

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ C1s-СПЕКТРОВ ФУЛЛЕРИТОВ

НИКОНОВА Р. М., ГИЛЬМУТДИНОВ Ф. З., ЛАДЬЯНОВ В. И.

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426000, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Методом РФЭС исследованы фуллериты C_{60} , C_{70} и смесь $C_{60/70}$ при их нагреве в условиях высокого вакуума. Установлено, что в цикле «нагрев - охлаждение» имеют место обратимые сдвиги C1s-линий, температура начала которых и величина сдвига зависят от типа фуллеритов. Наблюдаемый эффект обсуждается с позиций избыточного отрицательного заряда, обусловленного высоким сродством фуллеритов к электрону, и изменениями их проводящих свойств при нагреве и охлаждении.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фуллерит, графит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, C1s-спектр.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физические, физико-химические и другие свойства фуллеритов послужили основанием для многочисленных исследований фуллеренсодержащих материалов и возможности их использования в электронике, оптике, лазерной и водородной энергетике, материаловедении и других областях техники [1 – 3]. Необычными физико-химическими свойствами обладают растворы фуллеренов в органических растворителях, что дает возможность их использования для нелинейных оптических затворов. Фуллериты также являются перспективным сырьем для синтеза искусственных алмазов. Эти и другие области применения фуллеритов во многом определяются их термической стабильностью, в том числе поверхностных слоев. В связи с этим представляет интерес анализ сверхтонких поверхностных слоев фуллеритов и их изменений при термических воздействиях, существенно влияющих на их интегральные свойства. Целью настоящей работы явилось рентгенофотоэлектронное (РФЭС) исследование фуллеритов C_{60} , C_{70} и смеси $C_{60/70}$ при их нагреве до 400 °С в условиях высокого вакуума.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследований были выбраны фуллериты C_{60} , C_{70} чистотой 99,5 и 98 % соответственно (производства ЗАО "Фуллерен-центр", г. Нижний Новгород) и фуллериты смеси $C_{60/70}$ на основе C_{60} (~ 18 % C_{70}), полученные по методу Кречмера в Научном центре металлургической физики и материаловедения УдмФИЦ УрО РАН.

Рентгеноэлектронные исследования проведены на спектрометре ЭС-2401 с использованием MgK_{α} излучения с подачей потенциала развертки спектров на образец. Спектры получали при фиксированном угле выхода фотоэлектронов 45° в режиме постоянной энергии пропускания электростатического полусферического энергоанализатора 50 эВ. Погрешность определения энергии связи получаемых спектров составляла $\pm 0,2$ эВ. Калибровка спектрометра проводилась по линии $Au4f_{7/2}$, которой приписывалась $E_{св} = 84$ эВ. Образцы нагревали в камере спектрометра в вакууме (10^{-5} Па) в интервале температур от 20 до 400 °С. Температуру образцов контролировали хромель-алюмелевой термопарой с точностью ± 3 °С. РФЭ – спектры регистрировали после выдержки образцов в течение трех минут при каждой фиксированной температуре, а также после прекращения нагрева исследуемого образца в процессе его охлаждения. Для сравнения эти же фуллериты были исследованы на электронном спектрометре с магнитной фокусировкой (ЭМС-3, конструкция ФТИ УрО РАН), в котором образец имеет электрический контакт с корпусом спектрометра,

а развертка электронного спектра осуществляется изменением магнитного поля энергоанализатора.

Порошки исследуемых фуллеритов закрепляли на подложки из пластин чистой меди таким образом, чтобы обеспечить регистрацию как $C1s$ -спектров исследуемых порошков, так и $Cu2p$ -спектров подложки с целью обеспечения корректности калибровки. Энергия связи $Cu2p_{3/2}$ -линии при исследовании всех образцов составляла 932,3 эВ. Кроме того, для определения влияния материала подложки, исследуемые порошки аналогичным образом закреплялись на пластинах из индия.

Количественную оценку стабильности молекул фуллеренов проводили абсорбционной спектрофотометрией на УФ-спектрометре PerkinElmer-LAMBDA 650. Для определения массовой доли фуллеренов ($n_{\text{фул}}$) в растворе толуола использовали молярные коэффициенты поглощения для 400, 410 и 472,8 нм, рассчитанных в работе [4].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

РФЭС анализ исследуемых образцов в исходном состоянии при комнатной температуре на спектрометре ЭС-2401 показал, что для фуллеритов C_{60} максимум $C1s$ -спектра наблюдается при 279,4 эВ, для C_{70} – при 278,3 эВ и для смеси C_{60}/C_{70} – при 281 эВ (рис. 1, *a-c*). Полученные значения существенно отличаются от известных значений $E_{\text{св}}$ $C1s$ -линий для различных форм углерода, в том числе и фуллеренов, полученных на приборах при стандартной калибровке шкалы спектрометра ($E_{\text{св}} \text{Au}4f_{7/2} = 84$ эВ), но с другим принципом развертки электронного спектра [5 – 10]. Максимумы $C1s$ -спектра исследованных нами для сравнения порошка пиролитического графита НОРГ и порошка наноуглеродного материала, полученного методом электрического пробоя в керосине, наблюдались при 284,3 и 284,1 эВ соответственно (рис. 1, *d*), что согласуется с данными других авторов для углеродных материалов [6, 8, 10]. Исследование механической смеси фуллерита $C_{60/70}$ с мелкодисперсным проводящим порошком чистой меди в пропорции 5:95 показало, что $E_{\text{св}}$ $C1s$ -спектра принимает значение 284,8 эВ (спектр *f*). В этой же области энергий связи наблюдается максимум $C1s$ -спектра смеси $C_{60/70}$, термообработанной в среде СО при 1600 °С (2 ч) (спектр *g*). Результаты, полученные на спектрометре ЭС-2401 при использовании подложек из различных материалов (меди и индия), совпадают.

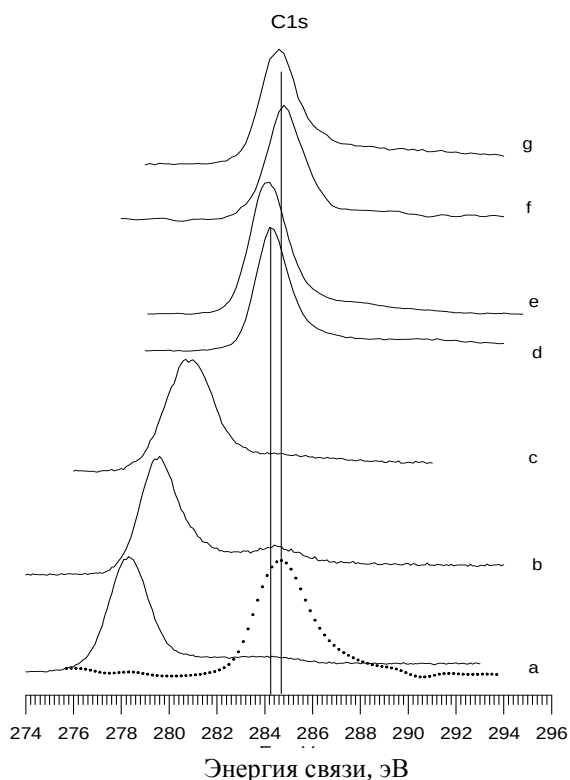


Рис. 1. $C1s$ -спектры фуллерита C_{70} (*a*) (сплошная линия – спектрометр ЭС-2401, точечный – ЭМС-3), C_{60} (*b*), $C_{60/70}$ (*c*), графит (*d*), порошок смеси $Cu + 5\% C_{60/70}$ (*f*) и смесь $C_{60/70}$, термически отожжённая при 1600 °С, 2 ч в среде СО (*g*)

Важно отметить, что в сравнительных РФЭС исследованиях этих же фуллеритов, выполненных на электронном магнитном спектрометре ЭМС-3, в котором образец имеет электрический контакт с корпусом спектрометра и находится под постоянным нулевым потенциалом, отрицательные сдвиги спектров C1s по шкале $E_{\text{св}}$ в исходном состоянии, а также изменения их положения в процессе нагрева – охлаждения не обнаружены.

На рис. 2 приведены C1s-спектры фуллеритов при их нагреве в камере спектрометра ЭС-2401. С ростом температуры наблюдается смещение максимумов C1s-спектров в сторону больших энергий связи и при $T > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ для всех исследованных образцов эти значения лежат в области 284,5 – 284,8 эВ, характерных для графита [6, 8]. При этом температурные области наблюдаемых изменений значений $E_{\text{св}}$ максимумов спектров для C_{60} и C_{70} различны: для C_{60} они происходят уже при температурах 50 – 160 $^{\circ}\text{C}$, а для C_{70} – наиболее значительны при 200 – 250 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 3).

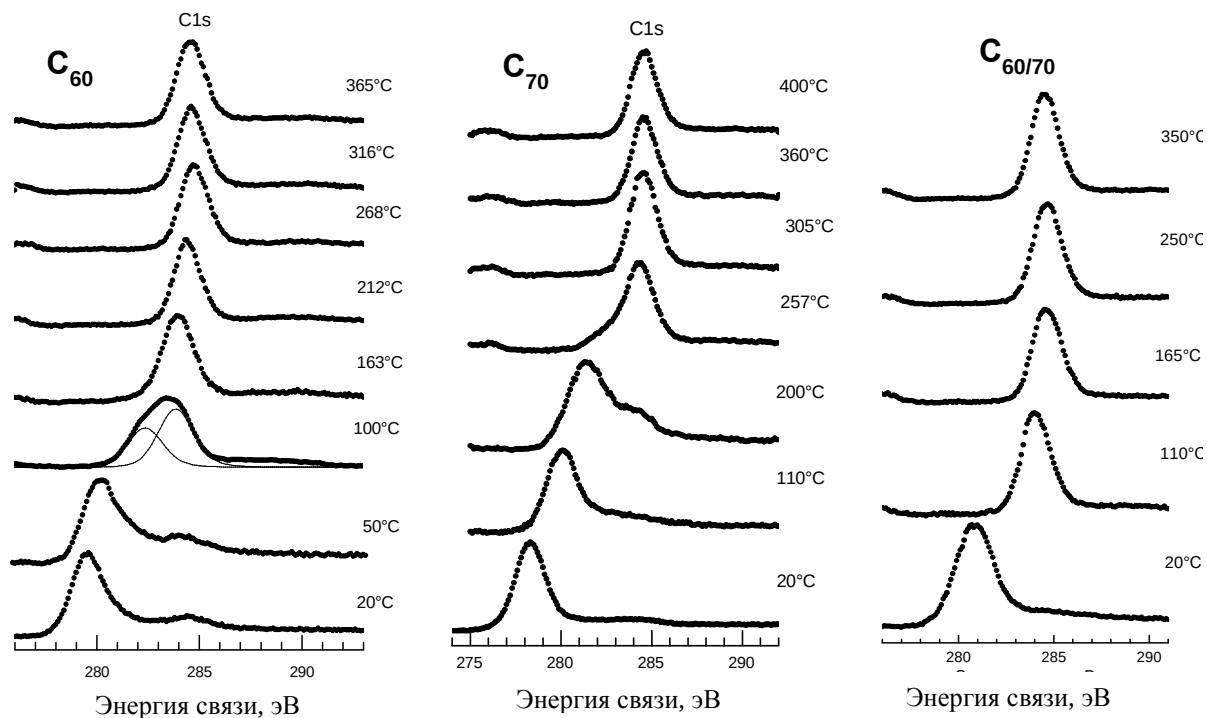


Рис. 2. Смещение C1s-спектров фуллеритов при нагреве C_{60} , C_{70} и $\text{C}_{60/70}$

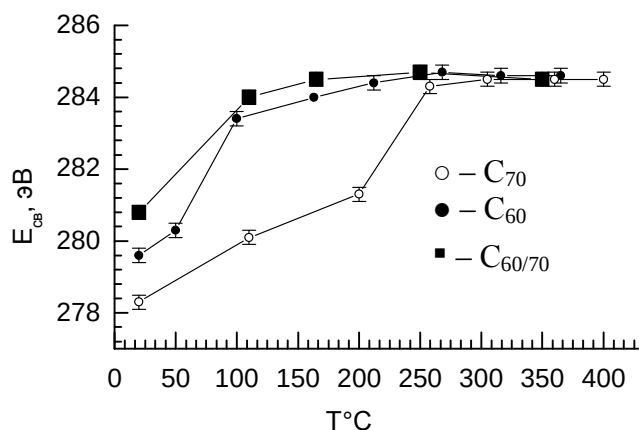


Рис. 3. Изменение $E_{\text{св}}$ максимумов спектров фуллеритов C_{60} , C_{70} и их смеси $\text{C}_{60/70}$ в процессе нагрева

После завершения нагрева при последующем охлаждении фуллеритов в камере спектрометра наблюдается последовательный обратный сдвиг максимумов C_{1s} -спектров в сторону меньших $E_{св}$ до значений 280,2 – 280,6 эВ. На рис. 4 приведены C_{1s} -спектры при охлаждении фуллеритов C_{60} , C_{70} после их нагрева до 212 и 257 °С соответственно. Аналогичное поведение максимумов C_{1s} -спектров наблюдается при всех температурах нагрева в интервале 20 – 400 °С. Наблюдаемый эффект повторяется при повторных циклах нагрев–охлаждение, а скорость возврата наблюдаемых значений энергий связи максимумов C_{1s} -спектров в сторону исходных величин различна для C_{60} и C_{70} .

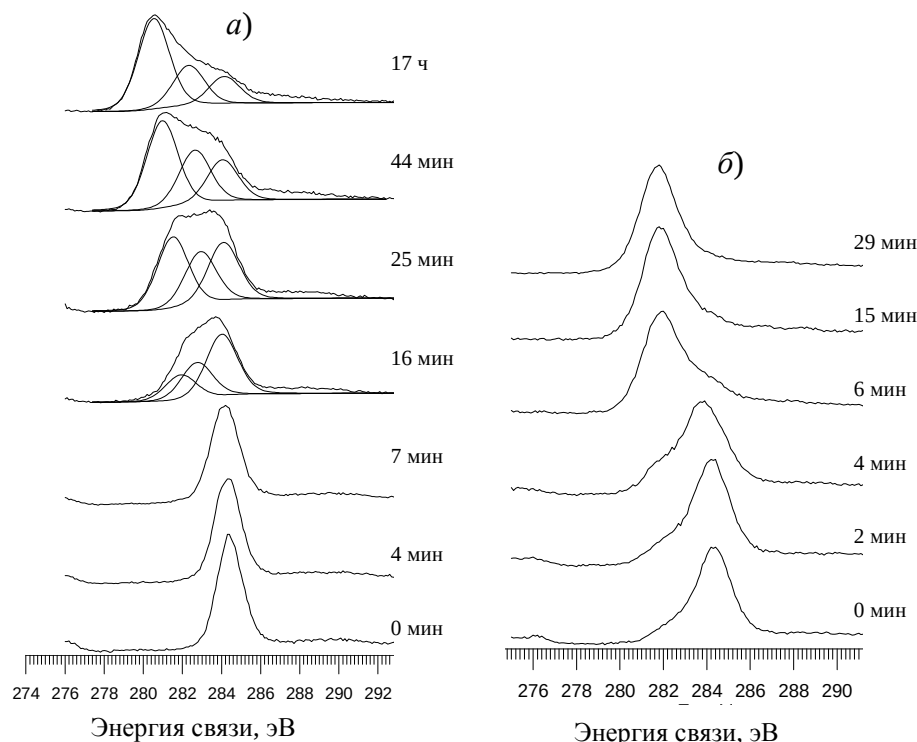


Рис. 4. Смещение C_{1s} -спектров фуллеритов при охлаждении:
а) C_{60} , охлаждение от 212 °С; б) C_{70} , от 257 °С

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Положение экспериментальных рентгеноэлектронных спектров по шкале энергий связи определяется рядом факторов, в том числе химическим сдвигом, обусловленным характером межатомного взаимодействия в веществе, ближайшим окружением атомов изучаемого элемента и др., а также эффектами зарядки поверхности. Минимальные значения $E_{св}$ C_{1s} -спектров химических соединений углерода характерны для карбидов переходных металлов III-IV групп. Для сложных неорганических и органических соединений углерода с участием кислорода и галогенов $E_{св}$ C_{1s} -спектров лежат в области 288 – 292 эВ [5]. В работе [8], где проведено РФЭС исследование графитов различной природы, коксов, стеклоуглерода, показано, что $E_{св}$ C_{1s} -спектров лежат в области 284 – 285 эВ.

Эффекты, связанные с зарядкой поверхностного анализируемого слоя в полупроводниках и диэлектриках, проявляются, как правило, в виде смещения всех регистрируемых спектров в сторону возрастания их $E_{св}$ вследствие накопления положительного заряда на поверхности в процессе фотоэффекта. Возможна и отрицательная зарядка поверхностного слоя при наличии большого числа вторичных электронов в пространстве вблизи исследуемой поверхности образца с низкой проводимостью и наличии условий их накопления на этой поверхности, например, при подаче положительного потенциала на образец. Эти эффекты могут быть нестабильными во времени, особенно в начальный момент облучения.

Фуллериты при комнатной температуре являются полупроводниками с величиной запрещенной зоны порядка 2 эВ. При этом электрические свойства фуллеритов существенно зависят от температуры, их кристаллической структуры, геометрических параметров [11, 12]. В частности, в тонких пленках фуллеритов величина запрещенной зоны и энергия активации проводимости, а значит и электропроводность, зависят от их толщины. Установлено [11], что темновая электропроводность пленок фуллерита C_{60} при нагреве от комнатной температуры до 250 °С может возрастать на 6 порядков – от 10^{-9} до 10^{-3} (Ом·см) $^{-1}$.

Фуллерены обладают сродством к электрону и, соответственно, являются электронными акцепторами [12]. Наблюдаемый в настоящей работе значительный сдвиг $C1s$ -спектров исследуемых фуллеритов (до 5 эВ) в сторону меньших значений $E_{св}$, по сравнению со значениями для графитов, коксов и других углеродных материалов ($\sim 284 - 285$ эВ), по-видимому, объясняется накоплением отрицательного заряда в сверхтонком поверхностном слое фуллеритов. Последнее обусловлено их высокими электронными акцепторными свойствами и низкой электропроводностью при комнатной температуре. Накопление отрицательного заряда может идти за счет аккумуляции вторичных электронов, присутствующих у поверхности образца из камеры спектрометра, особенно при подаче положительного потенциала на образец-держатель, что имеет место при используемой схеме развертки электронного спектра в спектрометрах ЭС-2401. Наблюдаемый эффект отрицательной зарядки поверхностного слоя должен отсутствовать при разрушении фуллеритов и молекул фуллеренов при нагреве выше температуры их стабильности или при возрастании проводимости, хотя бы в тонком поверхностном слое, что обеспечит стекание избыточного отрицательного заряда с поверхности образца. Эффект зарядки может быть снят, например, напылением на поверхность порошков сверхтонкого слоя проводящего вещества или смешиванием частиц фуллеритов с дисперсным металлическим порошком (в нашем случае – меди).

Это предположение подтверждается результатами, полученными на образце после разрушения фуллерита, а также при механическом перемешивании фуллерита с дисперсным

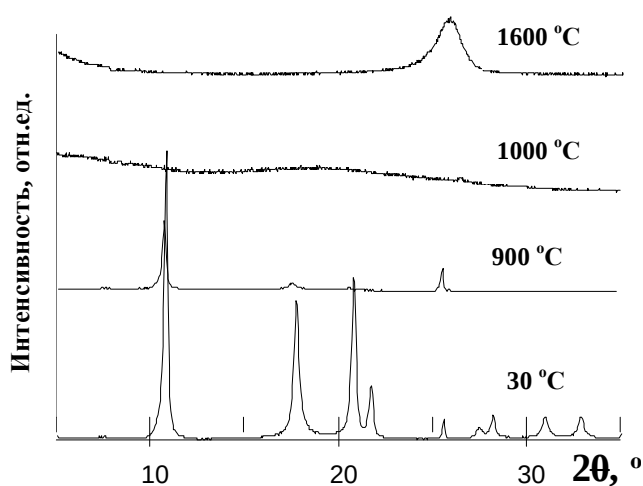


Рис. 5. Изменение структуры фуллерита после отжига при 900, 1000 и 1600 °С

металлическим порошком меди, являющимся хорошим проводником. После высокотемпературной обработки (1600 °С, 2 часа) смеси фуллерита $C_{60/70}$, когда согласно данным рентгеноструктурного анализа фиксируется полное разрушение кристаллической структуры фуллерита с последующим формированием графита (рис. 5), $C1s$ -спектры принимают стандартное положение по шкале энергии связи (рис. 1, *g*). Полученный результат объясняется отсутствием акцепторных свойств и возрастанием проводимости вследствие разрушения молекул фуллеренов и структуры фуллерита, а при использовании меди – стеканием отрицательного заряда с поверхностей частиц фуллерита через проводящий порошок металла. Исходя из этого, можно утверждать, что обратимые

смещения спектров $C1s$ при нагреве и последующем охлаждении в интервале 20 – 400 °С связаны с обратимым изменением проводящих свойств поверхностных слоев частиц фуллеритов, что согласуется с данными других авторов по температурной зависимости электропроводности тонких пленок аналогичных материалов [13]. Возрастание электропроводности при повышении температуры приводит к снятию зарядки, а ее снижение при охлаждении – к накоплению поверхностного заряда, что экспериментально проявляется в увеличении и уменьшении экспериментальных значений $E_{св}$ $C1s$ -спектров (рис. 2, 4).

Кроме того, эффект накопления отрицательного заряда в поверхностных слоях фуллеритов, связанный с их высокими электронными акцепторными свойствами и низкой электропроводностью вблизи комнатной температуры, проявляется при определенных экспериментальных условиях, в частности, при используемой моде регистрации спектров с приложением положительного потенциала к исследуемому образцу. Сравнение результатов исследований, рассмотренных выше, и выполненные на электронном спектрометре с магнитной фокусировкой ЭМС-3, в котором образец имеет электрический контакт с корпусом спектрометра, развертка электронного спектра осуществляется изменением магнитного поля энергоанализатора, не выявили аномальное смещение $E_{\text{св}}$ C1s-спектра фуллеритов (см. рис. 1, точечный спектр).

Согласно данным результатов рентгеноструктурного анализа, полученные для фуллерита C_{60} при 20 °С и непосредственно в процессе нагрева до 400 °С, при сохранении ГЦК-структуры фуллерита C_{60} с повышением температуры наблюдается уменьшение интенсивностей рефлексов и увеличение параметра решетки от 14,162 до 14,227 Å при 300 °С и до 14,235 Å при 400 °С [14]. Методом ДСК каких-либо структурно-фазовых изменений в чистых C_{60} в процессе нагрева в интервале температур 25 – 400 °С не обнаружено [15].

Изменения $E_{\text{св}}$ C1s-спектров в интервале температур 50 – 100 °С (C_{60}) и 200 – 250 °С (C_{70}), обусловленные изменениями электрических свойств, отражают изменения структурного состояния поверхностных слоев фуллеритов, поскольку существует корреляция между кристаллической структурой и электрическими свойствами фуллеритов [13]. Изменение $E_{\text{св}}$ C1s-спектра при разрушении в поверхностном слое кристаллической структуры алмаза, допированного фосфором, при нагреве наблюдали, например, в работе [16]. Сложная структура C1s-спектров фуллеритов (например, для C_{70} при 200 °С и C_{60} при 100 °С, рис. 2, а, б) свидетельствует о том, что при определенных температурах в поверхностном слое фуллеритов в зоне РФЭС анализа находятся области вещества с различным зарядовым состоянием вследствие неоднородностей электрических свойств и кристаллической структуры.

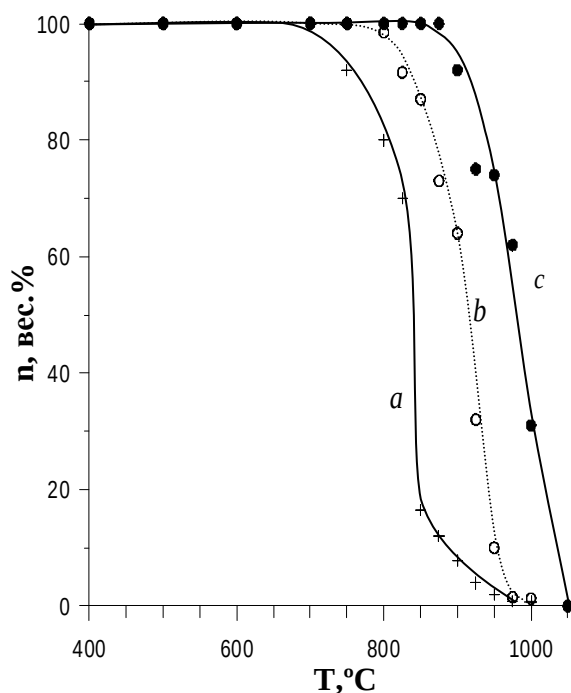


Рис. 6. Количественная оценка стабильности фуллеренов методом УФ-спектроскопии после отжига в среде СО, 30 мин: + – смесь $C_{60/70}$, o – C_{60} , • – C_{70}

Результаты РФЭС данных (рис. 3), характеризующих сверхтонкие наноразмерные слои материала, показывают, что уменьшение избыточного заряда в поверхностных слоях фуллерита C_{70} при нагреве происходит при более высоких температурах, чем для C_{60} и смеси $C_{60/70}$. Это качественно согласуется с результатами УФ-спектральных исследований термической стабильности фуллеритов (рис. 6), детальный анализ которых представлен в работах [17, 18]. На рис. 6 проиллюстрированы результаты количественных данных изменения массовой доли n фуллеренов $C_{60/70}$ (а), C_{60} (b), C_{70} (с) в зависимости от температуры отжига фуллеритов в среде СО. Видно, что термическая стабильность фуллеренов C_{70} более высокая, чем C_{60} . Это косвенно подтверждает взаимосвязь изменений электрических свойств со структурными изменениями в сверхтонких поверхностных слоях при термических воздействиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС исследованы фуллериты C_{60} , C_{70} и смеси $C_{60/70}$ при их нагреве и последующем охлаждении в условиях высокого вакуума. Показано, что:

1. При комнатной температуре обнаружены аномально низкие значения $E_{св}$ $C1s$ -спектров исходных фуллеритов, положение максимума которых зависит от их типа – 278,3; 279,4 и 281 эВ для C_{70} , C_{60} и смеси $C_{60/70}$ соответственно, что на 3–5 эВ ниже значений, характерных для других форм углерода (для графита $E_{св} = 284,3$ эВ).

2. Низкие значения $E_{св}$ $C1s$ -спектров исходных фуллеритов связаны с их высокими акцепторными свойствами, которые обеспечивают при используемой моде регистрации спектров накопление отрицательного заряда в анализируемом поверхностном слое.

3. В процессе нагрева наблюдается рост $E_{св}$ регистрируемых $C1s$ -спектров достигая стандартных значений 284,5 – 284,8 эВ при температурах > 100 °C для C_{60} , $C_{60/70}$ и 250 °C для C_{70} . При последующем охлаждении фуллеритов в камере спектрометра наблюдается последовательный обратный сдвиг максимумов $C1s$ -спектров в сторону меньших $E_{св}$ до значений 280,2 – 280,6 эВ.

4. Предположено, что обратимые смещения $C1s$ спектров в цикле нагрев-охлаждения в интервале температур 20 – 400 °C обусловлены температурными изменениями электропроводности и акцепторных свойств сверхтонких поверхностных слоев частиц фуллеритов.

Авторы благодарят А.В. Холзакова и Н.С. Теребову за съемки, выполненные на электронном спектрометре ЭМС-3, к.ф.-м.н. В.В. Аксенову за УФ-спектральный анализ фуллеритов.

Работа выполнена в рамках НИР № гос. регистрации АААА–А16–116021010084–2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shinar J. Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials. New York: Marcel Dekker Publ., 2000. 380 p.
2. Guld D. M., Martin N. Fullerenes: from synthesis to optoelectronic properties. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ., 2002. 440 p.
3. Kadish K. M., Ruoff R. S. Fullerenes: chemistry, physics, and technology. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. 968 p.
4. Майстренко М. И., Аникина Н. С., Золотаренко А. Д., Лысенко Е. А., Сивак Г. А., Щур Д. В. Определение коэффициентов экстинкции растворов C_{60} и C_{70} с помощью ЭВМ // Труды VIII Международной Конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Судак, Крым, Украина, 14-20 Сентября 2003. С. 598-600. <http://ichms03.ichms.org/book/download/0596-0599.pdf> (дата обращения 18.07.2018).
5. Микушкин В. М., Шнитов В. В., Брызгалов В. В., Гордеев Ю. С., Болталина О. В., Гольд И. В., Молодцов С. Л., Вялых Д. В. Структура внутренних электронных уровней фтор-фуллеритов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ // Письма в Журнал технической физики. 2009. Т. 35, № 6. С. 17-24.
6. Schlögl R., Boehm H. P. Influence of crystalline perfection and surface species on the X-ray photoelectron spectra on natural and synthetic graphites // Carbon, 1983, vol. 21, iss. 4, pp. 345-358.
7. Wohlers M., Werner H., Herein D., Schedel-Niedrig T., Bauer A., Schlögl R. Reaction of C_{60} and C_{70} with molecular oxygen // Synthetic Metals, 1996, vol. 77, iss. 1-3, pp. 299-302.
8. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
9. Leiro J. A., Heinonen M. H., Laiho T., Batirev I. G. Core-level XPS spectra of fullerene, highly oriented pyrolytic graphite, and glassy carbon // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2003, vol. 128, iss. 2-3, pp. 205-213.
10. Ramm M., Ata M., Brzezinka K.-W., Gross T., Unger W. Studies of amorphous carbon using X-ray photoelectron spectroscopy, near-edge X-ray-absorption fine structure and Raman spectroscopy // Thin Solid Films, 1999, vol. 354, pp. 106-110.
11. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. Обзор // Физика и техника полупроводников. 2001, Т. 35, № 3. С. 257-293.
12. Макарова Т. Л., Захарова И. Б. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов. СПб.: Наука, Ленинградское отделение, 2001. 68 с.

13. Zhai R.-S., Das A., Hsu C. K., Han C.-C., Canteenwala T., Chiang L.Y., et al. Polymeric fullerene oxide films produced by decomposition of hexanitro [60] fullerene // *Carbon*, 2004, vol. 42, iss. 2, pp. 395-403.
14. Никонова Р. М., Мерзлякова М. А., Мухгалин В. В., Аксенова В. В., Ладьянов В. И. Термическая стабильность фуллеритов C_{60} // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56, № 5. С. 57-60.
15. Еремина М.А., Никонова Р.М., Ладьянов В.И., Аксенова В.В. Структурно-фазовое состояние смесей фуллеренов C_{60} - C_{70} // *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83, № 11. С. 1231-1233.
16. Kumaragurubaran S., Yamada T., Shikata S. Annealing effects in H- and O-terminated P-doped diamond (111) surfaces // *Diamond and Related Materials*, 2008, vol. 17, pp. 472-475.
17. Никонова Р. М., Мерзлякова М. А., Ладьянов В. И., Аксенова В. В. Термическая стабильность фуллерен/фуллеритов // *Материаловедение*. 2011. № 10. С. 2-6.
18. Никонова Р. М., Мерзлякова М. А., Ладьянов В. И., Аксенова В. В. Особенности термического поведения смеси фуллеренов $C_{60/70}$ // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86, № 7. С. 1238-1244.

EFFECT OF TEMPERATURE ON CHANGES X-RAY C1s PHOTOELECTRON SPECTRA OF FULLERITES

Nikonova R. M., Gil'mutdinov F. Z., Lad'yanov V. I.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The C_{60} , C_{70} and $C_{60/70}$ mixture surfaces have been studied under heating followed by cooling under high vacuum by XPS: Has been found out for fullerites abnormally low Eb values of the C1s-spectra at room temperature whose maxima positions depend on types of fullerite – 278.3; 279.4 and 281 eV for C_{60} , C_{70} and $C_{60/70}$ mixture, respectively, which is 3-5 eV lower in comparison with other carbon form (for graphite Eb = 284.3 eV). Abnormally low Eb values of the C1s-spectra of initial fullerites are due to high affinity to an electron of fullerite and their low conductivity, that provide accumulation of the negative electron charge in the surface layer under the used mode of the spectra recording. Has been shown that in the process of heating one observes the growth of EB of C1s-spectra up to standard values of 284.5-284.8 eV at the temperatures > 100 °C for C_{60} , $C_{60/70}$ and 250 °C for C_{70} . The reversible shifts of the C1s-spectra under heating followed by cooling in the range of temperatures 20-400 °C are due to the temperature changes of conductivity and acceptor properties of thin surface layers of the fullerites.

KEYWORDS: fullerites, graphite, X-ray photoelectron spectroscopy, C1s lines.

REFERENCES

1. Shinar J. *Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials*. New York: Marcel Dekker Publ., 2000. 380 p.
2. Guld D. M., Martin N. *Fullerenes: from synthesis to optoelectronic properties*. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ., 2002. 440 p.
3. Kadish K. M., Ruoff R. S. *Fullerenes: chemistry, physics, and technology*. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. 968 p.
4. Maystrenko M. I., Anikina N. S., Zolotarev A. K., Lysenko E. A., Sivak G. A., Schur D. V. Evaluation of extinction coefficients of C_{60} and C_{70} solutions using PC. *Proceedings of VIII International Conference «Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides» ICHMS'2003*, Ukraine, September 14-20, 2003, pp. 596-598. <http://ichms03.ichms.org/book/download/596-597.pdf> (accessed July 7, 2018).
5. Mikoushkin V. M., Shnitov V. V., Bryzgalov V. V., Gordeev Yu. S., Boltalina O. V., Goldt I. V. et. al. Core electron level structure in $C_{60}F_{18}$ and $C_{60}F_{36}$ fluorinated fullerenes. *Technical Physics Letters*, 2009, vol. 35, iss. 3, pp. 256-259. <https://doi.org/10.1134/S1063785009030183>
6. Schlögl R., Boehm H. P. Influence of crystalline perfection and surface species on the X-ray photoelectron spectra on natural and synthetic graphites. *Carbon*. 1983, vol. 21, iss. 4, pp. 345-358. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(83\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(83)90127-6)
7. Wohlers M., Werner H., Herein D., Schedel-Niedrig T., Bauer A., Schlögl R. Reaction of C_{60} and C_{70} with molecular oxygen. *Synthetic Metals*, 1996, vol. 77, iss. 1-3, pp. 299-302. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80106-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80106-8)
8. Nefedov V. I. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* [X-Ray Electron Spectroscopy of Chemical Compounds]. Moscow: Khimiya Publ., 1984. 256 p.
9. Leiro J. A., Heinonen M. H., Laiho T., Batirev I. G. Core-level XPS spectra of fullerene, highly oriented pyrolytic graphite, and glassy carbon. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2003, vol. 128, iss. 2-3, pp. 205-213. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00284-0](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00284-0)
10. Ramm M., Ata M., Brzezinka K.-W., Gross T., Unger W. Studies of amorphous carbon using X-ray photoelectron spectroscopy, near-edge X-ray-absorption fine structure and Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 1999, vol. 354, pp. 106-110. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00641-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00641-0)

11. Makarova T. L. Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes. *Semiconductors*, 2001, vol. 35, no. 3, pp. 243-278. <https://doi.org/10.1134/1.1356145>
12. Makarova T. L., Zakharova I. B. *Elektronnaya struktura fullerenov i fulleritov* [Electronic structure of fullerenes and fullerites]. St. Petersburg: Nauka, LO Publ., 2001. 68 p.
13. Zhai R.-S., Das A., Hsu C. K., Han C.-C., Canteenwala T., Chiang L.Y., et al. Polymeric fullerene oxide films produced by decomposition of hexanitro [60] fullerene. *Carbon*, 2004, vol. 42, iss. 2, pp. 395-403. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.11.014>
14. Nikonova R. M., Merzlyakova M. A., Mukhgalin V. V., Aksenova V. V., Lad'yanov V. I. Termicheskaya stabil'nost' fulleritov S_{60} . *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal Chemistry and Chemical Technology], 2013, vol. 56, no. 5, pp. 57-60.
15. Eremina M. A., Nikonova R. M., Lad'yanov V. I., Aksenova V. V. The Structural-Phase State of C_{60} - C_{70} Fullerene Mixtures. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2009, vol. 83, iss. 11, pp. 1924-1934. <https://doi.org/10.1134/S0036024409110193>
16. Kumaragurubaran S., Yamada T., Shikata S. Annealing effects in H- and O-terminated P-doped diamond (111) surfaces. *Diamond and Related Materials*, 2008, vol. 17, pp. 472-475. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.12.068>
17. Nikonova R. M., Merzlyakova M. A., Lad'yanov V. I., Aksyonova V. V. X-ray diffraction and UV/Vis spectroscopic study on thermal stability of fullerenes/fullerites. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 44-47. <https://doi.org/10.1134/S2075113312010091>
18. Nikonova R.M., Merzlyakova M.A., Lad'yanov V.I., Aksyonova V.V. Thermal behavior of a mixture of fullerenes and fullerites $C_{60/70}$. *The Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 86, no. 7, pp. 1121-1127. <https://doi.org/10.1134/S0036024412070205>

Никонова Роза Музафаровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-69-55, e-mail: Rozamuz@udman.ru

Гильмутдинов Фаат Залалутдинович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник,
Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 43-01-63, e-mail: gilmutdinov@udman.ru

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, руководитель НЦ МФМ УдмФИЦ УрО
РАН, тел. +7(3412)21-65-77, e-mail: las@udman.ru