

Некоторые физические свойства и элементный состав пленок звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов

© Ю.Ф. Бирюлин, В.М. Лебедев**, С.Н. Миков***, С.Е. Орлов***, Д.А. Сыкманов, Л.В. Шаронова, В.Н. Згонник*

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

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

** Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 189350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

*** Ульяновский государственный университет, 432700 Ульяновск, Россия

E-mail: biryulin@nano.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 30 декабря 1999 г.
В окончательной редакции 27 марта 2000 г.)

Пленки звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов исследованы методами резерфордовского обратного рассеяния, ионного рентгеноспектрального анализа и ядерных реакций для определения элементного состава, а также методами эллипсометрии, фотолюминесценции и электропроводности на постоянном токе для получения информации об их физических свойствах. Пленки имели комплексный показатель преломления $1.7 - i(0.05 - 0.10)$. Наблюдался сдвиг максимума спектра фотолюминесценции по сравнению со спектром пленки C_{60} в область больших энергий фотонов, прямо пропорциональный числу химически присоединенных к фуллерену цепей полимера N , описываемый эмпирической формулой $\Delta E [eV] = 0.04N$. Электропроводность пленок возрастала пропорционально молярной концентрации C_{60} .

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98076 "Полимер-2") и проекта РФФИ 98-02-03327.

Новое направление в химии полимеров связано с открытием третьей (наряду с алмазом и графитом) аллотропной формы углерода — фуллерена [1]. Тот факт, что фуллерен обладает целым рядом уникальных химических свойств [2], был использован нами для создания звездообразных полимеров, структурным элементом которых является макромолекула с ядром в виде молекулы C_{60} [3]. Так, взаимодействие C_{60} с полистириллитием привело к образованию звездообразного фуллеренсодержащего полистирола с числом присоединенных цепей полимера к молекуле C_{60} вплоть до 6. Физические свойства такого рода фуллеренсодержащих полимеров изучены весьма слабо [4–7]. В данной статье приводятся результаты исследования элементного состава и примесного фона пленок фуллеренсодержащих полистиролов, а также некоторых физических свойств методами эллипсометрии, фотолюминесценции и электропроводности на постоянном токе.

Синтез фуллеренсодержащих полистиролов (ФПС) проведен методом, описанным в [8]. Процесс приготовления таких полимеров в виде пленок был описан в [4]. Адгезия пленок с кремнием, арсенидом галлия и стеклом — материалами, которые использовались в качестве подложек, хорошая. В течение года пленки полимеров, толщиной 100–200 нм, не отслаивались от указанных подложек и выдержали неоднократные температурные перепады от 300 до 77 К. Молекулярные

характеристики и структура полимерных пленок ФПС представлены в табл. 1.

Поскольку неконтролируемые фоновые примеси, оставшиеся в звездообразных полимерах после синтеза, могут заметно повлиять на их физические свойства, были проведены исследования элементного состава пленок с помощью ядерно-физических методов: резерфордовского обратного рассеяния, ионного рентгеноспектрального анализа и ядерных реакций. Работа проводилась на аналитическом комплексе для исследования материалов, созданном на базе электростатического ускорителя ЭСУ-2 Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН (г. Гатчина) [9,10].

Таблица 1. Молекулярная структура и состав пленок ФПС

№ образца	Число присоединенных цепей полимера	Молекулярная масса цепочки	Концентрация C_{60} , mol%
1	1–2 ПС	7000	0.7
2	1–2 ПС*	7000	0.7
3	4 ПС	2000	7
4	4 ПС**	2000	7
5	6 ПС	5000	0.5

Примечание. ПС — полистирол. * — молекулы ФПС были соединены через группу $-Si(CH_3)_2-$. ** — молекулы ФПС были соединены через группу $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$.

Комплексные показатели преломления полимерных пленок и их толщины определяли методом эллипсометрии с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М при использовании в качестве источника He-Ne-лазера, излучающего на длине волны 632.8 nm.

Фотолюминесценция (ФЛ) пленок ФПС была исследована при температурах 300 и 77 К с использованием дифракционного монохроматора МДР-2. Возбуждение осуществлялось аргоновым лазером на длине волны 488 nm.

Электропроводность пленок на постоянном токе измеряли с помощью электрометра В7Э-42. Исследованы пленки, осажденные на стекло. Контакты были нанесены при помощи серебряного контактола.

1. Элементный состав пленок фуллеренсодержащих полистиролов

Для количественных ядерно-физических исследований элементного состава пленки фуллеренсодержащих полистиролов были сформированы как на кислородсодержащих (стекло), так и на безкислородных (кремний, арсенид галлия) подложках. В последнем случае можно было определить содержание кислорода в пленках, в величину которого вносит вклад и естественный окисел на поверхности пластин кремния и арсенида галлия. Результаты измерений приведены в табл. 2. Экспериментальные спектры, характеризующие состав пленки, полученные при исследовании одного из образцов (образец 4 в табл. 1) различными методами, приведены на рис. 1–4.

Содержание тяжелых элементов (бром, хлор) по отношению к углероду было определено с помощью резерфордовского обратного рассеяния протонов с энергией $E_p = 1$ MeV по "методу ступенек" [11]. Поскольку высота ступеньки в измеренном спектре пропорциональна сечению рассеяния и количеству атомов данного сорта в образце, то измерив отношение высот ступенек и зная сечения резерфордовского рассеяния (194, 510, 2160 mb/sr

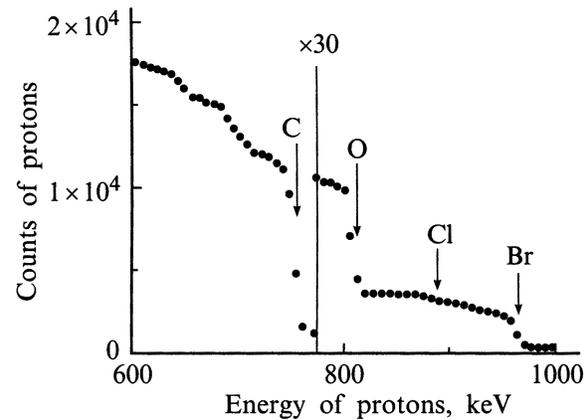


Рис. 1. Спектр рассеянных под углом $\theta = 135^\circ$ протонов с энергией $E_p = 1$ MeV от ФПС-пленки на стеклянной подложке (образец 4 в табл. 1 и 2). Стрелками указаны максимальные значения энергий протонов при рассеянии от входящих в пленку элементов.

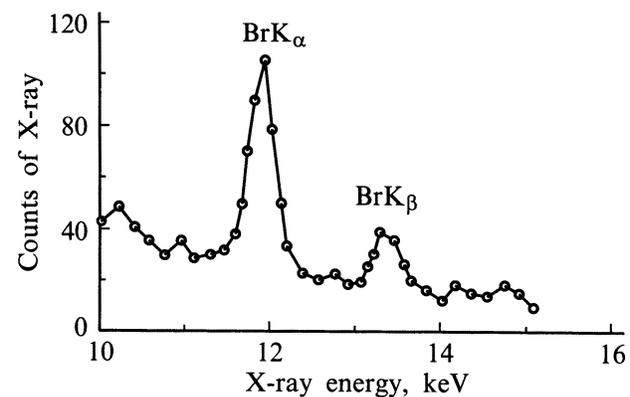


Рис. 2. Спектр рентгеновской флуоресценции образца ФПС-пленки на стекле (образец 4 в табл. 1 и 2). Энергия протонов $E_p = 1$ MeV.

Таблица 2. Элементный состав пленок ФПС

№ образца	Пленка	Подложка	Содержание элементов в пленке, 10^{19} cm^{-3}			
			Br	Li	O	Cl
1	ФПС	Стекло	–	14	*	9.5
2	ФПС	»	–	12	*	9.0
3	ФПС	»	–	16	*	9.6
4	ФПС	»	3.9	11	*	11
6	ФПС $7 \cdot 10^3$	Si	–	9	180	< 3
7	ФПС $7 \cdot 10^3$	GaAs	–	8	240	< 3
8	ПС $4 \cdot 10^3$	Si	–	7	100	8.6
9	ПС $100 \cdot 10^3$	Si	–	7	120	5.8
10	$C_{60} + C_{70}$	Si	–	–	410	–

Примечание. Для пленок 6–9 указана молекулярная масса. Смесь фуллеренов $C_{60} + C_{70}$ нанесена на кремниевую подложку методом сублимации. * — содержание кислорода не определялось. Образцы с номерами с 1 по 4 соответствуют номерам образцов в табл. 1.

соответственно для C, Cl, Br [12]), можно определить элементный состав пленки. Количество атомов углерода в 1 cm^3 было определено с помощью данных о составе исследуемых пленок (табл. 1).

Поскольку массовое разрешение этого метода недостаточно для идентификации элементов с атомным номером больше 20 (рис. 1), то для определения содержания брома было использовано характеристическое рентгеновское излучение, возбуждаемое протонами (рис. 2). Для поглощения мягких квантов от подложки Si(Li)-детектор был закрыт углеродным поглотителем толщиной 80 mg/cm^2 .

Чувствительность метода резерфордовского обратного рассеяния при определении брома составляет $\sim 10^{-4}$, хлора — $\sim 5 \cdot 10^{-4}$, абсолютная погрешность < 5%.

Бром был обнаружен лишь в образце 4 (фуллерен с четырьмя лучами полистирола с молекулярной массой,

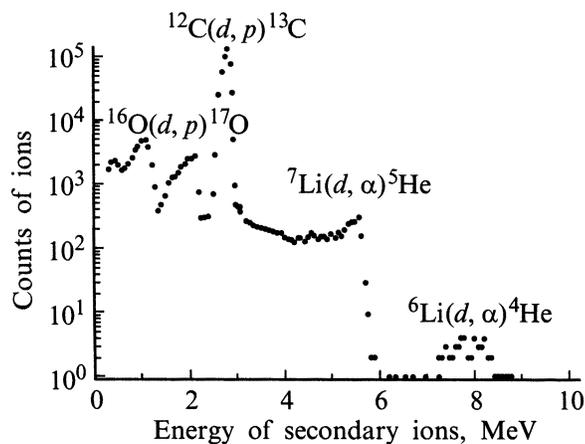


Рис. 3. Спектры протонов и α -частиц — продуктов ядерных реакций (d, p) и (d, α) , полученные при облучении ФПС-пленки на стекле (образец 4 в табл. 1 и 2) дейтронами с $E_d = 1$ MeV.

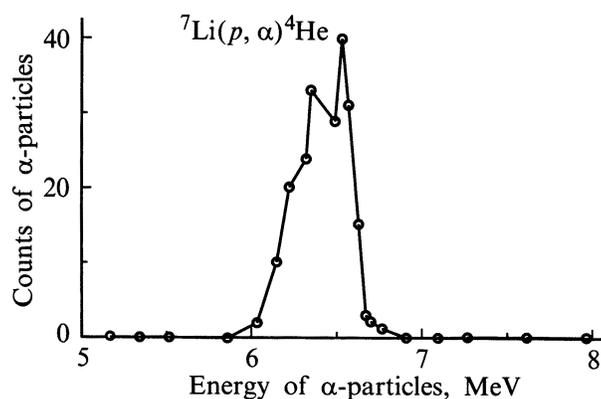


Рис. 4. Спектр α -частиц, образовавшихся при бомбардировке ФПС-пленки (образец 4 в табл. 1 и 2) протонами с энергией $E_p = 670$ keV в результате ядерной реакции ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$.

равной 2000) на уровне $(3.9 \pm 0.3) \cdot 10^{19}$ at/cm³, только в этом случае при синтезе образовывался LiBr. В других образцах брома не обнаружено. Неконтролируемая фоновая примесь хлора на уровне $10^{18} - 10^{19}$ at/cm³ могла появиться при подготовке и химической обработке подложек для формирования ФПС-пленок.

Содержание легких элементов (литий, углерод, кислород на бескислородной подложке) определялось с помощью метода ядерных реакций: а) литий по реакциям ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$ для ${}^7\text{Li}$ при $E_p = 670$ keV, ($\sigma = 0.4$ mb) и ${}^6\text{Li}(d, \alpha){}^4\text{He}$ для ${}^6\text{Li}$ при $E_d = 1.0$ MeV ($\sigma = 4.5$ mb), где E_d — энергия ускоренных дейтронов; б) углерод по реакции ${}^{12}\text{C}(d, p){}^{13}\text{C}$ при $E_d = 1.0$ MeV, $\sigma = 30$ mb; в) кислород по реакции ${}^{16}\text{O}(d, p){}^{17}\text{O}$ при $E_d = 0.9$ MeV, $\sigma = 4.5$ mb.

Экспериментальные спектры для образца 4 приведены на рис. 3 и 4. α -частицы регистрировались поверхностно-барьерным детектором, установленным под углом

$\theta = 135^\circ$. Во избежание перегрузки детектор был закрыт алюминиевым поглотителем толщиной 11 μm , который пропускал α -частицы и протоны, образовавшиеся в результате ядерных реакций, но задерживал упруго рассеянные ионы пучка.

Измерив выход продуктов реакции Y , количество налетающих на мишень ионов I_0 и зная сечение реакции σ , угловой размер детектора Ω , можно определить содержание атомов данного сорта в образце n_a [at/cm²]

$$n_a = Y / (I_0 \sigma \Omega k),$$

где k — содержание измеряемого изотопа в естественной смеси.

Чувствительность метода при определении лития по изотопу ${}^7\text{Li}$ составляет до 10^{-6} при погрешности $< 10\%$, поскольку в этом случае нет других мешающих ядерных реакций [12]. Литий наблюдается во всех образцах на уровне $\sim 10^{20}$ at/cm³. Это означает, что литий не выводится полностью из объема раствора полученного звездобразного фуллеренсодержащего полистирола после его синтеза из растворов полистириллития и фуллерена, а частично остается (например, в виде LiOH или Li₂CO₃) в синтезированном звездобразном ФПС.

Приведенные в табл. 1 экспериментальные данные по определению содержания лития при сопоставлении с оценкой расчетного содержания лития в образцах показывают, что не менее 50% лития (в виде солей) удерживается в полимерных образцах как в матрице (при данной методике выделения синтезированного полимера).

Для сравнения были исследованы пленки полистириллития с различной молекулярной массой (MM). В них примерно в тех же количествах наблюдается литий и хлор. В смеси же фуллеренов C₆₀ + C₇₀, нанесенной на кремниевую подложку методом сублимации, обнаружен только кислород, что вполне естественно.

Отсюда можно сделать вывод, что элементы, участвующие в синтезе звездобразного фуллеренсодержащего полистирола (литий, бром, кислород, хлор), в полученном веществе частично остаются и могут заметно влиять на его физические свойства. Необходимо отметить, что обнаруженный кислород может как содержаться в нанесенной пленке, так и иметь поверхностное происхождение — в слое естественного окисла, исходно имевшемся на подложке. Содержание водорода в материалах не определялось, а при расчетах учитывалось по данным о молекулярной структуре полимеров (табл. 1).

2. Эллипсометрия

Эллипсометрические исследования пленок фуллеренсодержащих звездобразных полимеров позволяли оценить толщины пленок и определить значение комплексного показателя преломления $\bar{N} = n - ik$ (n — показатель преломления, k — коэффициент экстинкции).

В методе эллипсометрии определяют параметры дополнительной поляризации отраженного электромагнитного излучения, возникающей при взаимодействии исходно поляризованного падающего излучения с образцом (см., например, [13]). Измеряют два эллипсометрических угла ψ и Δ , которые связаны с комплексными коэффициентами отражения R_p и R_s для векторов электрического поля световой волны, параллельного и перпендикулярного плоскости падения, основной формулой эллипсометрии $\rho \equiv R_p/P_s = \text{tg } \Psi \cdot \exp i\Delta$. Экспериментальные ψ и Δ содержат интегральную информацию о толщинах и оптических характеристиках всех приповерхностных слоев образца, взаимодействующих с излучением. Определение характеристик образцов из ψ и Δ осуществляется компьютерным моделированием.

Значение комплексного показателя преломления твердотельного фуллерена (одного из компонентов исследуемых образцов) мы считаем известным в соответствии с [14] $\bar{N}_F = 2.13 - i0.05$. Что касается показателей преломления других компонентов — полимерных материалов, то нам не удалось найти в литературе достаточно достоверных сведений. Поэтому мы провели измерения чистого (бесфуллеренового) полистирола с $MM = 100\,000$, 4000 на подложках из Si, GaAs и стекла. Комплексные показатели преломления материалов, используемых для подложек, известны: при $\lambda = 632.8$ nm они равны — $3.882 - i0.02$ для Si, $3.857 - i0.198$ для GaAs (из [15]) и $1.52 - i0.00$ для стекла (из эксперимента). По оценкам эллипсометрического анализа, полупроводниковые подложки более предпочтительны из-за большего оптического контраста между пленкой и материалом подложки, однако не всегда на них удается сформировать сплошные пленки.

Наши экспериментальные данные для образцов полистирола показаны на рис. 5 в виде точек на ψ – Δ -плоскости. Довольно сильный разброс экспериментальных точек связан с флуктуациями толщины полимерных пленок — все они имеют заметный поверхностный рельеф.

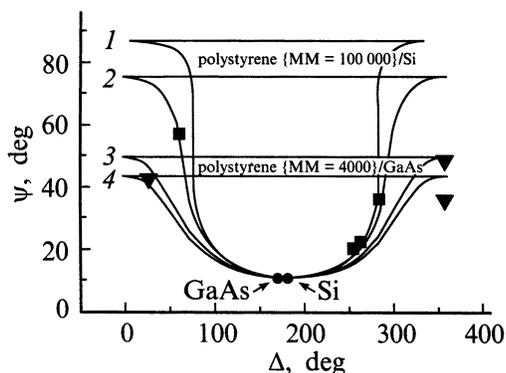


Рис. 5. Эллипсометрические параметры пленок полистирола на полупроводящей подложке, точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет. $\varphi = 70^\circ$. 1–4 показывают изменение параметров ψ , Δ с увеличением толщины пленки. Показатель преломления n : 1 — 1.5, 2 — 1.6, 3 — 1.9, 4 — 2.0. Коэффициент экстинкции $k = 0$.

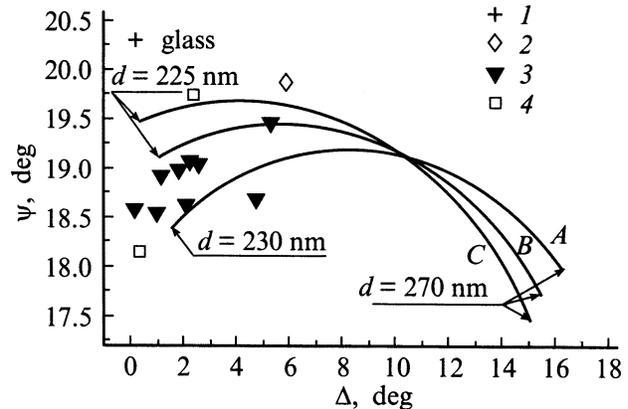


Рис. 6. Эллипсометрические параметры пленок ФПС на стеклянных подложках: 1 — подложка, 2–4 — соответствуют номерам образцов в табл. 1. $\varphi = 70^\circ$. Сплошные кривые A, B, C относятся к толщинам пленок, изменяющимся от 170 до 225 (230) nm, и соответствуют различным значениям \bar{N} : A — $1.70 - i0.10$, B — $1.70 - i0.07$, C — $1.70 - i0.05$.

На рис. 5 для сравнения с экспериментальными данными представлены также кривые, рассчитанные в модели "однородная диэлектрическая пленка/подложка из кремния или арсенида галлия" для различных показателей преломления пленки и отражающие изменение эллипсометрических параметров по мере роста толщины пленки. Несмотря на существующий разброс, сопоставление экспериментальных точек с расчетными кривыми позволяет оценить величину показателя преломления полистирола: $n = 1.5$ – 1.6 для $MM = 100\,000$ и $n = 1.9$ – 2.1 для $MM = 4000$. Как видно, показатель преломления весьма существенно зависит от молекулярной массы, что, во-первых, представляется естественным и, во-вторых, заставляет критически относиться к значениям оптических постоянных полимеров, приводимых в справочниках.

Заметим, что здесь для чистых полимеров и далее для фуллеренсодержащих полимеров на рисунках приводятся данные при угле падения светового луча $\varphi = 70^\circ$. Для контроля осуществлялись измерения и при других углах падения, они находятся в согласии с приводимыми здесь результатами.

Для эллипсометрических измерений фуллеренсодержащих полимеров мы располагали образцами в виде пленок на стеклянных подложках. В этих пленках (в отличие от чистых полимерных пленок) помимо неоднородности толщины имела место некоторая неоднородность в распределении фуллерена, приводящая к еще более сильному разбросу экспериментальных точек. Из-за существенного разброса оказалось невозможно охарактеризовать различие между оптическими свойствами разных образцов, но, тем не менее, удастся выявить основную тенденцию. На рис. 6 экспериментальные данные сравниваются с кривой, рассчитанной для $n = 1.70$, что близко к значению показателя преломления чистого

полистирола с соответствующей молекулярной массой. Расчеты с варьированием подгоночных параметров n и k показали, что для лучшего соответствия необходимо ввести ненулевой коэффициент экстинкции. Таким образом найдено, что показатель преломления составляет $n = 1.7$ и коэффициент экстинкции лежит в пределах $k = 0.05-0.10$.

3. Фотолюминесценция

Экспериментальные данные по фотолюминесценции пленок звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов анализировались в сравнении с результатами, полученными на контрольной серии пленок. Контрольными были: тонкие пленки C_{60} и пленки, полученные растворением механической смеси фуллеренов и полимера в толуоле с последующим выпариванием растворителя. Первые (твердотельные фуллереновые пленки) были осаждены сублимацией из фуллеренсодержащей сажи, полученной по методу [16]. Вторые (механические смеси) отличаются от звездообразных полимеров тем, что в них отсутствует химическое взаимодействие компонентов (C_{60} и полистирола).

На рис. 7 показаны спектры ФЛ контрольных образцов при $T = 77$ и 300 К. В спектре ФЛ тонкой пленки C_{60} основной максимум находится при энергии фотона 1.69 эВ. Два слабых боковых плеча видны со стороны низких энергий от основного пика, они располагаются при энергиях 1.50 и 1.60 эВ. Как было показано в работе [17], излучение возбужденной молекулы C_{60} описывается самолокализованным полярон-экситоном. Падающий свет с энергией кванта больше энергии запрещенного перехода $h_u - t_{1u}$ возбуждает молекулу C_{60} , образуя электронно-дырочную пару. Возбужденные электроны и дырки не могут рекомбинировать через запрещенную зону, так

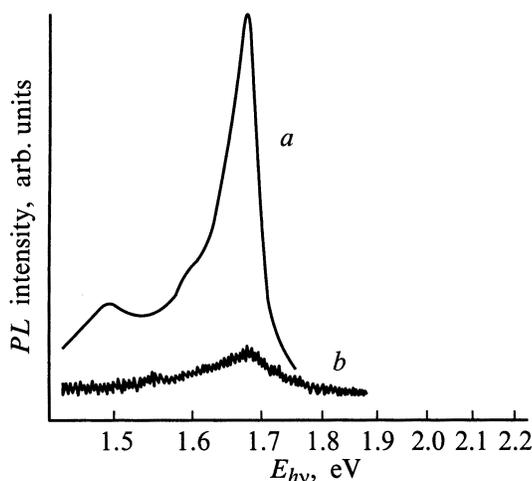


Рис. 7. Спектры ФЛ пленки C_{60} на кремнии при 77 К (а) и пленки, полученной из раствора механической смеси C_{60} /ПС в толуоле, при 300 К (б).

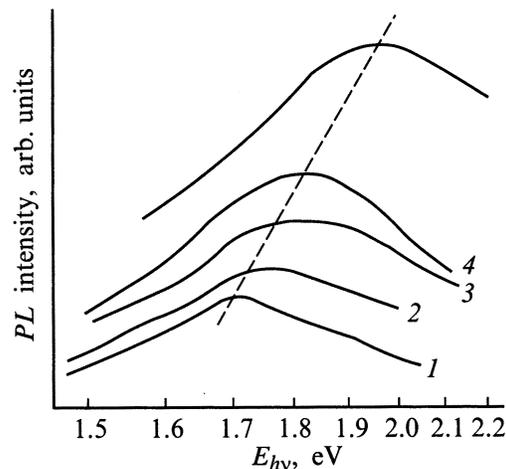


Рис. 8. Спектры ФЛ пленок ФПС с различным числом присоединенных лучей ПС на одну молекулу C_{60} при 300 К. Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

как переход с нижней незанятой молекулярной орбитали (LUMO) на наивысшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO) дипольно запрещен. Возбужденные электроны и дырки создают локальную деформацию каркаса структуры фуллерена и таким образом самолокализуются ниже дна зоны проводимости и выше потолка валентной зоны. Для такого самолокализованного состояния правила отбора нарушаются, и становится возможной излучательная рекомбинация.

В работе [18] авторы объясняют этот механизм ФЛ для C_{60} в рамках модели [19], примененной к отдельной молекуле C_{60} . Когда электрон переходит с орбитали h_u на орбиталь t_{1u} , происходит образование полярон-экситонного состояния, и структура молекулы испытывает возмущение в том смысле, что фактически исчезает различие в длинах двух разных углеродных связей по экваториальному кольцу молекулы C_{60} .

Таким образом, мы полагаем, что основной пик спектра ФЛ C_{60} при 1.69 эВ обусловлен рекомбинацией между уровнями полярон-экситона. Два пика на 1.50 и 1.60 эВ могут быть отнесены к фоновым повторениям основного пика.

В спектре ФЛ тонкой пленки смеси C_{60} ПС основной пик также находится при 1.69 эВ. Естественно, что по сравнению с пленкой C_{60} интенсивность пика слабее, поскольку содержание фуллерена в смеси с полистиролом составляет всего 0.7 mol.%. Отсутствие сдвига в энергии указывает на отсутствие взаимодействия между фуллереном и полистиролом в пленке, что и закладывалось в условие эксперимента по исследованию механической смеси.

Спектры ФЛ образцов пленок ФПС с различным числом присоединенных к C_{60} лучей полистирола приведены на рис. 8. Наблюдается сдвиг максимума спектра ФЛ в область больших энергий, возрастающий с увеличением числа лучей.

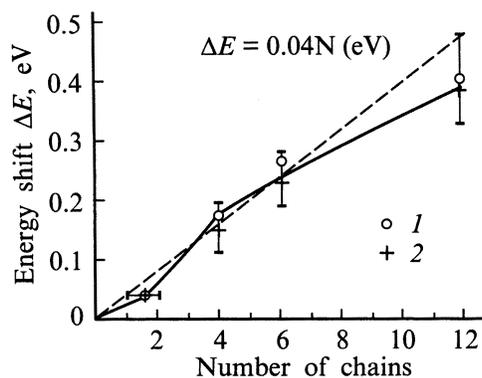


Рис. 9. Энергетический сдвиг максимума спектра ФЛ в зависимости от числа присоединенных цепей полистирола на одну молекулу C_{60} при 300 K (1) и 77 K (2).

На рис. 9 показано изменение величины энергетического сдвига ΔE максимума спектра ФЛ в зависимости от числа присоединенных к фуллерену цепей полистирола. В первом приближении сдвиг прямо пропорционален числу присоединенных полимерных лучей, и может быть описан эмпирической формулой $\Delta E = 0.04N$, где ΔE измеряется в eV, а N — число присоединенных цепей полимера. Наблюдаемая трансформация спектра ФЛ свидетельствует о сильном взаимодействии на молекулярном уровне.

Рассмотрим, что происходит с молекулой C_{60} по мере присоединения полимерных цепочек. Электронная структура фуллерена будет рассматриваться с точки зрения ковалентного взаимодействия между молекулой C_{60} и полимерными лучами. Механизм образования звездообразного фуллеренсодержащего полистирола схематично сводится к следующему: за счет химической активности лития, находящегося на конце полимерной цепочки полистириллития, разрывается одна из двойных $C=C$ -связей на фуллерене; на один из концов разорванной связи ковалентно присоединяется конец полимерной цепи, а на другой переходит литий; затем при "гашении" реакции водой место лития занимает водород. Таким образом, в результате реакции образования звездообразного полистирола с ядром-фуллереном на каждый акт присоединения полимерного луча приходится две новых ковалентных связи: $C-C$ -связь с концом полистирольной цепи и $C-H$ -связь на втором конце разорванной двойной связи фуллерена.

Сначала остановимся на наименее видоизмененной молекуле C_{60} , $C_{60}+(1-2)$ полимерных луча. Когда присоединяются полимерные лучи, искажение каркаса молекулы фуллерена подобно полярону в полиацетилене, т. е. различие между длинными и короткими связями углерода становится меньше вдоль экваториальной линии сферы C_{60} . Структура энергетических уровней также изменяется. Один энергетический уровень отщепляется вверх от НОМО, в то время как другой — вниз от LUMO.

В результате мы наблюдаем ФЛ этих отщепленных уровней.

В случае, когда система сильно модифицирована — $C_{60}+(4-6)$ полимерных лучей, происходит более сложная реконструкция. Симметрия сильно модифицированной молекулы C_{60} существенно понижается. Положение уровня Ферми π -электронной подсистемы смещается. Весь комплекс изменений ведет к сдвигу максимума спектра ФЛ.

Сдвиг максимума спектра ФЛ в область больших энергий по мере увеличения на фуллерене числа химических ковалентных связей $C-C$ с другими фрагментами дополнительно подтверждается на примере исследования спектров ФЛ пленок нового химического соединения — C_{60} с присоединенными к нему ковалентно 12 фенильными кольцами вместо полистирольных лучей (рис. 9). Несмотря на столь существенную разницу (замену цепей полистирола на фенильные кольца), линейная зависимость в изменении молекулярных орбиталей НОМО–LUMO от числа присоединенных фрагментов сохраняется. Это позволяет предположить, что при ковалентном присоединении различных групп к C_{60} на изменение электронной структуры фуллерена влияет в первую очередь не тип присоединяемых фрагментов (полимер или фенильное кольцо), а тип химической связи (в данном случае ковалентная $C-C$ -связь с фрагментом наряду с появляющейся $C-H$ -связью на втором конце разорванной двойной связи фуллерена).

Очевидно, что синтез фуллерена с полимерными лучами в отличие от механической смеси компонентов приводит к образованию звездообразного соединения, в котором цепи ковалентно присоединены к молекуле фуллерена, что, в свою очередь, вызывает сдвиг максимума спектра ФЛ C_{60} в область больших энергий по мере увеличения числа присоединенных цепей полимера. В первом приближении этот сдвиг пропорционален числу присоединенных полимерных цепей и не зависит от их молекулярной массы.

4. Электропроводность

Мы исследовали электропроводность тонких пленок ФПС с концентрацией фуллерена от 0.5 до 7 mol%. Исследованы образцы ФПС, содержащие различное число цепей полимера (от 1 до 6). Установлено, что в пленках ФПС электропроводность возрастает с $6 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ с ростом концентрации C_{60} (рис. 10). Проводимость макромолекул звездообразного полистирола (7 mol.% C_{60}), соединенных между собой в процессе синтеза $-CH_2-C_6H_4-CH_2$ -группами и содержащих LiBr в качестве примеси, существенно выше и достигает значения $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (точка 4 на рис. 10). Проведенные исследования вольт-амперных характеристик показали сильное неомическое поведение пленок. При этом значительного влияния числа полимерных цепей на проводимость пленок ФПС не наблюдалось.

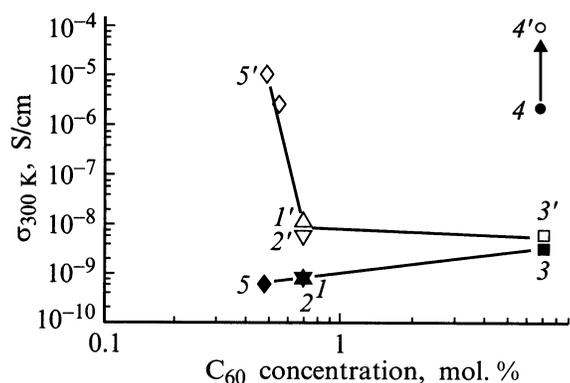


Рис. 10. Электропроводность при комнатной температуре в зависимости от концентрации фуллеренов для пленок ФПС в недопированном (1–5) и допированном (1'–5') иодом состояниях. Пленка ФПС № 4 была допирована при синтезе LiIb. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Для исследования возможности получения пленок ФПС с меньшим удельным сопротивлением и изучения механизмов проводимости несколько образцов были легированы в парах иода при комнатной температуре в течение 24 h. Измерения электропроводности образцов пленок ФПС, легированных иодом, показали, что процесс легирования ведет к значительному возрастанию проводимости до $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ для образцов, содержащих 0.5 mol.% C_{60} и до $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ для образцов, содержащих 0.7 mol.% C_{60} . Проводимость легированных в процессе синтеза образцов также возрастала после легирования иодом до $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (рис. 10). Значительное увеличение линейного отрезка вольт-амперных характеристик наблюдалось в образцах ФПС, легированных иодом при всех концентрациях фуллерена. Эти результаты могут быть объяснены дополнительным влиянием фуллерена и молекул иода в полистироле. Допускаем, что в полимерах полистирола и фуллерен, и иод являются акцепторными примесями. Механизм транспорта носителей заряда может быть описан в рамках модели прыжковой проводимости.

Изложенные в данной работе результаты исследований физических свойств пленок ФПС свидетельствуют о том, что фуллерены, вступая в ковалентную связь с полистиролом, оказывают определяющее влияние на их формирование, несмотря на то, что находятся в малой концентрации по отношению в полимеру. Так, в эллипсометрии пленок ФПС это приводит к ненулевому коэффициенту экстинкции, в системе оптических переходов C_{60} под действием ковалентных связей увеличивается энергетический зазор НОМО–ЛУМО, а электропроводность пленок ФПС на 4–5 порядков превышает ее значение для чистого полистирола и коррелирует с ростом концентрации фуллеренов в пленках.

Авторы благодарны Я.Л. Когану за любезное предоставление пленки $C_{60}(C_6H_5)_{12}$ и А.Н. Алешину за проведение измерений электропроводности пленок ФПС.

Список литературы

- [1] N.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] М.Е. Вольпин. *Вестник РАН* **10**, 25 (1993).
- [3] N.T. Samulsky, J.M. De Simone, M.O. Hunt, Y. Menceglogly, R.C. Jarnagin, G.A. York, K.B. Labat, H. Wang. *Chem. Mater.* **4**, 1153 (1992).
- [4] А.Н. Алешин, Ю.Ф. Бирюлин, Л.В. Виноградова, В.Н. Згонник, Т.Л. Макарова, Е.Ю. Меленевская, Н.Б. Миронков, В.П. Михеев. *Письма в ЖТФ* **21**, 23, 64 (1995).
- [5] С.Е. Bunker, G.T. Lawson, Ya-Ping Sun. *Macromolecules* **28**, 3744 (1995).
- [6] Ch. Wang, B. Pan, Sh. Fu, K. Jiang, H. Chen, M. Wang. *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3783 (1996).
- [7] J.M. Janot, H. Eddaoudi, P. Seta, Y. Ederle, C. Mathis. *Chem. Phys. Lett.* **302**, 103 (1999).
- [8] В.Н. Згонник, Е.Ю. Меленевская, Л.С. Литвинова, Е.Е. Кевер, Л.В. Виноградова, И.В. Терентьева. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А* **38**, 2, 203 (1996).
- [9] V.M. Lebedev, V.A. Smolin, V.B. Tokarev. *PNPI Research Report 1994–1995. Gatchina* (1996). P. 292.
- [10] В.Б. Андриенко, А.Н. Дюмин, В.М. Кузьмин, В.М. Лебедев. *Препринт ЛИЯФ-872, Ленинград* (1983). 16 с.
- [11] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet. *Backscattering spectrometry*. Acad. Press, N.Y. (1978). 387 p.
- [12] *Ion beam handbook for material analysis / Ed. by M.A. Mayer, E. Rimini*. Acad. Press, N.Y. (1977). 488 p.
- [13] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Publishing company, Amsterdam–N.Y.–Oxford (1977). 583 p.
- [14] Ю.Ф. Бирюлин, А.Я. Вуль, И.К. Ионова, О.И. Коньков, Т.Л. Макарова, В.П. Михеев, Д.А. Саксеев, Е.И. Теруков, В.А. Шульбах. *ФТТ* **37**, 10, 3124 (1995).
- [15] D.E. Aspnes, A.A. Studna. *Phys. Rev.* **B27**, 2, 985 (1983).
- [16] W. Kraetschmar, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 354 (1990).
- [17] M. Matus, H. Kuzmany, E. Sohment. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2822 (1992).
- [18] B. Friedman, K. Harigaya. *Phys. Rev.* **B47**, 3975 (1993).
- [19] A.J. Heeger, S. Kivelson, G.R. Schrieffer, W.P. Su. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).