

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14

ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ФУЛЛЕРЕНОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОНОРАМИ

© 1997 г. Ю. М. Шульга, Р. Н. Любовская, Д. В. Конарев

Российская академия наук, Институт химической физики в Черноголовке

Поступила в редакцию 25.10.96 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы состояние и отношение элементов на поверхности кристаллов с общей формулой $D_x \cdot \Phi \cdot R_y$, где Φ – фуллерен C_{60} или C_{70} , D – органический донор, R – растворитель, $x = 1$ или 2 , $y = 0, 1$ или 3 ; в качестве растворителя использованы сероуглерод или бензол. Установлено, что молекулы CS_2 легко десорбируются из приповерхностных слоев кристаллов в условиях эксперимента; отношение донор/фуллерен на поверхности в некоторых случаях отличается от объемного значения; на поверхности кристаллов могут реализовываться различные окислительные состояния гетероатома донора.

Фуллерены, соединения и композиции на их основе все более активно исследуются в последние несколько лет. Интерес к этим объектам обусловлен как уникальной молекулярной структурой фуллеренов, так и твердотельными свойствами материалов на их основе, такими как сверхпроводимость A_3C_{60} , где A – щелочной металл, ферромагнетизм $TDAE-C_{60}$, где $TDAE$ – тетраakis(диметиламино)этилен (см., например, [1–3]). В связи с этим весьма актуальны исследования поверхности материалов на основе фуллеренов, поскольку поверхность, ее состояние определяют устойчивость материала к внешнему воздействию, возможность допирования и т.д.

В настоящей работе мы приводим результаты изучения поверхности кристаллов некоторых соединений с общей формулой $D_x \cdot \Phi \cdot R_y$, где Φ – фуллерен C_{60} или C_{70} , D – органический донор, R – растворитель, $x = 1$ или 2 , $y = 0, 1$ или 3) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, который позволяет получать информацию о состоянии и соотношении элементов в приповерхностном слое твердого тела толщиной $0.4\text{--}4\text{ нм}$ [4]. Сведения об особенностях синтеза, химическом составе и некоторых свойствах исследуемых материалов (соединений) были опубликованы ранее [5–10]. Для некоторых соединений $D \cdot C_{60} \cdot CS_2$ [5, 6] и $D \cdot C_{60} \cdot (CS_2)_3$ [7]) удалось получить кристаллы достаточно высокого качества и провести рентгеноструктурный анализ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения фуллеренов C_{60} и C_{70} с органическими донорами были получены упариванием смешанных растворов фуллерена и донора в таких растворителях как сероуглерод или бензол. В качестве донора использовали следующие молекулы: 9,9'-транс-бис(теллураксантил) ($D^{(1)}$), эти-

лендитиотетратиафульвален ($D^{(2)}$), дибензотетратиафульвален ($D^{(3)}$), 2,2'-этандиилиден-бис(4,5-этилендитио-1,3-дитиол) ($D^{(4)}$), тетраметилдитиодиметилтетратиафульвален ($D^{(5)}$) и бинафто[1,6-d,e]-1,3-дитиин-2-илиден ($D^{(6)}$). (Химические структуры доноров представлены на рис. 1.) Полученные в результате длительного упаривания кристаллы промывали этиловым спиртом или эфиром и характеризовали методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФ) спектры возбуждали MgK_{α} -излучением ($h\nu = 1253.6\text{ эВ}$). Подготовка образцов для исследования РФ-спектров подробно описана в работе [11]. Спектры калибровали по пику $Cl_{2s}(285.0\text{ эВ})$. Это значение соответствует положению пика на шкале энергий связи для чистого C_{60} при используемом в настоящей работе способе подготовки образца и совпадает с литературными данными для пленок C_{60} на разных подложках [12]. Очевидно, что для комплексов с небольшим переносом заряда, в которых доля атомов углерода фуллерена существенно выше доли атомов углерода донора это значение будет несущественно отличаться от 285.0 эВ . Переход от измеренных интегральных интенсивностей в РФ-спектрах к атомным концентрациям проводили с использованием данных Скофилда по фотоэлектрическим сечениям поглощения излучения MgK_{α} [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Присутствие серы в кристаллах $D^{(1)} \cdot \Phi \cdot CS_2$ ($\Phi = C_{60}$ и C_{70}) установлено с помощью элементного анализа. В ИК-спектре $D^{(1)} \cdot C_{60} \cdot CS_2$ присутствует интенсивная полоса поглощения при 1508 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию связи C–S [5]. Тем не менее, в РФ-спектре этих кристал-

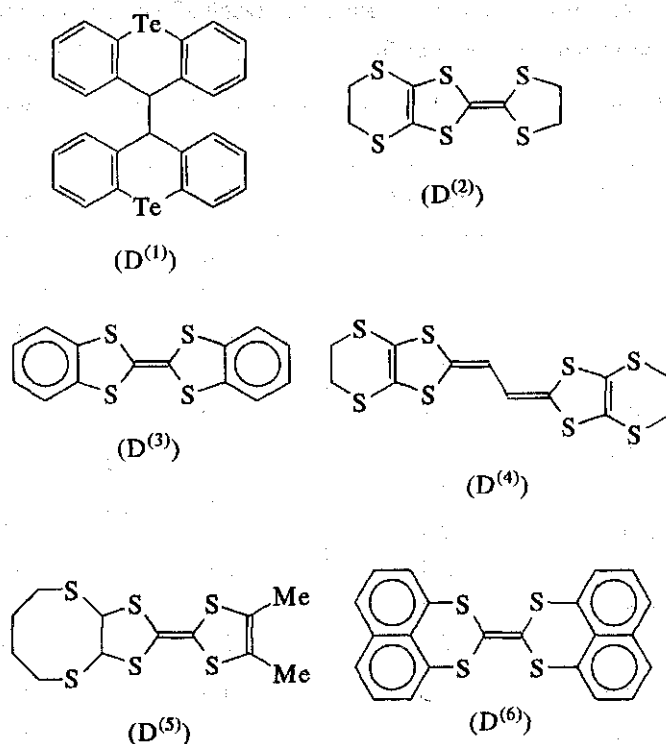
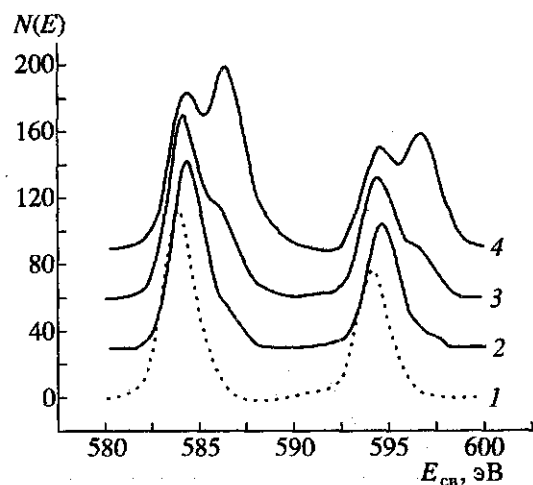


Рис. 1. Химические структуры доноров.

лов не удалось обнаружить пиков серы. Ранее аналогичный эффект наблюдали для комплекса $D^{(7)} \cdot (C_{60})_2 \cdot (CS_2)_4$ [14], где $D^{(7)}$ – 2,2',6,6'-тетрафенилдипиранилиден. Положение пика $Te3d_{5/2}$ в спектре $D^{(1)} \cdot C_{60} \cdot CS_2$ сдвинуто относительно его положения в спектре $D^{(1)}$ на 0.4 эВ (рис. 2). В спектрах $Te3d$ всех исследованных кристаллов соединения $D^{(1)} \cdot C_{70} \cdot CS_2$ появляются дополнительные пики, сдвинутые на ~2 эВ в сторону больших энергий связи от основных пиков. По своему положению новые пики соответствуют состоянию Te^{4+} . ИК-спектры тем не менее не дают никаких сведений об изменении конформации донора БТХ в кристаллах $D^{(1)} \cdot C_{70} \cdot CS_2$ по сравнению с кристаллами $D^{(1)} \cdot C_{60} \cdot CS_2$.

Комплекс C_{60} с $D^{(2)}$ был получен из двух растворителей – сероуглерода и бензола. Для обоих комплексов химический сдвиг линии $S2p$ относительно этой линии чистого донора оказался практически равным нулю. Комплексы также практически не различаются по параметрам $\Delta S2p$ и ΔCls . Однако отношение S/C на поверхности кристаллов, полученных из разных растворителей, различаются в ~3 раза (см. таблицу), оставаясь в обоих случаях ниже объемных отношений, рассчитанных из данных химического анализа. Существенное обеднение поверхности кристаллов $D^{(2)} \cdot C_{60} \cdot C_6H_6$ донором подтвердили повторные синтезы этого соединения. Аналогичное, хотя не

столь ярко выраженное обеднение донором поверхности наблюдали и для кристаллов $D^{(3)} \cdot C_{60} \cdot C_6H_6$ и $D^{(4)} \cdot C_{60} \cdot C_6H_6$ (см. таблицу). Отметим здесь, что десорбция из зоны анализа такого растворителя как бензол должна только увеличивать измеряемое отношение $[S/C]$.


 Рис. 2. РФ-спектры $Te3d$ кристаллов $D^{(1)}$ (1), $D^{(1)} \cdot C_{60} \cdot CS_2$ (2) и $D^{(1)} \cdot C_{70} \cdot CS_2$ (3, 4) после вычитания линейного фона и нормировки пиковой интенсивности. Спектры 3 и 4 характеризуют поверхность кристаллов $D^{(1)} \cdot C_{70} \cdot CS_2$ из разных синтезов.

Параметры РФ-спектров исследуемых кристаллов, энергии связей $S2p$ и полуширины (Δ) пиков $S2p$ и Cl_s , а также отношение $[S/C]_{ат}^{РФ}$, рассчитанное из интегральных интенсивностей линий $S2p$ и Cl_s . Для сравнения приведено отношение $[S/C]_{ат}^{об}$, рассчитанное в соответствии с объемной формулой соединения, определенной из данных химического анализа

Соединение	$S2p$, эВ	$\Delta S2p$, эВ	ΔCl_s , эВ	$[S/C]_{ат}^{РФ}$	$[S/C]_{ат}^{об}$
$D^{(1)}$	—	—	2.0	—	—
$D^{(1)}C_{60} \cdot CS_2$	—	—	2.0	>0.005	0.012
$D^{(1)} \cdot C_{70} \cdot CS_2$	—	—	2.2	>0.005	0.010
$D^{(2)}$	163.8	2.4	2.0	0.726	0.748
$D_2^{(2)} \cdot C_{60} \cdot CS_2$	163.9	2.5	2.0	0.102	0.200
$D^{(2)} \cdot C_{60} \cdot C_6H_6$	163.9	2.5	2.1	0.030	0.081
$D^{(3)}$	164.0	2.4	2.2	0.277	0.286
$D^{(3)} \cdot C_{60} \cdot C_6H_6$	164.3	2.4	2.0	0.036	0.050
$D^{(4)}$	163.6	2.4	2.0	0.551	0.670
$D^{(4)} \cdot C_{60} \cdot C_6H_6$	164.0	2.5	2.0	0.075	0.102
$D^{(5)}$	163.7	2.4	2.0	не изм.	0.500
$D_2^{(5)} \cdot C_{60} \cdot (CS_2)_3$	163.8	2.5	1.9	0.094	0.207
$D^{(6)}$	164.5	2.9	2.3	0.202	0.182
$D^{(6)} \cdot C_{60}$	164.9	2.6	2.0	0.052	0.056

Для кристаллов $D_2^{(5)} \cdot C_{60} \cdot (CS_2)_3$, состав которых подтвержден структурными исследованиями [7], определяемое из РФ-спектров отношение $[S/C]$ равно 0.094. Формульное отношение $[S/C]$ равно 0.217. Расчет отношения $[S/C]$, проведенный в предположении, что все молекулы растворителя отсутствуют в зоне анализа методом РФС, дает значение 0.150. Следовательно, для крис-

таллов $D_2^{(5)} \cdot C_{60} \cdot (CS_2)_3$ характерны не только десорбция сероуглерода из приповерхностного слоя, но и уменьшение отношения D/F в этом слое.

В отличие от перечисленных соединений C_{60} с серосодержащими донорами РФ-спектре кристаллов $D^{(6)} \cdot C_{60}$ помимо основного пика $S2p$, незначительно сдвинутого в сторону более высоких энергий связи относительно этого пика в чистом доноре, появляется дополнительный пик с $E_{св}(S2p) = 169.8$ эВ (рис. 3). Этот пик отсутствует в спектрах исходного лиганда и лиганда, осажденного из растворителя при условиях, аналогичных условиям роста кристаллов исследуемого комплекса.

Для некоторых соединений с серосодержащими донорами, на поверхности кристаллов которых отсутствует сера в высоких степенях окисления, сдвиг линии $S2p$ по шкале энергий связи относительно этого положения для исходного соединения находится в пределах экспериментальной точности (± 0.1 эВ), что можно рассматривать как свидетельство небольшого переноса заряда при комплексообразовании. В то же время для других соединений химический сдвиг линии $S2p$ достигает 0.4 эВ, что является уже заметным эффектом. Заметим здесь, что ИК-спектры и в том, и в другом случаях показывают неизменную структуру полос поглощения молекулы C_{60} с очень незначительными (не более 1 см^{-1}) изменениями их взаиморасположения. Следовательно,

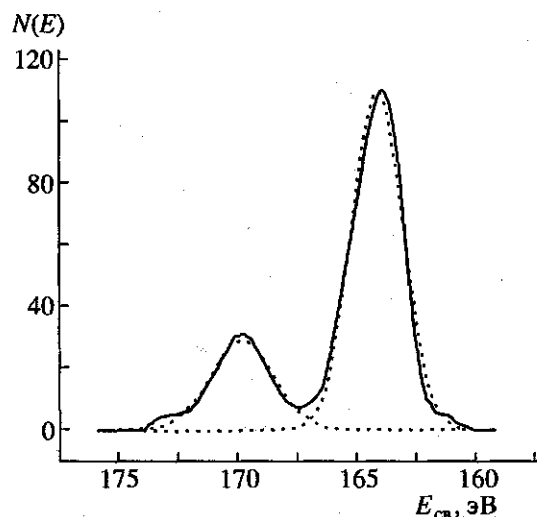


Рис. 3. РФ-спектр $S2p$ поверхности кристаллов $D^{(6)} \cdot C_{60}$. Точками показано разложение спектра на гауссовы компоненты.

на положение линий в РФ-спектре может оказывать влияние не только распределение зарядов, но и отмеченное выше отличие отношения D/Ф на поверхности и в объеме, а также то, что калибровка спектров по пику C1s не лишена существенных недостатков, особенно в случае углеродсодержащих образцов. Так, для комплексов интенсивность пика C1s определяют в основном молекулы фуллера, в то время как в случае спектров чистых доноров основным может быть вклад углеводородного загрязнения поверхности. Подтверждение этого предположения можно видеть из сравнения параметров ΔS_{2p} , которые для комплексов как правило оказываются ниже, чем для соответствующих индивидуальных доноров.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено:

1) молекулы растворителя (например, CS_2), часто в большом количестве присутствующие в кристаллах исследуемых соединений, легко десорбируются из приповерхностных слоев кристаллов в условиях эксперимента (вакуум, облучение рентгеновскими квантами);

2) отношение донор/фуллерен на поверхности в некоторых случаях может заметно отличаться от объемного отношения, определенного из данных химического и/или рентгеноструктурного анализов;

3) на поверхности кристаллов могут реализовываться различные окислительные состояния гетероатомов донора, которые в объеме не наблюдаются.

Все эти обстоятельства следует иметь в виду прежде всего при изучении электронной структуры соединений фуллеренов с органическими донорами такими методами как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия потерь энергии электронов, оже-спектроскопия и другими поверхностными методами.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-2.7) и Международного научно-технического центра (проект 015-94).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller J.S. // Adv. Mater. 1991. V. 3. P. 262.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. С. 33.
3. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. С. 455.
4. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Ed. by C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis et al.) Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corp., 1979. P. 192.
5. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Roschupkina O.S. et al. // Mendeleev Commun. 1996. № 1. P. 3.
6. Konarev D.V., Roschupkina O.S., Kaplunov M.G. et al. // Molec. Mater. 1996. V. 8. № 1-2. P. 83.
7. Konarev D.V., Valeev E.F., Slovokhotov Yu.L. et al. // J. Chem. Phys. Chem. Commun. In press.
8. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Roschupkina O.S. et al. // Abstracts, International workshop "Fullerenes and atomic clusters", June 19-24, 1995. St. Petersburg, Russia. 1995. P. 165.
9. Lyubovskaya R.N., Konarev D.V., Kaplunov V.G. et al. // Abstract book "Fullerenes'96", The Second International Interdisciplinary Colloquium on the Science and Technology. Oxford, UK, 7-10 July 1996. P. 149.
10. Конарев Д.В., Любовская Р.Н., Шульга Ю.М. // Докл. РАН. 1996. Т. 346. С. 490.
11. Рубцов В.И., Шульга Ю.М. // ЖЭТФ. 1993. С. 103. С. 2065.
12. Jost M.B., Troullier N., Poirier D.M. et al. // Phys. Rev. 1991. V. B44. P. 1966.
13. Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979. С. 146.
14. Конарев Д.В., Любовская Р.Н., Росчупкина О.С., Шульга Ю.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 10. С. 2068.