

## Медленный распад отрицательных молекулярных ионов фторфуллеренов в процессе автоотщепления электронов

Р. Ф. Туктаров,<sup>1)</sup> Р. В. Хатымов, П. В. Щукин, М. В. Муфтахов, В. Ю. Марков<sup>+</sup>, О. А. Соломеш\*

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 450075 Уфа, Россия

<sup>+</sup> Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

\* Department of Electrical Engineering, Nanoelectronic Center, Technion, 32000 Haifa, Israel

Поступила в редакцию 10 июня 2009 г

После переработки 1 сентября 2009 г.

Методом масс-спектрометрии резонансного захвата электронов измерены средние времена жизни отрицательных молекулярных ионов относительно автоотщепления электронов для фуллерена  $C_{60}$  и его фторпроизводных  $C_{60}F_{18}$  и  $C_{60}F_{36}$  как функции энергии ионизирующих электронов. В ряду исследованных соединений время жизни отрицательных ионов находится в секундном диапазоне, а увеличение числа аддендов приводит к росту времени жизни отрицательных ионов на 1.5–2.5 порядка.

PACS: 33.15.–e, 34.80.Gs, 36.40.Gk, 36.40.Wa, 72.80.Rj

Прямое преобразование солнечной энергии в электрическую является одним из приоритетных направлений исследований в современной энергетике. Лучшие на сегодняшний день преобразователи на основе кристаллического кремния и арсенида галлия не находят широкого применения из-за их высокой цены. Органические фотоэлементы, имеющие более низкую стоимость, пока неконкурентноспособны из-за малой эффективности: типичное значение КПД для них составляет величину 2–3%. Низкая эффективность генерации свободных зарядов, образующихся в результате поглощения кванта света органическими полупроводниками, обусловлена тем, что низшими возбужденными электронными состояниями в них выступают экситоны – связанные состояния электронов и дырок. Поэтому для генерации свободных зарядов требуется дополнительная энергия (0.2–1 эВ), которая расходуется на диссоциацию экситонов. Длина диффузии экситона в органических пленках в среднем составляет величину порядка 10 нм, тогда как характерная глубина поглощения света равна 100 нм. Таким образом, до 90% экситонов, образованных вне гетероперехода не участвуют в генерации фототока [1]. Одним из путей решения этой проблемы является введение в  $p$ -область “временных” акцепторов, которые захватывают свободные электроны, образующиеся в результате диссоциации экситонов. Задержка электрона в составе образовавшегося отрицательного иона (ОИ) обеспечивает пространственное разделение электрона и дырки, исключая их дальней-

шую рекомбинацию. Решающим фактором здесь является величина времени жизни такого аниона. Фуллерены, обладая рядом уникальных характеристик, хорошо подходят для роли таких электронных “ловушек”. Они имеют очень широкий энергетический диапазон образования ОИ и аномально высокое время жизни анионов, которое на несколько порядков превышает таковое для всего многообразия органических и элементарноорганических соединений. Работа [2] – одна из первых, в которой было показано, что добавление фуллерена  $C_{60}$  в сопряженный полимер МЕН-PPV существенно увеличивает КПД фотоэлемента. Исследования в этом направлении ведутся до настоящего времени [3, 4], композиции проводящих полимеров с фуллеренами считаются одними из наиболее перспективных материалов для создания недорогих преобразователей солнечной энергии. В сравнении с незамещенными фуллеренами их производные, как правило, образуют молекулярные отрицательные ионы в более узком энергетическом диапазоне, но с большими значениями времени жизни. Это дает основание предположить, что производные фуллерена могут оказаться более подходящим материалом для создания органических композитных фотоэлементов. Целью настоящей работы явилось исследование влияния аддендов и их количества на время жизни ОИ фуллеренов относительно автоотщепления электрона. Измерение среднего времени жизни анионов фуллеренов в материале органического полупроводника представляет собой трудно разрешимую задачу, поэтому в данной работе время жизни оценивалось в газовой фазе из масс-спектрометрического эксперимента.

<sup>1)</sup> e-mail: renatuk@anrb.ru

Очевидно, что абсолютные значения времени жизни свободных анионов в конденсированном и газофазном состояниях различны, однако разумно предположить, что характер его поведения в зависимости от числа аддендов в полимере сохранится.

Эксперимент выполнен на секторном масс-спектрометре с магнитным анализатором МИ-1201В (производства г. Сумы, Украина), модифицированном для исследования ОИ [5]. Кроме изменения полярности магнитного поля и потенциалов ионно-оптической системы, значительной модернизации подверглись электронный тракт и система регистрации. Оригинальная автоматизированная система развертки энергии электронов ( $E_e$ ) позволяет получать кривые эффективного выхода (КЭВ) ОИ (функцию зависимости относительного сечения образования от энергии захватываемых электронов). Детально прибор описан в работе [6]. Вкратце, электроны, эмитированные из Th/W-катода, взаимодействуя с парами образца, образуют ОИ, которые вытягиваются из камеры ионизации, ускоряются, анализируются по массам и регистрируются. Исследуемый образец помещают непосредственно в ионизационную камеру, и его испарение производится в результате нагрева. Такой способ ввода твердых образцов, в отличие от использования внешнего зонда, позволяет достичь необходимого давления паров в камере при сравнительно низких температурах и исключает неоднозначность в определении температуры образца. Давление в системе определяется с помощью магнитоионизационных датчиков, расположенных вблизи ионного источника, вторично-электронного умножителя и диффузионного насоса. В системе регистрации первый диод вторично-электронного умножителя заземлен, что обеспечивает одинаковый коэффициент усиления для ионов и нейтральных частиц (нейтралей), образующихся в результате отрыва электрона. Непосредственно перед вторично-электронным умножителем установлены отклоняющие пластины, позволяющие подавать на них высокого напряжения отклонять ионы и регистрировать только нейтральную компоненту пучка. Методика измерения среднего времени жизни ОИ относительно автоотщепления в масс-спектрометрических экспериментах отработана и испытана в течение большого времени и неоднократно была описана в литературе [7, 8]. Она заключается в измерении количества ионов и образующихся из них за определенный промежуток времени нейтральных частиц. Автоотщепление электрона носит статистический характер, и, подобно закону радиоактивного распада, число ионов  $N$  со временем  $t$

уменьшается по экспоненте:  $N = N_0 \exp(-t/\tau_a)$ , где  $N_0$  – начальное число ОИ, а  $\tau_a$  – среднее время жизни ОИ [9, 10]. Измерив ионную и нейтральную компоненты полного ионного тока для данного типа ионов, можно получить среднее время жизни ОИ  $\tau_a$ . Прибор позволяет регистрировать либо все частицы  $N$  (ионы + нейтралы), либо только нейтралы  $N^\circ$ . В этом случае среднее время жизни определяется по формуле:  $\tau_a = t / \ln(N/(N - N^\circ))$ , где  $t$  – время дрейфа ОИ в бесполовой области. Время  $t$  определяется длиной второй бесполовой области  $S$  (в нашем приборе 0.4 м) и скоростью частицы, которая, в свою очередь, вычисляется, исходя из массы иона  $m$  и его энергии, определяемой ускоряющим напряжением  $U$  и зарядом  $e$ . Окончательное выражение для времени дрейфа  $t = S(2eU/m)^{-1/2}$  (для  $C_{60}^-$  при ускоряющем напряжении 1600 В время дрейфа  $t = 19.3$  мкс).

Образец фуллерена  $C_{60}$  (99.98%) был предоставлен компанией Term-USA. Образцы фторфуллеренов  $C_{60}F_{18}$  и  $C_{60}F_{36}$  были получены фторированием  $C_{60}$  соответственно гексафторплатинатом калия ( $K_2PtF_6$ ) и трифторидом марганца ( $MnF_3$ ) по ранее описанным методикам [11, 12].

Методика измерения времен жизни хорошо зарекомендовала себя в микросекундном диапазоне  $\tau_a$ , когда соотношение интенсивностей ионной и нейтральной компонент составляет 1–2 порядка. При работе с фуллеренами было установлено, что время жизни их ОИ составляет сотни миллисекунд, КЭВ нейтральной компоненты практически полностью повторяет форму КЭВ ионов, а зависимость  $\tau_a$  от энергии электронов имеет две характерные области, причем в одной из них (низкоэнергетичной)  $\tau_a$  очень слабо зависит от энергии. Такая необычная зависимость в низкоэнергетичной области обусловлена столкновениями ОИ с молекулами остаточного газа в вакуумной системе прибора, главным образом,  $N_2$  и  $O_2$ . Для нормальной работы масс-спектрометра необходимо, чтобы длина свободного пробега молекулы (или иона) значительно превышала размеры вакуумной системы. Другими словами, необходимо, чтобы ионы пролетали весь путь от ионного источника до системы регистрации, не испытывая столкновений с остаточным газом. Для получения масс-спектров и кривых эффективного выхода ОИ достаточно давления ниже, чем  $10^{-5}$  Па. Грубые оценки показывают, что при таком вакууме средняя длина свободного пробега молекулы фуллерена равна примерно 300 м, а длина второй бесполовой области масс-спектрометра МИ-1201 составляет 40 см. Таким образом, несмотря на то, что столкновения с остаточным газом претерпевают всего 0.13% всех ионов, для корректного

определения времени жизни анионов фуллеренов такого вакуума недостаточно. Для увеличения верхнего диапазона измерения времени жизни ОИ была доработана экспериментальная установка – в область дрейфа установлен дополнительный магниторазрядный насос, позволивший значительно улучшить вакуум во второй бесполовой области. Для выяснения влияния давления остаточного газа на результаты измерения времени жизни ОИ был проведен эксперимент, в котором варьировалось давление в вакуумной системе при неизменных прочих условиях. Результаты представлены на рис.1. В первом ряду (рис.1а и

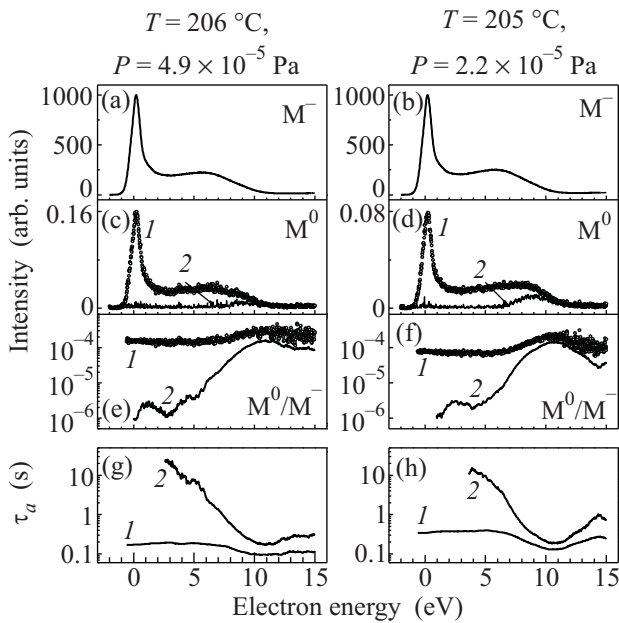


Рис.1. Определение времени жизни ОИ  $C_{60}F_{36}$  относительно автоотщепления электрона в экспериментах с вариацией давления в вакуумной системе масс-спектрометра (подробности в тексте)

б) приведены кривые эффективного выхода молекулярных ионов  $C_{60}F_{36}$  при давлениях остаточного газа  $4.9 \cdot 10^{-5}$  и  $2.2 \cdot 10^{-5}$  Па, соответственно. Во втором ряду показаны аналогичные КЭВ нейтральных частиц (рис.1с и d, кривые 1), зарегистрированные при включенном отклоняющем ионы напряжении. При этом происходит регистрация нейтральных частиц, образованных во второй бесполовой области как автоотщеплением электрона, так и в результате столкновений (“ложные” нейтралы). Видно, что КЭВ нейтральных частиц практически повторяют КЭВ ионов, небольшие различия наблюдаются только в районе верхней границы диапазона образования ОИ. Следующий ряд (рис.1е и f) показывает отношение КЭВ нейтральных частиц к КЭВ ионов (кривые 1). В диа-

пазоне энергий 0–6 эВ график представляет собой горизонтальную линию, указывая на то, что процесс выброса электрона из ОИ не зависит от внутренней энергии. Это объяснимо, если предположить, что нейтральные частицы генерируются не только в результате автоотщепления, а главным образом за счет столкновений с молекулами остаточного газа. Особенно отчетливо на это указывает большое расхождение значений времен жизни, полученных при разных давлениях, и в том числе, в области эффективного автоотщепления электрона (рис.1г и h – кривые 1). Любопытно, что отношение величин времени жизни на горизонтальных участках примерно равно обратному отношению значений остаточного давления в двух экспериментах.

Учесть процессы столкновения с остаточным газом позволяет простая процедура обработки данных. Если предположить, что активация столкновениями не зависит от внутренней энергии ОИ, число “ложных” нейтральных частиц будет пропорционально числу ионов во всем диапазоне энергий. Тогда из КЭВ нейтральных частиц можно исключить ту составляющую, которая вызвана столкновениями. Для этого нужно из экспериментальной кривой нейтральных частиц вычесть отнормированную КЭВ ионов, и полученную таким способом зависимость считать истинной КЭВ нейтральной компоненты. Результаты таких преобразований представлены на рис.1с и d, кривые 2. На графиках 1г и h, кривые 2, приведены результаты вычисления  $\tau_a$  по такой методике. Кривые 1 получены, как уже отмечалось, по старой методике с использованием КЭВ без вычета вклада от “ложных” нейтральных частиц. Видно, что по абсолютной величине время жизни ОИ почти на два порядка выше и находится в секундном диапазоне. Статистический характер измерения в масс-спектрометрическом эксперименте и конечное значение соотношения сигнал/шум объясняют выход на плато на уровне 5–10 с, от которого можно избавиться, улучшив вакуум в области регистрации еще на 1–2 порядка и существенно увеличив время накопления сигнала нейтральной компоненты. Дальнейшее улучшение вакуума сопряжено с большими техническими трудностями, поскольку давление паров образца в области ионного источника должно быть достаточно высоким для образования необходимого количества ионов. Увеличение времени накопления сигнала также трудно реализуемо, так как количество загруженного образца ограничено и со временем наблюдается снижение интенсивности сигнала. Вероятнее всего, 10 с – это верхний предел измерения времени жизни, достижимый в экспериментах с данным типом масс-

спектрометра. Эксперименты показали, что время жизни  $\tau_a$  ОИ фторфуллерена  $C_{60}F_{36}$  в области энергии электронов ниже 6 эВ лежит в секундном диапазоне. Следует сказать, что кривые зависимости времени жизни от  $E_e$ , полученные по данной методике при разных давлениях, практически полностью повторяют друг друга, подтверждая правильность наших предположений и применимость методики вычисления anomalously больших времен жизни ОИ.

Результаты измерения времен жизни ОИ для фуллерена  $C_{60}$  и двух его фторпроизводных  $C_{60}F_{18}$  и  $C_{60}F_{36}$ , полученные с использованием предложенной методики, представлены на рис.2. Все условия про-

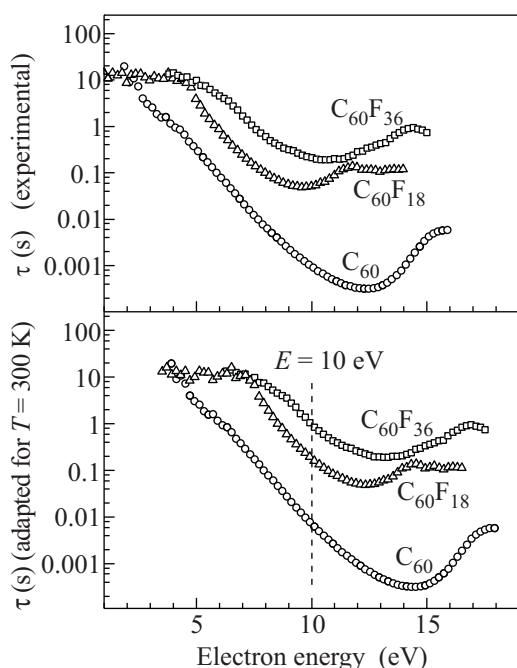


Рис.2. Зависимость времени жизни ОИ для исследуемых образцов от энергии; (а) – экспериментальные данные, (б) – приведенные к температуре 300 К

ведения эксперимента были одинаковыми, за исключением температуры, поскольку температура эффективной сублимации фуллерена значительно отличается от таковой для его производных, причем для соединений с большим числом аддендов она ниже. Измерение довольно слабой нейтральной компоненты требует максимально возможной интенсивности измеряемого сигнала. Поэтому эксперименты проводили при температурах наиболее эффективной сублимации образцов: 572 К для  $C_{60}$ , 544 К для  $C_{60}F_{18}$  и 478 К для  $C_{60}F_{36}$ . Остальные параметры, а именно, давление в области ионного источника и во второй бесполовой области, электронный ток и ускоряющее напряжение были одинаковы. Экспериментальные значения времени жизни для исследуемых со-

единений при указанных температурах представлены на рис.2а. Видно, что  $\tau_a$  ОИ фторпроизводных фуллерена выше, чем для немодифицированного  $C_{60}$ , причем с увеличением числа аддендов оно возрастает. Несмотря на то, что приведенные результаты показывают определенную тенденцию, они носят качественный характер, главным образом, из-за того, что были получены при разных температурах. Для их непосредственного сравнения необходимо иметь аналогичные зависимости при одинаковой температуре (лучше всего при комнатной). В работе [13] было измерено время жизни  $\tau_a$  молекулярных ОИ  $C_{60}$  как функции энергии электронов для двух температур: 525 и 870 К. Кривые зависимости времени жизни имели идентичную форму, но были сдвинуты друг относительно друга на величину  $\approx 3.6$  эВ. На эту же величину отличается положение максимумов распределения тепловой энергии колебательного движения  $C_{60}$  при указанных температурах. Таким образом, в [13] было показано, что константа скорости автоотщепления электрона в фуллеренах определяется совокупностью энергии, принесенной внешним электроном, тепловой энергией колебательного движения, а также электронным сродством, то есть является функцией внутренней энергии ОИ. Согласно этому, уменьшение вклада тепловой энергии и увеличение электронной энергии на одну и ту же величину не повлияет на процесс автоотщепления электрона. Этот вывод мы использовали для приведения экспериментальных данных к единой температуре 300 К. Так, для  $C_{60}$ , согласно формуле Больцмана из [14], колебательная энергия при температуре 300 К равна 0.51 эВ, а при температуре 572 К – 2.56 эВ, при этом разница составляет величину 2.05 эВ. Так же была определена разница колебательных энергий для  $C_{60}F_{18}$  для температур 300 и 544 К (2.52 эВ) и для  $C_{60}F_{36}$  для температур 300 и 478 К (2.71 эВ). Графики зависимости  $\tau_a$ , сдвинутые по шкале  $E_e$  вправо на вышеупомянутые значения, представлены на рис.2б. По этим графикам можно произвести количественное сравнение средних времен жизни, например при энергии 10 эВ: для  $C_{60}^-$  оно равно 7.2 мс, для  $C_{60}F_{18}^-$  в 25 раз выше – 181 мс, а для  $C_{60}F_{36}^-$  – 966 мс, что превосходит  $\tau_a$   $C_{60}^-$  уже в 134 раза. Экстраполируя наблюдаемый тренд в область низких энергий электронов, можно сказать, что при тепловых энергиях и энергиях фотонов света видимого диапазона время жизни молекулярных ОИ обсуждаемых объектов относительно автоотщепления электрона значительно превышает значение 10 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований,

гранты ## 06-03-72007-МНТИ, 08-02-97004-р поволжье, и # 08-02-97010-р поволжье.

1. Д. Ю. Парашук, А. И. Кокоркин, *Рос. хим. ж.*, **LII**(6), 107 (2008).
2. G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(25), 3422 (1994).
3. F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 85 (2003).
4. G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **21**, 1323 (2009).
5. В. И. Хвостенко, В. А. Мазунов, В. С. Фалько и др., *Хим. физика* **7**, 915 (1982).
6. В. А. Мазунов, П. В. Шукин, Р. В. Хатымов, М. В. Муфтахов, *Масс-спектрометрия* **3**(1), 11 (2006).
7. В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, В. А. Мазунов, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **3**, 680 (1973).
8. В. Г. Лукин, А. С. Воробьев, Г. С. Ломакин, *ПТЭ* **3**, 1 (2009).
9. D. Edelson, J. E. Griffiths, and K. B. McAfee, *J. Chem. Phys.* **37**, 917 (1962).
10. P. W. Harland and J. C. J. Thynne, *J. Phys. Chem.*, **75**(23), 3517 (1971).
11. O. V. Boltalina, V. Yu. Markov, R. Taylor, and M. P. Waugh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2549 (1996).
12. O. V. Boltalina, A. Ya. Borschevskii, L. N. Sidorov et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 529 (1996).
13. Y. V. Vasil'ev, R. R. Abzalimov, S. K. Nasibullaev, and T. Drewello, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **12**(1,2), 229 (2004).
14. S. Matejcek, T. D. Mark, D. Spanel et al., *J. Chem. Phys.* **102**, 2516 (1995).