

## ПЛЕНКИ ЛЭНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

Ю.С.Кагановский, Ю.В.Птицын, В.П.Семиноженко, В.А.Ткачев,  
А.В.Толмачев

Институт монокристаллов НАН Украины  
310001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 21 июля 1994 г.

Получены пленки Лэнгмюра – Блоджетт фуллерена C<sub>60</sub>. В зависимости от количества нанесенных на поверхность жидкой субфазы молекул C<sub>60</sub> формируются монослойные или бислойные пленки. Показано, что на подложках из аморфного углерода пленки имеют гексагональную плотноупакованную структуру с параметрами  $a = 1,00 \pm 0,01$  нм и  $a = 1,63 \pm 0,02$  нм.

Фуллерен C<sub>60</sub> и его конденсат (фуллерит) является активно изучаемым в настоящее время материалом, представляющим интерес как с точки зрения синтеза новых структур углерода, так и для создания на их основе перспективных функциональных материалов, обладающих уникальными физическими и физико-техническими свойствами [1,2]. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости допированных щелочными металлами фуллеритов послужило толчком к интенсивному исследованию как самих фуллеренов, так и соединений на их основе [3-5].

В связи с особенностями структуры и высокой симметрией молекул C<sub>60</sub> плотнейшая упаковка фуллерита достигается уже в пленках субмикронной толщины [6]. Поэтому физический интерес представляет как освоение тонкой технологии получения пленок C<sub>60</sub>, так и исследование в этом состоянии их структуры и свойств. В литературе широко представлены результаты исследований пленок C<sub>60</sub>, полученных напылением на различные подложки [1,2,6,7]. Представляется, что другой принципиальной возможностью является получение молекулярных пленок C<sub>60</sub> методом Лэнгмюра – Блоджетт (ЛБ).

Молекулы C<sub>60</sub>, представляющие собой жесткие, идеально гидрофобные сферы (бакиболы), не являются собственно амфи菲尔ными молекулами, которые обычно используются для получения пленок Лэнгмюра – Блоджетт (ПЛБ) [8,9]. Вместе с тем опубликована информация о том, что они способны образовывать стабильные лэнгмюровские монослои на поверхности водной субфазы [9,10]. Однако ранее не удалось получить ПЛБ на твердых подложках [9-11]. Сформированные на поверхности водной субфазы монослои C<sub>60</sub> являлись жесткими, ломались при пропускании подложки через монослой и переносились на подложку только в виде островков твердой фазы.

Целью настоящей работы является получение ПЛБ фуллерена различной толщины, начиная от монослоя, и исследование морфологии и структуры этих пленок.

Фуллерен C<sub>60</sub> (99,95% чистоты) растворялся в бензоле ( $10^{-4}$  М). Полученный раствор наносился на поверхность бидистиллированной воды ( $pH = 6,0$ ) площадью 0,034 м<sup>2</sup>. Измерение изотерм, связывающих поверхностное давление ( $\pi$ ) на поверхность раздела со стороны барьера и площадь ( $A$ ), приходящуюся на одну молекулу, а также контроль и поддержание постоянного давления при переносе пленок на подложки проводились в автоматическом режиме. После

испарения растворителя поверхностный слой  $C_{60}$  сжимался подвижным барьером со скоростью  $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ . В ходе сжатия площадь поверхности, занятой молекулами фуллерена, уменьшалась в 8–8,5 раз.

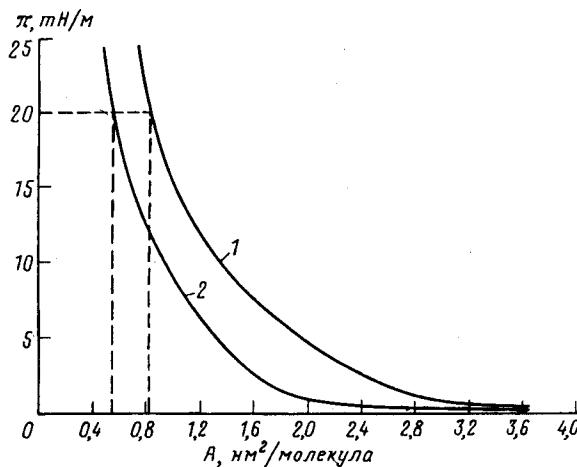


Рис.1.  $\pi - A$  изотермы при  $T = 20^\circ\text{C}$ , полученные при нанесении на поверхность субфазы количества  $C_{60}$ , эквивалентного числу молекул  $N \sim 6 \cdot 10^{15}$  (1) и  $N \sim 9 \cdot 10^{15}$  (2)

Как показали проведенные исследования  $\pi - A$  изотерм, фуллерен образует на поверхности субфазы стабильные слои, сжимаемые до  $\pi = 25 \text{ мН/м}$ , с воспроизведенными циклами "сжатие–расширение". Однако координаты изотерм, в частности величина  $A$ , соответствующая предельно достижимому, в данном случае поверхностному, давлению, не является постоянной, а изменяется для разного количества  $C_{60}$ , наносимого на поверхность субфазы на начальной стадии формирования слоя (рис.1). Отметим, что для монослоев собственно амфильтных молекул такая ситуация, как правило, не реализуется. В случае, если каждая амфильтная молекула при увеличении поверхностного давления сохраняет свой контакт (посадочное место) с поверхностью субфазы,  $\pi - A$  изотерма должна воспроизводиться при вариациях концентрации (либо объема) наносимого раствора [12].

Вид полученных изотерм, на которых отсутствует прямолинейный участок для твердой фазы обычных лэнгмюровских пленок, может быть связан с формированием кристаллических островков  $C_{60}$  уже при малых давлениях и с их последующим взаимодействием. В этом случае есть смысл, очевидно, анализировать значения  $A$ , соответствующие предельно сжатому слою, приложенное давление к которому еще может поддерживаться постоянным. Эксперимент дает следующие значения площадей, приходящихся на одну молекулу  $C_{60}$  в сжатых слоях при  $\pi = 20 \text{ мН/м}$ :  $A = 0,85 \text{ нм}^2$  для пленки типа 1 и  $A = 0,57 \text{ нм}^2$  для пленки типа 2 (рис.1, кривые 1,2, соответственно). Вандерваальсов диаметр бакибала составляет  $1,12 \text{ нм}$ . [9], то есть в первом случае площадь посадочного места молекулы  $C_{60}$  близка к монослоиному варианту упаковки молекул (для сравнения  $A = 0,96 \text{ нм}^2$  для монослоя из [9,10]). Во втором случае  $A$

меньше приведенного значения примерно вдвое, что дает основание говорить о формировании на поверхности субфазы структур  $C_{60}$  типа бислойных.

Так как для переноса жестких слоев классический (вертикальный) метод неприменим, использовался метод горизонтального лифта (по Шеферу) [8], в котором перенос осуществляется посредством горизонтального контакта гидрофобной пластины со сжатым слоем. Слой  $C_{60}$ , сжатый до 20 мН/м (рис.1), переносился на поверхность гидрофобизованной кварцевой пластины с коэффициентом переноса, близким к единице. Как показали измерения электронных спектров поглощения образцов с 2–16 слоями  $C_{60}$  для пленок обоих типов, оптическая плотность в основных максимумах поглощения на длинах волн  $\lambda = 222$ , 268 и 345 нм линейно возрастает при увеличении числа перенесенных слоев. При этом экспериментально установлено, что поглощение пленок типа 1 в два раза ниже, чем для пленок типа 2 при одинаковом числе слоев на подложке. В обоих случаях форма линий и положение максимумов полос поглощения соответствуют спектру кристаллического  $C_{60}$ , полученного напылением в атмосфере Не [1]. Например, оптическая плотность при  $\lambda_{max} = 268$  нм пленки типа 2, состоящей из 10 слоев  $C_{60}$ , составляет  $D = 0,58$ , что соответствует напыленной пленке толщиной  $\sim 20$  нм [1]. Следовательно, при каждом контакте подложки со сжатым на поверхности субфазы слоем типа 2 переносится бислой молекул  $C_{60}$ , что согласуется с приведенными выше результатами анализа  $\pi - A$  изотерм.

Для исследования морфологии и структуры ПЛБ слои  $C_{60}$  переносились на поверхность аморфной углеродной пленки толщиной 15 – 20 нм при  $\pi_{const} = 20$  мН/м и  $T = 20^\circ\text{C}$ . Углеродная пленка формировалась распылением в вакууме на поверхность естественного скола монокристалла KCl, после чего переносилась на медную сетку с размером ячейки  $30 \times 30$  мкм<sup>2</sup>. Исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе CM-20 (Philips).

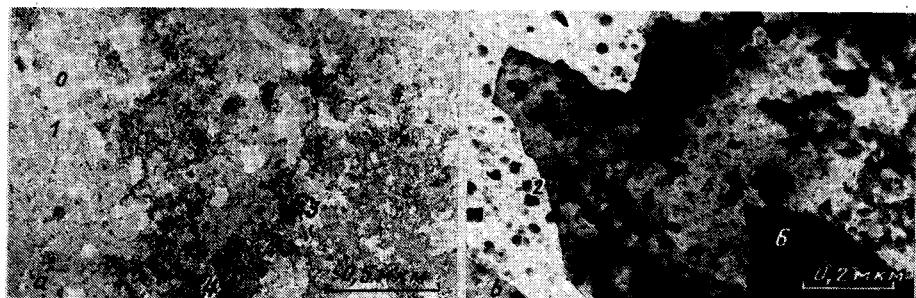


Рис.2. Электронно-микроскопические фотографии монослойных типа 1 (а) и бислойных типа 2 (б) пленок  $C_{60}$  в участках "наслоений". Цифрами 1-6 обозначено количество монослоев; 0 – поры

Типичные микрофотографии пленок, полученных двумя описанными выше способами, приведены на рис.2. Характерная особенность их морфологии состоит в том, что на фоне однородной по толщине монослойной или двухслойной пленки встречаются области "наслоения", размеры которых порядка нескольких квадратных мкм, характерное расстояние между ними – несколько десятков мкм. В этих областях по контрасту можно различить участки толщины в 1, 2, 3 и более монослоев (рис.2а). Наблюдаемые наслоения являются

следствием дефектности ПЛБ. Монослойные и бислойные пленки, как правило, содержат "поры" с характерным размером 0,1 мкм и двумерной плотностью порядка  $10^7 \text{ м}^{-2}$ . Наслоения, таким образом, образуются из вещества, которое при идеальной упаковке молекул должно было бы находиться в порах. Относительная площадь пор действительно оказывается порядка площасти участков наслоений.

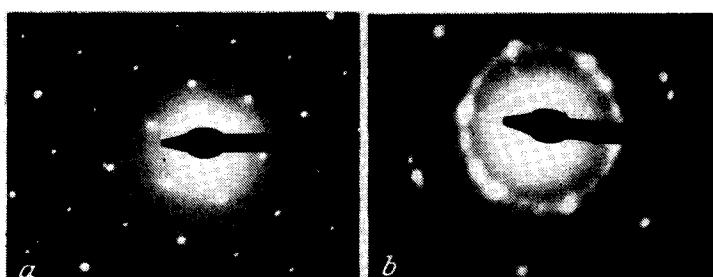


Рис.3. Типичные точечные (a) и кольцевые (b) электронограммы от ПЛБ  $\text{C}_{60}$

Следует заметить, что слои ПЛБ толщиной 1–2 нм легко различаются по контрасту на фоне аморфной углеродной пленки, толщина которой на порядок превосходит толщину ПЛБ. Это связано с различной природой контраста в аморфных и кристаллических слоях. При этом очевидно, что дифракционный контраст от упорядоченных ЛБ слоев не должен зависеть от толщины поддерживающей аморфной пленки.

Структура ПЛБ изучалась в режиме дифракции электронов (при линейных размерах исследуемых участков до 10 мкм), а также в режиме микродифракции для фрагментов ПЛБ площадью менее 1 мкм<sup>2</sup>. Дифракционные картины от монослойных и бислойных пленок практически не наблюдались, ввиду недостаточной интенсивности рефлексов. Четкие, практически совершенные точечные электронограммы (рис.3a) зафиксированы в областях наслоения трех и более монослоев. На некоторых участках монослойных пленок наблюдались кольцевые электронограммы (рис.3b) с ограниченным числом точечных рефлексов. Их число зависит от числа зерен в ПЛБ, попадающих в освещенную область ( $\approx 100 \text{ мкм}^2$ ). Отсюда следует, что характерный размер зерен составляет  $\approx 3 \text{ мкм}$ .

Дифракционные картины от наслоений  $\text{C}_{60}$  в пленках типа 2 имеют вид колец, подобных приведенным на рис.3b. Точечные электронограммы, соответствующие монокристаллическим бислойным пленкам, наблюдались значительно реже. В отличие от пленок  $\text{C}_{60}$  толщиной до 60 нм, полученных в [7] методом вакуумной конденсации на подложки  $\text{NaCl}$  и слюды и имеющих ГЦК структуру, полученные нами кольцевые электронограммы соответствуют ГПУ решетке. Из анализа рис.3b следует, что межплоскостные расстояния  $d$  равны 0,87; 0,50 и 0,41 нм, что соответствует плоскостям (100), (110) и (200) ГПУ структуры с параметром  $a = 1,00 \pm 0,01 \text{ нм}$ . При наклоне пленок по отношению к пучку на угол до  $\pm 10^\circ$  иногда наблюдалась линия (112) от небазисной плоскости пленки, соответствующая параметру с  $1,63 \pm 0,02 \text{ нм}$ . Эти значения параметров согласуются с результатами [1] для порошков и микрокристаллов  $\text{C}_{60}$ .

- 
1. W.Kraetschmer, L.D.Lamb, K.Fostiroopoulos, and D.R.Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
  2. R.E.Smalley, *Acc. Chem. Res.* **25**, 98 (1992).
  3. R.C.Haddon, *Acc. Chem. Res.* **25**, 127 (1992).
  4. K.Holczer, O.Klein, S.-M.Huang et al., *Science* **252**, 1154 (1991).
  5. C.Politis, V.Buntar, and V.P.Seminozhenko, *Int. J. Modern Phys. B* **7**, 2163 (1993).
  6. S.Wang and P.R.Buseck, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 1 (1991).
  7. W.-B.Zhao, X.-D.Zhang, K.J.Luo et al., *Thin Solid Films* **232**, 149 (1993).
  8. Л.М.Блинов, Успехи физ. наук **155**, 443 (1988).
  9. Y.S.Obeng and A.J.Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **113**, 6279 (1991).
  10. G.Williams, C.Pearson, M.R.Bryce, and M.C.Petty, *Thin Solid Films* **209**, 1992 (1992).
  11. T.Nakamura, H.Tashibana, M.Yumura et al., *Langmuir* **8**, 4 (1992).
  12. А.Адамсон, Физическая химия поверхностей, М.: Мир, 1979 [A.W.Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., 1976].