

8. Spin coating of thin and ultrathin polymer films/ D.B. Hall [et al.] // Polym Eng Sci. – 1998. – Vol. 38, No.12. –P. 2039-2045.
9. Kraus, W. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // Journal of Applied Crystallography. – 1996. – Vol. 29, № 3. – P. 301–303.
10. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> nanopowders formed by citrate-gel method/M. Yarmolich [et al.] // Beilstein J. Nanotechnol. – 2016. – Vol. 7. – P.1202–1207.
11. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> / M. Yarmolich [et al.]. // Inorg. Mater. – 2017. – Vol. 53, №1– P. 96–102.

## ФУЛЛЕРИДЫ МЕТАЛЛОВ КАК НОВЫЙ ТИП МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОНИКИ

**Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, С. А. Филатов<sup>1</sup>, А. Г. Солдатов<sup>2</sup>, Г. Шилагарди<sup>3</sup>**

<sup>1)</sup> *Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь, eshpilevsky@rambler.ru*

<sup>2)</sup> *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, П. Бровки, 17, 220072, Минск, Беларусь, andreisoldatov@mail.ru*

<sup>3)</sup> *Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия, gshilagardi@yahoo.com*

Рассмотрены способы получения и некоторые свойства экзо- и эндофуллеридов. Уникальность свойств и широкий спектр значений оптоэлектронных характеристик фуллеридов дают основания для их применения в оптических, электрических, эмиссионных устройствах нового типа. Сильно выраженная анизотропия свойств эндофуллеридов обеспечивает им высокие сегнетоэлектрические свойства.

**Ключевые слова:** фуллерены; фуллериды; экзофуллериды; эндофуллериды.

## METAL FULLERIDES AS A NEW TYPE OF ELECTRONICS MATERIALS

**E. M. Shpilevsky<sup>1</sup>, S. A. Filatov<sup>1</sup>, A. G. Soldatov<sup>2</sup>, G. Shilagardi<sup>3</sup>**

<sup>1)</sup> *A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus, P. Brovki, 15, 220072, Minsk, Belarus*

<sup>2)</sup> *Scientific and Practical Center NAS of Belarus for Materials Science, P. Brovki, 17, 220072, Minsk, Belarus*

<sup>3)</sup> *National University of Mongolia, Ulaanbaatar*

*Corresponding author: E. M. Shpilevsky (eshpilevsky@rambler.ru)*

Methods for obtaining and some properties of exo- and endofullerides are considered. The uniqueness of properties and a wide range of optoelectronic characteristics of fullerides give grounds for their application in optical, electrical, emission devices of a new type. The strongly pronounced anisotropy of the properties of endofullerides provides them with high ferroelectric properties.

**Key words:** fullerenes; fullerides; exofullerides; endofullerides.

## ВВЕДЕНИЕ

Фуллеридами называют химические соединения фуллеренов с другими химическими элементами или их комплексами. Различают экзофуллериды (соединения с образованием связей на внешней стороне сферического каркаса фуллерена) и эндофуллериды (соединения с расположением чужеродных атомов внутри сферического каркаса фуллерена). Известны экзофуллериды  $K_3C_{60}$ ,  $Rb_3C_{60}$ ,  $Cs_3C_{60}$ ,  $Cu_6C_{60}$ ,  $(OH)_{24}C_{60}$  [1–3].

Для обозначения эндофуллеридов используется формула  $M_m@C_n$ , где  $M$  – инкапсулированный атом или молекула, а нижние индексы  $m$  и  $n$  указывают на число таких атомов и атомов углерода в молекуле фуллерена соответственно. Например,  $K@C_{60}$  читается: «fullerene60-incar-kalium». К настоящему времени получено большое разнообразие эндофуллеридов:  $Li@C_{60}$ ,  $Na@C_{60}$ ,  $K@C_{60}$ ,  $N@C_{60}$ ,  $Pr@C_{60}$ ,  $Nd@C_{60}$ ,  $Gd@C_{60}$ ,  $La@C_{60}$  и  $La_2@C_{60}$ ,  $La@C_{82}$ ,  $Er@C_{82}$  и др. В зависимости от типа и количества атомов внутри сферического каркаса эндофуллериды могут обладать как акцепторными, так и донорными свойствами [4–6]. Рядом исследователей получены экзо- и эндофуллериды:  $K_3C_{60}$ ,  $Rb_3C_{60}$ ,  $Cs_3C_{60}$ ,  $Cu_6C_{60}$ ,  $H_{36}C_{60}$ ,  $H_{48}C_{60}$ .  $Li@C_{60}$ ,  $La@C_{60}$ ,  $Na@C_{60}$ ,  $K@C_{60}$ ,  $N@C_{60}$  и др. Подчеркнем, что для проникновения чужеродных атомов внутрь каркаса молекулы фуллерена требуется значительная энергия. Эндоэдральные соединения получаются лишь посредством взаимодействия высокоэнергетических ионов с молекулами  $C_{60}$ .

В настоящей работе проанализированы публикации последних лет, включая публикации авторов, с позиции возможного применения фуллеридов металлов в электронике.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭКЗОФУЛЛЕРИДОВ

Получение химических соединений фуллеренов с внешним расположением атомов чужеродных элементов осуществляется по обычной схеме химических реакций: сближение до необходимого расстояния и обеспечение необходимого температурного режима, позволяющего не только занять, но и не уйти с определенного геометрического и энергетического положения.

Обнаружены сверхпроводящие свойства фуллеридов; установлено, что температура сверхпроводящего перехода фуллеридов щелочных металлов линейно зависит от постоянной решетки [1].

Большое внимание уделяется синтезу и изучению гидридов фуллеренов как с внешним расположением атомов водорода  $H_nC_{60}$ , так с эндоэдральным  $H_n@C_{60}$ . Интерес к этим соединениям обусловлен принципиальной возможностью использования их для компактного и безопасного хранения водорода. Исследование соединений  $(OH)_nC_{60}$  привело к получению водорастворимых форм фуллеренов.

В наших экспериментах в результате отжига двухслойной плёнки  $Cu-C_{60}$  за счёт диффузии по границам зерен образуется новая фаза. Дифрактограмма двухслойной плёнки медь-фуллерен, представленная на рис. 1, демонстрирует линии (отмеченные знаком «х»), не принадлежащие ни меди, ни фуллериту.

Методами рентгенографии и Оже-спектроскопии эта фаза идентифицирована нами как  $Cu_6C_{60}$ . Новая фаза формируется вдоль границ зерен, образуя конусообразные выступы и ещё раз подтверждая диффузионную природу их роста. Как показано в работе [4–7] полученное новое вещество  $Cu_6C_{60}$  имеет высокие эмиссионные свойства.

При отжиге за счет диффузии меди по границам зерен фуллерита зарождается и растет новая фаза. На рис. 2 приведен характерный вид поверхности двухслойной пленки Cu-C<sub>60</sub> после диффузионного отжига, указывающий на рост новой фазы в фуллеритовом слое пленки. Рядом исследователями были получены экзофуллериды: K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, Cs<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, Cu<sub>6</sub>C<sub>60</sub>, H<sub>36</sub>C<sub>60</sub>, H<sub>48</sub>C<sub>60</sub> и др.

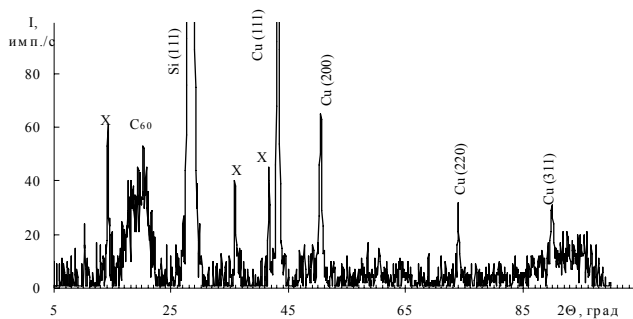


Рисунок 1. Дифрактограмма двухслойной пленки медь-фуллерен после отжига ( $T = 623 \text{ K}$ ,  $t = 7 \text{ ч}$ )

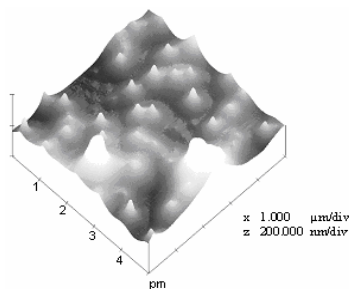


Рисунок 2. АСМ-изображение поверхности двухслойной пленки Cu-C<sub>60</sub> после отжига ( $T = 573 \text{ K}$ ,  $t = 6 \text{ ч}$ )

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭНДОФУЛЛЕРИДОВ

Для образования эндофуллеридов чужеродным атомам необходимо преодолеть более высокий энергетический барьер и проникнуть вовнутрь каркаса фуллереновой молекулы. Это может быть достигнуто двумя различными способами:

- созданием таких условий, когда уже в процессе синтеза фуллеренов некоторая доля молекул оказывается заполненной атомами или молекулами элемента, присутствующего в зоне синтеза;
- внедрением атомов или молекул внутрь углеродного каркаса уже готовых молекул фуллерена.

Для осуществления первого способа наиболее часто применяется электродуговой метод, который позволяет получать эндофуллериды в макроколичествах. Для осуществления второго способа используют ионную имплантацию. Для проникновения чужеродных атомов внутрь каркаса молекулы фуллерена требуется затратить определенную энергию, определяемую типом имплантированного атома. При ионной имплантации доля эндодральных молекул мала. На рис. 3 представлены зависимости

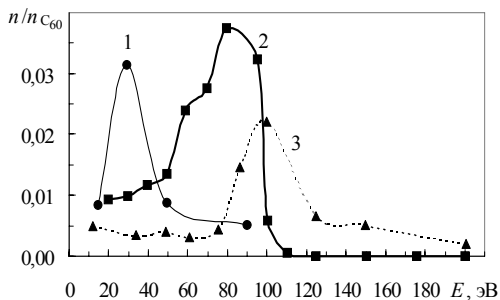


Рисунок 3. Зависимости отношения количества эндофуллеридов к количеству полых фуллеренов от энергии ионов, используемых для бомбардировки фуллереновой пленки:

1 – Li@C<sub>60</sub>; 2 – K@C<sub>60</sub>; 3 – Rb@C<sub>60</sub>

сти отношения количества эндофуллеридов к количеству полых фуллеренов от энергии ионов щелочных металлов, используемых для бомбардировки фуллереновой пленки.

ки. Выделение фуллеридов в обоих случаях осуществляется методами экстракции и хроматографии. Однако процедура выделения эндоэдральных фуллеридов в чистом виде в макроскопическом количестве остается весьма трудоемкой. Так, для получения 10 мг  $K@C_{60}$  необходимо выполнить 40–50 хроматографических загрузок в течение 25–35 ч, при этом требуется 10–12 л толуола. Тонкие пленки фуллеридов в наших экспериментах получали традиционным методом испарения и конденсации в вакууме.

Физико-химические свойства эндофуллеридов определяются особенностями их электронной структуры. Поскольку внутренний диаметр фуллереновой оболочки значительно больше диаметра инкапсулированного атома, при передаче валентных электронов на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки происходит смещение равновесного положения инкапсулированного атома относительно геометрического центра фуллереновой оболочки. Этим определяется наличие у таких молекул довольно значительного постоянного дипольного момента.

В свою очередь, дипольный момент молекул придает им определенную ориентацию в кристалле, обеспечивая постоянную поляризуемость таких кристаллов. Эндофуллериды, как правило, обладают сильно выраженными анизотропными свойствами, многие из них являются сегнетоэлектриками.

Перестройка электронной структуры эндоэдрального комплекса приводит к тому, что атомы металла передают, частично или полностью, свои валентные электроны на внешнюю часть фуллереновой оболочки, практически теряя свою химическую индивидуальность. Переход валентных электронов металла на внешнюю оболочку, отражается на таких электронных характеристиках молекул как ее потенциал ионизации и сродство к электрону. В таблице приведены значения потенциала ионизации  $IP$ , энергия сродства к электрону  $Ea$  фуллеренов и некоторых эндофуллеридов.

#### Потенциал ионизации $IP$ , сродство к электрону $Ea$ фуллеренов и эндофуллеридов

| Фуллерен  | $C_{60}$ | $C_{70}$ | $C_{82}$ | $Sc@C_{82}$ | $Y@C_{82}$ | $La@C_{82}$ |
|-----------|----------|----------|----------|-------------|------------|-------------|
| $IP$ , эВ | 7,78     | 7,64     | 6,96     | 6,4         | 6,22       | 6,19        |
| $Ea$ , эВ | 2,57     | 2,69     | 2,37     | 3,08        | 3,20       | 3,22        |

Многообразие химических соединений фуллеренов обеспечивает широкое разнообразие их химических и физических свойств в зависимости от внедренного металла или комплекса, что вызывает большой интерес к этим соединениям.

Структура и свойства фуллеридов имеют ряд особенностей и зависят от типа присоединенного или инкапсулированного комплекса. Фуллериды представляют собой новый класс объектов, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и чрезвычайно перспективны для практического использования.

Одним из основных вопросов, изучаемых при исследованиях структуры эндоэдральных металлофуллеренов является выяснение особенностей положения атома металла внутри фуллереновой оболочки. Предполагается, что атомы металла не всегда находятся в центре фуллереновой сферы [8], более того, иногда они способны перемещаться внутри фуллерена. Молекулу эндоэдрального металлофуллерена можно представить как ионную пару, состоящую из положительно заряженного ядра металла и отрицательно заряженной углеродной оболочки. Соответственно, распределение заряда на внешней оболочке фуллерена будет определять положение катиона

металла внутри молекулярной части фуллера. В случае симметричного распределения электронной плотности атом металла вероятнее всего будет располагаться в центре полости, тогда как для несимметричных фуллеренов возможно образование нескольких изомеров, в которых атом металла располагается в полости несимметрично центра в разных положениях

Таким образом, можно утверждать, что уникальность свойств и широкий спектр значений опто-электронных характеристик фуллеридов дают основания для их применения в оптических, электрических, эмиссионных устройствах нового типа. Сильно выраженная анизотропия свойств эндофуллеридов обеспечивает им высокие сегнетоэлектрические свойства.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Витязь П. А., Стельмах В. Ф., Шпилевский Э. М. Фуллерены и фуллереносодержащие материалы // Фуллерены и фуллереносодержащие материалы: сб. науч. тр. Минск: БГУ, 2002. С. 5–26.
2. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры. Успехи физич. наук. 2000, т. 170, no. 2, с. 113–142.
3. Shpilevsky E. M., Tuvshintur P., Davaasabuu Zh., Filatov S. A., Shilagardi G. Metal-fullerene materials for electronics. *Nanoscience and Technology*. 2019, №10.–P. 303–309.
4. Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Горох Г. Г. Химическая физика фуллеридов // *Recueil des exposes des participants VII Conference internationale scientifique et methodique «Les problemes contemporains de la technosphere et de la formation des cadres d'ingenieurs» du 8–16 octobre 2013 Suss (Tunisie)*. Donetsk, 2013. P. 242–245.
5. Shpilevsky E.M., Filatov S.A., Shilagardi G., Ulam-Orgikh D., Tuvshintur P., Otgonbaatar M. Properties of metal-fullerene composites. *Solid State Phenomena*. 2019. T. 288. С. 124–129.
6. Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Соловей Д. В. Получение и изучение пленок фуллерида меди // *Вакуумная техника, материалы и технология*. М.: ФГУП «НИИ вакуумной техники имени С. А. Векшинского». 2013. С. 151–155.
7. Евтух А. А., Матвеева Л. А., Литовченко В. Г., Семенов Н. А., Шпилевский Э. М. Электронная полевая эмиссия нанокompозитов Cu-C60 на кремнии // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. С. 204–206.
8. Markin A. V., Smirnova N. N., Bykova T. A., Ruchenin V. A., Titova S. N., Gorina E. A., Kalakutskaya L. V., Ob'edkov A. M., Ketkov S. Yu., Domrachev G. A. // *J. of Chemical Thermodynamics*. – 2007. Vol. 39. No 5. P. 798–803.