

07

## Микроскопические исследования системы полиимид–C<sub>70</sub>

© Н.В. Каманина, Ю.М. Воронин

Федеральное государственное унитарное предприятие „Всероссийский научный центр Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова“, С.-Петербург

E-mail: kamanin@ffm.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2002 г.

Проведены исследования структуры полиимид–C<sub>70</sub> на электронном микроскопе NU-11В при ускоряющем напряжении 75 кВ. Показан процесс формирования пленки сопряженной органической системы на примере полиимидной матрицы при сенсбилизации последней фуллеренами.

Перспективность использования фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> для полиимидных систем была показана в ряде публикаций [1–9]. В работах [1–4] было найдено существование сдвига в сторону длинных волн в спектрах поглощения фуллеренсодержащего полиимида, обнаружено увеличение фотопроводимости, показана зависимость уровня оптического ограничения излучения видимого диапазона спектра от концентрации фуллеренов и установлена возможность модуляции лазерного излучения данными структурами. Для той же системы в работах [5,6] продемонстрировано нелинейное ослабление лазерного излучения ближнего ИК диапазона на длине волны 1315 нм и показана эффективность управления данным процессом при учете спектральных особенностей лампы вспышки иодного лазера. Непосредственным доказательством проявления фоторефрактивного эффекта в фуллеренсодержащих образцах полиимидов явилась фазовая запись тонких дифракционных решеток на длине волны  $\lambda = 532$  нм в нано- и пикосекундном диапазонах длительностей лазерного импульса на достаточно высокой пространственной частоте  $\sim 100$  мм<sup>-1</sup> [7,8]. Определен порог перехода фазовой решетки в амплитудную, рассчитано значение наведенного показателя преломления из зависимости дифракционной эффективности от плотности энергии считывающего излучения. Установлена возможность использования полимер-диспергированных жидкокристаллических систем на

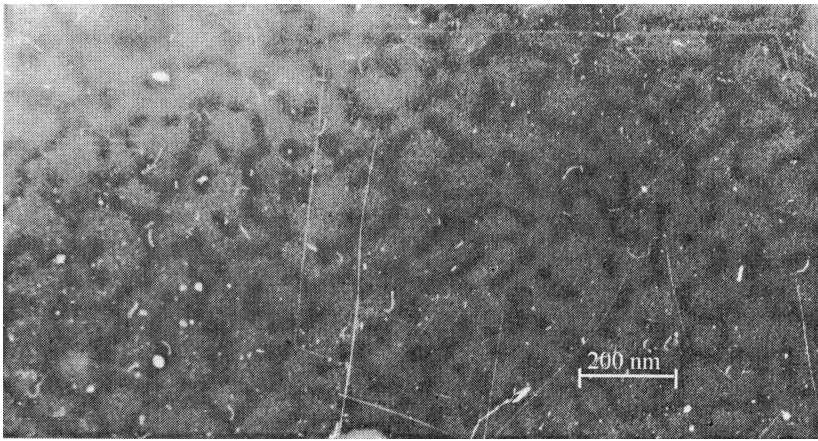
основе указанных выше полиимидных матриц для целей ограничения излучения и записи голограмм [9].

Стоит сказать, что во всех проведенных исследованиях по изучению эффекта ограничения и записи голограмм было показано, что системы, сенсibilизированные фуллеренами, проявляют достаточно высокие параметры по лучевой прочности и термостойкости, что поставило вопрос о необходимости более скрупулезного микроскопического изучения самой структуры пленки фуллеренсодержащего полиимида, выяснения роли и влияния фуллереновых молекул на процесс образования пленки сенсibilизированного полимера.

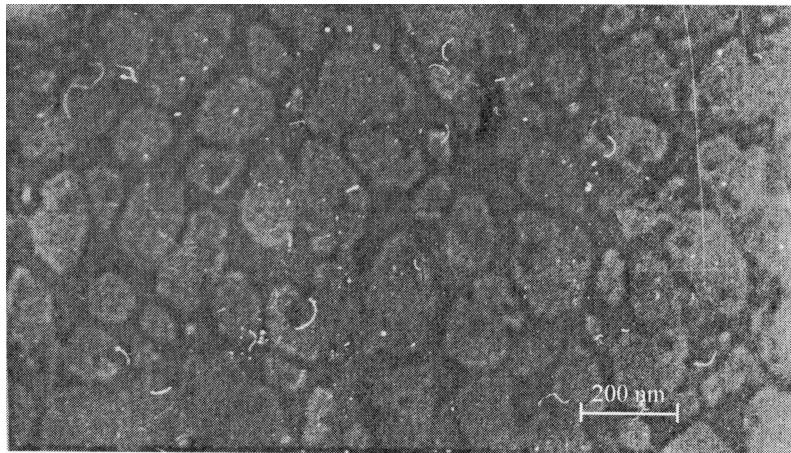
В настоящей работе изучались образцы полиимидов 6В, полученные из 3%-ных растворов фоточувствительных композиций в тетрахлорэтане. В качестве сенсibilизаторов использовались фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в количестве 0.2–0.5 wt.% по отношению к сухому веществу полиимида. Капли раствора наносились на поверхность дистиллированной воды и собирались на медные сетки с последующей сушкой в течение 8–12 часов до полного удаления растворителя. Толщина полученных образцов составляла  $\sim 0.1$  микрона.

Пленки исследовались на электронном микроскопе NU-11В при ускоряющем напряжении 75 kV. Электронное увеличение равнялось  $12\,500\times$ . С целью улучшения контраста электронного изображения снимки получали при частичной недофокусировке. Заметим, что возможность использования указанной выше аппаратуры для исследования углеродных пленок была показана ранее в работе [10].

На рис. 1 и 2 приведены первые результаты микроскопического исследования системы полиимид-фуллерен. Показан процесс образования пленки сопряженной полиимидной матрицы при ее сенсibilизации фуллереном  $C_{70}$ . Рис. 1 демонстрирует изображение, состоящее из фуллереновых структур различной конфигурации, образующих замкнутые и разорванные цепочки квазипентагональной и гексагональной формы. Хорошо виден процесс агрегации фуллереновых кластеров в глобулы, причем размер отдельных глобул достигает 10–50 nm. Размер замкнутых фуллереновых конфигураций составляет  $\sim 200$  nm. Различие в контрасте фуллереновых конфигураций и матричного пленкообразующего материала связано, по-видимому, с различным молекулярным весом молекулы полиимида и фуллерена  $C_{70}$ . Заметим, что молекулярный вес мономерного фоточувствительного звена в молекуле полиимида составляет 750 (для фуллерена  $C_{70}$  эта величина равна 840).



**Рис. 1.** Электронное изображение фуллереновых структур различной конфигурации, образующих цепочки квазипентагональной и гексагональной формы.



**Рис. 2.** Пример образования пленки полимера на „каркасе“, созданном фуллереновыми цепочками квазипентагональной и гексагональной формы.

На рис. 2 показано формирование пленки полимера на фуллереновом „каркасе“. Видно, что произошло частичное сшивание незамкнутых цепочек, отдельные же фуллереновые кластеры присутствуют как между соседними цепочками на границе их раздела, так и внутри кольцевых соединений. Стоит сказать, что подобная картина образования пленок органических соединений, установленная для структуры полиимид-С<sub>70</sub>, с одной стороны, достаточно хорошо объясняет высокие прочностные параметры материалов с фуллеренами и не противоречит данным работы [11], где показан пример образования высокопрочного нанокомпозитного резиста; с другой стороны, помогает понять процессы синтеза однородной пленки с последующей записью на ней интерференционной картины. Действительно, при засветке структуры лазерным излучением с размером пятна 3–5 мм световое поле интегрально воздействует на пленку органического соединения, не создавая градиента показателя преломления за счет неоднородностей структуры и не активируя светоиндуцированное рассеяние на этих неоднородностях, а вызывая протекание фоторефрактивных процессов при изменении пути переноса носителей заряда с донорного фрагмента органической молекулы не на ее внутримолекулярный акцептор, а на фуллерен, энергия сродства к электрону которого в несколько раз превосходит данную величину для многих органических акцепторов.

Таким образом, в данной работе продемонстрировано образование сопряженных органических тонкопленочных структур на основе фуллеренсодержащего полиимида и показана роль фуллереновых кластеров в этом процессе.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 00–15–99067.

## Список литературы

- [1] *Kamanina N.V., Kaporskii L.N., Kotov B.V.* // Opt. Commun. 1998. V. 152. N 4–6. P. 280–282.
- [2] *Cherkasov Y.A., Kamanina N.V., Alexandrova E.L., Berendyaev V.I., Vasilenko N.A., Kotov B.V.* // Proceed. of SPIE. 1998. V. 3471. P. 254–260.
- [3] *Kamanina N.V.* // Opt. Commun. 1999. V. 162. N 4–6. P. 228–232.
- [4] *Kamanina N.V., Vasilenko N.A.* // Nonlinear Optics. 2000. V. 25. P. 207–212.

- [5] *Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M., Kognovitskii S.O., Zhevlaikov A.P.* // Opt. Commun. 2001. V. 194. N 4–6. P. 367–372.
- [6] *Каманина Н.В., Багров И.В., Белоусова И.М., Жевлаков А.П.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 91. № 1. С. 5–7.
- [7] *Каманина Н.В.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 6. С. 960–964.
- [8] *Kamanina N.V.* // Synthetic Metals. 2002. V. 127. N 1–3. P. 121–128.
- [9] *Kamanina N.V., Putilin S., Stasel'ko D.* // Synthetic Metals. 2002. V. 127. N 1–3. P. 129–133.
- [10] *Воронин Ю.М., Вознесенский Н.Б.* // Оптический журнал. 1998. Т. 65. № 1. С. 94–96.
- [11] *Tomohiro Shibata, Tetsuyoshi Ishii, Hiroshi Nozawa, Toshiaki Tamamura* // Jap. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. N 12B. P. 7642–7645.