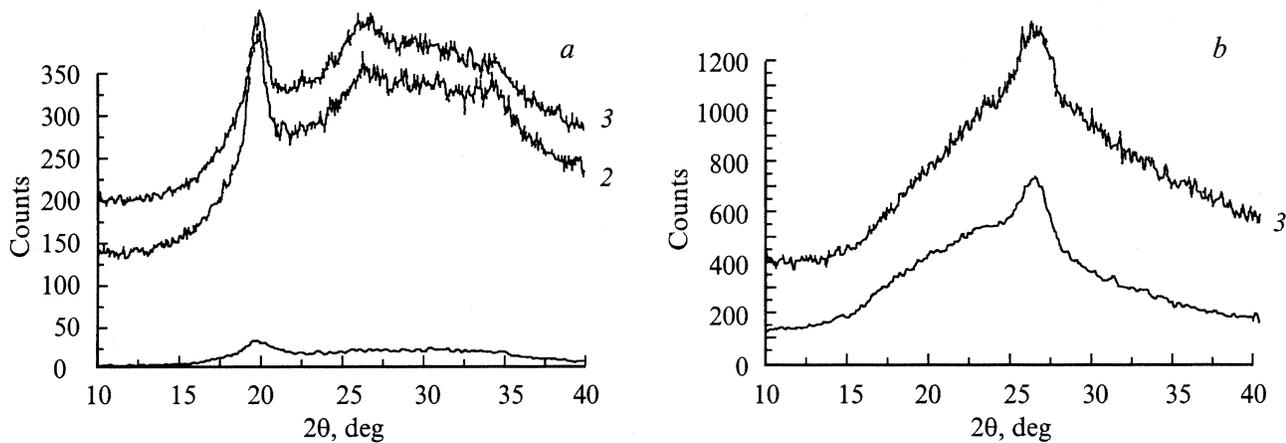


Рис. 4. Дифрактограммы подложек ПАН (*a*) и ЦПАН-ПИ (*b*), исходных (нижние кривые) и прошедших технологический цикл. Номера кривых соответствуют номерам технологических опытов (см. таблицу).

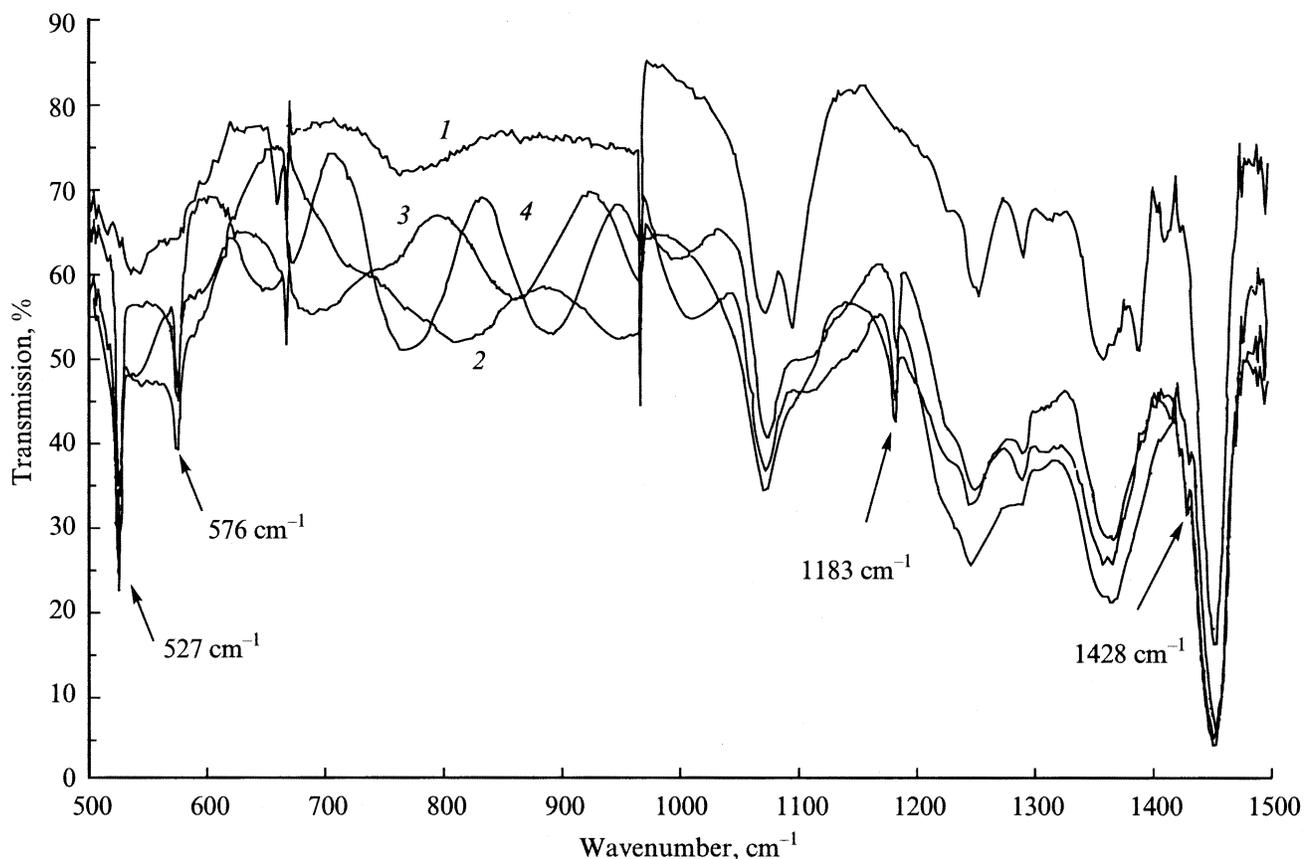


Рис. 5. Инфракрасные спектры пропускания гетероструктур C_{60} /ПАН при 300 К. Номера кривых соответствуют номерам технологических опытов (см. таблицу).

кристаллической структуры (рис. 2, *a, b*). Данный факт коррелирует с морфологией поверхности пленки в двумерном изображении, полученном с помощью микроскопа атомных сил (рис. 3, *a*). Отметим, что размеры ОКР, полученные методом рентгеновской дифрактометрии, по порядку величины совпадают с характерными размерами

фрагментов на поверхности пленки (сложенные в стопу плоскости), хорошо видными на рис. 3, *a*.

Форма „гало“ подложек ЦПАН-ПИ не претерпевает существенных изменений во всей серии опытов (рис. 4, *b*), „гало“ подложек ПАН изменяет форму (рис. 4, *a*), что отражает процессы циклизации, идущие

в анионном полиакрилонитриле под воздействием температуры и вакуума. В нем проявляются более узкие, по сравнению с исходным, максимумы в области углов $2\theta = 20, 27$ и 34° . Данные изменения не связаны с нанесением пленок C₆₀, так как они проявляются в полимерных пленках, прошедших весь технологический цикл, но без осаждения фуллеренов.

Для обеих серий гетероструктур C₆₀/полимер в исследованном температурном интервале (20–300°C) отмечается кажущееся уменьшение интенсивности дифракционных максимумов C₆₀ в ростом температуры подложки (рис. 2, *a, b*). Использование подложек с собственным интенсивным поглощением в области максимумов и в области „гало“ в определенной степени может являться причиной снижения интенсивности некоторых максимумов, характерных для C₆₀. С другой стороны, сохранение этих максимумов в условиях повышенной температуры подложки свидетельствует об отсутствии химических превращений в гетероструктурах.

В подложках из ПАН в этих условиях наблюдается определенное структурное упорядочение, степень которого возрастает с повышением температуры. В композитных подложках ЦПАН-ПИ „гало“ имеет иную форму и структуру, но слабо подвержено влиянию температуры.

В заключение можно утверждать, что изменение температуры подложки (20–300°C) при осаждении C₆₀ не оказывало существенного влияния на структуру пленок, если в качестве подложки использовался монокристаллический кремний (111). Для пленок, полученных на ПАН и ЦПАН-ПИ, такое изменение температуры приводило к заметному ухудшению структуры (уменьшение интенсивности и уширение пиков отражений (111), (220), (311) и (420) на рис. 2).

4. Спектры оптического пропускания пленок C₆₀

Спектры оптического пропускания пленок C₆₀ были получены в диапазоне волновых чисел 500–1500 см⁻¹ (рис. 5). В спектрах образцов всех четырех опытов на подложках ПАН хорошо видны 4 характерные полосы C₆₀: 527, 576, 1183 и 1428 см⁻¹. Их положения и интенсивности практически не изменялись от образца к образцу, что свидетельствовало об отсутствии в пленках ковалентных взаимодействий как между молекулами C₆₀, свойственных полимеризованным кристаллам и пленкам фуллерена [4], так и между молекулами фуллерена и макромолекулами подложки. В области 1050–1400 см⁻¹ наблюдались изменения в полосах поглощения подложек ПАН по мере появления и увеличения температурного воздействия в процессе осаждения фуллерена (рис. 4, *b*). Такие изменения в ИК спектрах пропускания ПАН, прошедшего термообработку, могут быть связаны с увеличением подвижности сегментов и их уплотнением, поскольку анионный ПАН является

стереоблочным полимером. Возможно, этот механизм и ответствен за появление „гало“ на рентгеновских дифрактограммах.

5. Спектры фотолюминесценции пленок C₆₀

Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) показали, что в спектрах пленок C₆₀/Si доминирующим является максимум при 1.69 эВ, соответствующий ван-дерваальсовой поликристаллической фуллереновой пленке [5]. При увеличении уровня возбуждения максимум плавно смещается по энергии к значениям 1.67–1.665 эВ, что соответствует фотополимеризованным состояниям фуллерена [6] и спектрам полимерных кристаллов C₆₀ [7]. Кроме этого наблюдаются плечи при энергиях 1.80 и 1.89 эВ (рис. 6).

При переходе к пленкам C₆₀ на подложках ПАН первоначально были сняты спектры ФЛ подложки ПАН и гетероструктуры C₆₀/ПАН со стороны подложки, которые представлены на рис. 7 (спектры *a* и *b* соответственно). Видно, что излучение пленки ПАН приходится на область длин волн 630–650 нм (максимум 1.93 эВ — спектр *a*). При возбуждении со стороны подложки на спектр ПАН накладывается и излучение пленки C₆₀ со стороны гетерограницы, которое характеризуется плечами при энергиях фотонов 1.88 и 1.77 эВ (спектр *b*). Следовательно, появление пленки C₆₀ создает на гетерогранице и возле нее уровни ловушек и(или) дефектов, которые проявляются в спектрах ФЛ таким образом (собственное излучение C₆₀, соответствующее переходу НОМО–ЛУМО, поглощается ПАН). Спектры пленок C₆₀ тех же образцов, полученные при засветке со стороны фуллереновой пленки, также представлены на рис. 7 (спектры *c* и *d*). Гетероструктура C₆₀/ПАН,

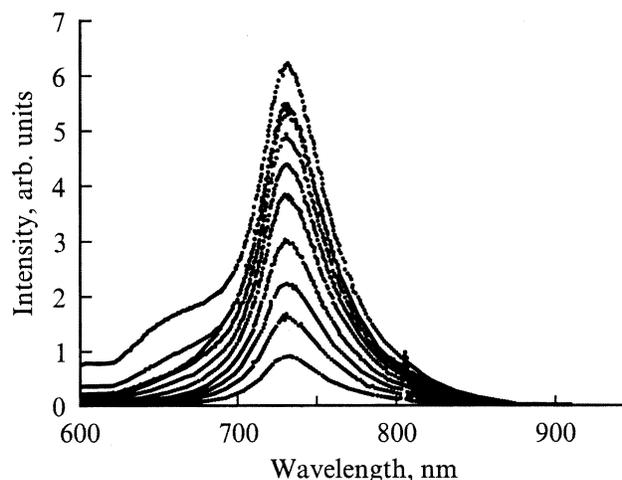


Рис. 6. Спектры ФЛ фуллереновой пленки на кремнии (опыт 2) при 300 К. Снизу вверх — увеличение уровня возбуждения от 70 до 700 Вт/см².

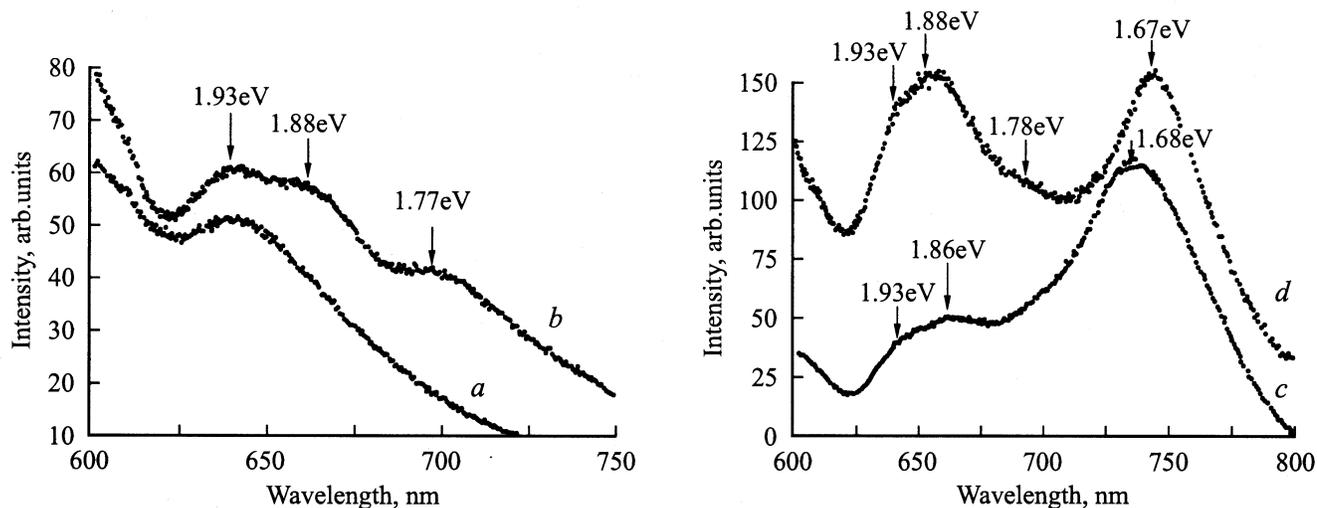


Рис. 7. Спектры ФЛ подложки ПАН (*a*), пленок C_{60} на ПАН, выращенных при 20°C (*c*) и при 200°C (*b, d*). *b* — возбуждение и измерение со стороны подложки; *c, d* — возбуждение и измерение со стороны пленки. Температура измерения 300 K .

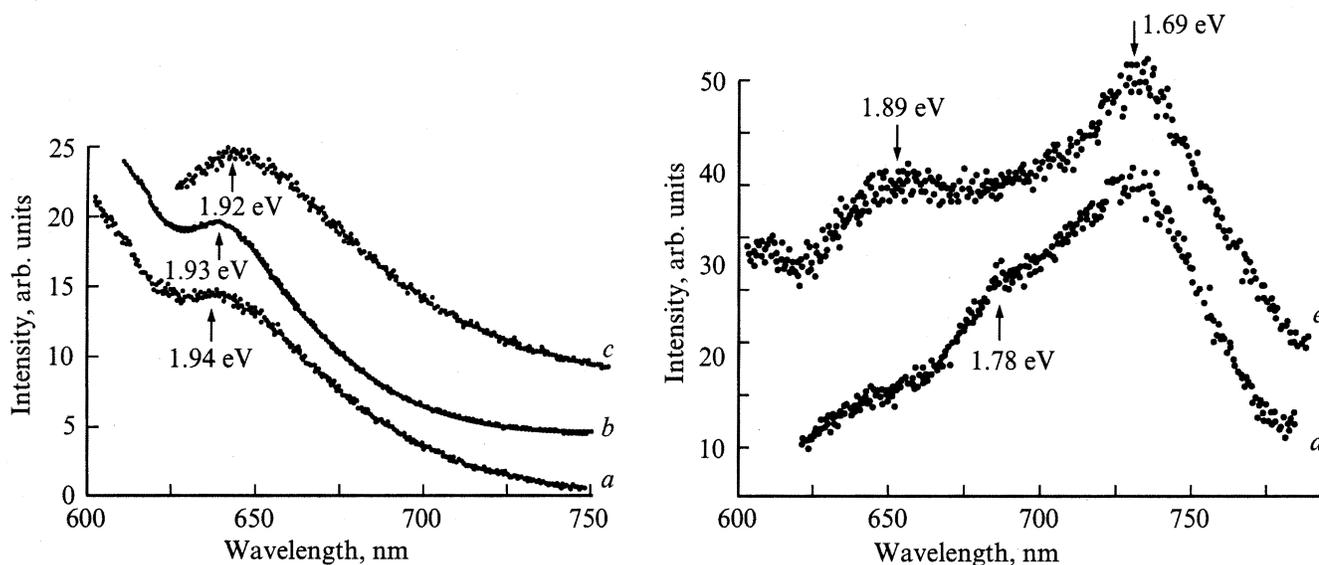


Рис. 8. Спектры ФЛ подложек ЦПАН-ПИИ после технологического цикла в вакууме при 20 (*a*), 200 (*b*), 300°C (*c*) и спектры пленок C_{60} на ЦПАН-ПИИ, осажденных при 20 (*d*) и при 200°C (*e*). Температура измерения 300 K .

полученная при комнатной температуре, характеризуется спектром с абсолютным максимумом 1.68 эВ и имеет плечи 1.93 и 1.86 эВ (спектр *c*). Спектр *d* — спектр ФЛ структуры C_{60} /ПАН, полученной при 200°C с предварительным прогревом. Здесь наблюдаются два максимума: 1.67 и 1.93 эВ (на последний накладывается полоса 1.88 эВ) и едва проявляется переход при 1.78 эВ . Первый максимум — это излучение пленки C_{60} , второй — подложки ПАН, причем полоса 1.93 эВ возросла по интенсивности вследствие циклизации ПАН при предварительном прогреве подложки. Слабая линия 1.78 эВ может скорее всего принадлежать фуллереновому слою на гетерогранице и сдвинута по энергии

вследствие химического взаимодействия C_{60} с ПАН на уровне π -связей, а полоса $1.86\text{--}1.88\text{ эВ}$ обусловлена, по нашему мнению, дефектностью фуллереновой пленки.

Подложки ЦПАН-ПИИ характеризуются спектрами ФЛ, представленными на рис. 8. По мере увеличения температуры подложки максимум в спектре ЦПАН-ПИИ несколько смещается по энергии с 1.94 (опыт 1, комнатная температура — рис. 8, спектр *a*) к 1.93 эВ (опыт 2, 200°C — рис. 8, спектр *b*) и 1.92 эВ (опыт 4, 300°C — рис. 8, спектр *c*). Следовательно, и в этом термостабильном полимере протекают процессы перестройки структуры, о которых уже упоминалось выше, но слабо заметные на дифрактограммах.

Спектры ФЛ пленок C₆₀ на подложках ЦПАН-ПИ приведены на рис. 8 (спектры *d* и *e*). Гетероструктура C₆₀/ЦПАН-ПИ, полученная при комнатной температуре, характеризуется максимумом 1.69 эВ (собственно пленка C₆₀) и плечом при 1.78 эВ (вклад фуллерена на гетерогранице). Увеличение температуры подложки до 200°C приводит к появлению полосы 1.89 эВ, что, по нашему мнению, отражает возросшую дефектность фуллеренового слоя. Это согласуется и с результатами исследований методом рентгеновской дифрактометрии.

6. Заключение

Проведенные исследования показали, что пленки C₆₀ на подложках ПАН и ЦПАН-ПИ обладают кристаллическостью, способны к фотополимеризации и имеют хорошую адгезию. Основа этой адгезии — переходной слой C₆₀ на гетерогранице, связанный с полимерной подложкой, который представляет собой, по-видимому, молекулярный слой комплекса C₆₀/полимер с характеристической полосой ФЛ 1.78 эВ. В указанном комплексе взаимодействие фуллерена с полимером происходит посредством π -электронов, что ведет к образованию связи более сильной, чем характерная для физической адсорбции ван-дер-ваальсова связь. Это обстоятельство и является причиной хорошей адгезии пленок C₆₀ на полимерных подложках.

Полученные результаты могут служить отправной точкой для создания гетероструктур C₆₀/полимер и более сложных многослойных композиций на их основе.

Авторы выражают благодарность О.И. Конькову за проведение 4 опытов по осаждению C₆₀ на полимерные подложки.

Работа выполнена при поддержке Государственной научно-технической программы „Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“ и Программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“ (проект „Исследование взаимодействия фуллеренов с различными подложками, электронные свойства таких гетеросистем“).

Список литературы

- [1] G. Marsh. *Materials Today*, **3/4**, 4 (2000/2001).
- [2] Y. Wada, M. Tsukada, M. Fujihira, K. Matsushige, T. Ogawa, M. Haga, S. Tanaka. *Jap. J. Appl. Phys.*, **39** (7A), 3835 (2000).
- [3] B.L. Erussallimsky, A.V. Novoselova. *Faserforsch. Textiltechn.*, **26**, 293 (1975).
- [4] A.M. Rao, P.C. Eklund, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Nunez-Regueiro. *Phys. Rev. B*, **55** (7), 4766 (1997).
- [5] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D.-L. Eastwood, R.L. Lidberg, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **51** (7), 4547 (1995).
- [6] V. Capozzi, G. Celetano, G. Perna, G.F. Lorusso, A. Minafra. *J. Luminesc.*, **86**, 129 (2000).

- [7] U.D. Venkateswaran, D. Sanzi, A.M. Rao, P.C. Eklund, L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro. *Phys. Rev. B*, **57** (6), R3193 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

The structure and the optical properties of C₆₀ films on polymeric substrates

Yu.F. Biryulin[†], V.N. Zgonnik*, E.Yu. Melenevskaya*, S.N. Mikov, S.S. Moliner, S.E. Orlov, A.V. Novoselova*, D.N. Petrikov[‡], V.V. Rozanov[‡], D.A. Syckmanov[†], M.A. Jagovkina[†]

Ul'yanovsk State University,
432700 Ul'yanovsk, Russia

[†] Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia

[‡] Institute of Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia

Abstract We studied the structure and the optical properties of the fullerene C₆₀ films which we had fabricated by the methods of thermal evaporation in vacuum on the heat-proof polymers substrates (polyacrylonitrile; composition of cyclized polyacrylonitrile with polyimide). Here are the results of these works. The structure of the C₆₀ films has been determined by the X-ray diffractometry method. The structure of the fullerene films produces reflections from the crystallographic planes (111), (220) and (311) at all diffractogrammes. The cubic structured C₆₀ films were produced by the fullerene deposition at the substrate temperature below 200°C. The investigation of the films' surfaces by the AFM method has shown the presence of the morphology, similar to the plate structure. Infrared transmission spectra showed the presence and stability of the characteristic lines (527, 576, 1183 and 1428 cm⁻¹) for all the films. During the photoluminescence investigation of the fullerene films we found out the presence of the lines, the energetic position of which was both higher and lower in comparison with their typical energetic position for the molecular C₆₀. This situation can be explained in terms of processes of interaction between the electron π -systems of C₆₀ and polymer substrate on the heterointerface, and also by the reaction of photopolymerization of fullerenes under the influence of the laser radiation and by the appearance of the trap centers in films.