

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 5 (71). 2019. № 2. С. 210–218.

УДК 53.06, 538.9, 621.31, 621.38

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР

*Работягов К. В.¹, Мазинов А. С.², Гурченко В. С.², Тютюник А. С.²,
Шевченко А. И.², Иванченко И. О.², Арутинов Н. Э.²*

¹*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия*

²*Физико-технический институт (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: mazinovas@cfuv.ru*

В настоящей работе приведен сравнительный анализ формирования тонких углеродных пленок, полученных методом последовательного осаждения из суспензий фуллеренсодержащих материалов (ФСМ) в различных органических растворителях. Методом оптической микроскопии показано, что в зависимости от типа растворителя вид формируемых пленок может значительно изменяться. В ИК-спектрах наблюдается поглощение, соответствующее только ФСМ, что говорит о полном удалении растворителя из пленки при ее образовании из сольватов ФСМ в растворах, а чистый ФСМ может сохранять структуру сольватов даже при отсутствии в пленке растворителей.

Ключевые слова: фуллеренсодержащий материал, ИК-спектроскопия, нанокристаллы.

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе электропроводящих полимеров, содержащие фуллерены в форме наночастиц, в последние годы привлекают все большее внимание в качестве компонентов современной гибкой органической и неорганической электроники. Их широкое применение в сравнении с традиционной кристаллической электроникой даст существенное преимущество в связи с их технологичностью и низкой себестоимостью для массового производства. Особенно большой интерес такие композиты вызывают при создании современных полимерных и гибридных солнечных элементов. Толщина тонкопленочного композитного слоя достигает нескольких десятков нанометров [1], что позволяет выстраивать многослойные фотоэлектрические преобразователи с эффективной длиной рабочего слоя, соизмеримой с длиной волны видимого света.

В качестве одного из наиболее рациональных путей развития углеродных технологий представляется использование фуллеренсодержащих материалов, при

синтезе которых практически к минимуму сведены дорогостоящие циклы очистки и сепарации. До настоящего времени систематическое изучение подобных соединений, полученных осаждением из различных растворителей в бинарных системах, практически не проводилось [2]. Однако достаточно активно ведутся экспериментальные исследования растворимости фуллеренов в ряде бинарных систем типа фуллерен (C_{60} или C_{70}) – растворитель (бензол, толуол, ксилолы, хлорпроизводные бензола и метана, сероуглерод, алканы, циклоалканы, одноатомные спирты, диолы) [3, 4], хотя, данные о зависимости растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} от температуры, в литературе присутствуют лишь для нескольких растворителей: четыреххлористого углерода, толуола, гексана, дихлорбензола [5–7].

В рамках данной статьи будет рассмотрена сравнительная характеристика фуллеренсодержащего материала, осажденного из различных органических растворителей, с их дальнейшим анализом методами микрометрии и ИК-спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались фуллеренсодержащие материалы (ФСМ), полученные посредством переработки вулканизированных каучуков методом низкотемпературного крекинга [8–10].

С целью получения растворов для осаждения образцы ФСМ массой 10 мг взвешивались на аналитических весах, заливались 10 мл различных растворителей с последующим выдерживанием при комнатной температуре до насыщения. Полученный раствор отфильтровывали. В качестве растворителей использовались: толуол, бензол, дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод. Для эффективного нанесения полученного вещества на минимальную площадь была собрана установка (рис. 1).

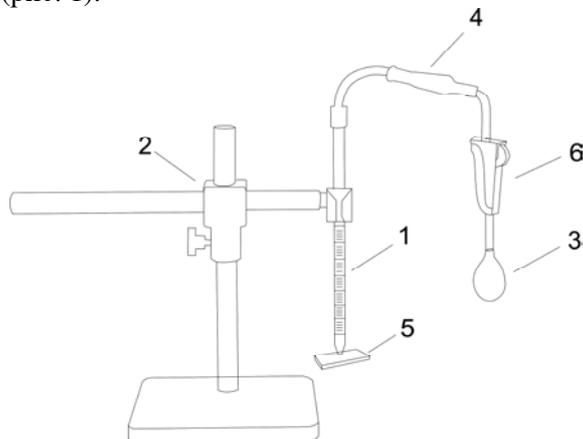


Рис. 1. Установка для осаждения тонких пленок на стеклянные подложки: 1) мерная пипетка; 2) штатив; 3) груша; 4) механизм подачи воздуха; 5) подложка; 6) регулятор скорости.

Полученный раствор с использованием установки (рис. 1) при 25°C наносился на стеклянную подложку методом последовательного осаждения, образуя при этом твердую фазу при равномерном испарении растворителя. Время выдержки каждого слоя изменялось с учетом летучести использованного растворителя.

Методом осаждения из раствора была сформирована серия образцов. Содержание нанокристаллической фазы определялось количеством раствора, взятого для получения каждого образца. Методом последовательного осаждения было выявлено, что при объеме раствора 0,15 мл пленки образуют сплошную структуру. Все образцы серии осаждались на стеклянных подложках 15x15 мм для микрометрии в проходящем и отражённом свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение фуллеренов из сажи предполагает использование органических растворителей. Полученные растворы легко сорбируют атомарные и молекулярные примеси, которые оказывают заметное влияние на физико-химические свойства полученных материалов. В ряде случаев фуллерены образуют с растворителями молекулярные комплексы, в которых взаимодействие осуществляется поляризационными и ван-дер-ваальсовыми силами [11]. Проявление этих особенностей представляет интерес при изучении исходных материалов, с целью определения механизмов самосборки в ФСМ структурах.

Первичный анализ полученных пленок осуществлялся посредством просвечивающей и отражающей микроскопии на микроинтерферометре ЛОМО МИИ-4М. Разнообразие рельефа поверхности пленки оценивалось степенью ее неоднородности, а также формой и количеством объектов, то есть макрочастиц, протяженных структур и так далее. Сводный анализ приведен в таблице 1, а наиболее характерные рельефы поверхностей приведены на рис. 2.

Таблица 1
Тонкопленочные структуры ФСМ при объеме раствора 0,15 мл

Растворитель	Толщина, нм	Размеры структур, мкм	Степень однородности
CH ₂ Cl ₂	1115	10–20	рельефная
CHCl ₃	795	3	ячеистая
CCl ₄	270	4	однородная
C ₆ H ₆	55	15	однородная
C ₆ H ₅ CH ₃	150	12	относительно однородная

Последовательный метод нанесения фуллеренсодержащего материала на стеклянные подложки с помощью изотермического выпаривания раствора в воздушной среде позволил получить и проследить динамику формирования и разнообразие архитектуры полученного материала в режиме реального времени.

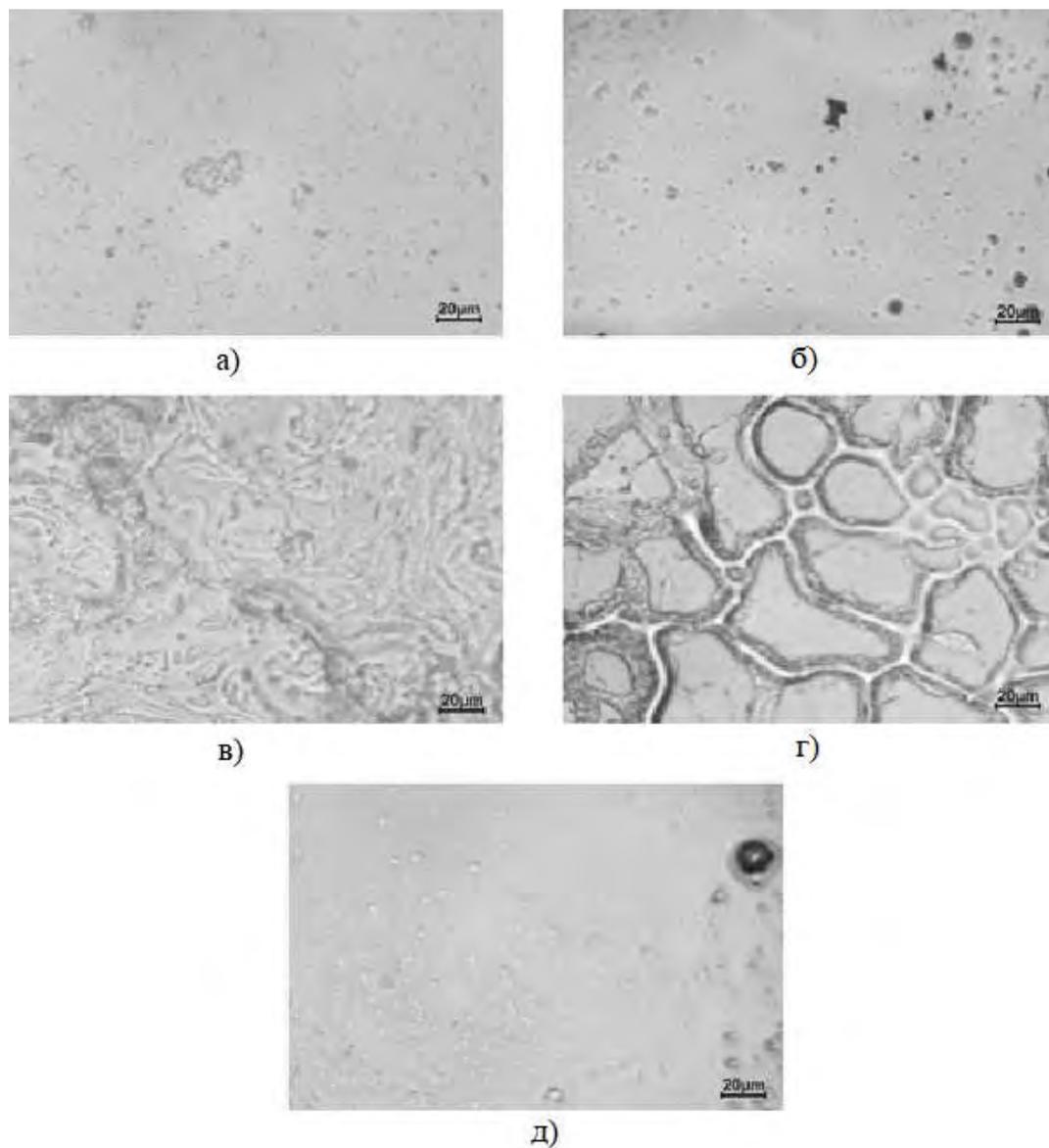


Рис. 2. Разнообразие рельефов тонкопленочных структур ФСМ при объеме исходного раствора 0,15 мл. Ароматические растворители: а) бензол; б) толуол. Неароматические растворители: в) дихлорметан; г) хлороформ; д) тетрачлорметан.

Стоит отметить, что относительно широкий ряд растворителей и влияние неконтролируемых факторов привели к формированию разнородного рельефа. Однако воспроизводимость его форм позволила определить ряд особенностей. Так, структура пленки, полученной с использованием бензола, однородная рис. 2(а). Средняя толщина пленки составляет 55 нм. Рельеф поверхности однородный, с

наличием ярко выраженных отдельных наноструктурированных частиц.

Структуру пленки, полученную с использованием толуола, также можно охарактеризовать как однородную, с наличием сформировавшихся отдельных крупных частиц рис. 2(б), при этом средний размер отдельных объектов составляет 2 мкм. Схожесть форм поверхностных структур может быть результатом строения молекулы бензола, которая и формирует наблюдаемую однородность. В то же время для пленок, осажденных из толуола, имеет место наличие более выраженных микрообъектов, которые возникают за счёт наличия метильной группы, способствующей формированию неоднородных структур.

Таким образом, можно предположить, что для рассмотренных ароматических растворителей наблюдается высокая схожесть внешнего вида и морфологии пленок. Равномерность пленки объясняется симметрией молекул растворителя, которая приводит к изотропному росту пленки на плоскости.

Следующую группу экспериментальных образцов можно объединить по более сложному рельефу поверхности. Пленка, полученная с использованием растворителя CH_2Cl_2 относительно однородная рис. 2(в). Размер отдельных фрагментов варьируется в диапазоне 10–20 мкм. Полученную микроструктурированную самособранную пленку можно охарактеризовать как рельефообразную, с толщиной 1100–1200 нм. Формирование данной топологии может быть обусловлено симметрией молекулы дихлорметана.

Пленка, полученная с использованием растворителя CHCl_3 (рис. 2(г)), самая неоднородная и имеет сложную разветвлённую структуру. Средний размер отдельных фрагментов достигал 8 мкм, при этом толщина пленки варьировалась в пределах 780–800 нм. Полученную микроструктурированную самособранную пленку можно, в общем, охарактеризовать как ячеистую.

Поверхность, полученную с использованием растворителя CCl_4 , можно охарактеризовать как однородную, с наличием сформировавшихся отдельных крупных частиц рис. 2(д). Средний размер отдельных объектов составляет 4 мкм. Средняя толщина пленки, измеренная методом смещения интерференционных полос, составляет 270 нм.

Исследования ИК-спектров образцов проводились на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне спектра $4000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$. Во всех образцах серии содержание исходных растворителей наблюдалось на уровне шумов (рис. 3). При этом кристаллические сольваты материала ФСМ нестабильны и остаточные растворители сохраняются лишь в небольшом количестве в межкристаллитном пространстве и не фиксируются на ИК-спектрограмме.

На рисунке 3 изображены исходные ИК-спектры плёнок с углеродными макромолекулами, выкристаллизованными из бензола, дихлорметана, хлороформа, тетрагидрофурана, толуола. Таблица 2 содержит краткую характеристику наблюдаемых пиков.

Таблица 2
Основные пики ИК спектров поглощения осажденных пленок ФСМ

Растворитель	Диапазон частот	Интенсивность поглощения	Ширина полосы	Группы	Типы колебаний
Дихлорметан	3000–2800	сильн.	широкая	C _{sp3} -H	Вал.
	1457±20	средне-слаб.	узкая	C _{sp3} -H	Деф.
	1370±20	слаб.	узкая	C _{sp3} -H	Деф.
Хлороформ	3000–2800	оч. слаб.	широкая	C _{sp3} -H	Вал.
	1457±20	оч. слаб.	узкая	C _{sp3} -H	Деф.
	1370±20	оч. слаб.	узкая	C _{sp3} -H	Деф.
Тетрахлорметан	3000–2800	сильн.	широкая	C _{sp3} -H	Вал.
	1457±20	средн.	узкая	C _{sp3} -H	Вал., деф.
	1370±20	средне-слаб.	узкая	C _{sp3} -H	Деф.

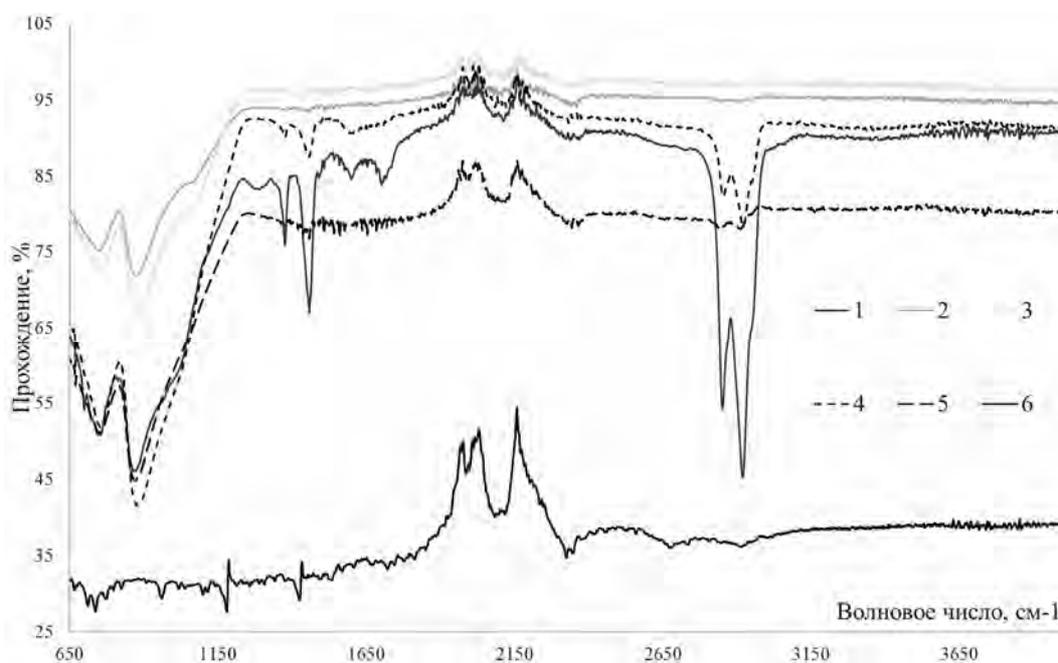


Рис. 3. ИК-спектры образцов. 1 – пленка, полученная из раствора в четыреххлористом углероде, 2 – в бензоле, 3 – в толуоле, 4 – в дихлорметане, 5 – хлороформе, 6 – порошковый ФСМ

Исследование особенностей структур, вызванных межмолекулярными взаимодействиями в растворе, свидетельствует об образовании сольватов различной природы. Формирование молекулярных комплексов фуллеренсодержащих

материалов с молекулами органических растворителей вызывает перераспределение электронной плотности с донора на акцептор и понижение симметрии молекул фуллеренсодержащего материала, что отражается в ИК-спектре в незначительном сдвиге основных полос поглощения и повышении коэффициента пропускания [12].

Наличие полос поглощения (~ 870 и ~ 725 см^{-1}) логично, поскольку в качестве подложки для исследуемых образцов используется стекло, содержащее SiO_2 , и прослеживается в обеих группах образцов. При этом в группе образцов растворы $\text{ФСМ}+\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{ФСМ}+\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ продемонстрировали наибольший коэффициент пропускания, а наименьший коэффициент пропускания был у $\text{ФСМ}+\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{ФСМ}+\text{CHCl}_3$, $\text{ФСМ}+\text{CHCl}_4$.

Полосы поглощения (~ 2850 и ~ 2920 см^{-1}) в образцах из растворов $\text{ФСМ}+\text{CCl}_4$, $\text{ФСМ}+\text{CHCl}_3$, $\text{ФСМ}+\text{CH}_2\text{Cl}_2$, имеющих различную интенсивность, можно отнести к $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ группе (рис. 3). Полосы 1375 и 1457 см^{-1} относятся к $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ группе, которые прослеживаются на всех образцах, кроме $\text{ФСМ}+\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$, $\text{ФСМ}+\text{C}_6\text{H}_6$. Поглощение на полосах 650 , 699 , 669 см^{-1} определяемое $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ на фоне пиков подложки слабо выражены.

Из полученных данных следует вывод: в спектрах поглощения наблюдаются пики, соответствующие только ФСМ, в то время как полосы растворителей полностью отсутствуют, а, значит, пленки состоят из основных компонентов ФСМ. Также, можно утверждать, что сольваты, оказывающие влияние на формирование пленки, полностью распадаются и в выращенных пленках не остается растворителя. Такой процесс образования образцов открывает новые возможности по сравнению с формовкой порошкового ФСМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Использование углеводородных растворителей аренового ряда приводит к получению более однородных тонкопленочных структур, в сравнении с хлорпроизводными метана.
2. Для хлорпроизводных отмечается тенденция к увеличению однородности структуры с ростом количества атомов хлора в молекуле, что в случае тетрахлорметана приводит к образованию отдельных микрообъектов в $5-10$ мкм.
3. Предложенный лабораторный метод получения пленок позволяет добиться полного удаления следов растворителя из формируемых структур.

Список литературы

1. Чакалова О.П. Влияние поверхностных плазмонов на оптические свойства композитных пленок на основе поли(3-гексилтиофена), производных фуллеренов и наночастиц никеля / О.П. Чакалова, Д. М. Самосват, А. Н. Алешин // Письма в Журнал технической физики. – 2017. – Т. 43, Вып. 15. – С. 12–18.
2. Egashira M. Toluene-insoluble fraction of fullerene-soot as the electrode of a double-layer capacitor / M. Egashira, S. Okada, Y. Korai [et al.] // J. Power Sources. – 2005. – Vol. 148. – P. 116–120.
3. Безмельницын В.Н. Фуллерены в растворах / В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М. В. Окунь // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – С. 1195–1220.

4. Solubility of fullerene (C₆₀) in a variety of solvents / R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 3379–3383.
5. Арапов О.В. Растворимость в системе фуллерен C₆₀ – фуллерен C₇₀-*o*-C₆H₁₄(CH₃)₂ / О. В. Арапов, Б. М. Аксельрод, А.А. Пронкин [и др.] // Журнал прикладной химии. 2003. – Т. 76, Вып 1. – С. 35–38.
6. Thermodynamic properties of C₆₀ fullerene solutions in individual and mixed organic solvents / A. M. Kolker, N.I. Islamova, N.V. Avramenko, A.V. Kozlov // Journal of Molecular Liquids. – 2007. – Vol. 131. – P. 95–100.
7. Semenov K.N. Pressure and temperature dependence of light fullerenes solubility in *n*-heptane / K. N. Semenov, N. A. Charykov, E.R. López [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 268. – P. 569–577.
8. Влияние структурных особенностей фуллеренсодержащего материала на его резистивные свойства / А.С. Мазинов, К.В. Работягов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2018. – Т. 15, Вып. 2. – С. 86–93.
9. Шевченко А.И. Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом из резиносодержащих отходов / А.И. Шевченко, К.В. Работягов, Е.М. Максимова [и др.] // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – 2017. – Т. 22, Вып. 2. – С. 459–463.
10. Работягов К.В. Исследование структуры и физико-химических свойств пористых углеродных материалов, полученных низкотемпературным крекингом / К.В. Работягов, Е. В. Сай, Е. М. Максимова [и др.] // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2015. – Т. 1 (67), № 3. – С. 125–131.
11. Конарев Д.В. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов / Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 1. – С. 23–44.
12. Аксенова В.В. Исследование структурных изменений в системах C₆₀-толуол и C₇₀-толуол методом ИК-Фурье спектроскопии / В.В. Аксенова, Р.М. Никонова, В.И. Ладьянов [и др.] // ЖФХ. – 2013. – Т. 87, № 6. – С. 1012–1018.

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THIN-FILM FULLERENE-CONTAINING STRUCTURES

Rabotyagov K. V., Mazinov A. S., Gurchenko V. S., Tyutyunik A. S., Shevchenko A. I., Ivanchenko I. O., Arutinov N. E.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia
E-mail: mazinovas@cfuv.ru*

This paper presents a comparative analysis of the formation of thin carbon films obtained by the method of sequential deposition from suspensions of fullerene-containing materials (FCM) in various organic solvents. Glass substrates were used. Aromatic hydrocarbons (benzene, toluene) and chlorine derivatives of methane (dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride) were used as solvents.

Micrographs of the surface of film structures obtained using various solvents have been presented. Using optical spectroscopy, it has been shown that, depending on the type of solvent, the form of the formed films could vary considerably. The thickness of the films and the sizes of micro-objects have been given.

The transmission spectra in the range of 4000–650 cm⁻¹ have been presented. In the IR spectra, the absorption that corresponds only to FCM is observed. This indicates the complete removal of the solvent from the film when it is formed from solvates in solution,

and a pure FCM can retain the structure of solvates even in the absence of the latter in the film.

Keywords: fullerene-containing material, IR spectroscopy, nanocrystalline fraction.

References

1. Chakalova O.P., Samosvat D.M., Alyoshin A.N. Effect of surface plasmons on the optical properties of composite films based on poly (3-hexylthiophene), fullerene derivatives, and nickel nanoparticles, *Pis'ma v ZTF*, **43** (15), 12 (2017). (in Russ.).
2. Egashira M., Okada S., Korai Y., Yamaki J.-I., Mochida I. Toluene-insoluble fraction fullerene-soot as the electrode of the double-layer capacitor, *J. Power Sources*, **148**, 116 (2005).
3. Bezmelnitsyn V.N., Yeletsky A.V., Okun M.V. Fullerenes in solutions, *UFN*, **168**, 1195 (1998). (in Russ.).
4. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. Solubility of fullerene (C₆₀) in a variety of solvents, *J. Phys. Chem*, **97**, 3379 (1993).
5. Arapov O.V., Axelrod B.M., Pronkin A.A., Charykov N.A., Ryazanova O.Yu. Solubility in the fullerene C₆₀ system – fullerene C₇₀-*o*-C₆H₁₄(CH₃)₂, *Zhurnal Prikladnoy Himii*, **76** (1), 35 (2003). (in Russ.).
6. Kolker A.M., Islamova N.I., Avramenko N.V., Kozlov A.V. Thermodynamic properties of C₆₀ fullerene solutions in individual and mixed organic solvents, *J. Mol. Liq.*, **131-132**, 95 (2007).
7. Semenov K.N., Charykov N.A., López E.R., Fernández J., Parajó J.J., Podolsky N.E., Murin I.V. Pressure and temperature dependence of light fullerene solubility in *n*-heptane, *J. Mol. Liq.*, **268**, 569 (2018).
8. Mazinov A.S., Rabotyagov K.V., Gurchenko V.S., Tyutyunik A.S. Influence of structural features of the fullerene-containing material on its resistive properties, *Ecological Bulletin of Research Centers of the BSEC*, **15** (2), 86 (2018). (in Russ.).
9. Shevchenko A.I., Rabotyagov K.V., Maksimova E.M., Naukhatskiy I.A., Batiashvili L.A. Fullerene-containing material received by low-temperature cracking from rubber-containing wastes, *Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, **22** (2), 459 (2017). (in Russ.).
10. Rabotyagov K.V., Say E.V., Maksimova E.M., Naukhatskiy I.A., Karpenko N.I., Shevchenko A.I., Mazinov A.S. Study of the structure and physico-chemical properties of porous carbon materials obtained by low-temperature cracking, *Scientific Notes of V.I. Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **1** (3), 125 (2015). (in Russ.).
11. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N. Donor-acceptor complexes and radical-ion salts based on fullerenes, *Uspehi Himii*, **68** (1), 23 (1999) (in Russ.).
12. Aksenov V.V., Nikonova R.M., Ladyanov V.I., Mukhgalin I.V., Sterkhova I.V. Research of structural changes in C₆₀-toluene and C₇₀-toluene systems by the method of FTIR spectroscopy, *Zhurnal Fizicheskoy Himii*, **87** (6), 1012 (2013) (in Russ.).