

УДК 544.23.022

## СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДИФТАЛОЦИАНИНА ИТТРИЯ

© 2019 г. В. Ю. Байрамуков<sup>1</sup>\*, А. И. Куклин<sup>2</sup>, Д. Н. Орлова<sup>1</sup>, В. Т. Лебедев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова  
НИЦ “Курчатовский институт”, 188300 Гатчина, Орлова роща, Ленинградская область, Россия

<sup>2</sup>Международная межправительственная организация  
Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская область, Россия

\*E-mail: vbayramukov@gmail.com

Поступила в редакцию 21.12.2018 г.

После доработки 17.01.2019 г.

Принята к публикации 02.02.2019 г.

Методами малоуглового рассеяния нейтронов, атомно-силовой микроскопии и инфракрасной спектроскопии изучены пиролизаты дифталоцианина иттрия. Полностью разрушая молекулы дифталоцианина, процесс пиролиза формирует термически устойчивые структуры, собственная плотность и упаковка которых определяются температурой. Согласно нейтронным данным при низкотемпературном пиролизе (ниже 1000°C) доминируют рыхлые цепные структуры, состоящие из малых углеродных кластеров, однако при высокотемпературном пиролизе (1000–1500°C) формируются углеродные глобулы, образующие разветвленные агрегаты фрактального типа. В дополнение к данным рассеяния нейтронов поверхности пленок пиролизата визуализировали методом атомно-силовой микроскопии, изучая фрактальные свойства поверхности в зависимости от температуры пиролиза.

**Ключевые слова:** дифталоцианины, пиролиз, металл-углеродная матрица, инфракрасная спектроскопия, малоугловое рассеяние нейтронов, атомно-силовая микроскопия.

**DOI:** 10.1134/S020735281909004X

### ВВЕДЕНИЕ

Эндоэдральные соединения благодаря особому строению в виде углеродных оболочек с атомами металла внутри, изолированными от внешних воздействий, обладают повышенной термической и химической стойкостью, высокой теплопроводностью, выраженными полупроводниковыми, сверхпроводящими, фотолюминесцентными свойствами, являются сверхтвердыми, биологически инертными [1]. К таким соединениям принадлежат эндофуллерены с  $4f$ -металлами, углеродные нанотрубки (УНТ) с атомами металла, онионы, пиподы, меткары. Однако их практическое применение ограничено вследствие малого выхода данных продуктов при электродуговом синтезе [2]. Кроме того, не все  $4d$ - и  $5f$ -элементы образуют эндоэдральные структуры. Так, для актиноидов в микроскопических количествах был получен только эндофуллерен урана  $^{238}\text{U}@C_{60}$  [3], хотя дается теоретическое обоснование существования эндофуллеренов в ряду Th–Md [4] и Lr [5]. В отличие от эндофуллеренов, в которых атом металла заключен в углеродную оболочку,

в соединениях состава  $Me_8C_{12}$  (меткарах) сама углеродная оболочка формируется с участием атомов металла  $Me$ . Такие соединения известны для  $d$ -металлов IV–VI групп [6]. Возможности заполнения УНТ  $d$ - и  $f$ -металлами исследованы в [7]. На основании изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, авторы делают вывод о наличии карбидов  $d$ - и  $f$ -металлов в полости УНТ. Известны онионные структуры из графитоподобных слоев, свернутых в замкнутое образование [8], которые можно заполнить карбидами  $d$ - и  $f$ -элементов [9] и актиноидов ( $\text{ThC}_2$ ,  $\text{UC}_2$ ) [10] при вариации степени заполнения от 10 до 80%. Другие металл-углеродные структуры, пиподы, представляют собой УНТ, заполненные фуллеренами [11]. Состав пиподов с общей формулой  $(Me_l@C_n)_m@HT$ , где  $l$ ,  $n$ ,  $m$  – переменные величины, можно менять, вводя в них разные эндофуллерены. Однако синтез таких объектов многоступенчатый и сложный, особенно при внедрении эндофуллеренов в УНТ.

Альтернативным, простым и эффективным способом синтеза эндоэдральных металл-углеродных соединений является пиролиз дифталоцианинов. Молекула дифталоцианина образуется почти всеми  $f$ - и некоторыми  $4d$ -элементами. Она представляет собой “сэндвич”, в котором атом металла связывает два органических лиганда (молекулы фталонитрила) [12]. При пиролизе происходит деструкция молекулы с удалением легких атомов. Азот и водород уходят в виде газов  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , и появляются свободные химические связи у атомов углерода. Вокруг атома металла возможно формирование углеродной ячейки, в которой металл надежно удерживается, высвобождаясь только при ее термическом разрушении. Данное утверждение основывается на результатах радиохимических испытаний [13]. Для пиролизатов дифталоцианинов, синтезированных с индикаторными количествами  $^{241}Am$  и  $^{152}Eu$  (иттрий в качестве изотопного носителя), а также растворов высокоактивных фракционированных отходов отработанного ядерного топлива Нововоронежской АЭС (активность  $\sim 5$  Ки, изотопный состав  $^{238}Pu + ^{241}Am, ^{244}Cm, ^{243}Am, ^{241}Am, ^{154}Eu, ^{137}Cs, ^{144}Ce$ ) наблюдали высокое удержание радионуклидов при проведении тестов на химическую (коэффициент выщелачивания  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  г/см<sup>2</sup> · сут), термическую (удержание до температур 1400–1600°C) и радиационную устойчивость (облучение нейтронами до флуенсов  $\sim 10^{19}$  см<sup>-2</sup>, реактор ВВР-М, ПИЯФ, Гатчина). Разработанные в НИЦ КИ–ПИЯФ устойчивые металл-углеродные матрицы могут найти применение в технологии первичной иммобилизации радиоактивных отходов, в качестве дисперсного ядерного топлива.

По причине высокой активности структурный анализ пиролизованных дифталоцианинов с изотопами не представлялся возможным. В настоящей работе физическими методами исследована структура пиролизата дифталоцианина иттрия в зависимости от температуры пиролиза. Металл-комплексобразователь – иттрий – является аналогом  $4f$ -элементов III-группы. Полученные результаты можно экстраполировать на пиролизаты дифталоцианинов, синтезированные с изотопами, что позволит объяснить их высокое удержание, наблюдавшееся в радиохимических опытах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифталоцианины металлов синтезировали согласно [12], сплавляя в кварцевом реакторе ацетат иттрия и  $o$ -фталонитрил (массовое соотношение

1 : 6) при постоянном пропускании аргона при 220–250°C (25–30 мин), после температуру повышали до 350–400°C для отгонки избытка  $o$ -фталонитрила. Затем температуру резко повышали до 850–900°C, что вызывало деструкцию молекул дифталоцианина и образование конечного продукта – пиролизата. Отжиг порошков пиролизатов при более высоких температурах проводили в вакуумной печи.

При подготовке к измерениям инфракрасной спектроскопии (ИК) и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) дифталоцианины и их пиролизаты растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния. ИК-измерения проводили с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО-36 в диапазоне длин волн 600–1800 см<sup>-1</sup>. Для обработки результатов использовали программное обеспечение FSPEC 4.0. Нейтронные эксперименты были выполнены времяпролетным методом в диапазоне длин волн  $\lambda = 0.05$ –8 Å на спектрометре “ЮМО” (ОИЯИ, ЛНФ им. И.М. Франка). После вычета фона данные калибровали по эталону некогерентного рассеяния (металлический ванадий), нормировали на толщину слоев пиролизатов (1 мм). В итоге получали дифференциальные сечения рассеяния  $d\Sigma/d\Omega$  в единичный телесный угол в расчете на 1 см<sup>3</sup> образца в диапазоне упругих переданных импульсов  $q = 0.05$ –8 нм<sup>-1</sup>. Для обработки результатов использовали программное обеспечение SAS.

При измерениях методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) требовалось нанесение образца на атомарно ровную подложку, устойчивую к нагреванию до 1500°C. В качестве подложки выбрали сапфировое стекло (Lighten Optics, China), предварительно промытое в растворе пираньи ( $H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$ ) для удаления органических загрязнителей. Затем исследовали морфологию поверхности, шероховатость которой составила 0.1–0.6 нм.

Дифталоцианин иттрия наносили на сапфировое стекло методом вакуумного напыления при 500°C (температура возгонки), после изучали морфологию поверхности. Для исследования морфологии пиролизатов сапфировое стекло помещали в вакуумную печь, отжигали при заданной температуре, затем получали АСМ-изображения. Процедуру повторяли последовательно для разных температур пиролиза. Измерения проводили в атомно-силовом микроскопе SolverBio (NT-MDT, Россия), оснащенном измерительным модулем SMENA, в полуконтактном режиме сканирования с амплитудой 100 нм (число точек

сканирования по  $XU 256 \times 256$ , частота сканирования 1 Гц). Применяли зонды NSG01, диаметр острия зонда 10 нм, постоянная жесткость 5.1 Н/м. Для обработки результатов использовали программное обеспечение Nova 1.0.26.1443. Фрактальный анализ выполнен с помощью программы Gwiddeon 2.5.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование углеродных структур при пиролизе определяется процессами вторичного “сшивания” атомов углерода за счет свободных связей, возникающих в результате отщепления от органических лигандов легких атомов (водорода, азота). Связи углерода разрушаются в меньшей степени и главным образом у верхней границы диапазона температур пиролиза (1500–1800°C). Перестройка химических связей прямо отражается на характеристиках поглощения ИК-излучения молекулами и вторичными структурами, создающимися в ходе пиролиза. Анализ и сравнение ИК-спектров позволили судить о перестройке исходной молекулы и образовавшихся в результате пиролиза структур.

На рис. 1 приведены спектры пропускания для дифталоцианина иттрия (кривая 1) и его пиролизатов (кривые 2–7), полученные при различных температурах и временах отжига в области характеристических полос скелета органической молекулы (600–1800  $\text{см}^{-1}$ ). В спектре исходного дифталоцианина наблюдаются полосы, по которым его можно отличить от фталоцианина без металла и монофталоцианина. Так, для фталоцианина без металла характерны полосы поглощения при волновых числах 1006 и 715  $\text{см}^{-1}$ . Им отвечают NH-валентные, NH-деформационные колебания в плоскости и внеплоскостные NH-деформационные колебания [14]. Замещение атомов водорода иминных групп атомами металла ведет к исчезновению данных полос. В структуре ИК-спектров исходных образцов дифталоцианина они уже не обнаружены. В спектре образцов с металлами, атомный радиус которых больше, чем размер “окна” фталонитрила ( $r_{\text{ат}} \approx 0.180 \text{ нм}$  (Y, Eu)  $> r_{\text{pc}}$ ), должна проявиться стабильная по частоте полоса с волновым числом 1283  $\text{см}^{-1}$  [15], что и наблюдается в измеренном спектре. Колебаниям фталоцианинового кольца отвечают полосы при 624, 628, 665, 672, 758 и 801  $\text{см}^{-1}$  [14]. В дальней ИК-области интерпретация спектров достаточно сложная, на что указывали авторы [16].

При переходе к пиролизатам дифталоцианина вид ИК-спектров кардинально меняется (рис. 1, кривые 2–7). Наблюдается сглаживание спек-

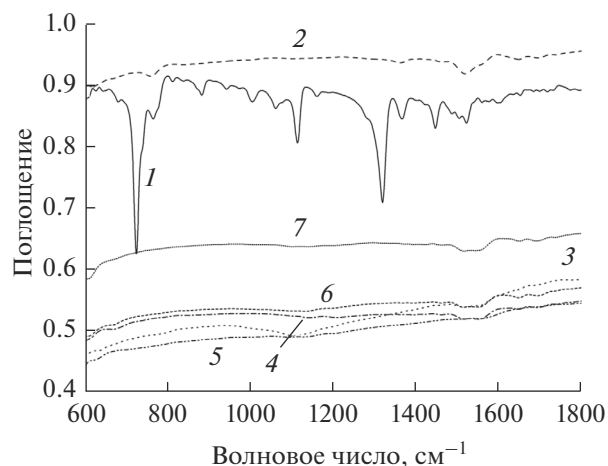
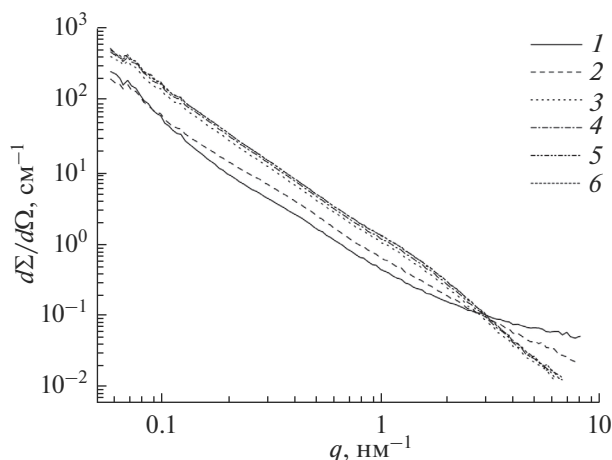


Рис. 1. ИК-спектры  $P_2Y$  (1) и  $Y_{C_x}$ , полученные при различных температурах и временах отжига: 2 – 900°C, 0 ч (синтез закончен сразу после прекращения выделения паров *o*-фталонитрила); 3 – 900°C, 1 ч; 4 – 1270°C, 1 ч; 5 – 1270°C, 6 ч; 6 – 1270°C, 11 ч; 7 – 1450°C, 1 ч.

тров, что свидетельствует о деструкции молекулы дифталоцианина и образовании аморфной структуры. В интервале 600–800  $\text{см}^{-1}$  отсутствуют полосы поглощения, характерные для фталоцианинового кольца. Следовательно, в ходе пиролиза фталоцианиновое кольцо полностью разрушается. В ИК-спектрах пиролизатов наблюдаются слабые полосы в интервале 1101–1135  $\text{см}^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний C–H связей, полосы при 1458–1464  $\text{см}^{-1}$ , характерные для деформационных асимметричных колебаний C–H связей метильных групп в аморфном углеводе, 1514–1554  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания (C=C)-полиеновых связей, валентные колебания (C=C)-связей ароматического кольца при 1648  $\text{см}^{-1}$ .

В случае пиролизатов профили поглощения незначительно меняются при вариации температуры и продолжительности термообработки. Следовательно, формирование химических связей в пиролизатах заканчивается уже на нижней границе диапазонов температур и времени отжига, а увеличение температуры и продолжительности термообработки почти не меняет химическое строение пиролизатов. Однако при переходе от низкотемпературного (900°C) к высокотемпературному режиму (выше 1000°C), по данным МУРН, надатомная структура образцов меняется значительно в масштабах ~10–100 нм, что обнаружено в первых работах по исследованию структуры пиролизатов дифталоцианинов Y, La, Sm, Ce, U [17, 18]. Однако при измерениях (дифрактометр “Мембрана-2”, ПИЯФ) в ограниченном



**Рис. 2.** Зависимость сечений  $d\Sigma(q)/d\Omega$   $\text{Yc}_x$  от переданного импульса  $q$ , полученная при различных температурах и временах отжига: 1 – 900°C, 0 ч (синтез закончен сразу после прекращения выделения паров *o*-фталонитрила); 2 – 900°C, 1 ч; 3 – 1270°C, 1 ч; 4 – 1270°C, 6 ч; 5 – 1270°C, 11 ч; 6 – 1450°C, 1 ч.

диапазоне переданных импульсов  $q = 0.04\text{--}0.8 \text{ nm}^{-1}$  не удалось визуализировать структуру углеродной матрицы в масштабах, сравнимых с размером исходных молекул. Кроме того, не было получено данных о зависимости структуры от времени пиролиза при различных температурах процесса. В настоящей работе  $q$ -диапазон был расширен в сторону высоких импульсов, чтобы выявить, каким образом трансформируется структура молекул, происходит их интеграция в наноразмерные агрегаты в ходе пиролиза.

В нейтронных экспериментах в качестве модельных образцов использовали порошки пиролизатов дифталоцианина иттрия, содержание которого составляло 8–16 мас. % [19]. Поскольку длины когерентного рассеяния для ядер углерода и иттрия мало различались, в экспериментах детектировали суммарный эффект без разделения вкладов структур углерода и возможных кластеров иттрия.

Полученные импульсные зависимости сечений рассеяния  $d\Sigma/d\Omega$  от переданного импульса для порошков пиролизатов приведены на рис. 2. Для всех образцов наблюдается сильный рост сечений с уменьшением импульса, что указывает на наличие наноразмерных неоднородностей (агрегатов, пустот) в пиролизатах. При переходе от низкой температуры пиролиза (900°C, кривые 1, 2) к высокой (1270, 1450°C, кривые 3–6) профиль кривых рассеяния качественно изменяется. В поведении сечений проявляются две области меньшего и большего наклона кривых в двойных логарифмических координатах. Излому кривых отве-

чают значения импульса  $q^* \sim 2 \text{ nm}^{-1}$  порядка обратного молекулярного размера дифталоцианина. Таким образом, нагрев выше 1000°C ведет к формированию дискретных уровней структуры, представленных агрегатами, имеющими радиусы, сопоставимые с молекулярным масштабом  $\pi/q^* \sim 1 \text{ nm}$  и превышающие его на порядок.

Следует отметить, что в случае пиролизатов, синтезированных при 900°C, наклон кривых 1 и 2 на нижнем крае диапазона импульсов выше, чем на верхнем (вогнутый профиль). Следовательно, в таких образцах в малых масштабах преобладают низкоразмерные (цепные) структуры, объединенные в крупные разветвленные и более компактные (глобулярные) агрегаты.

При высоких температурах пиролиза ситуация обратная – профиль кривых 3–6 выпуклый. Это означает, что при импульсах  $q > q^* \sim 2 \text{ nm}^{-1}$  (в масштабах  $\leq 1 \text{ nm}$ ) проявлены резкие границы рассеивающих частиц (закон Порода  $\sim 1/q^4$ ), но при  $q < 1 \text{ nm}^{-1}$  наклон ниже, т.е. резкие границы у крупных частиц отсутствуют.

Исходя из вышеописанных соображений данные были аппроксимированы модельным законом рассеяния – суммой степенной функции и модифицированного лоренциана. Эти компоненты представляют собой вклады малых и крупных неоднородностей с асимптотиками фрактального типа (показатели  $D_L$  и  $D_S$  при низких и высоких импульсах):

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{A}{q^{D_L}} + \frac{\sigma_0}{[1 + (qr_C)^2]^{D_S/2}} + B_g, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – сечение рассеяния в пределе малых импульсов ( $q \rightarrow 0$ ) на малых неоднородностях плотности длины рассеяния (радиус корреляции  $r_C$ ), параметр  $A$  характеризует рассеяние на крупных фрактальных структурах (размером более  $1/q_{\min}$ ), вклад некогерентного рассеяния учитывается постоянной добавкой  $B_g$ .

Поведение параметров функции (1) в зависимости от температуры пиролиза показано на рис. 3, 4. Нагрев от 900 до 1250 и 1450°C ведет к переходу от системы фрактальных агрегатов типа цепных клубков ( $D_S \sim 2$ ) размером  $r_C \sim 8 \text{ nm}$ , к упаковке углерода в малые компактные глобулы размером  $r_C \sim 1 \text{ nm}$  (рис. 3б) с гладкой поверхностью ( $D_S \sim 4$ ) (рис. 3в). За счет уменьшения размера сечение рассеяния на малых агрегатах падает на порядок (рис. 3а).

В то же время на порядок усиливается рассеяние на крупных структурах (рис. 4а). В геометрии этих крупных фрактальных структур типа раз-

ветвленных цепей с размерностью  $D_L \sim 2.2-2.7$  не наблюдается больших качественных изменений во всем диапазоне температур пиролиза (рис. 4б).

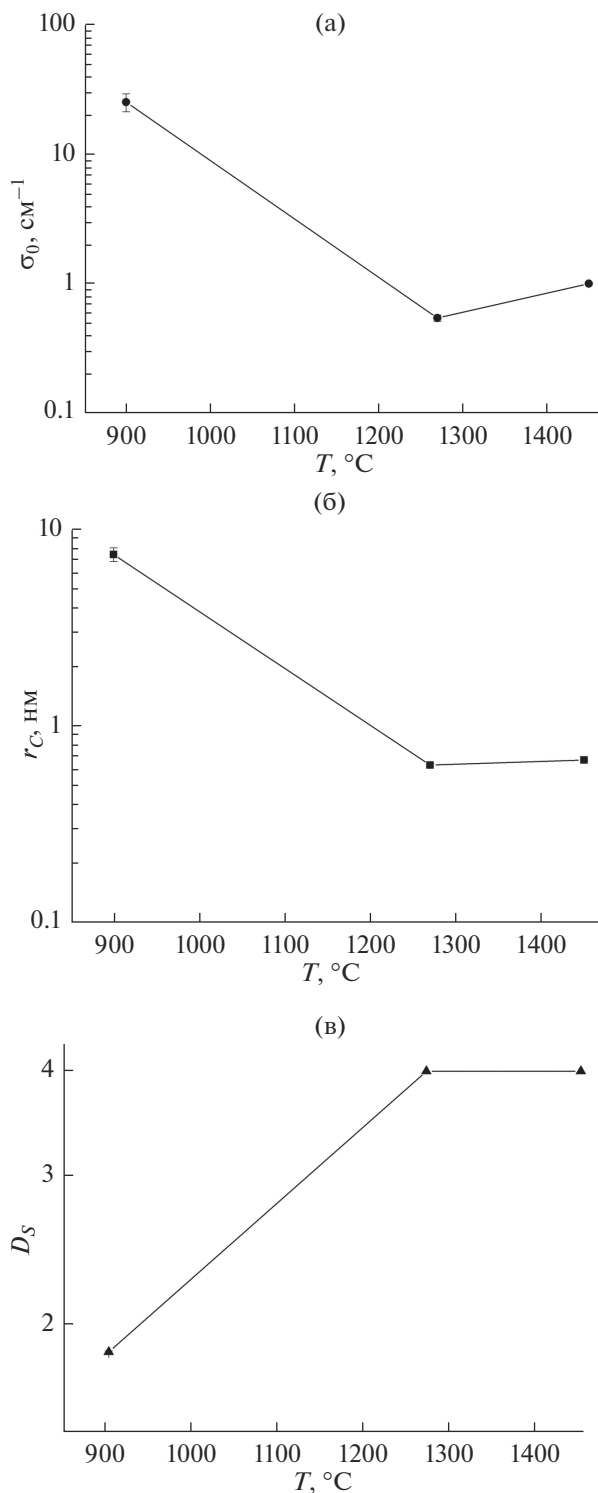
Поведение параметров функции (1) в зависимости от времени пиролиза показано на рис. 5, 6. Влияние отжига на структуру низко- и высокотемпературных пиролизатов выражено по-разному и сказывается в основном при низкой температуре пиролиза. Пиролиз при  $900^\circ\text{C}$  и последующий отжиг в течение 1 ч ведет к росту сечения рассеяния  $\sigma_0$  в случае малых агрегатов (рис. 5а). Радиус агрегатов  $r_C \sim 7-8$  нм также увеличивается в результате отжига (рис. 5б). Данные частицы представляют собой массовые фракталы типа свернутых цепей. Их фрактальная размерность  $D_S$  снижается вследствие отжига от начальной величины  $\approx 2.0$  до  $\approx 1.9$ , т.е. цепи распрямляются (рис. 5в).

Умеренные изменения параметров малых агрегатов сильно сказываются на характере крупных структур (рис. 6). Отжиг вызывает превращение глобулярных структур, имеющих фрактальную поверхность с размерностью  $D_{SUR} = 6 - D_L \approx 2.2$ , в массовые фракталы типа сильно разветвленных цепей с размерностью  $D_L \approx 2.7$  (рис. 6б). В результате рассеивающая способность таких структур увеличивается на порядок (рис. 6а).

В отличие от низкотемпературных пиролизатов образцы, приготовленные при  $1250^\circ\text{C}$  и отожженные в течение 1–11 ч, демонстрируют стабильные характеристики в малых и больших пространственных масштабах (рис. 5, 6). Матрицы высокотемпературных пиролизатов образованы глобулами размером  $r_C \sim 1$  нм с гладкой поверхностью ( $D_S = 4$ ) (рис. 6б). С увеличением времени отжига сечения рассеяния этих объектов растут слабо (рис. 5а), а размер  $r_C \sim 1$  нм остается практически постоянным (рис. 6а). Такие объекты формируют массовые фракталы размерностью  $D_L \approx 2.2-2.3$ , рассеивающая способность которых практически не меняется при отжиге,  $A \approx \text{const}$  (рис. 6).

Анализ данных рассеяния нейтронов позволил установить закономерности структурных превращений в образцах в масштабах  $\sim 1-100$  нм от молекулярного размера до расстояний на два порядка выше в зависимости от температуры и продолжительности отжига. При последующих измерениях методом АСМ удалось визуализировать структурные превращения в ходе пиролиза в более крупных (микронных) масштабах.

Как известно, дифталоцианины имеют кристаллическую структуру [20], что подтверждается данными проведенного эксперимента (рис. 7а).



**Рис. 3.** Характеристики малых агрегатов в зависимости от температуры пиролиза (отжиг 1 ч): а – сечение рассеяния в пределе малых импульсов  $\sigma_0$ ; б – радиус корреляции  $r_C$ ; в – фрактальный показатель  $D_S$ .

В условиях пиролиза при температуре выше  $790^\circ\text{C}$  начинается деструкция кристаллов дифталоцианина с образованием аморфной фазы пиро-

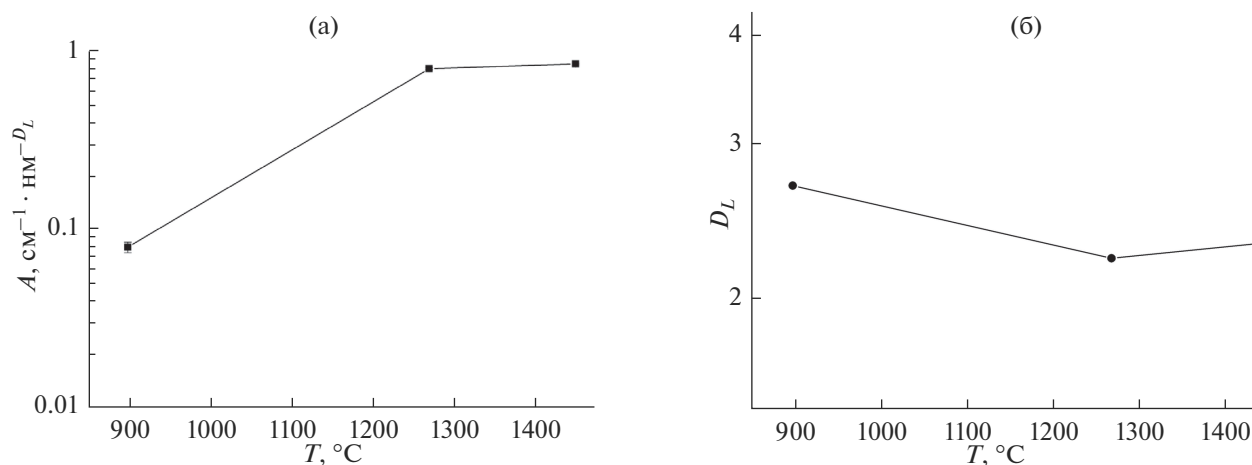


Рис. 4. Температурная зависимость фрактальных параметров крупных структур (отжиг 1 ч): а – параметр  $A$ , характеризующий рассеивающую способность агрегатов; б – фрактальный показатель  $D_L$ .

лизата (рис. 7б). Наблюдаются частицы диаметром 10–30 нм и высотой 10–20 нм. При температуре 850 $^{\circ}\text{C}$  в образце  $\text{Y}_2\text{O}_3$  уже не видны границы кристаллов, а наблюдаемые частицы плотно прилегают друг к другу. Они характеризуются диаметром 10–80 нм и высотой 10–30 нм. Частицы создают крупные агрегаты диаметром  $\sim 140$  нм и высотой  $\sim 35$  нм (рис. 7в). Для сравнения, в экспериментах по нейтронному рассеянию обнаруживаются частицы радиусом  $r_C \sim 10$  нм (рис. 5б) на нижнем пределе возможностей АСМ.

С другой стороны, данные рассеяния нейтронов показывают, что при температурах пиролиза выше 1000 $^{\circ}\text{C}$  малые глобулы создают крупные разветвленные фрактальные агрегаты размерностью  $D_L \approx 2.2$ –2.3 в масштабе выше 100 нм, что подтверждалось ранее [17, 18]. Действительно, согласно данным АСМ пиролиз при 1040 $^{\circ}\text{C}$  ведет к агрегации наблюдавшихся ранее частиц, диаметр и высота которых составляют 80–200 и 7–14 нм соответственно (рис. 7г). Данные частицы имеют примерно сферическую форму, и их можно считать конгломератом взаимопроникающих фрактальных кластеров, наблюдаемых при рассеянии нейтронов. Измерения методом АСМ дополнили картину морфологии пиролизатов наблюдениями крупных агрегатов диаметром выше 100 нм, которые детектированы при рассеянии нейтронов как фрактальные структуры (рис. 6).

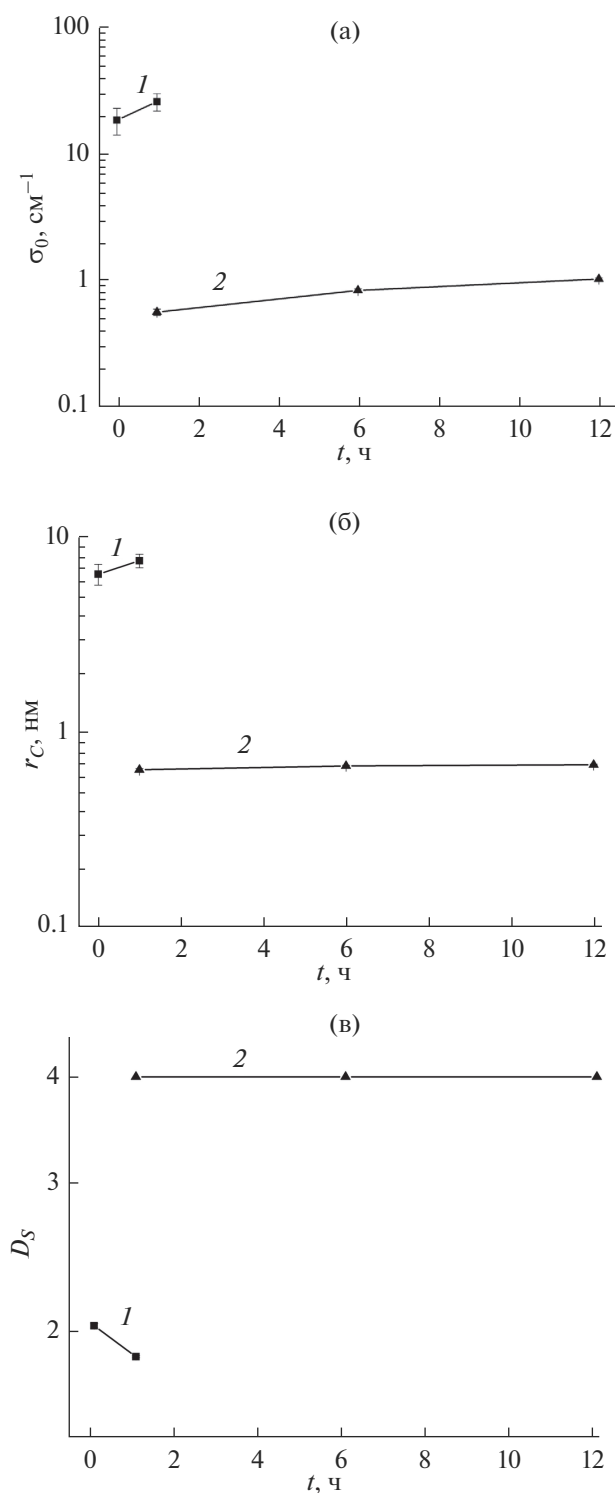
Исследованные ранее методом АСМ образцы дифталоцианина урана и его пиролизатов показали примерно те же структурные закономерности [21], что и наблюдаемые в случае дифталоцианина иттрия. Можно заключить, что деструкция молекул протекает по единому механизму с разрушением кристаллов и образованием аморфных

кластеров, отличия заключаются лишь в размере первоначальных кристаллов.

Следует обратить внимание, что на полученных АСМ-изображениях поверхностей пиролизатов дифталоцианинов не обнаружено каких-либо иных углеродных структур (УНТ, онионов и других). В противоположность этому пиролиз монофталоцианинов, в частности железа, сопровождается образованием УНТ, металлических наностержней, углеродных пустотелых нанополлиэдров вместе с аморфным и частично графитизированным углеродом [22].

Ранее при изучении пиролизатов редкоземельных элементов и урана с помощью рентгеноструктурного анализа [19] была обнаружена графитизация матриц, что объясняет их температурную устойчивость и согласуется с полученными выше методом рассеяния нейтронов данными о формировании малых углеродных глобул при высокотемпературном процессе.

В целом приведенные данные свидетельствуют об определяющем влиянии молекул-прекурсоров на финальную структуру пиролизатов. При температурах выше 1000 $^{\circ}\text{C}$  прекурсоры, потеряв легкие атомы, становятся в основном углеродными и упаковываются в глобулы, объединяющиеся в конгломераты. В результате при толщине напыленных пленок больше 100 нм создаются ультрапористые материалы с высоким свободным объемом  $\sim 50\%$ , размер и связность элементов которого варьируются от единиц нанометров до микрометров. Чтобы получить больше количественной информации о строении этих материалов, анализ морфологии был дополнен подходами определения фрактальной геометрии поверхности углеродных матриц.



**Рис. 5.** Характеристики малых агрегатов в зависимости от времени отжига при температурах 900 (1) и 1250°C (2): а – сечение рассеяния в пределе малых импульсов  $\sigma_0$ ; б – радиус корреляции  $r_C$ ; в – фрактальный показатель  $D_S$ .

На рис. 8а представлено крупномасштабное (20 × 20 мкм) изображение напыленной пленки дифталоцианина иттрия после отжига при

1300°C. Как видно из изображения поперечного сечения (рис. 8б), образовалась сеть нанокластеров с существенными перепадами высот.

Фрактальный характер поверхности пиролизата иттрия подтверждается вычислениями для АСМ-изображений методом подсчета кубов, триангуляции и вариационным методом, которые дают примерно одинаковые значения размерности поверхности, равные 2.276, 2.332 и 2.399. Сравнивая эти результаты с данными для напыленных пленок пиролизата дифталоцианина урана [21], имеющими несколько меньшую фрактальную размерность (2.246, 2.280 и 2.324), можно заключить, что образец с ураном характеризуется более плотной упаковкой, чем пиролизат иттрия. Эти расчеты подтверждены радиохимическими экспериментами [13] по термической устойчивости углеродных матриц с разными металлами-комплексобразователями. Выход радионуклида из образца с ураном наблюдался при температурах выше 1600°C, тогда как для комплексобразователя иттрия с индикаторными количествами <sup>241</sup>Am и <sup>152</sup>Eu порог был ниже (1400°C), хотя в обоих случаях углеродная матрица представляла собой многоуровневую систему углеродных агрегатов с множеством барьеров для удержания радионуклида при его диффузии сквозь высокопористую структуру.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развернутый анализ структуры пиролизатов дифталоцианина иттрия в широком диапазоне пространственных масштабов от нанометра до десятков микрон позволил раскрыть механизмы структурирования ультрапористых углеродных матриц, эффективно удерживающих атомы металла за счет сложного многоуровневого строения.

Анализ АСМ-изображений поверхности дифталоцианина иттрия и его пиролизата показал, что при пиролизе происходит деструкция кристалла исходного дифталоцианина с образованием сферических частиц размерами от 10 до 30 нм. При высокотемпературном пиролизе (выше 1000°C) происходит агрегация наблюдавшихся ранее частиц, матрица включает примерно сферические частицы диаметром ~100–200 нм с резкими границами, занимающие ~50% ее объема.

Методами ИК-спектроскопии, рассеяния нейтронов и АСМ установлено, что для формирования химических связей углерода достаточен низкотемпературный пиролиз (900°C), но для получения графитизированной матрицы из малых углеродных глобул (~1 нм), интегрированных в

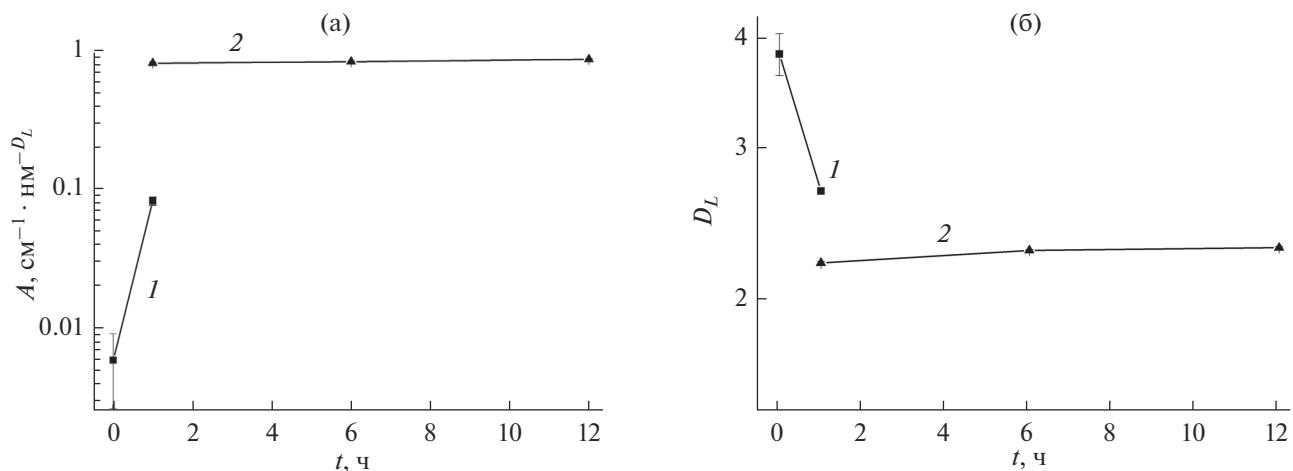


Рис. 6. Параметры крупных фрактальных агрегатов в зависимости от времени отжига при температурах 900 (1) и 1250°C (2): а – параметр  $A$ , характеризующий рассеивающую способность агрегатов; б – фрактальный показатель  $D_L$ .

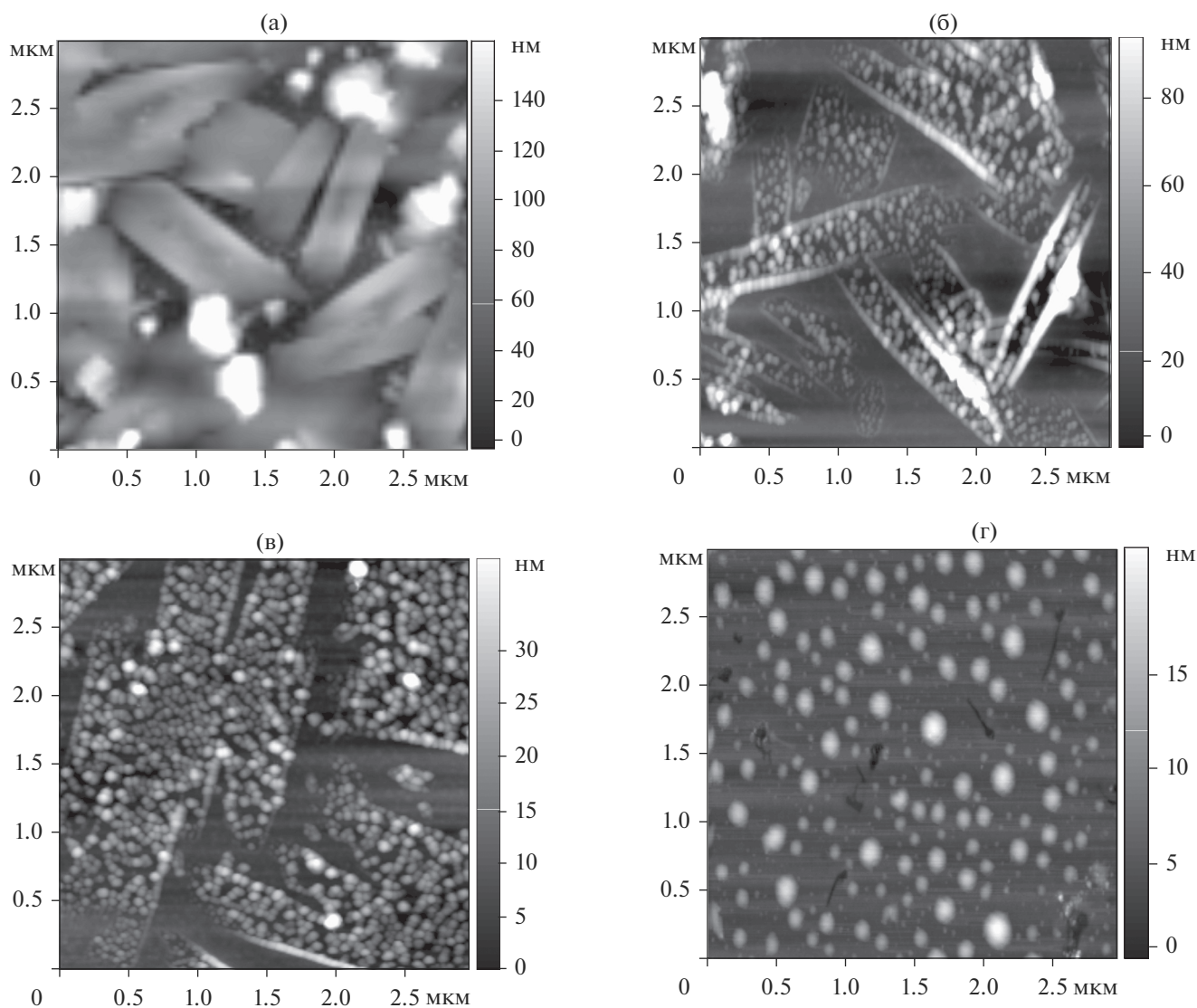
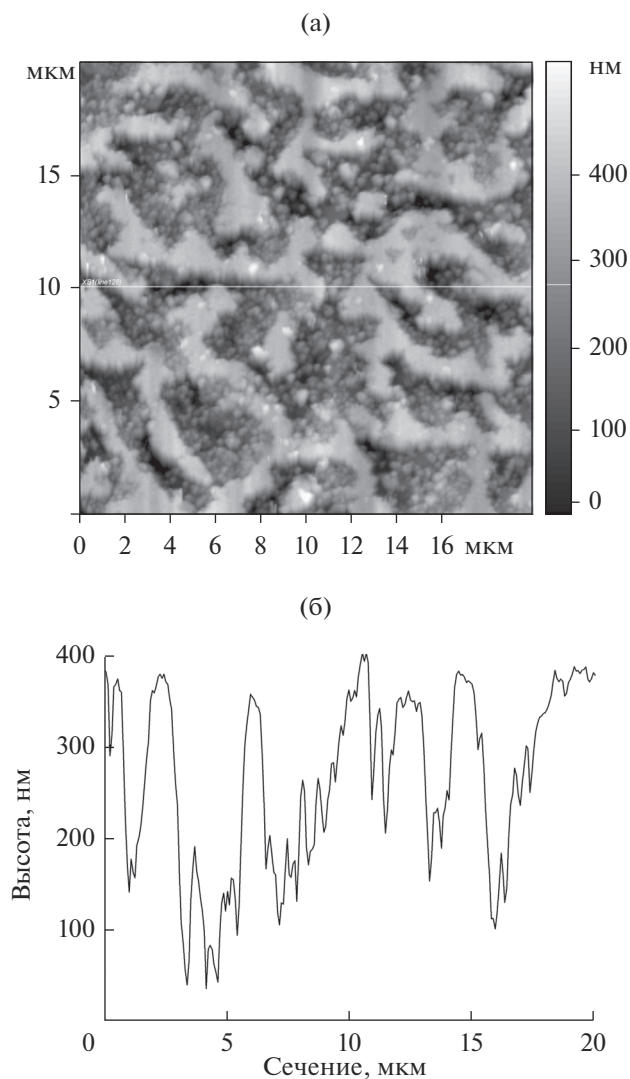


Рис. 7. АСМ-изображение напыленных на подложку кристаллов  $\text{Pc}_2\text{Y}$  (а) и  $\text{YC}_x$  при различных температурах пиролиза: б – 790; в – 850; г – 1040°C. Поле сканирования  $3 \times 3$  мкм.





**Рис. 8.** АСМ-изображение  $YC_{60}$ , пиролизованного при  $1300^{\circ}C$  (а) и профиль вдоль линии на изображении (б). Поле сканирования  $20 \times 20$  мкм.

крупные субмикронные фрактальные агрегаты, требуются температуры не ниже  $1000^{\circ}C$ .

Таким образом, найдены условия получения и определено строение особым образом структурированного аморфного углерода, включающего атомы металла как примеси внедрения, представляющего собой упаковку взаимопроникающих субмикронных фрактальных агрегатов из плотных углеродных глобул согласно данным рассеяния нейтронов, измерений фрактальной размерности поверхности образцов.

Полученные для модельных образцов с иттрием результаты и найденные закономерности структурирования углеродных матриц в значительной степени распространяются на пиролиза-

ты дифталоцианинов редкоземельных элементов и актиноидов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-32-00500).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения. Долгопрудный: Интеллект, 2012. 295 с.
2. Zhang J., Terrones M., Park Ch.R. // Carbon. 2016. V. 98. P. 708. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.060>
3. Diener M., Smith C.A., Veirs D.K. // Chem. Mat. 1997. V. 9. P. 1773. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm960540o>
4. Ryzhkov M.V., Ivanovskii A.L., Delley B. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2014. V. 5. P. 494. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.01.037>
5. Kumar A., Pandey S.S.K., Misra N. // Mat. Chem. Phys. 2016. V. 177. P. 437. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.050>
6. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, 2006. 235 с.
7. Loiseau A. // Full. Sci. Tech. 1996. V. 4. P. 1263. <https://doi.org/10.1080/10641229608001178>
8. Iijima S. // J. Cryst. Growth. 1980. V. 55. P. 675. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90013-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90013-5)
9. Saito Y. // Carbon. 1995. V. 33. P. 979. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00026-A](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00026-A)
10. Funasaka H. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 5320. <https://doi.org/10.1063/1.359709>
11. Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. // Nature. 1998. V. 396. P. 323. <https://doi.org/10.1038/24521>
12. Кирич И.С., Москалев П.Н., Макашев Ю.А. // Журн. неорганической химии. 1965. Т. 10. С. 1951.
13. Tikhonov V.I., Kapustin V.K., Lebedev V.T. et al. // Radiochem. 2016. V. 58. P. 545. <https://doi.org/10.1134/S1066362216050167>
14. Сильверштейн Р., Баслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 592 с.
15. Ziminov A.V., Ramsh S.M., Terukov E.I. et al. // Semiconductors. 2006. V. 40. P. 1131. <https://doi.org/10.1134/S1063782606100022>
16. Белогорохов И.А. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе молекулярных комплексов фталоцианинов, содержащих ионы лантанидов в качестве комплексообразователя: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 М.: МГУ, 2009. 150 с.
17. Лебедев В.М., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Тихонов В.И. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. ис-

- след. 2014. № 5. С. 5.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352814050096>
18. *Лебедев В.Т., Тихонов В.И., Совестнов А.Е., Черненко Ю.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 1. С. 1.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352817010164>
19. *Sovestnov A.E., Kapustin V.K., Tikhonov V.I. et al.* // Phys. Solid State. 2014. V. 56. P. 1673.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783414080253>
20. *Москалев П.Н.* // Координационная химия. 1990. Т. 10. С. 147.
21. *Байрамуков В.Ю., Лебедев В.Т., Тихонов В.И.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 87.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352818020142>
22. *Козлов В.С., Семенов В.Г., Каратеева К.Г., Байрамуков В.Ю.* // ФТТ. 2018 Т. 60. С. 1017.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.05.45806.307>

## Structure of Yttrium Bis-Phthalocyanine Pyrolysed Derivatives

V. Yu. Bairamukov, A. I. Kuklin, D. N. Orlova, V. T. Lebedev

Pyrolysed derivatives of yttrium bis-phthalocyanine have been studied by the methods of small-angle neutron scattering, atomic force microscopy, and infrared spectroscopy. Completely destroying bis-phthalocyanine molecules, pyrolysis forms thermally stable structures. Their intrinsic density and packing depend on the temperature. According to the neutron data, low-temperature pyrolysis (below 1000°C) is dominated by loose chain structures consisting of small carbon clusters. However, during high-temperature pyrolysis (1000–1500°C), carbon globules of branched fractal aggregates are formed. In addition to the neutron data, the surfaces of pyrolysed films have been visualized by atomic force microscopy in order to reveal fractal properties of the surface depending on the pyrolysis temperature.

**Keywords:** bis-phthalocyanines, pyrolysis, metal-carbon matrix, infrared spectroscopy, small-angle neutron scattering, atomic force microscopy.