

02;11

Структура внутренних электронных уровней фтор-фуллеритов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$

© В.М. Микушкин, В.В. Шнитов, В.В. Брызгалов, Ю.С. Гордеев,
О.В. Болталига, И.В. Гольд, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Chemistry Department, Colorado State University, Fort Collins, 80523, USA
Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, D-01062
Dresden, Germany
Институт физики им. В.А. Фока, СПбГУ им. В.И. Вернадского,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: V.Mikoushkin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 сентября 2008 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения исследована структура внутренних уровней $C1s$ и $F1s$ фтор-фуллеритов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$. Установлено, что уровни $C1s$ атомов углерода, не связанных с атомами фтора, сдвинуты вниз относительно $C1s$ уровня обычного фуллерита C_{60} соответственно на 1.0 и 1.6 eV. Энергии связи внутренних уровней фтор-фуллеритов соответственно равны $E_b(C1s, C-C) = 285.7$ и 286.3 eV, являются характеристическими и могут быть использованы для идентификации не только однородных фтор-фуллеритов, но и материалов, состоящих из смеси различных фтор-фуллеренов друг с другом и с другими углеродными материалами.

PACS: 71.20.Tx

Конденсаты фторированных фуллеренов $C_{60}F_x$, или фтор-фуллериты, относятся к новым наноструктурированным материалам [1]. Особенный интерес вызывают устойчивые формы фтор-фуллеритов с определенным количеством атомов фтора на одну молекулу: $x = 18, 36, 48$. Для них в последние годы были значительно усовершенствованы методы синтеза [1–3]. Важной задачей в исследовании свойств фтор-фуллеритов остается определение структуры их электронных уровней. Как известно, одним из наиболее эффективных методов исследования

электронной структуры является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [4]. Электронная структура внутренних уровней $C1s$ атомов углерода фтор-фуллеритов детально исследовалась этим методом [5–10]. В фотоэлектронных спектрах наблюдались два пика. Один из них соответствует $C-C$ связям атомов углерода, а другой был отнесен к $C-F$ связям атомов углерода и фтора. Относительная интенсивность этих пиков позволяет определять число атомов фтора в молекуле и делает возможным довольно точный элементный контроль исследуемых фтор-фуллеренов. К сожалению, надежность полученной информации об энергиях связи внутренних электронов оказалась недостаточной. Например, энергия связи $C1s$ электрона атома углерода, связанного с фтором, по данным работ [5–9] соответственно равна $E_b(C1s, C-F) = 287.2, 287.4, 288.4, 290.5$ и 291.1 eV при типичных погрешностях измерений около ± 0.1 eV. Широкий диапазон полученных значений (3.9 eV) указывает на наличие систематических ошибок, по крайней мере, в части исследований. Одной из главных целей данной работы было уточнение значений энергий связи внутренних электронов в атомах углерода и фтора, а также установление типа $C-F$ связи в конденсатах $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$. Задача решалась с учетом того, что исследуемые материалы являются диэлектриками с относительно низкой радиационной стабильностью [10,11]. Поэтому в работе были приняты меры радикального уменьшения влияния статической зарядки, вызываемой фотоэмиссией, и деградации образцов под действием рентгеновских квантов.

Эксперимент был выполнен на Российско-Германском канале вывода синхротронного излучения накопительного кольца BESSY (Берлин) [12]. Фотонные спектры измерялись с помощью полусферического анализатора VG CLAM-4 экспериментальной станции Российско-Германской лаборатории. Тонкие пленки $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ выращивались в высоковакуумной подготовительной камере испарением соответствующих порошковых материалов высокой чистоты на подложки кремния и золота непосредственно перед экспериментом. Порошки $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ были синтезированы по технологии, описанной ранее [3]. Поверхность кремния очищалась прогревом при температуре около 700°C , за которым следовала „вспышка“ до температуры около 1000°C . При этом на поверхности специально оставлялась часть слоя собственного оксида, предотвращающего взаимодействие молекул с химически активным кремнием. Толщина выращенных пленок и скорость их роста контролировались по ослаблению фотоэлектронных линий подложки.

Энергии связи $1s$ внутренних электронов углерода и фтора во фтор-фуллеренах $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$.

	$E_b(C1s), eV$			$E_b(F1s), eV$
	C–C	C–F	ΔE_b	F–C
$C_{60}F_{36}$	286.3	288.7	2.4	687.3
$C_{60}F_{18}$	285.7	288.7	3.0	687.1
C_{60}	284.7			

Энергетическая шкала фотоэлектронных спектров фтор-фуллеритов устанавливалась на тонких пленках, выращенных на атомно-чистой поверхности золота, по линии $Au\ 4f_{7/2}$ ($E_b = 84.0\ eV$). При этом толщина некоторых пленок составляла всего две–три длины свободного пробега фотоэлектронов $\lambda \sim 1 \div 2\ ML$, где ML — толщина одного молекулярного слоя. При калибровке толщина пленок была малой, чтобы исключить статическую зарядку и наблюдать сигнал золота, и достаточной, чтобы существенно уменьшить вклад интерфейсного слоя молекул, свойства которого отличаются от свойств остальных слоев. Погрешность определения энергий связи исследованных внутренних уровней не превышала величины $\delta E_b = 0.2\ eV$.

Рис. 1 демонстрирует $C1s$ фотоэлектронные спектры пленок $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$, измеренные при облучении фотонами с энергией $h\nu = 800\ eV$. Спектры приведены в шкале энергии связи внутреннего $C1s$ электрона. Измерения были выполнены с относительно невысоким энергетическим разрешением ($FWHM = 1.0\text{--}1.1\ eV$) для того, чтобы увеличить чувствительность аппаратуры и уменьшить дозу облучения, предотвратив тем самым радиационно-стимулированную модификацию материала. На этом же рисунке для сравнения приведен спектр пленки C_{60} , измеренный ранее с более высоким энергетическим разрешением ($FWHM = 0.55\ eV$) при ее облучении фотонами с энергией $h\nu = 500\ eV$. Как и в опубликованных исследованиях, в спектрах фтор-фуллеренов наблюдаются два пика, соответствующие C–C и C–F связям. Относительные интенсивности этих пиков дают состав исследуемых молекул $C_{60}F_{20\pm 1}$ и $C_{60}F_{36\pm 1}$, близкий к ожидаемому. Однако значения энергий связи F_b , полученные в нашей работе и представленные в таблице, далеки от данных работ [5–9]. Исключение составляет работа [8]: энергии связи $E_b(C-C) = 286.2\ eV$ и $E_b(C-F) = 288.4\ eV$, полученные

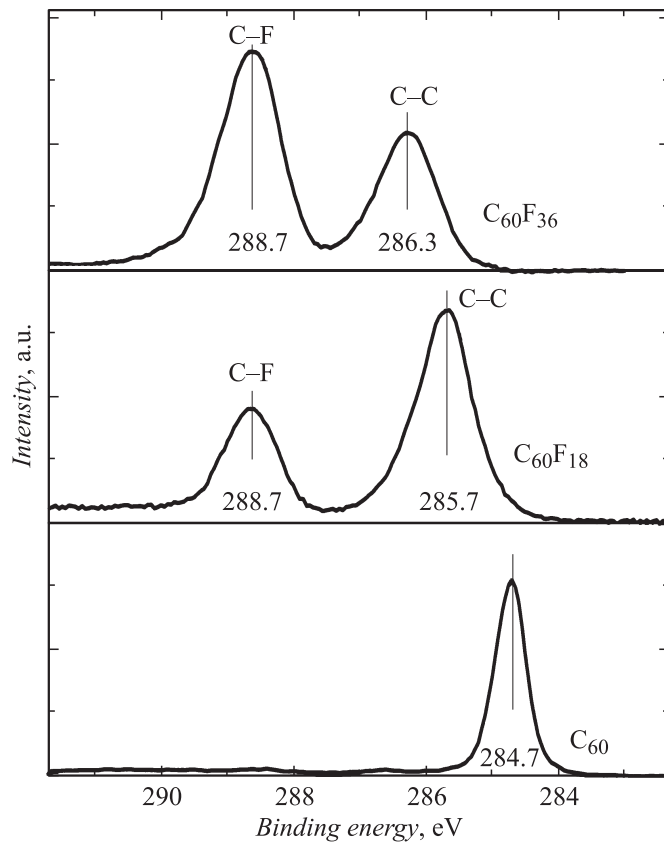


Рис. 1. C1s фотоэлектронный спектр пленок C₆₀, C₆₀F₁₈ и C₆₀F₃₆.

для C₆₀F₄₈, оказались близкими к данным настоящей работы для C₆₀F₃₆: $E_b(\text{C-C}) = 286.3 \text{ eV}$ и $E_b(\text{C-F}) = 288.7 \text{ eV}$. Наиболее вероятной причиной расхождения настоящих и ранее определенных значений энергий связи являются статическая зарядка диэлектрических образцов, вызванная фотоэмиссией электронов, и различие в способах калибровки. В частности, калибровка по диэлектрическим эталонным образцам, например по тефлону, может приводить к значительным систематическим ошибкам, связанным с зарядкой поверхности.

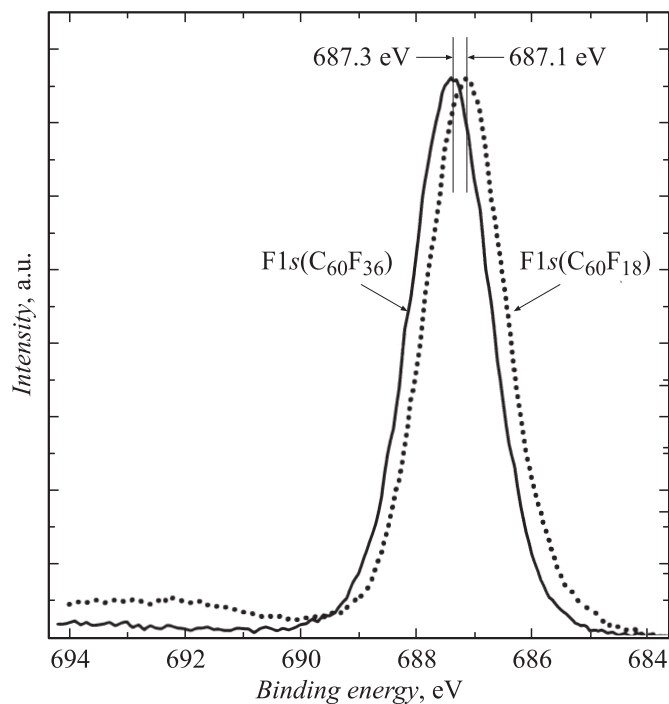


Рис. 2. F1s фотоэлектронный спектр пленок C₆₀F₁₈ и C₆₀F₃₆.

Энергии связи внутреннего уровня фтора F1s были измерены в работе [9] для конденсатов молекул C₆₀F₃₆ и C₆₀F₄₈. Полученные значения $E_b(\text{F}1s) = 685.3$ и 685.9 eV соответственно указывают на увеличение энергии связи при увеличении числа атомов фтора в молекуле. Приведенные на рис. 2 фотоэлектронные F1s спектры фтора, полученные в настоящей работе, демонстрируют практически полное отсутствие зависимости энергии связи внутреннего электрона от стехиометрии молекулы: энергии связи F1s электрона во фтор-фуллеритах C₆₀F₁₈ и C₆₀F₃₆ соответственно равны $E_b(\text{F}1s, \text{F}-\text{C}) = 687.1$ и 687.3 eV. Наблюдаемая независимость указанных энергий связи свидетельствует об идентичности C–F связи в конденсатах фтор-фуллеренов с различным содержанием атомов фтора. Этот вывод подтверждается

независимостью от стехиометрии молекул энергии связи $C1s$ электрона атома углерода — партнера по $C-F$ связи. По данным настоящей работы (рис. 1 и таблица) эта энергия одинакова в пленках $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ и равна $E_b(C1s, C-F) = 288.7$ eV.

Необходимо отметить, что вывод об идентичности $C-F$ связи в конденсатах фтор-фуллеренов с различным содержанием атомов фтора противоречит выводу, сделанному в работах [7,9] о том, что сдвиги внутренних уровней и, следовательно, тип связи меняются в зависимости от числа атомов фтора в молекуле. А именно, что при увеличении степени фторирования $C-F$ связь становится слабее и ее тип меняется от полуионной к ковалентной. Вывод работ [7,9] был основан на том, что энергетический сдвиг между $C-F$ и $C-C$ состояниями, определяемый по расщеплению пиков $C1s$ дублета ($\Delta E_b(C-F) = E_b(C-F) - E_b(C-C)$), уменьшался от 3.1 до 1.8 eV в ряду $C_{60}F_{18}-C_{60}F_{36}$. Рис. 1 также демонстрирует уменьшение энергетического зазора между $C-C$ и $C-F$ фотоэлектронными пиками в том же ряду. Однако мы полагаем, что за меру силы межатомной связи необходимо брать не сдвиг уровней, отсчитанный от состояния $E_b(C-C)$ в анализируемом фтор-фуллерите, а сдвиг, отсчитанный от подобного состояния $E_b(C-C)$ в исходном фуллерите C_{60} . Отсчет энергетического сдвига от $C-C$ состояния во фтор-фуллерите представляется неверным потому, что при фторировании это состояние изменяется. При переходе в процессе фторирования от C_{60} к $C_{60}F_{18}$ энергия связи $E_b(C-C)$ увеличивается на электронвольт и продолжает увеличиваться при дальнейшем фторировании, как это видно из рис. 1 и таблицы. Если же отсчитывать энергии связи $C-F$ состояния от $C-C$ состояния в исходном фуллерите C_{60} , то получается весьма большой сдвиг $C-F$ состояния: $\Delta E_b(C-F) = 288.7 - 284.7 = 4.0$ eV. Величина этого сдвига указывает на ионный тип связи атомов фтора с углеродом в молекулах фтор-фуллеренов. Большая энергия такой связи объясняет на первый взгляд неожиданный факт независимости сдвига электронного уровня от степени фторирования и плотности атомов фтора на поверхности фуллеренового остова.

Причиной увеличения энергии связи $C-C$ состояния во фтор-фуллеритах при увеличении степени фторирования, по-видимому, является уменьшение энергии релаксации, или способности электронной системы экранировать заряды. Уменьшение энергии релаксации происходит при фторировании вследствие уменьшения числа делокализованных

π -электронов [13,14]. Полученные для фтор-фуллеритов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ энергии связи $E_b(C1s, C-C) = 285.7$ и 286.3 eV соответственно являются характеристическими для этих веществ и могут быть использованы для их идентификации, например в смесях друг с другом и другими углеродными материалами.

Таким образом, в настоящей работе были измерены энергии связи внутренних уровней фтор-фуллеритов. Полученные значения энергий связи значительно отличаются от большинства ранее опубликованных. Сделан вывод о ионном характере и одинаковой силе C–F связи во фтор-фуллеритах различного состава и атомного строения. Показано, что за меру силы этой связи следует выбирать сдвиг уровня относительно C–C состояния исходного фуллерена, а не C–C состояния исследуемого фтор-фуллерита. Для фтор-фуллеритов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ определены энергии связи $E_b(C1s, C-C)$, которые являются для этих веществ характеристическими и могут быть использованы для их идентификации.

Работа выполнена при поддержке Российско-Германской лаборатории BESSY, программ президиума РАН (P-03, N2-2-14 „Квантовые наноструктуры“, 5-22) и гранта INTAS Nr 06-1000012-8972.

Список литературы

- [1] *Boltalina O.V., Strauss S.H.* // Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Eds J.A. Schwarz, C. Contescu, K. Putyera. New York: Marcel Dekker, 2004. P. 1175.
- [2] *Boltalina O.V., Galeva N.A.* // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. P. 609.
- [3] *Goldt I.V., Boltalina O.V., Kemnitz E., Troyanov I.* // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 1395.
- [4] *Сух М.П., Бриггс Д.* Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 598 с.
- [5] *Benning P.J., Ohno T.R., Weaver J.H.* et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 1589.
- [6] *Cox D.M., Cameron S.D., Tuinman A.* et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 1115.
- [7] *Matsuo Y., Nakajima T., Kasamatsu S.* // J. Fluor. Chem. 1996. V. 78. P. 7.
- [8] *Mitsumoto R., Araki T., Ito E.* et al. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 552.
- [9] *Dement'ev A.P., Boltalina O.V., Ponomarev D.B., Galeva N.A.* // Proceedings–Electrochemical Society. 2001. V. 2001–11. P. 559.
- [10] *Mikoushkin V.M., Galaktionov M.S., Shnitov V.V.* et al. // Bulletin of the BESSY Annual Report. 2006. Berlin, 2007. P. 202.

- [11] *Shnitov V.V., Mikoushkin V.M., Gordeev Yu.S.* et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures. 2006. V. 14. P. 297.
- [12] *Fedoseenko S.I., Vyalikh D.V., Iossifov I.E.* et al. // Nucl. Instr. Meth. A. 2003. V. 505. P. 718.
- [13] *Mikoushkin V.M., Shnitov V.V., Bryzgalov V.V.* et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures. 2008. V. 16. N 5.
- [14] *Mikoushkin V.M., Shnitov V.V., Bryzgalov V.V.* et al. // Journal of Electron spectroscopy and related phenomena. 2008. V. 162. N 5.