

## ОБЗОРЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

### Адсорбция молекул фторфуллеренов на поверхностях металлов и полупроводников

А. И. Орешкин,<sup>1,а</sup> Р. З. Бахтизин,<sup>2</sup> Д. А. Музыченко,<sup>1</sup> С. И. Орешкин,<sup>3</sup> М. Н. Петухов,<sup>4</sup> В. И. Панов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет.  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет, факультет физической электроники.  
Россия, 450074, Уфа.

<sup>3</sup> Государственный астрономический институт имени П. К. Штернберга  
Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.  
Россия, 119234, Москва, Университетский проспект, д. 13.

<sup>4</sup> ICB, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté. France, 21078, Dijon.

Поступила в редакцию 28.01.2021, после доработки 14.02.2021, принята к публикации 09.03.2021.

Проведены измерения методами сканирующей туннельной микроскопии/ спектроскопии (СТМ/СТС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и выполнены *ab initio* вычисления плотности электронных состояний для молекул фторфуллеренов на поверхности полупроводников и металлов. Рассмотрено поведение молекул фторфуллеренов с разным стехиометрическим составом. Установлено, что сильно полярная молекула  $C_{60}F_{18}$  предпочитает быть ориентированной атомами фтора по направлению к поверхности полупроводников. В случае металлической поверхности возможно отклонение дипольного момента от направления нормали к поверхности, вызванное балансом между межмолекулярным взаимодействием и взаимодействием между молекулой и поверхностью. Молекулы фторфуллеренов имеют тенденцию к потере ими атомов фтора в течение времени, что позволяет использовать их в качестве источника фтора в процессах фторирования поверхности металлов и осуществления локальной химической реакции на поверхности полупроводников.

**Ключевые слова:** фотоэлектронная спектроскопия, фторфуллерены, поверхностные наноструктуры, локальные химические реакции.

УДК: 544.03. PACS: 61.48.+с

#### ВВЕДЕНИЕ

Предложенная в 1990 г. прогрессивная технология синтеза и эффективной очистки фуллерена  $C_{60}$ , а также успешное выделение больших фуллеренов ( $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{96}$ , ...) [1–6], металлосодержащих фуллеренов [7–10] и фторфуллеренов [11] стимулировали бурный рост объема исследований в области физики и химии фуллеренов, включая создание новых материалов на их основе, нетрадиционных смазок и нелинейных оптических приборов. Фуллерены являются многообещающим материалом для создания электроактивных элементов в солнечных батареях и активных слоях в тонкопленочном органическом транзисторе [12, 13]. Уникальной особенностью молекулы фуллерена служит ее способность формировать большое количество дополнительных форм в химических реакциях. В целом можно выделить два класса возникающих новых форм. К первому из них можно отнести экзопроизводные молекул фуллеренов (атомы или набор атомов присоединены к внешней части остова молекулы фуллерена), ко второму — эндопроизводные (атомы или набор атомов расположены внутри остова молекулы фуллерена).

#### 1. ФТОРФУЛЛЕРЕНЫ И ИХ СТРОЕНИЕ

Среди экзопроизводных форм фуллерена особо интересным объектом исследования представляют молекулы фторфуллерена. Во-первых, это связано с малым

размером атома фтора и его высокой реакционной способностью. Сильный электроноакцепторный характер фтора приводит к резким изменениям в физических и химических свойствах молекулы фуллерена [14]. В частности, высокая реакционная способность  $C_{60}F_{36}$  позволила применить этот фторфуллерен в качестве допанта для создания *p*-типа проводимости в пентаcene, который используется для создания органических диодов Шоттки [15]. Эффект допирования пентацена фторфуллереном  $C_{60}F_{36}$  также использовался авторами работы [16] для создания органических полевых транзисторов. Во-вторых, существует большое разнообразие возможных конфигураций молекул фторфуллерена от  $C_{60}F_2$  до  $C_{60}F_{60}$  с четным числом атомов фтора, что открывает широкие возможности модификации свойств поверхностных структур, возникающих при адсорбции молекул фторфуллеренов на поверхность кристаллов. Для  $C_{60}$  основными продуктами фторирования являются  $C_{60}F_{48}$ ,  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}F_{18}$ , но многие второстепенные продукты от  $C_{60}F_2$  к  $C_{60}F_{20}$  также были идентифицированы. Наиболее распространенный ряд продуктов фторирования молекулы  $C_{60}$  показан на рис. 1. Молекула фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  вызывает интерес благодаря своей асимметричной форме и большому значению дипольного момента, достигающего величины 13.3 Д [17]. Фтор значительно изменяет изначально сферическую форму молекулы  $C_{60}$ : все 18 атомов фтора расположены над одной полусферой  $C_{60}$ , сильно сплющивая ее. «Верхнее» 6-координатное кольцо  $sp^2$ -гибридизованных атомов

<sup>а</sup> E-mail: oreshkin@spmlab.phys.msu.ru

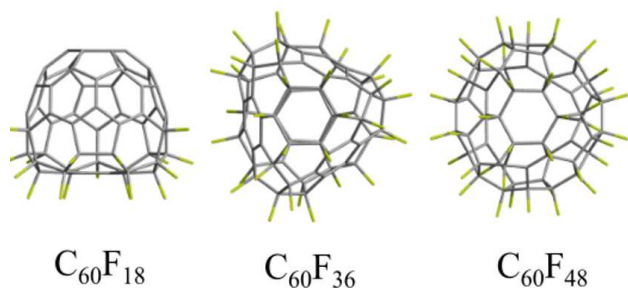


Рис. 1. Наиболее распространенные молекулы семейства фторфуллеренов

углерода (С) изолировано от оставшейся молекулярной системы «поясом» из  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода [18]. Строение молекулы  $C_{60}F_{48}$  подробно описано в работе Троянова и др. [19]. Отмечено, что молекула  $C_{60}F_{48}$  в некоторых случаях может быть представлена двумя изомерами ( $D_3$  и  $S_6$ ). Было установлено, что эти изомеры нельзя идентифицировать с помощью ядерного магнитного резонанса, и было выдвинуто предложение использовать инфракрасную спектроскопию для определения изомерного состава молекулы  $C_{60}F_{48}$  [20]. Из тридцати двойных связей в молекулярном остове  $C_{60}$  двадцать четыре превращаются в одинарные связи С—С, причем сорок восемь атомов углерода связаны с атомами фтора. Остальные шесть двойных связей почти равномерно распределены по остову, по три на каждом полушарии. Углеродный остов при этом становится деформированным [21].

В отличие от фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$ , который синтезировался преимущественно как отдельный изомер,  $C_{60}F_{36}$  состоит из трех изомеров, как следовало из первоначального спектроскопического анализа, а затем было подтверждено рентгеновской кристаллографией [22]. Самый распространенный изомер имеет симметрию  $C_3$ . Реже встречаются изомеры, имеющие симметрию  $T$  и  $C_1$ . Доля изомеров с  $T$ -симметричной структурой составляет 2%, в то время как отношение концентрации изомера с симметрией  $C_3$  к концентрации изомера с симметрией  $C_1$  можно оценить как 2:1 [23, 24]. Стоит упомянуть, что фторфуллерены  $C_{60}F_{48}$ ,  $C_{60}F_{36}$ ,  $C_{60}F_{24}$  и  $C_{60}F_{18}$  являются единственными фторированными производными фуллеренов, которые могут быть получены в достаточном количестве (в граммах) в синтетических процедурах с использованием различных типов фторированных реагентов [21]. По этой причине фторфуллерены  $C_{60}F_{48}$ ,  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}F_{18}$  представляют собой наиболее распространенные объекты исследования. Несмотря на достаточно полное изучение свойств молекул фторфуллеренов, большая часть исследований описывала их поведение в свободном состоянии. Важной проблемой в большинстве практических применений, основанных на использовании тонких молекулярных пленок, является создание однородных упорядоченных структур, так как наличие дефектов может критически влиять на характеристики созданных приборов. Поэтому оптимизация параметров роста органических структур для их успешного применения в наноэлектронике имеет большое значение. Взаимодействие с подложкой также модифицирует

электронную структуру адсорбированных молекул. Изучение физических и химических свойств органических молекул фторфуллеренов  $C_{60}F_n$  стало актуальным также по причине развития новых технологических приложений, основанных на локальном травлении поверхности. Данный обзор посвящен работам по изучению свойств молекул фторфуллеренов на поверхности металлов и полупроводников.

## 2. АДсорбция фторфуллеренов НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Нанотехнологии могут оказать существенное влияние на процесс изготовления полупроводниковых приборов. Ярким примером может служить использование размера и формы молекул для достижения локализованной химической реакции на нанометровом масштабе. В работах [25, 26] было проведено изучение тонких пленок молекул фторфуллеренов ( $C_{60}F_{42}$ ,  $C_{60}F_{44}$ ,  $C_{60}F_{48}$ ) на поверхности кремния  $Si(111)-(7 \times 7)$  методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения. При комнатной температуре молекулы фторфуллерена  $C_{60}F_x$  ( $x = 42-48$ ) реагируют с поверхностью  $Si(111)-(7 \times 7)$ . При этом участки адсорбции фтора локализованы вблизи молекул фторфуллеренов. При температуре  $300^\circ C$  наблюдается возникновение дефектов, вызванных травлением, которые имеют тенденцию увеличиваться в размерах, в непосредственной близости от адсорбированных на поверхности молекул  $C_{60}F_x$ . С увеличением температуры до  $400^\circ C$  происходит делокализация фтора на поверхности и «залечивание» протравленных участков вследствие диффузии атомов фтора и кремния (рис. 2).

Атомы фтора десорбируются с поверхности при температуре  $500^\circ C$  в виде соединения  $SiF_2$ , что дополнительно подтверждается изменением формы ступеней на  $Si(111)$  и созданием участков травления на террасах. Процесс диффузии фтора, наблюдаемый при  $400^\circ C$ , должен играть определяющую роль в механизме травления, так как движение адсорбированного на поверхности фтора необходимо для образования соединения вида  $SiF_2$ . В работе [27] было проведено изучение адсорбции молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  на поверхность  $Si(111)-(7 \times 7)$ . Было показано, что при комнатной температуре изначально адсорбированные молекулы фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  не реагируют с поверхностью  $Si(111)-(7 \times 7)$ , а также отсутствует движение молекул  $C_{60}F_{18}$  на  $Si(111)-(7 \times 7)$ , за исключением случайной тенденции смещения от углового дефекта до дефектной половинки элементарной ячейки поверхности (FHUC — faulted half of unit cell) во время СТМ-измерений. Отщепление атомов F от молекулы  $C_{60}F_{18}$  и их реакция с поверхностью происходит с течением времени. Были рассмотрены три возможные ориентации молекулы  $C_{60}F_{18}$  относительно поверхности (основанием вверх, основанием вниз и боковой стороной). Для каждой из этих конфигураций были проведены расчеты из первых принципов для определения энергии адсорбции молекулы  $E_{ad}$ , которая вычислялась из выражения:

$$E_{ad} = E(C_{60}F_{18}/Si) - E(C_{60}F_{18}) - E(Si),$$

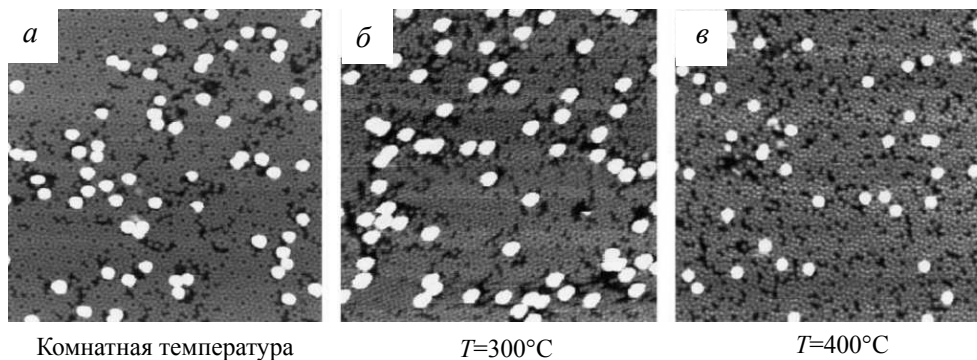


Рис. 2. СТМ-изображения поверхности Si(111)—(7×7) после адсорбции молекул фторфуллерепа при различных температурах (из данных [26])

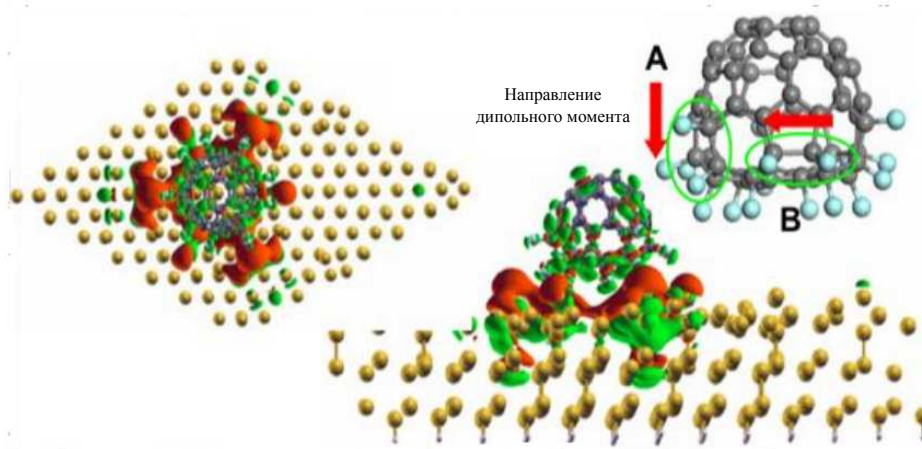


Рис. 3. Вид сверху и вид сбоку разности электронных зарядовых плотностей адсорбированной системы (поверхность+C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>) и суммы плотностей заряда молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> (без поверхности) и поверхности Si,  $\Delta\rho = \rho(C_{60}F_{18}/Si) - \rho(C_{60}F_{18}) - \rho(Si)$ . Зеленые и оранжевые изоповерхности ( $1.3 \times 10^{-5} \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) представляют собой избыток и дефицит заряда, соответственно. Дефицит заряда более заметен вокруг атомов F, находящихся в тесном контакте с атомами Si (из данных [27])

где  $E(C_{60}F_{18})$ ,  $E(Si)$  и  $E(C_{60}F_{18}/Si)$  представляют собой полные энергии свободной молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, поверхности Si(111)—(7×7) и объединенной системы соответственно. Среди трех различных ориентаций молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, рассмотренных на поверхности Si(111)—(7×7), энергия адсорбции для ориентации молекулы основанием вниз очень велика (6.65 эВ) по сравнению с 1.75 эВ для адсорбции основанием вверх и 1.79 эВ для боковой ориентации. Соответственно ожидается, что молекула C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> будет стремиться принять ориентацию, в которой атомы фтора направлены на адатомы Si. Чтобы отчетливо понять механизм взаимодействия молекулы фторфуллерепа с поверхностью, была рассчитана разность  $\Delta\rho$  плотностей зарядов, вызванных адсорбцией молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности Si(111) в конфигурации с атомами фтора, направленными вниз. Это было сделано путем вычитания суммарного заряда поверхности (без учета влияния молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>) и самой молекулы (без учета влияния поверхности) из заряда адсорбционной системы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/Si(111) при сохранении неизменными положения поверхностных атомов Si и молекулы. Следует отметить, что в эксперименте всегда наблюдается зависимость  $\rho(C_{60}F_{18}/Si)$ , но не  $\Delta\rho = \rho(C_{60}F_{18}/Si) - \rho(C_{60}F_{18}) - \rho(Si)$ , поэтому не следует ожидать строгого соответствия теории эксперименту.

На рис. 3 показано, что основным эффектом адсорбции — поляризации поверхности Si(111)—(7×7), тогда как распределение плотности заряда в молекуле не очень важно. Начальная стадия адсорбции молекул C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности Si(100)—(2×1) была изучена в работе [28]. Из полученных СТМ-данных был сделан вывод, что начальное зарождение молекул C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> может происходить как на ступенях, так и на террасах поверхности Si(100)—(2×1).

Энергия адсорбции молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> имеет максимальное значение ~ 12.1 эВ для случая, когда молекула ориентирована атомами фтора по направлению к поверхности, что намного больше значения энергии адсорбции той же молекулы на поверхности Si(111)—(7×7) (6.65 эВ). Две характерные особенности четко различимы на представленном СТМ-изображении (рис. 4). Первая из них — наблюдение зигзагообразного изгиба димеров, которые образуют c(4×2)-реконструкцию в окрестности адсорбированных молекул C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>. Аналогичная картина наблюдалась в [29], где изучалось влияние дефектов на чистой поверхности Si и в [30], где авторы изучали адсорбцию молекул C<sub>60</sub> на поверхности Si(100)—(2×1). В качестве второй особенности было замечено, что почти все осажденные при комнатной температуре молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> расположены в углублениях между рядами димеров и случайно распределены



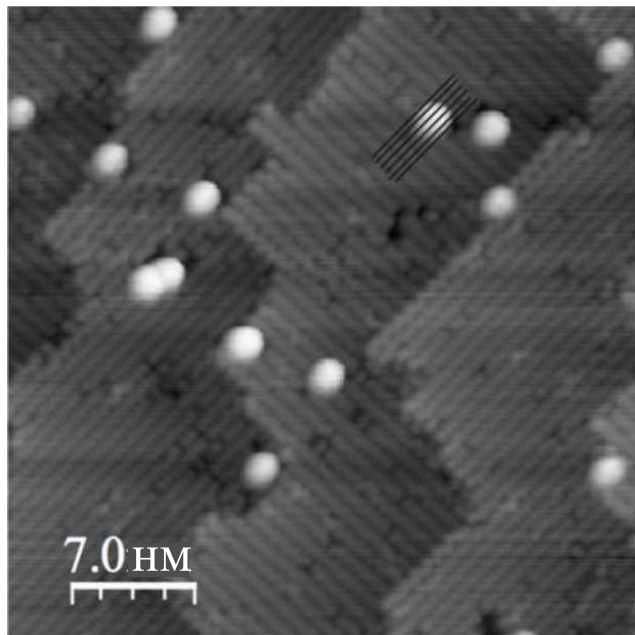


Рис. 4. Начальная стадия адсорбции молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Si(100)-(2 \times 1)$ . СТМ-изображение заполненных электронных состояний;  $U_s = -2.0$  В,  $I_t = 20$  пА (из данных [28])

по поверхности. Для адсорбции молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Si(100)-(2 \times 1)$  эта особенность была первоначально замечена в [31] и подтверждена в [30]. Были рассмотрены участки адсорбции с четырьмя димерами или двумя димерами в углублении между димерными рядами. Чтобы оценить, какой адсорбционный участок предпочтителен, использовалось СТМ-изображение высокого разрешения, которое показывает четкую структуру димеров на поверхности  $Si(100)-(2 \times 1)$  и адсорбированные на ней молекулы  $C_{60}F_{18}$ . На рис. 4 проведено несколько линий вдоль направления (011) (параллельно оси димеров Si—Si) в области адсорбированной изолированной молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Из этой схемы ясно видно, что центр молекулы расположен точно в углублении между двумя рядами димеров. Поэтому наиболее вероятно, что участок адсорбции, окруженный четырьмя димерами, является наиболее предпочтительным для адсорбции отдельных молекул  $C_{60}F_{18}$ . Латеральный размер наблюдаемых с помощью СТМ молекул  $C_{60}F_{18}$  был оценен равным  $20 \text{ \AA}$  из расчета, что расстояние между смежными димерами в ряду хорошо известно и равно  $3.84 \text{ \AA}$ . Экспериментальное значение латерального размера молекулы больше, чем реальное, поскольку СТМ-изображение представляет собой свертку электронной плотности состояний образца и зондирующего острия. Из наблюдаемых в экспериментах спектров сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) и рассчитанной плотности электронных состояний сделано заключение, что ширина запрещенной зоны между верхней заполненной молекулярной орбиталью (НОМО) и нижней вакантной молекулярной орбиталью (ЛУМО) адсорбированной молекулы уменьшается по сравнению с изолированной молекулой. В работе [32] проведены СТМ/СТС измерения, характеризующие отдельные молекулы  $C_{60}F_{36}$ , адсорбированные на поверхности  $(7 \times 7)-Si(111)$ . Было по-

казано, что адсорбированные молекулы  $C_{60}F_{36}$  могут существовать на поверхности как изомеры с тремя типами симметрии (Т, С3, С1). Из спектроскопических измерений  $z(V)$ ,  $(dI/dV)/(I/V)$  сделан вывод, что величина запрещенной зоны между НОМО—ЛУМО-орбиталями адсорбированной молекулы составляет приблизительно 3 эВ. Показано, что молекула фторфуллерена может занимать любой участок адсорбции поверхности кремния (угловой дефект, «FHUC»-половина, «UHUC»-половина). Этот факт свидетельствует о сильном взаимодействии между молекулой и подложкой. Адсорбированная на поверхности  $Si(111)-(7 \times 7)$  молекула  $C_{60}F_{36}$  остается стабильной и сохраняет равновесную конфигурацию в течение нескольких часов.

### 3. АДсорбция фторфуллеренов на поверхности металлов

Успешная реализация архитектуры металлоорганических устройств требует детального изучения их морфологии на нанометровых масштабах, а также электронных свойств, таких как выравнивание энергетических электронных зон органической молекулы и металла и перенос заряда на границе раздела. Благодаря своим удивительным физическим (высокий электрический дипольный момент) и геометрическим свойствам (18 атомов фтора связаны только с одной полусферой молекулы  $C_{60}$ ) полярная молекула  $C_{60}F_{18}$  является наиболее привлекательным материалом среди фторированных фуллеренов для роста тонких органических пленок на металлических поверхностях. Детальное исследование структурных и электронных свойств тонких пленок фторфуллеренов (в частности,  $C_{60}F_{18}$ ), адсорбированных на металлических поверхностях, необходимо для дальнейших достижений в области развития органической наноэлектроники. Тем не менее до сих пор только ограниченное число исследований было посвящено этой проблеме. Электронная структура молекул фторфуллеренов, адсорбированных на поверхности металлов, как и сам механизм адсорбции, исследованы слабо. Вплоть до настоящего времени опубликовано всего лишь несколько работ. В работе [33] с помощью угловой зависимости спектров NEXAFS (развитая тонкая структура края поглощения рентгеновских лучей поверхностью) была определена ориентация молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности монокристалла никеля  $Ni(100)$ . Было установлено, что ось симметрии молекулы  $C_{60}F_{18}$  перпендикулярна к поверхности  $Ni(100)$  с ошибкой в пределах  $5^\circ$ , а сами молекулы упорядоченно ориентированы. В работе [34] была изучена адсорбция молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Au(111)$ . Было показано, что при низких температурах молекулы  $C_{60}F_{18}$  могут иметь различную ориентацию, но при этом их атомы фтора обращены к поверхности (рис. 5). Сравнение полученных результатов с адсорбцией  $C_{60}$  молекул на этой же поверхности показало влияние дипольного момента на электронную структуру отдельных молекул и на термодинамические свойства упорядоченных островков. Работа [35] посвящена формированию двумерной сверхструктуры из фторфуллеренов  $C_{60}F_{36}$  на поверхности  $Au(111)$ .

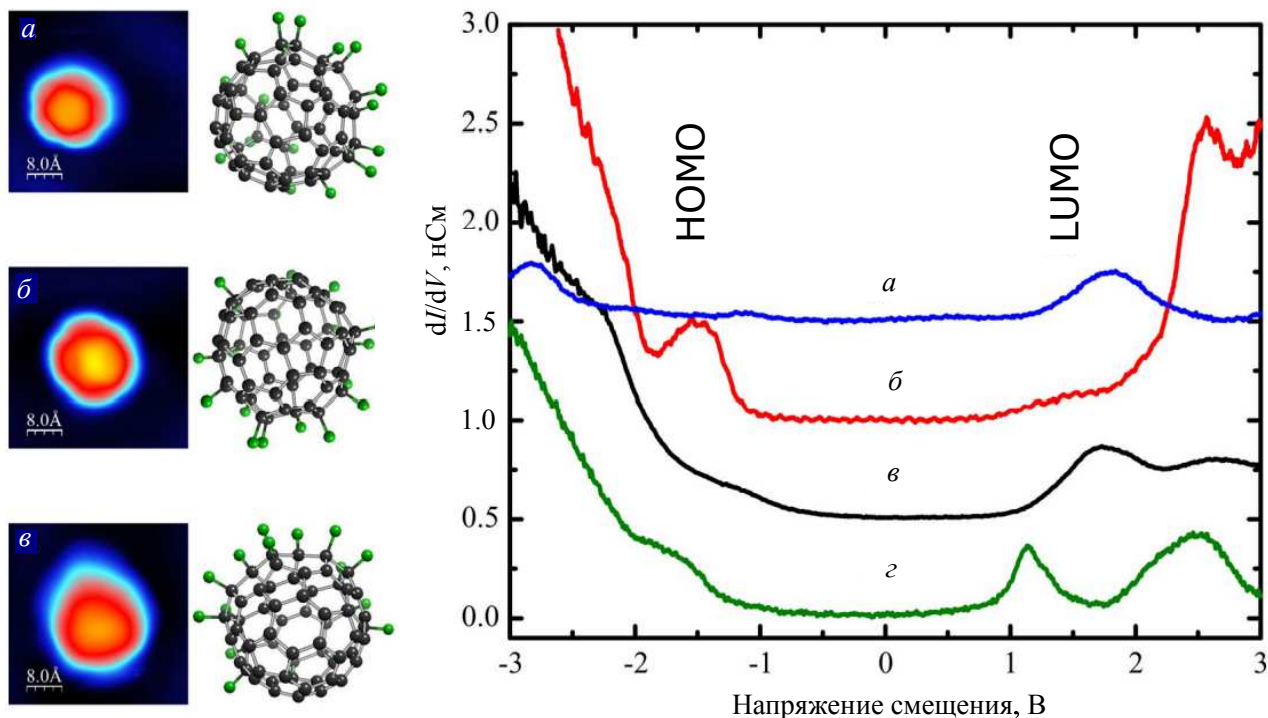


Рис. 5. СТМ-изображения и соответствующие спектры проводимости молекулы  $C_{60}F_{18}$  при их разной ориентации на поверхности подложки (из данных [34])

Анализ пространственного распределения нижней незаполненной молекулярной орбитали выявил образования однородных зон только с одним типом изомера ( $C_3$ ). Было показано, что возможность манипулирования атомами фтора в молекуле открывает контроль над ориентацией молекулы фторфуллерена по отношению к подложке. В работе [36] была изучена эволюция молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$  методом сканирующей туннельной микроскопии и с использованием расчетов на базе теории функционала плотности. Результаты показали, что фторсодержащие фуллерены  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$  поэтапно теряют атомы F. Наиболее энергетически выгодная конфигурация адсорбции реализуется, когда атомы фтора в исходной молекуле  $C_{60}F_{18}$  направлены на поверхность  $Cu$  и уже шесть атомов F покинули ее (рис. 6). Результаты также показали, что дальнейший распад  $C_{60}F_{12}$  молекул сильно зависит от начального покрытия поверхности молекулами  $C_{60}F_{18}$ . Первоначально отделившиеся от молекулы фторфуллерена атомы F образуют двумерную (2D) газовую фазу, которая затем медленно трансформируется в F-индуцированные поверхностные структуры [37]. Степень контакта между молекулой  $C_{60}F_{12}$  и поверхностью  $Cu(001)$  зависит от плотности двумерной газовой фазы.

Как следует из данных работы, время жизни фторсодержащих фуллеренов определяется плотностью 2D газовой фазы, возникающей в результате образования новых F-индуцированных структур и дальнейшего распада молекул  $C_{60}F_{12}$ . В работе [38] показано, что молекулы фторфуллерена на поверхности  $Cu(001)$  со временем превращаются в молекулы  $C_{60}$ . Быстрый распад молекул фторфуллерена наблюдается при покрытии не более 0.2 монослоя. В результате на поверхности  $Cu(001)$  образуются двумерные ост-

ровки, состоящие из чистых молекул  $C_{60}$ . Двумерные островки, состоящие из молекул фторфуллерена, образуются, когда начальное молекулярное покрытие превышает 0.5 монослоя. Молекулы внутри этих островков также имеют тенденцию к распаду со временем. Экспериментально было установлено, что атомы фтора полностью покидают исходные молекулы  $C_{60}F_{18}$ , адсорбированные на поверхности  $Cu(001)$ , через 250 ч, когда начальное молекулярное покрытие составляет 0.6 монослоя. Исследование фторфуллеренов также представляет интерес с точки зрения создания эффективного и безопасного источника фтора.

В этом смысле изучение поведения фторфуллеренов на поверхности металлов может создать условия для детального изучения процесса фторирования. На сегодняшний момент имеются данные по изучению адсорбции галогенов Cl [39–42], Br [43–45], I [46, 47] на металлах, тогда как структурные превращения поверхности, вызванные адсорбцией самого активного галогена F, стали изучаться сравнительно недавно [48–50]. В работе [48] в качестве источника фтора использовалась молекула  $C_{60}F_{18}$ . Был рассмотрен процесс фторирования меди  $Cu(001)$  и изучены поверхностные фазы, индуцированные атомами фтора (рис. 7). В работе [49] в качестве источника фтора рассматривалась молекула  $C_{60}F_{48}$ . Было показано, что молекулы  $C_{60}F_{48}$  нестабильны на поверхности меди  $Cu(001)$  и начинают терять атомы фтора сразу после адсорбции при комнатной температуре.

Более высокая энергия адсорбции атома фтора на поверхности меди, чем его энергия связи с фуллереновым остовом, способствует разложению молекулы. Дефторирование молекул фторфуллеренов и взаимодействие фтора с поверхностью продолжа-



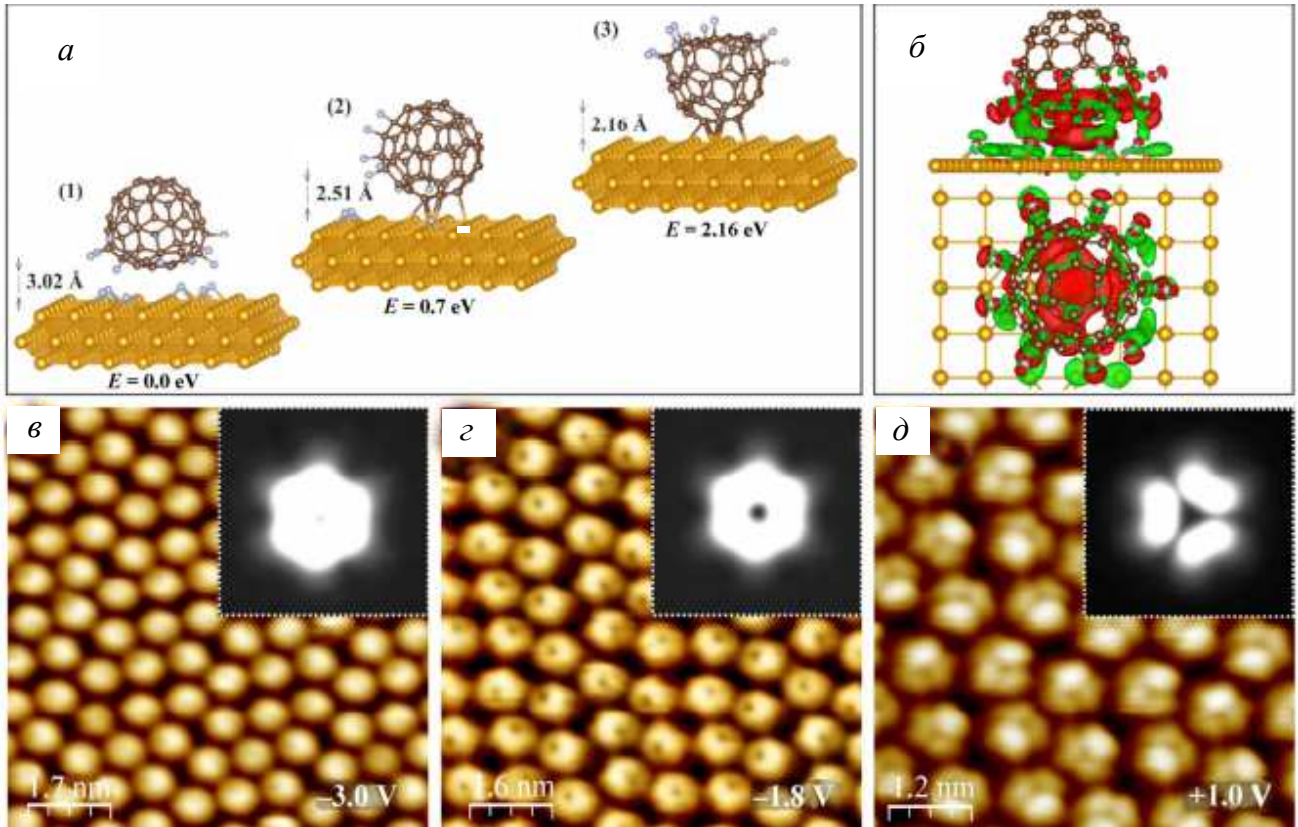


Рис. 6. *a* — Расчетные атомные структуры для трех различных ориентаций молекул  $C_{60}F_{18}$ , адсорбированных на поверхности  $Cu(001)$ . Энергии даны относительно наиболее энергетически выгодной (стабильной) конфигурации (1), в которой атомы фтора направлены к поверхности. *б* — Избыток и дефицит заряда  $\Delta\rho = \rho^{Cu(001):[C_{60}F_{12}+6F]} - \rho^{Cu(001):C_{60}F_{12}} - \rho^{Cu(001):6F}$  показаны для адсорбированной на поверхности  $Cu(001)$  молекулы фторфуллерена в конфигурации (1). *в, г* — СТМ-изображения заполненных (*в*) и незаполненных (*г*) электронных состояний фторфуллерена на поверхности  $Cu(001)$ , полученные с высоким пространственным разрешением. Соответствующие расчетные изображения показаны на вставках к рисункам *в, г* и *д*. Туннельный ток  $I_t = 20$  пА. Из данных [36]

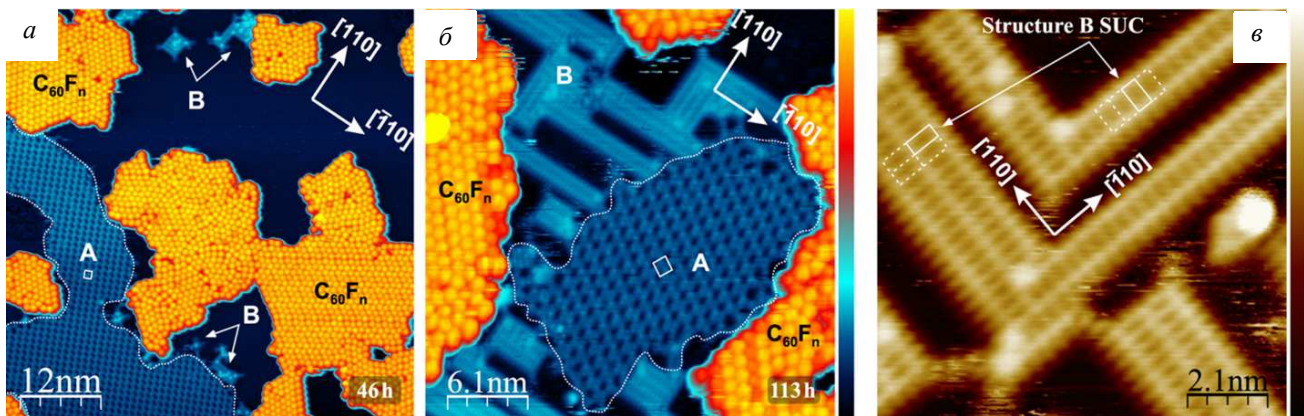


Рис. 7. СТМ-изображения постоянного тока ( $V_t = -1.9$  В,  $I_t = 25$  пА) поверхности  $Cu(001)$ , полученные через 46 ч (*a*) и 113 ч (*б*) после адсорбции 0.6 монослая  $C_{60}F_{18}$ . А и В указывают площадь, занимаемую поверхностными структурами А-типа (переходная) и В-типа ( $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{-}R45^\circ$ ) соответственно. Белыми четырехугольниками на *a* и *б* отмечена поверхностная элементарная ячейка переходной структуры. *в* — СТМ-изображение высокого пространственного разрешения структуры поверхности  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{-}R45^\circ\text{-F}$ . Белый прямоугольник на *в* показывает элементарную ячейку реконструкции поверхности  $Cu(001)\text{--}(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{-}R45^\circ\text{-F}$  (из данных [48])

ются до десятков часов. Таким образом, возможно проследить динамику химического превращения С, F и Cu элементов с помощью обычной фотоэлектронной спектроскопии. Анализ аппроксимации пиков РФЭС-спектров С 1s дает уникальный инструмент для определения средней стехиометрии разложившихся молекул и позволяет оценить количество

атомов фтора, взаимодействующих с поверхностью меди. F 1s- и Cu 2p-спектры дают дополнительную информацию о взаимодействии между фтором и медью (рис. 8, 9). Возможность отрыва атомов фтора от  $C_{60}F_{48}$  и степень их взаимодействия с медной поверхностью определяются степенью покрытия и временем, прошедшим с начала осаждения.

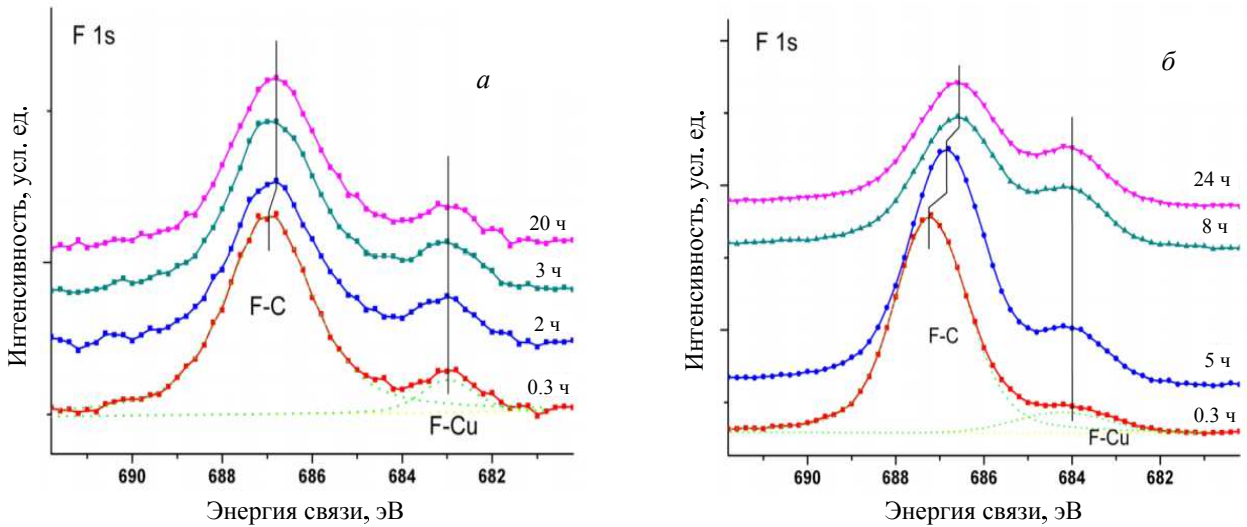


Рис. 8. Поведение РФЭС-спектров F 1s во времени: а — для субмонослойного покрытия, б — для монослойного покрытия. Спектры построены в том виде, в котором они получены и разнесены вдоль оси Y для наглядности (из данных [49])

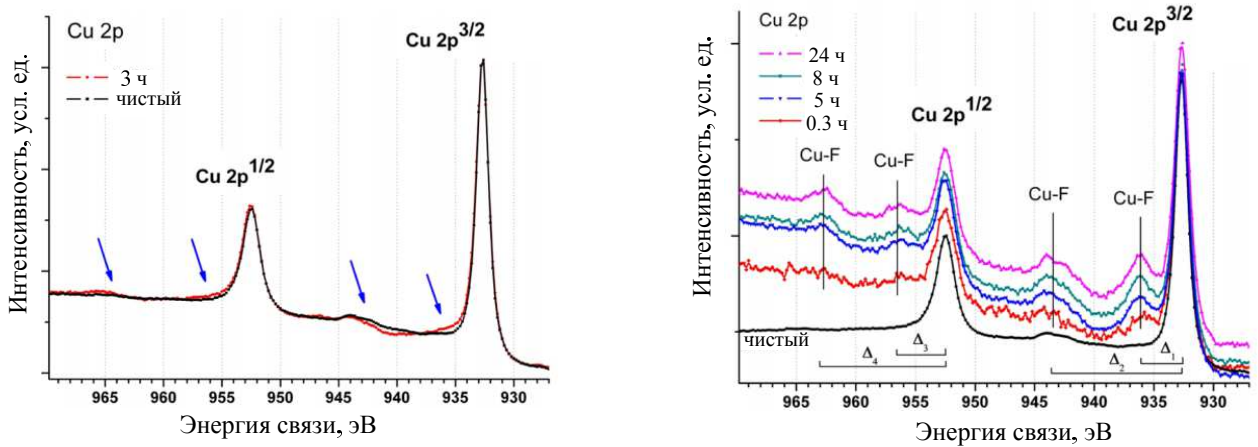


Рис. 9. Анализ спектров Cu 2p во времени (а) для субмонослойного покрытия (стрелками указаны различия спектров для чистой поверхности и поверхности с субмонослойным покрытием); б — для монослойного покрытия. Спектры смещены друг относительно друга для наглядности. Спектры нормированы на интенсивность пика Cu 2p<sup>3/2</sup> в случае чистого кристалла меди (из данных [49])

Для субмонослойного покрытия (0.2–0.4 монослоя) кристалла Cu(001) атомы фтора индуцируют появление реконструкции  $c(2 \times 2)$  на поверхности меди, формально соответствующей формуле Cu<sub>2</sub>F.

Суммарная потеря атомов фтора молекулами C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> в один день эквивалентна средней стехиометрии C<sub>60</sub>F<sub>12±1</sub> с возможным распределением продукта от чистого C<sub>60</sub> до C<sub>60</sub>F<sub>n</sub>, где  $n < 18$ . Монослойное покрытие C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> (1–2 монослоя) обеспечивает более существенное фторирование поверхности. Отделение фтора от молекул фторфуллерена продолжается до средней стехиометрии C<sub>60</sub>F<sub>19±1</sub>, что свидетельствует об образовании тонкой пленки дифторида меди CuF<sub>2</sub> на поверхности кристалла Cu(001). В работе [50] авторы для изучения поверхностных структур в результате распада молекул фторфуллерена C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> на поверхности меди Cu(001) использовали метод сканирующей туннельной микроскопии.

Из представленного СТМ-изображения видно, что при изначально низкой степени покрытия поверхности молекулами фторфуллерена происходит распад молекул с отделением атомов фтора. Как результат, на поверхности Cu(001) можно наблюдать островки, состоящие из молекул фуллерена C<sub>60</sub> и нуклеацию фториндуцированных структур.

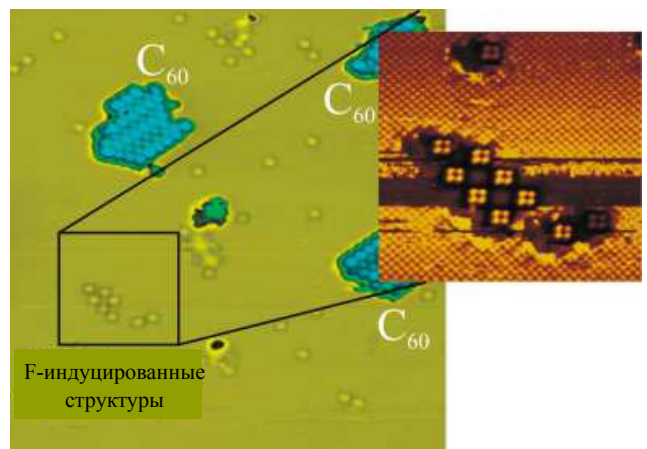


Рис. 10. СТМ изображение результата адсорбции молекул C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> на поверхность Cu(001) при степени покрытия 0.1 монослоя. На вставке — СТМ-изображение высокого разрешения областей зарождения структуры ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -R45°), индуцированной адсорбцией атомов фтора на поверхность Cu(001) (из данных [50])



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детально изучен вопрос о взаимодействии молекул фторфуллеренов с поверхностью металлов и полупроводников. Показана возможность осуществления локальной химической реакции на поверхности кремния при его взаимодействии с молекулами фторфуллеренов. Молекулы фторфуллеренов при взаимодействии с поверхностями полупроводников и металлов теряют атомы фтора. Физические и химические эффекты, возникающие в результате поэтапного отделения атомов фтора от остова  $C_{60}$ , могут быть технологически значимыми в наноразмерных химических реакциях. Представляет интерес практическое использование молекул фторфуллерена в качестве источников фтора для контролируемого поверхностного легирования. Проанализировано образование галогенидной фазы меди в результате эволюции молекулы фторфуллерена на поверхности  $Cu(001)$ . Экспериментальные СТМ- и РФЭС-результаты ясно показывают, что молекула фторфуллерена на поверхности  $Cu(001)$  постепенно, шаг за шагом, теряет атомы фтора. Показано, что постепенный отрыв атомов фтора приводит к появлению двумерной газовой фазы на поверхности  $Cu(001)$ , из которой со временем начинают образовываться F-индуцированные структуры. Дальнейший рост F-индуцированных структур зависит от исходного покрытия поверхности  $Cu(001)$  молекулами фторфуллерена. На начальном этапе на поверхности  $Cu(001)$  формируется «переходная» фаза, которая затем с течением времени постепенно трансформируется в стабильную поверхностную реконструкцию галогенида меди —  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})-R45^\circ$ . Исследования, посвященные изучению адсорбции фторфуллеренов на поверхности  $Au(111)$  и  $Ni(100)$ , не выявили распада молекул фторфуллерена с отщеплением атомов фтора. Согласно [51] с увеличением количества атомов фтора, связанных с остовом  $C_{60}$ , происходит уменьшение энергии связи между фтором и углеродом. Устойчивость молекулы будет сохраняться, если энергия связи атома фтора с остовом  $C_{60}$  больше, чем его энергия связи с поверхностью. Если два значения энергии сравнимы, решающую роль должно играть время проведения эксперимента. Дальнейшие исследования по осаждению молекул фторфуллеренов на поверхность металлов и их изучение методами СТМ и РФЭС помогут выявить детальный механизм адсорбции в каждом конкретном случае.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H. B., Heath J. R., O'Brien S. C. et al. // Nature (London). 1985. **318**. P. 162.
2. Fostiropoulos K. // Int. J. Mod. Phys. B. 1992. **6**, N 23–24, P. 3791.
3. Ettl R., Chao F., Diederich F. et al. // Nature (London). 1991. **353**, N 6340. P. 149.
4. Diederich F., Ettl R., Rubin Y. et al. // Science. 1991. **252**, N 5005. P. 548.
5. Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T. et al. // Chem. Phys. Lett. 1992. **188**, N 3, 4. P. 177.
6. Lamb L. D., Huffman D. R., Workman R. K. et al. // Surf. Sci. 1992. **255**, N 5050. P. 1413.
7. Shinohara H., Sato H., Ohkohchi M. et al. // Nature (London). 1992. **357**, N 6373. P. 52.
8. Yannoni C. S., Hoikins M., de Vries M. S. et al. // Science. 1992. **256**, N 5060. P. 1191.
9. Chai Y., Guo T., Jin C. et al. // J. Phys. Chem. 1991. **95**, N 20. P. 7564.
10. Alvarez M. M., Gillan E. G., Holczer K. et al. // J. Phys. Chem. 1991. **95**. P. 10561.
11. Tuinman A. A., Gakh A. A., Adcock J. L. et al. // Journal of the American Chemical Society. 1993. **115**. P. 5885.
12. Haddon R. C., Perel A. S., Morris R. C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. **67**, N 1. P. 121
13. Kobozono Y., Nagano T., Haruyama Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. **87**, N 14. P. 143506.
14. Boltalina O. V. // Journal of Fluorine Chemistry. 2000. **101**, N 2. P. 273.
15. Pahner P., Kleemann H., Burtone L. et al. // Phys. Rev. B. 2013. **88**, Iss. 19. 195205.
16. Guenther A. A., Sawatzki M., Formanek P. et al. // Advanced Functional Materials. 2016. **26**, N 5. P. 768.
17. Neretin I. S., Lyssenko K. A., Antipin M. Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. **112**, N 18. P. 3411.
18. Boltalina O. V., Markov V. Y., Taylor R. et al. // Chemical Communications. 1996. **22**. P. 2549.
19. Troyanov S. I., Troshin P. A., Boltalina O. V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. **40**, N 12. P. 2285.
20. Austin S. J., Fowler P. W., Sandall J. P. B. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1995. **2**. P. 155.
21. Boltalina O. V. // Electronic Properties and Applications of Fluorofullerenes. New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications. Elsevier, 2017. 1–34.
22. Ni Z. H., Wang H. M., Ma Y. et al. // ACS Nano. 2008. **2**. P. 1033.
23. Popov A., Senyavin V., Boltalina O. V. et al. // J. Phys. Chem. A. 2006. **110**. P. 8645.
24. Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Shnitov V. V. et al. // The J. Chem. Phys. 2009. **130**. 014704.
25. Sadowski J. T., Fujikawa Y., Kelly K. F. et al. // Materials characterization. 2002. **48**, N 2, 3. P. 127.
26. Fujikawa Y., Sadowski J. T., Kelly K. F. et al. // Surface science. 2002. **521**, N 1, 2. P. 43.
27. Bakhtizin R. Z., Oreshkin A. I., Murugan P. et al. // Chem. Phys. Lett. 2009. **482**, N 4–6. P. 307.
28. Oreshkin A. I., Bakhtizin R. Z., Murugan P. et al. // Письма в ЖЭТФ. 2010. **92**, № 7. С. 495.
29. Hamers R. J., Tromp R. M., Demuth J. E. // Phys. Rev. B. 1986. **34**. P. 5343.
30. Chen D., Sarid D. // Surface Science. 1995. **329**, N 3. P. 206.
31. Hashizume T., Wang X.-D., Nishina Y. et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 1992. **31**, Part 2, N 7A. P. L880.
32. Oreshkin A. I., Bakhtizin R. Z., Mantsevich V. N. et al. // JETP letters. 2012. **95**, N 12. P. 666.
33. Lebedev A. M., Sukhanov L. P., Brzhezinskay M. M. et al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2012. **6**, N 5. P. 833.
34. Bairagi K., Bellec A., Chumakov R. G. et al. // Surface Science. 2015. **641**. P. 248.
35. Shimizu T. K., Jung J., Otani T. et al. // ACS nano. 2012. **6**, N 3. P. 2679.
36. Oreshkin A. I., Muzychenko D. A., Oreshkin S. I. et al. // Nano Research. 2018. **11**, N 4. P. 2069.
37. Bakhtizin R. Z., Oreshkin A. I., Muzychenko D. A. et al. // Journal of surface investigation. 2019. **13**, Iss. 1. P. 14.
38. Oreshkin S. I., Muzychenko D. A., Oreshkin A. I. et al. // Journal of surface investigation. 2018. **12**, Iss. 5. P. 866.
39. Andryushechkin B., Cherkez V., Pavlova T. et al. // Surface Science. 2013. **608**. P. 135.



40. Andryushechkin B., Eitsov K. // Surface Science. 1992. **265**, N 1. P. L245.
41. Andryushechkin B., Eltsov K., Shevlyuga V. et al. // Surface Science. 1999. **431**, N 1. P. 96.
42. Cherkez V. V., Zheltov V. V., Didiot C. et al. // Phys. Rev. B. 2016. **93**. P. 045432.
43. Orts J., Gymez R., Feliu J. et al. // The Journal of Physical Chemistry. 1996. **100**, N 6. P. 2334.
44. Orts J., Gymez R., Feliu J. et al. // Langmuir. 1997. **13**, N 11. P. 3016.
45. Bertel E., Netzer F. // Surface Science. 1980. **97**, N 2, 3. P. 409.
46. Andryushechkin B., Cherkez V., Shevlyuga V. et al. // Physics of Wave Phenomena. 2010. **18**, N 3. P. 172.
47. Andryushechkin B., Eltsov K., Shevlyuga V. et al. // Surface science. 2002. **497**, N 1–3. P. 59.
48. Oreshkin A. I., Muzychenko D. A., Oreshkin S. I. et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. **122**, N 42. P. 24454.
49. Petukhov M. N., Oreshkin A. I., Muzychenko D. A. et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2019. **124**, N 1. P. 347.
50. Oreshkin A. I., Muzychenko D. A., Oreshkin S. I. et al. // JETP Letters. 2020. **111**. P. 357.
51. Sheka E. F. // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2010. **111**, N 3. P. 397.

### Adsorption of Fluorinated Fullerene Molecules on Metallic and Semiconducting Surfaces

A. I. Oreshkin<sup>1,a</sup>, R. Z. Bakhtizin<sup>2</sup>, D. A. Muzychenko<sup>1</sup>, S. I. Oreshkin<sup>3</sup>, M. N. Petukhov<sup>4</sup>, V. I. Panov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>Faculty of Physical Electronics, Bashkir State University. Ufa 450074, Republic of Bashkortostan, Russia.

<sup>3</sup>Sternberg Astronomical Institute Lomonosov Moscow State University. Moscow 119234, Russia.

<sup>4</sup>ICB, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté. Dijon 21078, France.

E-mail: <sup>a</sup>oreshkin@spmlab.phys.msu.ru.

Scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy (STM/STS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used in this study. The electronic density of states for fluorofullerene molecules on the surface of semiconductors and metals has been calculated ab initio. The behavior of fluorofullerene molecules with different stoichiometric compositions is considered. It has been found that a dipole molecule C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> prefers to be oriented by fluorine atoms towards the semiconductor surface. For a metallic surface, the dipole moment can deviate from the direction of the normal to the surface, which is caused by the balance between the intermolecular interaction and the interaction between the molecule and the surface. Fluorofullerene molecules tend to lose fluorine atoms over time, which allows them to be used as a source of fluorine in the processes of fluorination of metallic surfaces and a local chemical reaction on the semiconducting surface.

*Keywords:* fluorinated fullerenes, surface nanostructures, local chemical reactions.

PACS: 61.48.+c.

Received 28 January 2021.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2021. **76**, No. 3. Pp. 117–125.

#### Сведения об авторах

1. Орешкин Андрей Иванович — вед. науч. сотрудник, доктор физ.-мат.наук; тел.: (495) 939-25-02, e-mail: oreshkin@spmlab.phys.msu.ru.
2. Бахтизин Рауф Загидович — профессор; e-mail: raouf@bsunet.ru.
3. Музыченко Дмитрий Анатольевич — ст. науч. сотрудник, канд. физ.-мат. наук; тел.: (495) 939-25-02, e-mail: mda@spmlab.ru.
4. Орешкин Сергей Иванович — науч. сотрудник; тел.: (495) 939-25-02, e-mail: sioresh@yahoo.com.
5. Петухов Михаил Николаевич — инженер-исследователь; e-mail: mikhail.petukhov@u-bourgogne.fr.
6. Панов Владимир Иванович — профессор; тел.: (495) 939-25-02, e-mail: panov@spmlab.phys.msu.ru.