

## Исследование пленок фторированного фуллерена методами электронной спектроскопии

© А.Л. Шахмин, С.В. Мурашов\*, Н.В. Баранов, М.А. Ходорковский

Российский научный центр "Прикладная химия",  
199034 Санкт-Петербург, Россия

\*Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",  
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 8 июня 1997 г.)

Исследованы химическая и энергетическая структуры пленки высоко-фторированного фуллерена. Проведенный анализ сложной структуры  $1s$  спектров углерода показал наличие фрагментов C-F, C-F<sub>2</sub>, а также присутствие некоторого числа нефторированных атомов углерода при подавляющем количестве связей C-F. Оценена ширина запрещенной зоны полученного фторфуллерена и его пленки, равная 8.0 eV, а также отмечено наличие энергетической потери на межзонный переход при 11 eV. Сопоставление спектров валентных зон исследованных образцов позволило сделать вывод о разделении валентной зоны фторфуллеренов на анионную и катионную части (подобно щелочно-галогидным кристаллам) и предположить наличие у фторфуллеренов соответствующих свойств, позволяющих найти новым материалам широкое практическое применение.

В настоящее время наблюдается смещение интереса и количества работ от исследования свойств фуллерена к исследованию свойств его производных и соединений, связанное с поиском возможных применений новых материалов. В представленной работе методами электронной спектроскопии были исследованы порошки фуллерена и фторированного фуллерена, а также полученные из них пленки.

Исследованные в представленной работе образцыготавливались из исходной фуллереновой сажи (смеси C<sub>60</sub>(86%) + C<sub>70</sub>(14%)). Для получения фторированных пленок использовался порошок фторированного фуллерена, полученного из фуллереновой сажи методом газофазного фторирования молекулярным фтором (90% F<sub>2</sub> + 10% N<sub>2</sub>), производства РНЦ "Прикладная химия" в проточно-диффузионной системе. Навеска порошка фуллереновой сажи фторировалась в реакторе в течение четырех суток при изменении температуры в пределах от 19 до 170°C до приобретения порошком светло-желтого цвета. Номинальный состав полученного таким образом фторированного фуллерена (пересчитанный на C<sub>60</sub>) по брутто-формуле составлял C<sub>60</sub>F<sub>46</sub>.

Пленки фуллереновой сажи и фторированного фуллерена получались *in situ* путем термического распыления соответствующего порошка на алюминиевую фольгу, предварительно очищенную ионным травлением. Вакуум в камере в процессе напыления был не хуже чем  $5 \cdot 10^{-8}$  Торр. Процесс напыления контролировался с помощью квадрульного масс-спектрометра с диапазоном масс до 2000. Напыление проводилось при контролируемом нагреве до температуры 350°C. При напылении пленки фторированного фуллерена по масс-спектрам были замечены появление и заметный рост пика атомарного фтора (19 а.м.у.) и молекулярного фтора (38 а.м.у.) после 250°C, а также появление интенсивных сигналов с массами 720 а.м.у. (C<sub>60</sub>) и 840 а.м.у. (C<sub>70</sub>), их двойных ионов и большого количества масс в диапазоне

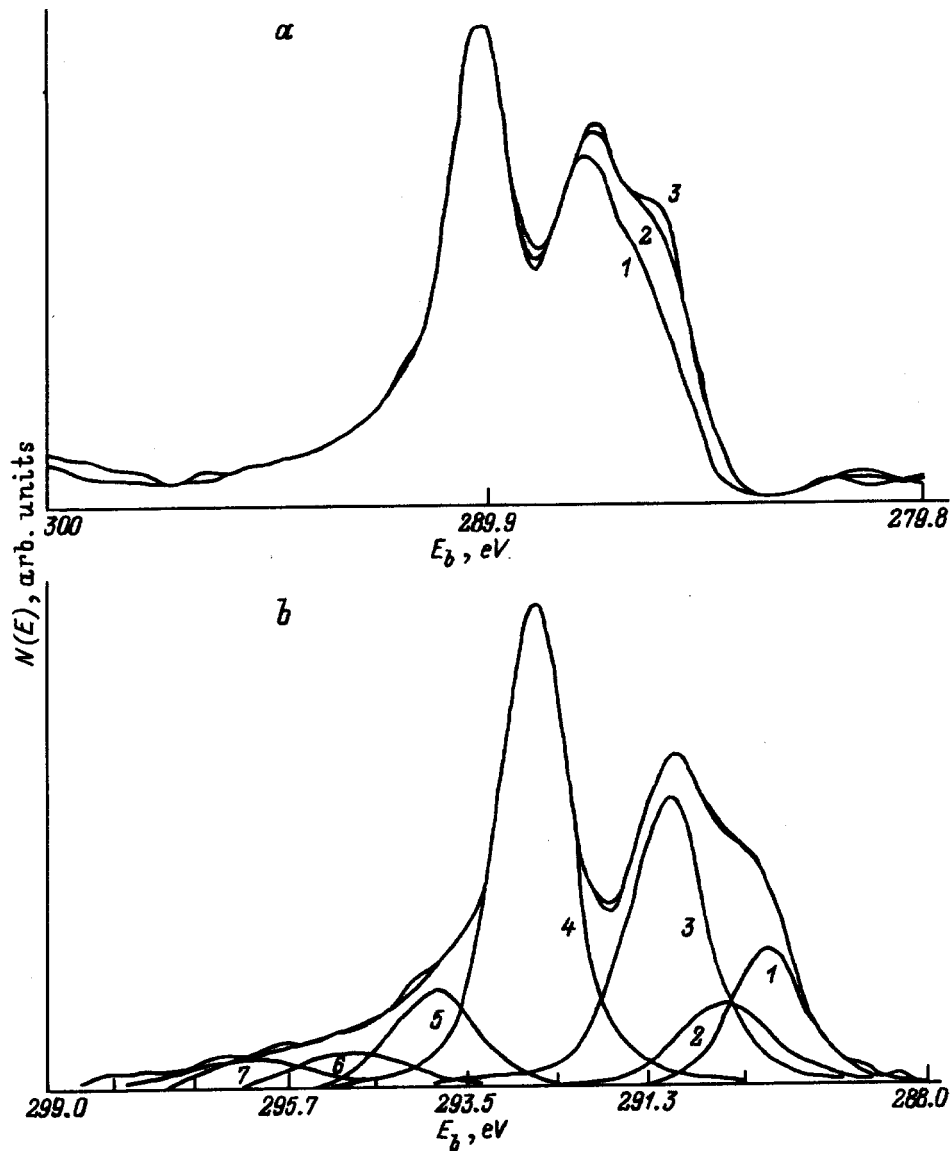
от 300 до 400 а.м.у., начиная с температуры 290°C. В то же время не наблюдались отчетливых сигналов в диапазоне масс 720–1800 а.м.у. (кроме 840 а.м.у.), которые можно было приписать фуллеренам различной степени фторирования.

Таким образом, из масс-спектров следует, что порошок фторированного фуллерена преимущественно разлагался при нагреве на фтор (в том числе атомарный) и фуллерены. Наличие большого числа пиков в диапазоне 400–600 а.м.у. свидетельствует о развале некоторого числа фторированных фуллеренов на большие фрагменты, что характерно для высокофторированных фуллеренов [1]. Испаряемые компоненты осаждались на алюминиевую фольгу, имеющую комнатную температуру, при этом могло происходить, во-первых, одновременное формирование пленки фуллерена и ее фторирование, во-вторых, фторирование фуллерена в газовом облаке между напылительной ячейкой и поверхностью образца, расстояние между которыми не превышало одного сантиметра. Полученная пленка в условиях сверхвысокого вакуума перемещалась в рентгеновский фотоэлектронный спектрометр, где проводились исследования ее энергетической структуры.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФС) всех образцов снимались на спектрометре ESCA-5400 (Perkin Elmer) с использованием MgK $\alpha$ -излучения. Спектрометр был откалиброван по энергии по уровню  $4f_{7/2}$  золота, энергия связи которого принималась равной 84.00 eV.

В процессе исследования всех образцов снимались обзорные спектры,  $1s$ -спектры O, C и F, спектры валентной зоны, а также наблюдалась зависимость разностного тока через образец. Учет эффекта зарядки для образцов фторированного фуллерена проводился по пику  $1s$  фтора, энергия которого принималась равной энергии связи линии F<sub>1s</sub> для тефлона (688.75 eV) [2].

Атомный состав исследованных образцов, рассчитанный по РФС спектрам, приведен в табл. 1. Из нее, в



**Рис. 1.** а) 1s-спектры углерода при различных углах сбора фотоэлектронов. 1 — 80°, 2 — 45°, 3 — 30°. б) Результат разложения 1s-спектра углерода при угле сбора (45°).

частности, следует, что степень фторирования  $C_{60}F_x$  порошка несколько выше полученного путем взвешивания. Для полученных  $C_{1s}$ -спектров пленки фторированного фуллерена (как впрочем и для порошка) характерна сложная форма, что предполагает наличие большого числа компонент, соответствующих различным химическим состояниям атомов углерода (рис. 1). Необходимо отметить, что облучение образца электронами низкой энергии (10 eV) для компенсации зарядки не приводит к изменению формы и взаимного положения особенностей  $C_{1s}$ -спектра. Спектр при этом смещается по энергетической шкале как единой целое, что свидетельствует о равномерной зарядке поверхности образца и дает возможность интерпретировать особенности спектра, учитывая их взаимное расположение. Спектр  $F_{1s}$  в отличие от углерода не имеет выраженных осо-

бенностей для обоих фторированных образцов, что и характерно для фтора, который в различных соединениях с углеродом имеет примерно одинаковую энергию связи [2]. Обзорный спектр, полученный для пленки фторированного фуллерена, позволяет утверждать, что

**Таблица 1.** Атомный состав порошка и пленки фторированного фуллерена (в атомных процентах) при различных углах сбора фотоэлектронов

Элемент	Порошок	Пленка		
	45°	30°	45°	80°
F	46	34.7	34.7	36.5
O	7	2.1	3.3	2.2
C	47	63.2	62.0	61.3

**Таблица 2.** Результаты разложения  $C_{1s}$ -спектра пленки фторированного фуллерена на отдельные компоненты

Номер пика (рис. 1, b)	$E_b$ , eV	Относительная интенсивность пика, %
1	285.83	10.69
2	286.59	7.17
3	287.61	28.07
4	290.05	42.29
5	291.93	8.11
6	293.6	2.32
7	295.1	1.36

толщина полученной пленки по крайней мере значительно больше глубины выхода электронов с энергией около 1100 eV ( $> 25 \text{ \AA}$ ), поскольку пики алюминия, соответствующие  $2s$ - и  $2p$ -уровням, на спектре не проявляются, а небольшой пик кислорода имеет энергию связи (535.5 eV), значительно отличающуюся от таковой для исходной поверхности алюминия (533.0 eV). Как видно из табл. 1, кислород присутствует также и в порошке фторированного фуллерена в количестве 7% с энергией связи  $O_{1s}$ , в максимуме равной 535.3 eV (с учетом зарядки по  $F_{1s}$ ), при этом спектр  $O_{1s}$  имеет две особенности с энергиями  $\sim 532.7$  и  $\sim 530.7$  eV. Энергия связи в максимуме близка к энергии связи кислорода в воде [2], и эта компонента может рассматриваться, как адсорбированная из атмосферы вода. Остальные две компоненты можно отнести к кислороду, связанному с фуллереном, аналогично [3]. Пик  $O_{1s}$ , полученный на пленке фторированного фуллерена, имеет максимум при 535.5 eV и небольшое плечо при 533.5 eV и может интерпретироваться аналогично кислороду в порошке. На пленках фуллерена, полученных тем же способом, пика кислорода не наблюдается.

Атомный состав порошка и пленки фторированного фуллерена в табл. 1 приведен для различных углов сбора фотоэлектронов, что соответствует изменению глубины анализа в пределах 10–30  $\text{\AA}$ .

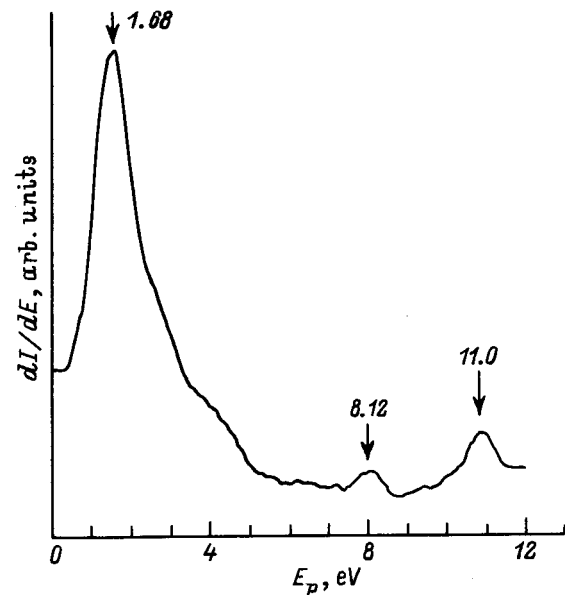
Из табл. 1 видно, что пленка достаточно однородна в пределах анализируемой толщины. Небольшое увеличение количества углерода в приповерхностной области можно отнести за счет недофторированности при окончании процесса напыления, однако разница в значениях меньше погрешности экспериментального определения атомной концентрации. В то же время эти изменения могут быть косвенно подтверждены рис. 1, а, на котором приведены  $C_{1s}$ -спектры, полученные на пленке фторированного фуллерена при различных углах сбора электронов. Из этого рисунка видно, что на поверхности пленки (по сравнению с объемом) происходит увеличение интенсивности низкоэнергетической особенности спектра, которую (учитывая энергию связи) логично приписать атомам углерода, не связанным со фтором.

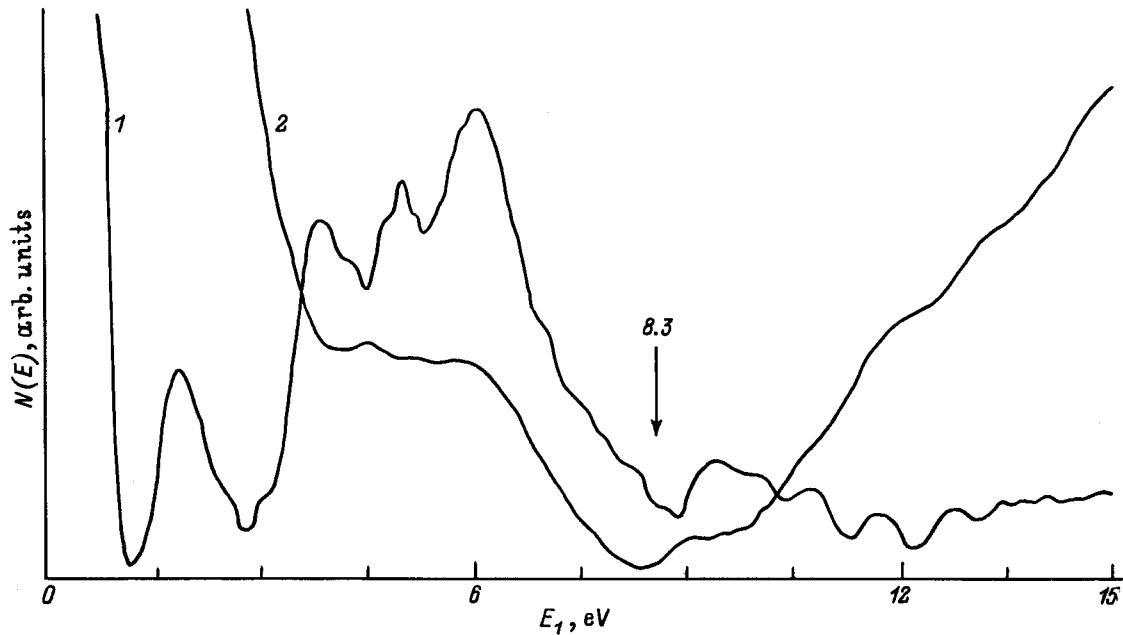
На рис. 1, b приведены результаты разложения  $C_{1s}$ -спектра на отдельные компоненты. Поскольку, как

отмечалось выше, при изменении условий зарядки поверхности образца форма спектра практически не менялась, можно предположить следующую картину химических связей во фторированной пленке фуллерена.

1) Исходя из энергий связи компонент разложения, логично предположить, что три низкоэнергетических пика соответствуют атомам углерода, не имеющим связей со фтором, но имеющим различное число ближайших атомов углерода, соединенных со фтором. Наличие таких соседей приводит к изменениям энергии связи атома примерно по 0.3 eV (по оценке [4]) за счет каждой связи со фтором соседнего атома.

2) Максимальный пик при 290.05 eV соответствует атомам углерода, имеющим одну связь со фтором. Исходя из атомной концентрации и численных результатов разложения спектра  $C_{1s}$ , приведенных в табл. 2, получаем, что эти атомы составляют 26% от общего числа атомов углерода и, следовательно, столько же атомов фтора соединены с ними. Остается еще 9% атомов фтора, которые могут образовать с углеродом фрагменты  $CF_2$ . Соответственно этих атомов углерода будет примерно 7.3% от общего количества атомов углерода, что достаточно близко к значению интенсивности пика при 291.93 eV. Таким образом, этот пик обусловлен фрагментами  $CF_2$ . Пики с энергиями 295.1 и 293.6 имеют слишком малую интенсивность для серьезного анализа и могут быть обусловлены как атомами углерода, имеющими более 2 связей со фтором, так и (что кажется более вероятным) атомами углерода, имеющими помимо связей с двумя атомами фтора еще и достаточное количество фторированных атомов углерода в качестве ближайших соседей.

**Рис. 2.** Зависимость первой производной разностного тока через пленку фторированного фуллерена от энергии падающих электронов.



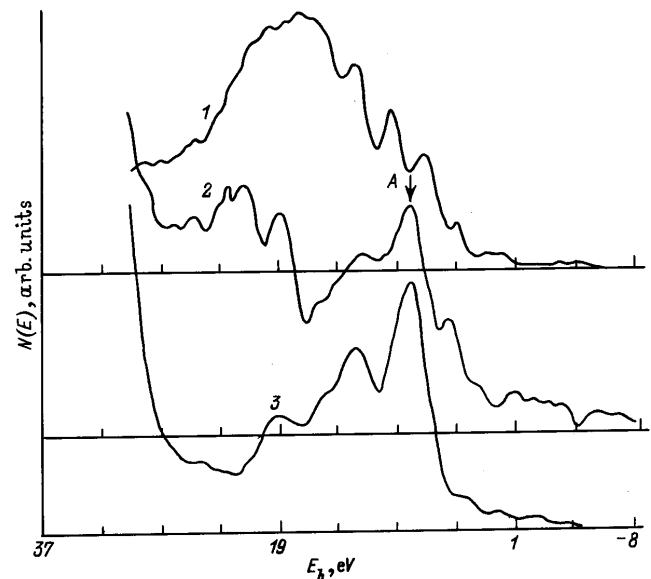
**Рис. 3.** Спектры энергетических потерь фотоэлектронов. 1 — после 1s-пика углерода для пленки фуллерена, 2 — после 1s-пика фтора для пленки фторированного фуллерена.

Для оценки ширины запрещенной зоны полученной пленки были сняты спектры валентной зоны, спектр зависимости разностного тока через образец при облучении пленки фторированного фуллерена электронами в интервале энергий от 0 до 12 eV и РФС энергетических потерь электронов после  $F_{1s}$ -пика.

На зависимости первой производной разностного тока через образец (рис. 2) наблюдаются пики при 1.68, 8.12 и 11 eV. Пик при 1.68 eV соответствует ширине запрещенной зоны  $C_{60}$  и может быть обусловлен поверхностными нефторированными фрагментами  $C_{60}$ . Поскольку низкоэнергетичные первичные электроны рассеиваются прежде всего в приповерхностном слое (в котором концентрация фтора меньше), пик при 1.68 eV имеет наибольшую интенсивность. На этом основании можно сделать вывод о том, что в поверхностном слое исследованной пленки существуют достаточно значительные структурные образования нефторированного фуллерена. Особенность при 8.12 eV, по-видимому, характеризует запрещенную зону пленки фторированного фуллерена. Такое значение ширины запрещенной зоны согласуется с тем, что полученная на алюминиевой фольге пленка высокофторированного фуллерена была визуально прозрачна, что свидетельствует о существенно большей, чем у фуллерена, ширине запрещенной зоны (у последнего она составляет по данным различных авторов от 1.2 до 1.95 eV [5,6]), и согласуется со спектром потерь после пика  $F_{1s}$  на РФС (рис. 3), где ширина запрещенной зоны оценивается порядка 8.0 eV. Небольшое плечо у пика фтора связано, по-видимому, с рассеянием в пленке  $C_{60}$  на поверхности. Особенность при 11 eV на зависимости разностного тока (рис. 2) может быть связана с перехо-

дами из максимума плотности состояний валентной зоны (особенность A на рис. 4) на дно зоны проводимости.

На рис. 4 представлен спектр валентной зоны пленки фторированного фуллерена, форма которого существенно отличается от формы спектра исходного фуллерена. Из сравнения спектров видно, что при совпадении по энергии ряда особенностей верха валентных зон пленка фторированного фуллерена имеет значительно большую плотность состояний у верха валентной зоны (подобно спектру валентной зоны тефлона). При этом макси-



**Рис. 4.** Спектры валентной зоны исходного фуллерена (1), пленки фторированного фуллерена (2) и тефлона (3).

мальная плотность (особенность А) лежит примерно на 3–4 eV ниже верха валентной зоны, что находится в хорошем соответствии с положением особенности при 11 eV на рис. 2. Сравнение валентных зон показывает, что область  $\sigma$ -орбиталей валентной зоны пленки фторированного фуллерена сдвинута в область больших энергий по сравнению с соответствующим районом валентной зоны фуллерена, что связано с переносом заряда ко фтору, а верх валентной зоны пленки фторированного фуллерена в основном образован  $2p$ -состояниями фтора. Валентная зона пленки фторированного фуллерена, таким образом, состоит из низкоэнергетичной подзоны (анионной), образованной состояниями атомов фтора, и высокоэнергетичной (катионной), обусловленной состояниями углерода, т.е. является подобной зонам щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) [7]. На основании сходства валентных зон и величин запрещенной зоны [7] можно ожидать, что высокофторированный фуллерен и его пленки будут обладать рядом свойств, характерных для ЩГК. Например, можно предположить возможность создания простых и технологичных высокоэффективных эмиттеров вторичных электронов, в том числе на основе фторирования ориентированных структур трубчатых фуллеренов.

Данная работа проводилась в рамках Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (направление "Фуллерены и атомные кластеры") и финансировалась Общественным объединением ученых Фонд интеллектуального сотрудничества "Интеллект".

## Список литературы

- [1] H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J.E. Fischer, A.R. McGhile, W.J. Romanow, J.P. McCauley, A.B. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5475 (1991).
- [2] В.И. Нефедов. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М. (1984). 256 с.
- [3] V. Vijayakrishnan, A.K. Santra, T. Pradeep, R. Sesshadri, R. Nagarajan, C.N. Ramachandra Rao. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 198 (1992).
- [4] D.M. Cox, S.D. Cameron, A. Tuinman, A. Gakh, J.L. Adcock, R.N. Compton, E.W. Hagaman, K. Kniaz, J.E. Fischer, R.M. Strongin, M.A. Cichy, A.B. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1115 (1994).
- [5] R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito, H. Shimonara. *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 10A, 1817 (1991).
- [6] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.* 1233 (1991).
- [7] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М. (1989). 264 с.