

УДК 544.143:537.17.084

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО СОСТАВА СУБФАЗЫ НА СТРУКТУРУ 2D ПЛЕНОК ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

И.С. Левачева*, И.А. Грицкова*, А.А. Лушов, А.Н. Пушкин, С.М. Левачев

(кафедра коллоидной химии; e-mail: levachev@colloid.chem.msu.ru)

Методом Брюстеровской микроскопии и атомно-силовой микроскопии изучена морфология 2D пленок фуллерена C₆₀, полученных на границе раздела фаз. Показано, что фуллерен C₆₀ проявляет высокую склонность к агрегации, образуя надмолекулярные структуры при размерах площади, занимаемой молекулой фуллерена на поверхности от 21,6 до 2900 Å². При уменьшении площади, приходящейся на молекулу C₆₀, последовательно происходит образование мономолекулярных кластеров, переходящих в мультислойные структуры. Введение в систему электролита препятствует агрегации глобул фуллерена и дает возможность получения более однородных структур 2D пленки.

В последние годы фуллерены, нанотрубки и их производные вызывают интерес исследователей как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения технологического применения [1–4]. Хорошо организованные 2D слои фуллерена C₆₀, перенесенные на различные подложки, обращают на себя особое внимание благодаря потенциальной возможности их использования в качестве молекулярных устройств в разных областях оптоэлектроники и нанотехнологий [5–7]. Первое изображение кластеров фуллерена на золотой подложке, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии в 1990 г. [8], открыло качественно новое направление в изучении поведения наноструктур. С помощью современных методов можно получать информацию, характеризующую поведение вещества на границе раздела фаз, что позволяет сравнивать качество пленок, сформированных разными методами. Одним из способов организации пленки на поверхности субстрата является конденсация молекул фуллерена из вакуума [9, 10].

Как показали исследования, проведенные методом сканирующей туннельной микроскопии, а также изучение электрохимических свойств полученных образцов, распределение вещества по поверхности подложки не является гомогенным. Нами предложен простой и эффективный метод формирования 2D пленок на поверхности водной субфазы с их последующим перенесением на твердую подложку. Контроль параметров 2D пленок может осуществляться методом Ленгмюра, а перенесение сформированных слоев на твердую подложку методами Ленгмюр–Блоджет или

Ленгмюр–Шеффера в зависимости от свойств твердой фазы. Метод Ленгмюра позволяет в процессе эксперимента контролировать параметры пленки, такие как площадь, приходящаяся на молекулу фуллерена, и двумерное давление при фиксированной площади пленки, например, давление, при котором происходит перенос образца 2D пленки на другой носитель [11, 12]. Методика получения 2D пленок на энергетически однородной поверхности водной субфазы обеспечивает реализацию возможности непосредственного наблюдения за изменением структуры пленки при изменении ее площади с помощью метода Брюстеровской микроскопии.

Методы и объекты

В работе использовали хроматографически чистый фуллерен C₆₀, (NH₄)₂SO₄ (“х.ч.”), NH₄OH (“х.ч.”). Формирование и контроль параметров 2D пленок проводили методом Ленгмюра. Для получения пленок в качестве субфазы использовали дистиллированную воду или раствор сульфата аммония различной концентрации. Значение pH субфазы (pH 6,7) регулировали введением раствора NH₄OH.

Для изучения морфологии пленок на поверхности субфазы использовали метод Брюстеровской микроскопии (БМ) на установках “BAM 2” и “MiniBAM” (с меньшим увеличением). Для определения структуры 2D пленки фуллерена, перенесенной на кремневую подложку, применяли метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения перенесенных 2D пленок получали на приборе “Nanoscope III” (США) в режи-

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений.

ме "tapping mode", скорость сканирования 2,15 Гц. Использовали кремниевый кантиливер "TESP" (длина 225 мкм, частота 300 кГц). Образцы для проведения атомно-силового исследования переносили методом Ленгмюр–Шеффера.

Формирование пленки проводили нанесением заранее приготовленного раствора фуллерена в толуоле на поверхность водной субфазы. Предварительные опыты по подбору условий проведения эксперимента показали, что оптимальным является нанесение раствора, содержащего $5,6 \cdot 10^{-8}$ М C_{60} . Стационарное значение параметров изотерм двумерного давления в исследуемых системах получали при скорости сжатия 2D пленки $0,01309$ м²/мин и менее. Полное удаление растворителя из нанесенной пленки достигается через 25 мин после начала эксперимента.

Результаты

Методами Брюстеровской микроскопии и атомно-силовой микроскопии изучена структура тонких пленок молекул фуллерена C_{60} на границах раздела фаз. Методом БМ проводили исследование фазового состояния образца в процессе формирования 2D пленки на поверхности водной субфазы при изменении площади нанесенной пленки. На рис. 1, а представлено изображение 2D пленки фуллерена при размерах площади, приходящейся на молекулу, превышающих соб-

ственный размер глобулы фуллерена примерно в 30 раз. В таких условиях классические поверхностно-активные вещества образуют газообразную пленку. Молекулы фуллерена характеризуются иным поведением. Видно, что значительная часть молекул C_{60} , нанесенных на межфазную границу, образует агрегаты. Образование надмолекулярных структур происходит сразу после нанесения раствора фуллерена и начала испарения растворителя. При большой площади, приходящейся на молекулу C_{60} (~ 2900 Å²), наблюдается распределение молекул фуллеренов между агрегированной формой и отдельными молекулами, формирующими газообразный слой (рис. 1, а). При сжатии пленки до значения площади, приходящейся на молекулу фуллерена (~ 200 Å²), возникают структуры более высокого уровня организации. В данном случае происходит образование, вероятно, двухслойных доменов. В данной области двумерного давления площадь, не занятая молекулами C_{60} , составляет $\sim 10\%$ от общей площади поверхности раздела фаз рис. 1, б. Когда размер площади, приходящейся на молекулу, достигает 96 Å², что соответствует гексагональной упаковке молекул C_{60} в гипотетическом монослое, появляются складчатые неоднородные мультислои. Дальнейшее сжатие 2D пленки приводит к образованию мультислойных участков, распределенных равномерно по всей поверхности субфазы. Наблюдается распре-

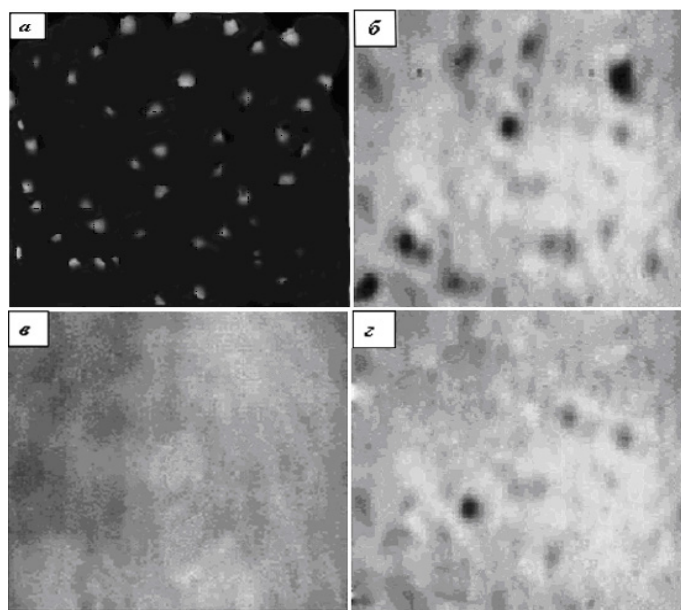


Рис. 1. Изображения 2D пленок фуллерена C_{60} , полученные методом Брюстеровской микроскопии. 2D пленки ($T = 294$ К, pH 6,7), сформированные на поверхности водной субфазы: а – площадь на молекулу 2900 Å² (газообразный слой); б – площадь на молекулу 90 Å²; в – площадь на молекулу 30 Å²; г – на поверхности $0,01$ М водного раствора $(NH_4)_2SO_4$, площадь на молекулу 90 Å²

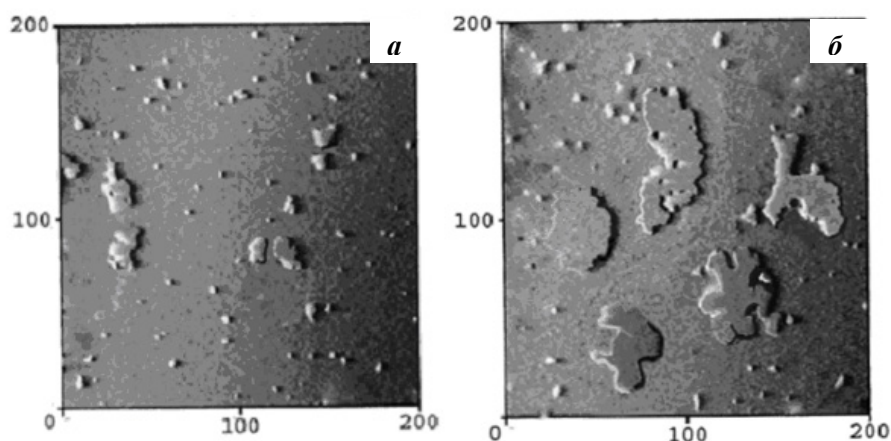


Рис. 2. Изображения 2D пленок фуллерена C_{60} , полученные методом атомно-силовой микроскопии. 2D пленки, $T = 295$ К, pH 6,7, перенесенные на кремниевую подложку: *a* – площадь на молекулу 2900 \AA^2 ; *б* – площадь, на молекулу фуллерена 150 \AA^2

деление молекул C_{60} между областями 2D пленки с большей и меньшей плотностью вещества (последняя занимает большую часть площади поверхности границы раздела фаз (рис. 1, в).

В целях управления структурой 2D пленок фуллерена в водную субфазу вводили разные количества $(NH_4)_2SO_4$. При адсорбции катионов на поверхности глобул фуллерена происходит образование двойного электрического слоя, препятствующего агрегации фуллерена. На рис. 1, г представлена микрофотография пленки C_{60} , полученная при значении приходящейся на молекулу площади 90 \AA^2 и двумерном давлении 20 мН/м на поверхности $0,01 \text{ М}$ раствора $(NH_4)_2SO_4$. Сравнивая характеристики пленок, сформированных на воде и растворах электролита в данной области двумерного давления, можно сделать вывод об уменьшении площади, не занятой молекулами фуллерена. Следовательно, введение электролита способствует более равномерному распределению фуллерена по поверхности субфазы.

Методом атомно-силовой микроскопии получены АСМ-изображения поверхности перенесенных пленок фуллерена C_{60} . Наблюдается корреляция с результатами, полученными методом БМ, дающими возможность характеризовать фазовое состояние 2D пленки на поверхности водной субфазы. Анализ АСМ-изображений показал существование распределения молекул фуллерена между агрегатами, формирующими кластеры, и отдельными молекулами. При площадях, приходящихся на молекулу C_{60} , от 200 до 2900 \AA^2 обнаружены отдельные молекулы, агрегаты из 2–3 молекул и достаточно большие кластерные образования (рис. 2, а). Число агрегатов из 2–3 молекул C_{60}

мало зависит от площади, приходящейся на молекулу в 2D пленке. В отличие от этого размер (число молекул) кластеров в значительной степени зависит от площади, приходящейся на молекулу. При площади 200 \AA^2 на одну молекулу обнаружены кластеры, состоящие из 30–40 молекул фуллерена. Данные кластеры, имеющие округлую форму, представляют собой монослойную гексагональную упаковку глобулярных молекул. Уменьшение площади, приходящейся на молекулу 2D пленки фуллерена, приводит к укрупнению кластерных структур и изменению их формы (рис. 2, б). Образующиеся структуры состоят из центральной части с расходящимися от нее несимметричными образованиями. При этом сохраняется монослойная структура объектов. Перенесение 2D пленки фуллерена при двумерном давлении $>1 \text{ мН/м}$ в условиях, когда площадь, приходящаяся на молекулу, равна 90 \AA^2 , показывает формирование более толстых структур. Структуру пленки можно схематически изобразить следующим образом: в мономолекулярной пленке хаотически располагаются двухслойные кластерные образования (рис. 3). При этом были обнаружены зоны, в которых поверхность воды не занята молекулами фуллерена. На начальном участке изотермы двумерного давления 2D пленки фуллерена площадь, занимаемая “дырками”, составляет примерно 10% от общей площади образца.

При сжатии пленки фуллерена до значения двумерного давления $21,6 \text{ мН/м}$ образуется мультислойная пленка, профиль поверхности которой представлен на рис. 4. Для данного состояния наблюдается отсутствие дырок и перепад толщины пленки от двух до трех нанометров. Анализируя полученные результаты,

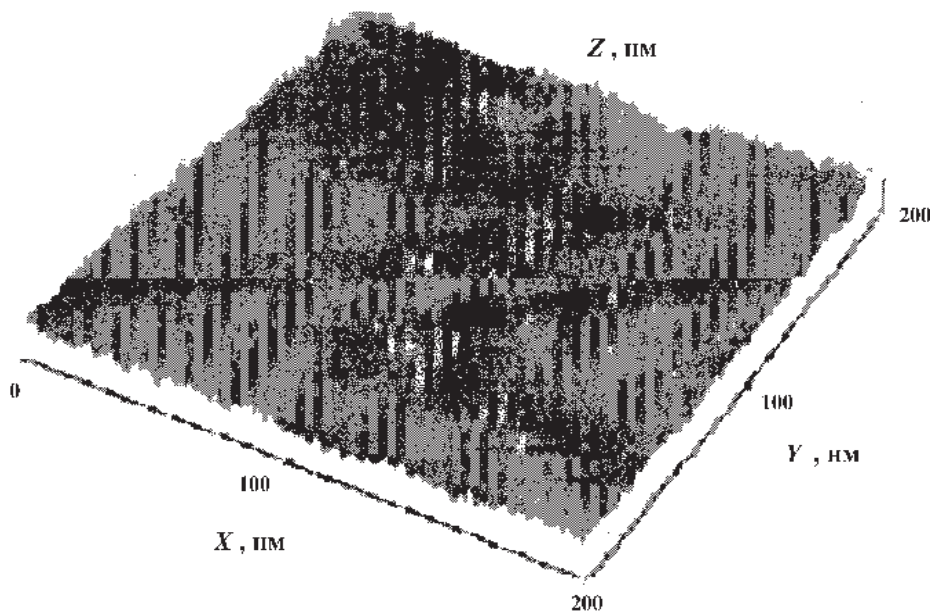


Рис. 3. Изображение 2D пленки фуллерена C_{60} , полученное методом атомно-силовой микроскопии (2D пленки, перенесенные на кремниевую подложку при площади на молекулу фуллерена 90 \AA^2 , $T = 295 \text{ K}$, pH 6,7)

можно сделать вывод о получении шероховатых шести- и трехслойных пленок. При дальнейшем увеличении двумерного давления происходит образование более толстых мультислойных пленок.

Обсуждение результатов

Изучение структуры тонких пленок фуллерена, нанесенных на водную субфазу, и структуры пленок, перенесенных на твердую подложку, показало высокую степень корреляции полученных результатов.

Методами БМ и АСМ показано образование кластерных структур в 2D пленке при размерах площади, приходящейся на одну молекулу, значительно превосходящих геометрические размеры этой молекулы. Поведение фуллерена на границе раздела фаз характеризуется сильной тенденцией к агрегации глобул C_{60} . Данное свойство таких сложных молекул, как фуллерен, приводит к образованию надмолекулярных образований непосредственно в процессе нанесения разбавленного раствора фуллерена C_{60} на поверх-

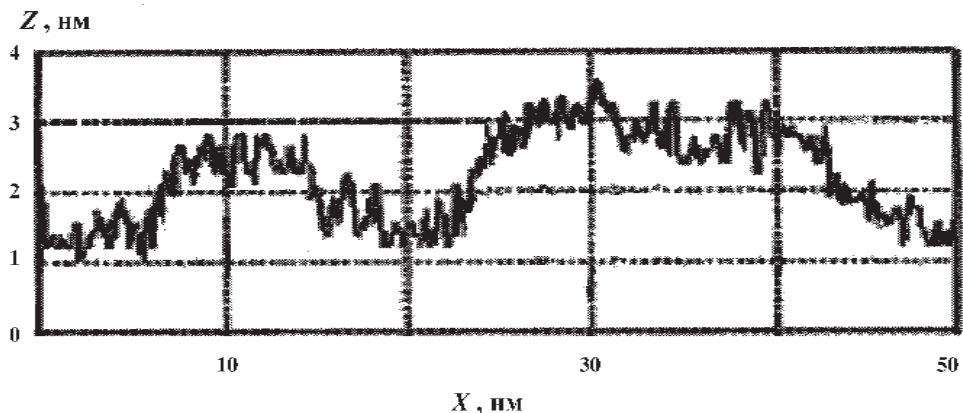


Рис. 4. Профиль поверхности 2D пленки фуллерена C_{60} , полученный методом атомно-силовой микроскопии. 2D пленки, $T = 295 \text{ K}$, pH 6,7, перенесенной с поверхности водной субфазы на кремниевую подложку при площади на молекулу фуллерена $21,6 \text{ \AA}^2$

ность водной субфазы, сопровождающегося процессами растворения и испарения органического растворителя. В результате такого сложного процесса на поверхности водной субфазы формируется статистически наиболее вероятное распределение глобул фуллерена от свободно находящихся отдельных молекул до кластеров различного размера. Методом прямого наблюдения показано, что данная тенденция образования сложных структур, находящихся в равновесии с газообразными молекулами на границе раздела вода/воздух, сохраняется до начала процесса формирования мультислойной пленки. Уменьшение площади, приходящейся на молекулу фуллерена, приводит к усложнению формы агрегатов и увеличению количества молекул, вовлеченных в процесс образования надмолекулярных структур. При таком сжатии пленки, когда размер площади, приходящейся на молекулу, соответствует гексагональной упаковке в гипотетическом монослое, происходит формирование 2D пленки, со-

стоящей из мультислойных участков и областей субфазы, не занятых глобулами фуллерена.

Определена тенденция изменения структуры 2D пленки при изменении электролитного состава субфазы. Присутствие в водной подложке соли приводит к изменению агрегатного состояния пленок для равных значений площади, приходящейся на молекулу, по сравнению с пленками, полученными на водной субфазе без добавления электролита. Показано, что введение в состав субфазы раствора сульфата аммония приводит к более равномерному распределению вещества по поверхности субфазы. Данная тенденция обусловлена возникновением двойного электрического слоя, образуемого адсорбированными катионами, препятствующего агрегации фуллерена. Проведенные исследования показали, что введение в субфазу электролита может приводить к изменению структуры 2D пленки фуллерена, нанесенной на водную субфазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gusev V.Y., Ruetsch S., Popeko L.A., Popeko I.E. // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 6498.
2. Li D., Swanson B.I. // Langmuir. 1993. **9**. P. 3341.
3. Eom C.B., Hebard A.F., Trimble L.E., Celler G.K., Haddon R.C. // Science. 1993. **259**. P.1887.
4. Papageorgiou N., Gratzel M., Enger O., Bonifazi D., Diederich F. // J. Phys. Chem. B. 2002. **106**. P. 3813.
5. Shi Z. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. **336**. P. 19.
6. Kamat P.V., Barazzouk S., Hotchandani S., Thomas K. // Chem. Eur. J. 2000. **6**. P. 3914.
7. Enger O., Nuesch F., Fibbioli M., Echegoyen L., Pretsch E. // J. Mater. Chem. 2000. **10**. P. 2231.
8. Wilson R.J. et al. // Nature. 1990. **348**. P. 621.
9. Sakurai T. et al. // Prog. Surf. Sci. 1996. **51**. P. 263.
10. Zhang Y., Gao X., Weaver M.J. // J. Phys. Chem. 1992. **96**. P. 510.
11. Uemura S. et al. // Chem. Lett. 1999. **5**. P. 279.
12. Gao Y. et al. // Langmuir. 2005. **21**. P. 1416.

Поступила в редакцию 12.04.07

INFLUENCE OF THE ELECTROLYTE COMPOSITION OF THE SYBFASE TO THE 2D FULLERENE FILMS STRUCTURE.

Levacheva I.S., Grickova I.A., Lyshov A.A., Pyshkin A.N., Levatchev S.M.

(Division of Colloid Chemistry)

Fulleren 2D films prepared by the simple Langmuir method into different interfaces were investigated by atomic-force microscopy and Brewster angle microscopy. Clear, that fullerene have tend to aggregate forming supramolecular structures in the areas per molecule range from 21,6 Å² to 2900 Å². Decreasing A leads to the sequential changes from monomolecular clusters to multilayered structures. Additional electrolyte prevents aggregative processes and enables to effort an opportunity of the formation more homogeneous films.