

# Дефторирование молекул $C_{60}F_{48}$ , адсорбированных на поверхности $Cu(001)$

А. И. Орешкин<sup>+∇1)</sup>, Д. А. Музыченко<sup>+∇</sup>, С. И. Орешкин<sup>+\*∇</sup>, В. И. Панов<sup>+∇</sup>, Р. З. Бахтизин<sup>×</sup>, М. Н. Петухов<sup>◦</sup>

<sup>+</sup>Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Государственный астрономический институт им. П. К. Штернберга МГУ, 119234 Москва, Россия

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

<sup>◦</sup>ICB, UMR 6303 CNRS-Universit de Bourgogne Franche-Comt, 21078 Dijon, France

<sup>∇</sup>Центр квантовых технологий, МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 февраля 2020 г.

После переработки 27 февраля 2020 г.

Принята к публикации 27 февраля 2020 г.

Распад молекул  $C_{60}F_{48}$  при субмонослоистом и монослоистом покрытии на поверхности  $Cu(001)$  изучен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). При комнатной температуре молекулы фторфуллерена на поверхности меди начинают терять атомы фтора сразу после адсорбции. Спектры уровня C1s указывают на значительное уменьшение связей C-F в осте молекул фторфуллерена для субмонослоистого покрытия и постепенную потерю фтора со временем для монослоистого покрытия. Выявлено, что энергетическое положение пика C-F в спектре C1s является функцией содержания фтора в молекуле. Спектры Cu 2p после адсорбции имеют характерные особенности, присущие галогениду меди. СТМ-изображения субмонослоистого покрытия показывают реконструкции поверхности  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  и  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , вызванные влиянием адсорбированных атомов фтора.

DOI: 10.31857/S0370274X20060107

**1. Введение.** Фторфуллерены [1] являются представителями нового семейства химических веществ на основе  $C_{60}$ . Функционализация углеродного остова молекулы  $C_{60}$  атомами фтора позволяет получить экзо-производные фуллерена с новыми физическими и химическими свойствами, поэтому детальное исследование таких молекул представляет интерес с точки зрения их потенциального применения в материаловедении. В последнее время для разработки новых технологических применений, основанных на локальном травлении, особое внимание было уделено изучению физико-химических свойств фторфуллеренов  $C_{60}F_n$  на металлических и полупроводниковых поверхностях. В частности, высокая реакционная способность  $C_{60}F_{36}$  позволила использовать эту молекулу в качестве легирующей примеси для создания проводимости p-типа в пентациновой пленке для конструкции диодов Шоттки [2]. Эффект легирования пентацина фторфуллереном  $C_{60}F_{36}$  был также использован для создания полевого транзистора с использованием органических

соединений [3]. В работе [4] сообщается о создании монослоя графена в модифицированном электронном состоянии путем частичной интеркаляции фтора между углеродным буферным слоем и нижележащей подложкой SiC(0001) путем осаждения молекулярного слоя  $C_{60}F_{48}$ . Также было предпринято несколько попыток изучить взаимодействие и молекулярную электронную структуру фторфуллеренов на полупроводниковых подложках. С помощью сканирующей туннельной микроскопии исследованы тонкие молекулярные пленки  $C_{60}F_{42}$ ,  $C_{60}F_{44}$  и  $C_{60}F_{48}$  на поверхности Si(111)-(7×7) [5–8]. Экспериментальные результаты показывают, что фтор некоторых молекул  $C_{60}F_n$  может быть отделен от каркаса  $C_{60}$  и провоцирует образование прочной ковалентной связи Si-C между молекулой фуллерена и поверхностью. Между тем, диффундирующие атомы фтора вызывают локальное травление поверхности кремния. Исследования одиночных молекул и самоорганизующихсяnanoструктур, состоящих из молекул фторфуллеренов ( $C_{60}F_{18}$  и  $C_{60}F_{36}$ ), на поверхности Au(111) методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) указывают на стабильность

<sup>1)</sup>e-mail: oreshkin@spmlab.phys.msu.ru

осажденных молекул [10, 11]. Чистая поверхность золота используется в качестве инертного носителя и эталона энергии связи для исследований фторфуллеренов в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12]. В отличие от поверхности золота, разложение молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности Cu(001) с образованием F-индукцированных структур было показано в работе [13]. Разложение молекул  $C_{60}F_n$  с ростом упорядоченной структуры галогенида меди, зависимым от степени покрытия поверхности молекулами фторфуллерена, может быть использовано в качестве контролируемой функционализации поверхности меди [14]. В настоящей работе изучен распад молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  на поверхности Cu(001), и представлено исследование химических состояний фтора, углерода и меди методом РФЭС.

**2. Экспериментальная процедура.** Эксперимент проводился при одинаковых условиях в двух сверхвысоковакуумных системах. Одна система использовалась для проведения исследований методами РФЭС и дифракции медленных электронов (ДМЭ), вторая – для измерений методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Базовое давление в первой системе было  $1 \times 10^{-10}$  мбар, во второй –  $4 \times 10^{-11}$  мбар. Методика подготовки поверхности образцов была одинакова для обоих экспериментов. Чистую поверхность кристалла Cu(001) (чистота 99.9999 %) готовили путем проведения циклов ионного распыления аргона (0.8–1.0 кэВ, 15 мин) с последующим отжигом при 973 К. Циклы очистки повторялись до получения отчетливо видимой дифракционной картины хорошо упорядоченной  $p(1 \times 1)$  структуры поверхности методом ДМЭ в первом случае, и до получения бездефектного СТМ-изображения с протяженными террасами (порядка 500 нм) во втором случае. Высота моноатомных ступеней, разделяющих террасы, равнялась  $2.0 \pm 0.2$  Å, что находится в хорошем совпадении с расстоянием между соседними (001) плоскостями в объемном монокристалле меди (1.805 Å) (рис. 1а). Поверхностную ячейку Cu(001) с периодом  $2.5 \pm 0.2$  Å можно было наблюдать в пределах площади террас на СТМ-изображениях высокого пространственного разрешения (вставка на рис. 1а). Для получения спектров РФЭС использовали двойной анод XR3E2 (VG Microtech, Англия) с возбуждением линий Al K $\alpha$  и Mg K $\alpha$ . Спектры от поверхности Cu(001) были получены при возбуждении с использованием линии Mg K $\alpha$  (мощность рентгеновского излучения 200 Вт). Опорной точкой служил пик Cu 2p<sub>3/2</sub> чистой поверхности меди, видимый в спектре при энергии связи 932.7 эВ. Спектры РФЭС были получены при угле фотоэлектронной

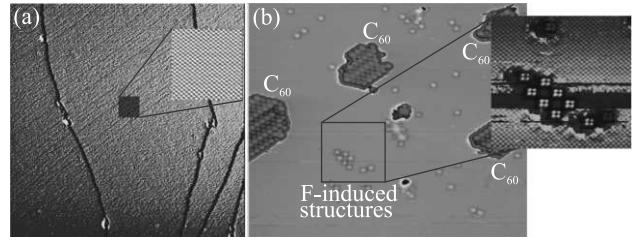


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Топографическое СТМ-изображение заполненных электронных состояний ( $120 \times 120$  нм;  $V_t = -1.0$  В,  $I_t = 0.1$  нА) поверхности Cu(001). Вставка на (а) показывает СТМ-изображение высокого пространственного разрешения ( $V_t = -5$  мВ,  $I_t = 0.1$  нА) поверхности Cu(001). (б) – СТМ-изображение молекул  $C_{60}F_{48}$  на поверхности Cu(001) при степени покрытия 0.1 монослоя. Вставка на (б) показывает СТМ-изображение высокого пространственного разрешения участков нуклеации структуры ( $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ), индуцированной на поверхности Cu(001) адсорбцией атомов фтора

эмиссии  $60^\circ$  относительно нормали к поверхности. Кристалл меди после приготовления каждый раз охлаждали от повышенных температур до 300–330 К перед осаждением молекул  $C_{60}F_{48}$ . Для получения СТМ-изображений в качестве зонда использовались вольфрамовые иглы, полученные из поликристаллической вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления. Приложенное к туннельному зазору напряжение смещения соответствовало потенциальному образца относительно зонда во всех проводимых экспериментах. Порошок  $C_{60}F_{48}$  был синтезирован в группе проф. Л. Н. Сидорова. Для получения чистого  $C_{60}F_{48}$  использовался метод фторирования  $C_{60}$  в твердофазных реакциях с фторидами переходных металлов ( $MnF_3$  или  $K_2PtF_6$ ) [1, 15]. Молекулы осаждались путем испарения из ячейки Кнудсена, нагретой до 470 К. Температура ячейки контролировалась с помощью пирометра, позволяющего производить измерения в инфракрасном диапазоне. Давление при испарении было лучше, чем  $10^{-8}$  мбар. В работе [16] было показано, что  $C_{60}F_{48}$  испаряется без разложения при данных условиях. Степень покрытия поверхности Cu(001) молекулами фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  контролировалась непосредственно с помощью СТМ, либо по угловой зависимости интенсивности линии Cu 2p при проведении РФЭС измерений.

**3. Основные результаты.** Стехиометрия молекулы  $C_{60}F_n$  может быть рассчитана из соотношения интенсивностей пиков по следующей простой формуле:  $n = 60I(C-F)/(I(C-C) + I(C-F))$ , где  $I(C-C)$  и  $I(C-F)$  – интегральные интенсивности пиков

С-С и С-F соответственно. Такое приближение дает хорошее согласие с химической формулой  $C_{60}F_n$  для высокофторированных фуллеренов ( $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}F_{48}$ ) с экспериментальной точностью около 5% [17]. РФЭС спектры молекул  $C_{60}F_{48}$ , адсорбированных на поверхности Cu(001) при комнатной температуре, изменяются со временем и с изменением степени покрытия молекулами  $C_{60}F_{48}$  поверхности меди Cu(001). На рисунке 2а показаны изменения в C<sub>1s</sub> спектре молекул  $C_{60}F_{48}$  на поверхности Cu(001). Отсчет времени производился с момента завершения адсорбции молекул фторфуллерена. Представленные спектры имеют два ярко выраженных пика. Более интенсивный расположен при энергии связи  $E_b = 284.7$  эВ с характерным значением ширины пика на его полувысоте (FWHM), равным 1.5 эВ. Пик со значительно меньшей интенсивностью расположен при  $E_b = 288.0$  эВ (FWHM = 1.8 эВ). Таким образом, могут быть определены два электронных состояния атомов углерода, которые соответствуют связям С-С (более интенсивный пик) и С-F. Лишь незначительные изменения для более интенсивного пика обнаружены с течением времени. Положение его вершины слегка сдвигается в сторону низких значений энергии связи. Полученная из измерений энергия связи, равная  $E_b = 284.7$  эВ, характерна как для чистого углерода, так и для углеводородных соединений. В наших экспериментах измеренное значение энергии может соответствовать полностью восстановленному (потерявшему атомы фтора) фуллерену  $C_{60}$ . Хотя нельзя исключать возможности, что такое же значение энергии характеризует углеродные связи С-С в молекулах фторфуллерена  $C_{60}F_n$ , где  $n < 18$ . Отношение интенсивностей пиков, характеризующих С-С и С-F связи в субмонослое молекул  $C_{60}F_{48}$  на поверхности Cu(001) показывает значительное уменьшение количества атомов фтора со временем. Такой сценарий поддерживается СТМ-измерениями конфигурации молекул  $C_{60}F_{48}$  на поверхности Cu(001) при субмонослоином покрытии (рис. 1б). В данном случае степень покрытия поверхности молекулами фторфуллерена оценивается равной 0.1 монослоя. При этом происходит быстрый распад молекул  $C_{60}F_{48}$  внутри изолированных островков на молекулы фуллерена  $C_{60}$ . При этом атомы фтора, покинувшие молекулу фторфуллерена, вступают в реакцию с поверхностью Cu(001), формируя на последней участки нуклеации, содержащие структуру  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , хорошо различимую на СТМ-изображении одновременно с поверхностью меди (вставка на рис. 1б). Схожие результаты при малых степенях покрытия поверхности Cu(001) молекулами  $C_{60}F_{18}$  были показаны в работе [13]. Отношение интенсивностей пиков (рис. 2а), ответственных за формирование С-С и С-F

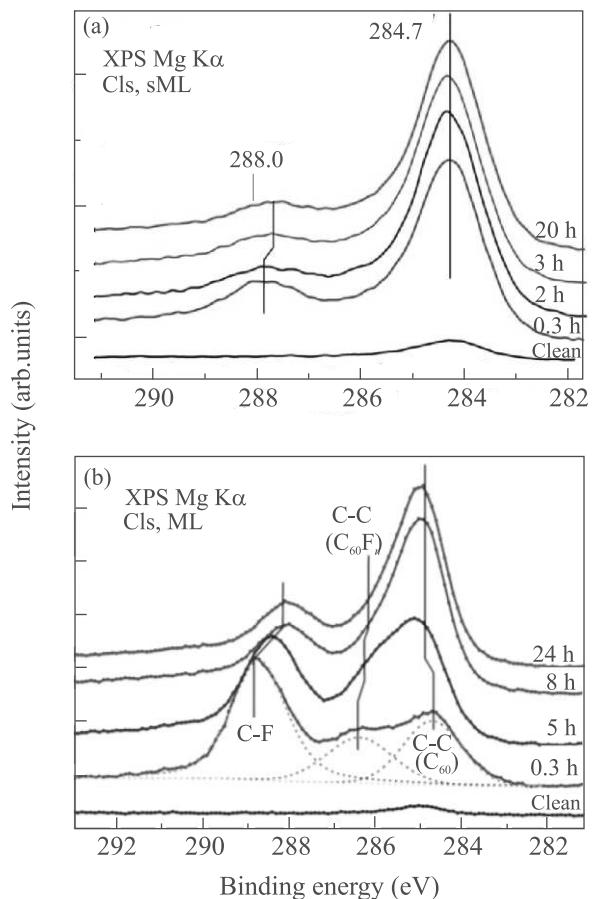


Рис. 2. (Цветной онлайн) Изменение РФЭС-линии C1s со временем; (а) – для субмонослоиного покрытия; (б) – для монослоиного покрытия

связей, дает оценку усредненной стехиометрии молекулы фторфуллерена после потери ей атомов фтора. Значения усредненной стехиометрии при субмонослоином покрытии поверхности Cu(001) молекулами фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  приведены в табл. 1. Как видно из приведенных значений, молекула  $C_{60}F_{48}$  теряет большую часть атомов фтора уже в первые два часа с момента осаждения на поверхность меди. Стехиометрия молекулы с 12 атомами фтора является значительно более устойчивой. Интересен тот факт, что на устойчивость образованной конфигурации  $C_{60}F_{12}$  указывают и вычисления, проведенные на основе теории функционала плотности, приведенные в [13].

Спектры от монослоиного покрытия поверхности Cu(001) молекулами фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  показаны на рис. 2б. Как можно видеть, существует зна-

**Таблица 1.** Субмонослойное покрытие

Время, ч	$C_{60}F_n$
0.3	18.2
2	12.4
3	12.1
20	11.6

чительная разница в положении пиков, изменении их интенсивности и поведении во времени по сравнению с субмонослоистым покрытием. Существуют три принципиальных изменения спектров C1s на рис. 2b по сравнению со спектрами, представленными на рис. 2a. Высокоэнергетический пик  $E_b = 288.7 \text{ эВ}$ , соответствующий C-F-связям молекул фторфуллерена, является более интенсивным сразу после осаждения. Однако со временем он теряет интенсивность и смещается в сторону уменьшения энергии связи, вплоть до  $E_b = 287.9 \text{ эВ}$  через 24 ч. Пик с энергией связи 284.5–285.0 эВ, соответствующий C-C-связям в молекуле чистого фуллерена и/или в достаточно восстановленном фторфуллерене, становится более интенсивным со временем. Третий пик, идентифицированный с помощью процедуры аппроксимации формы пика, при  $E_b = 286.3 \text{ эВ}$  для спектра C1s через 0.3 ч после осаждения, со временем становится менее интенсивным, а также смещается к более низкой энергии связи, вызывая небольшую асимметрию основного низкоэнергетического пика связей C-C. Этот пик вместе с пиком высоких энергий связей C-F при 288.7 эВ, скорее всего, создается частью целых молекул  $C_{60}F_{48}$  или молекулами  $C_{60}F_n$  с довольно большим количеством фтора  $n \geq 18$ . В течение нескольких часов после осаждения интенсивность этих двух пиков спектра C1s уменьшалась, а сами пики смешались в сторону более низкой энергии связи (кривые через 5 и 8 ч на рис. 2b), тогда как растущий низкоэнергетический пик в окрестности энергии связи 285 эВ указывает на возрастающую часть разложившихся фторфуллеренов. Кроме того, форма спектра C1s существенно не изменяется с 8 до 24 ч. Анализ усредненной стехиометрии при монослоистом покрытии поверхности Cu(001) молекулами фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  приведен в табл. 2.

**Таблица 2.** Монослоистое покрытие

Время, ч	$C_{60}F_n$
0.3	32
5	26.5
8	19.8
24	19.3

Данные табл. 2 позволяют заключить, что молекулы  $C_{60}F_{48}$  подвержены более слабому распаду при увеличении степени покрытия поверхности Cu(001) молекулами фторфуллерена. Об этом же явлении свидетельствуют и данные, полученные с помощью СТМ (рис. 3) при увеличении степени по-

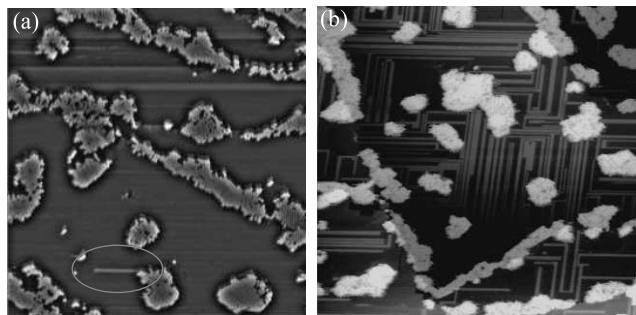


Рис. 3. (Цветной онлайн) СТМ-изображения постоянного тока поверхности Cu(001) после адсорбции на ней 0.3 монослоя молекул  $C_{60}F_{48}$ . (а) –  $130 \times 130 \text{ нм}$ ;  $V_t = -2.0 \text{ В}$ ,  $I_t = 14 \text{ пА}$ ; 17 ч с момента нанесения. (б) –  $170 \times 170 \text{ нм}$ ;  $V_t = -2.0 \text{ В}$ ,  $I_t = 14 \text{ пА}$ ; 108 ч 48 мин с момента нанесения

крытия поверхности молекулами  $C_{60}F_{48}$  с 0.1 монослоя до 0.3 монослоя. На рисунке 3а показано СТМ-изображение молекул  $C_{60}F_{48}$  на поверхности Cu(001) через 17 ч после момента их адсорбции. Как можно заметить, большинство молекул в пределах самоорганизованных островков сохраняют часть атомов фтора. Об этом можно однозначно судить по отсутствию типичной реконструкции  $c(4 \times 7)$  ряда, характерной при адсорбции молекул  $C_{60}$  на поверхности Cu(001). Кроме того, измеренный профиль поверхности над молекулами  $C_{60}$  и  $C_{60}F_n$  дает разное значение высоты (6.8 и 8.6 Å, соответственно). Красным эллипсом на рис. 3а выделен участок нуклеации для фтор-индексируемых структур на поверхности меди. Концентрация атомов фтора, покинувших молекулы фторфуллерена, еще не достаточна для формирования новых структур галогенида меди. Кроме того, уже отсоединившиеся от углеродного острова  $C_{60}F_{48}$  атомы фтора могут испытывать поверхностную диффузию в поисках приоритетных участков адсорбции. Об этом процессе могут говорить и сбои во время сканирования над участками поверхности меди, не занятой молекулярными островками. СТМ-изображение на рис. 3б показывает молекулы фторфуллерена спустя 108 ч 48 мин после адсорбции молекул  $C_{60}F_{48}$  на поверхность Cu(001). Структура молекулярных островков уже менее однородна. Можно заметить участки поверхности, содержащие как молекулы чистого фуллерена  $C_{60}$ , так и моле-

кулы  $C_{60}F_n$ . Поверхность меди, видимая между островками, существенно трансформирована. На поверхности Cu(001) можно наблюдать возникновение реконструкции  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , которая была детально проанализирована в работе [14]. Изменения спектров остовного уровня F1s со временем после адсорбции молекул фторфуллерена на поверхности Cu(001) показаны на рис. 4. Важно, что спектры, измеренные

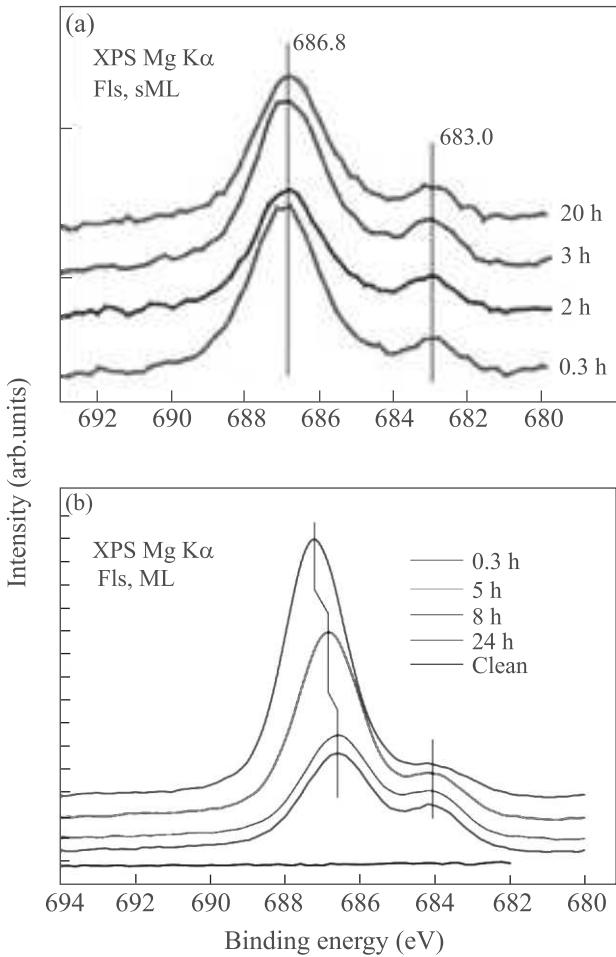


Рис. 4. (Цветной онлайн) Изменение РФЭС-линии F 1s со временем; (а) – для субмонослоистого покрытия; (б) – для монослоистого покрытия

над субмонослоистым покрытием, содержат два пика (рис. 4а). Первый пик расположен при энергии связи  $686.8 \pm 0.1$  эВ, а второй – при  $E_b = 683.0 \pm 0.1$  эВ. Значение энергии связи первого пика ниже, чем значение  $E_b = 687.4$  эВ уровня F1s молекул  $C_{60}F_{48}$  на золоте [18]. Следовательно, пик высокой энергии линии F1s на рис. 4а соответствует связям F-C молекул с пониженным содержанием фтора. Положение второго пика спектров F1s сдвигается примерно на 4 эВ в область с более низкой энергией связи и указы-

вает на высокоэффективное экранирование дырки в остовном уровне F1s, возникающей в процессе фотоэлектронной эмиссии. Интенсивность спектральной компоненты F-C заметно уменьшается со временем, хотя соотношение интенсивностей двух пиков стабилизируется через 8 часов. Начальный спектр остовного уровня F1s для монослоистого покрытия уже имеет плечо около 684.0 эВ, которое, вероятно, образовано благодаря взаимодействию атомов фтора с медью. Растущая интенсивность плеча превращается во второй пик, аналогичный спектру от остовного уровня F1s при субмонослоистом покрытии, но с более высоким значением энергии связи (684.0 эВ вместо 683.0 эВ). Полученная величина энергии связи выше, чем энергия связи атомов фтора, адсорбированных на поверхности меди, наблюдаемая ранее [19], и указывает на более высокий уровень фотопроведения атомов меди. Однако это значение ниже, чем энергия связи  $E_b = 684.78$  эВ уровня F1s в соединении  $CuF_2$ . РФЭС спектр Cu 2p для субмонослоистого покрытия не изменяется заметно со временем. Однако точное сравнение чистого Cu 2p спектра меди и Cu 2p спектра, полученного при субмонослоистом покрытии через 3 ч после осаждения молекул фторфуллерена, выявляет небольшую разницу (рис. 5а). Пик Cu 2p $^{3/2}$ , расположенный при 932.7 эВ, и пик Cu 2p $^{1/2}$ , расположенный при 952.5 эВ, всегда находятся в одном и том же положении для чистой меди и после осаждения молекул фторфуллерена. Дублетная структура, видимая до пиков 2p $^{1/2}$ , обусловлена стандартными сателлитами благодаря немонохроматическому излучению линии Mg K $\alpha$ . Спектр Cu 2p через 3 ч после субмонослоистой адсорбции  $C_{60}F_{48}$  имеет большую ширину пика FWHM для Cu 2p $^{3/2}$ , равную 1.23 эВ для чистой меди и 1.33 эВ для поверхности с адсорбированными молекулами. Небольшое плечо формируется со стороны более высоких энергий пиков Cu 2p $^{3/2}$  и Cu 2p $^{1/2}$ , как это видно на рис. 5а. Вблизи энергии связи, равной 965 эВ, левее максимума Cu 2p $^{1/2}$  можно наблюдать появление сателлитного пика (рис. 5а). Подобная сателлитная структура после Cu 2p $^{3/2}$  максимума ( $E_b = 942$  эВ), вероятно, замаскирована возникновением сателлитного пика Cu 2p $^{1/2}$ , возникающим из-за немонохроматичности Mg K $\alpha$  излучения. Однако эти незначительные изменения спектра Cu 2p соответствуют образованию поверхностной сверхструктуры, вызванной адсорбцией атомов фтора. Преобразование спектра Cu 2p во времени очень показательно после адсорбции монослоя молекул  $C_{60}F_{48}$ . Сравнение Cu 2p спектров чистой поверхности, после адсорбции (через 0.3 ч) и далее с течением времени пред-

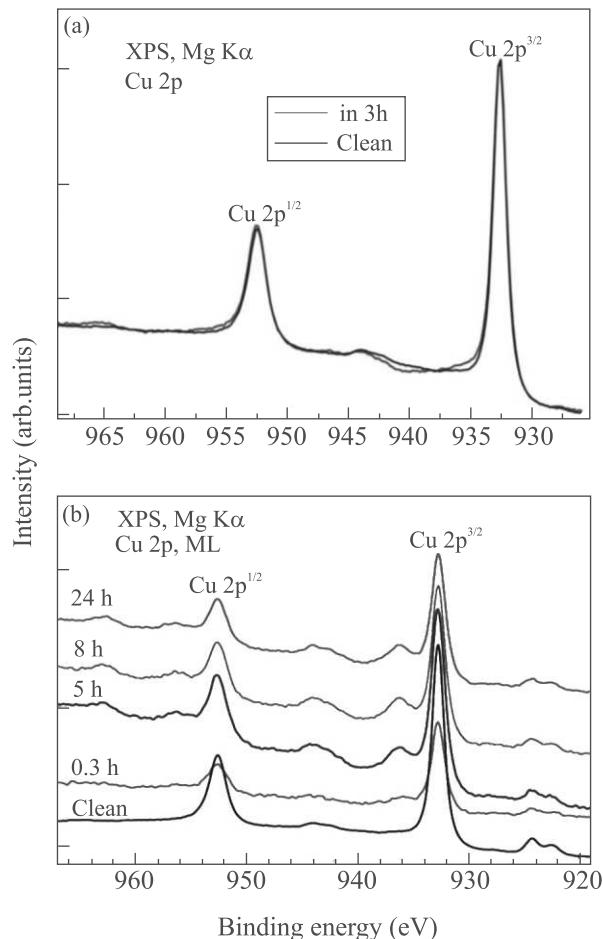


Рис. 5. (Цветной онлайн) Изменение РФЭС-линий Cu 2p со временем; (а) – для субмонослоистого покрытия; (б) – для монослоистого покрытия

ставлено на рис. 5б. Только незначительные изменения по сравнению со спектром чистой поверхности могут быть выявлены в спектре Cu 2p, полученным сразу после адсорбции (через 0.3 ч). Эти изменения близки к спектрам субмонослоистого покрытия (рис. 5а). Значительные изменения спектров наблюдаются через несколько часов после адсорбции (через 5 ч). Появление двух заметных пиков с энергетическими сдвигами  $\Delta 1 = 3.5$  эВ и  $\Delta 2 = 10.2$  эВ можно идентифицировать после линий Cu 2p<sup>3/2</sup> и Cu 2p<sup>1/2</sup>. Второй пик после компоненты Cu 2p<sup>3/2</sup> (при энергии связи 942.9 эВ) налагается на сателлитный пика Cu 2p<sup>1/2</sup>, возникающий из-за немонохроматичности Mg K $\alpha$  излучения. Эти две структуры пиков становятся более выраженными через 8 ч и практически не меняются в дальнейшем (сравните с кривой через 24 ч), в то время как два основных пика Cu 2p<sup>3/2</sup> и Cu 2p<sup>1/2</sup> уменьшают свою относительную интенсивность, но наблюдаются при той же

энергии связи, что и в чистом металлическом состоянии. Наблюдаемая сложная структура вблизи основных пиков спектров меди после нескольких часов адсорбции молекул  $C_{60}F_{48}$ , очевидно, указывает на образование достаточного количества связей Cu-F на поверхности. Рентгеновские спектры соединений меди имеют сложную структуру в зависимости от связанного лиганда из-за конфигурации конечных состояний атомов меди в фотоэлектронном процессе [19–21]. Сателлиты Cu 2p появляются из-за различного экранирования дырки на остовном энергетическом уровне меди, вызванного взаимодействием 3d-состояний меди и лигандных орбиталей в конечных состояниях фотоэлектронного процесса. Это явление конфигурации сателлитов в конечном состоянии в спектре Cu 2p характерно для дигалогенидов меди [21]. Cu 2p спектр  $CuF_2$  хорошо известен и имеет структуру с двумя пиками для каждого спин-орбитального состояния с позициями энергии связи 936.6 и 943.8 эВ для Cu 2p<sup>3/2</sup> и 956.4 и 963.6 эВ для Cu 2p<sup>1/2</sup> [19, 21], которые очень близки к наблюдаемым растущим пикам на рис. 5б. Пики Cu 2p<sup>3/2</sup> и Cu 2p<sup>1/2</sup> при 932.7 и 952.5 эВ соответствуют чистому металлическому состоянию атомов меди. Следовательно, спектры РФЭС после адсорбции молекул на рис. 5б могут быть аппроксимированы линейной комбинацией спектров чистого металла и фторида меди (II). Таким образом, в рамках проведенной работы было показано, что молекулы  $C_{60}F_{48}$  нестабильны на кристалле меди Cu(001) и начинают терять атомы фтора сразу после адсорбции при комнатной температуре. Очевидно, что более высокая энергия адсорбции атома фтора на меди, чем энергия адсорбции атома фтора на остове молекулы фторфуллерена [13], способствует разложению молекул. Отдельные атомы фтора хемосорбируются на поверхности меди. Процесс дефторирования продолжается от десятков минут до нескольких часов в зависимости от степени покрытия поверхности Cu(001) молекулами фторфуллеренов.

1. O. V. Boltalina, J. Fluorine Chem. **101**, 273 (2000).
2. P. Pahner, H. Kleeman, L. Burtone, M. Tietze, J. Fischer, K. Leo, and B. Lüssem, Phys. Rev. B **88**(19), 195205 (2013).
3. P. Gunther, M. Sawatzki, P. Formánek, D. Kasemann, and K. Leo, Adv. Funct. Mater. **26**(5), 768 (2016).
4. S. L. Wong, K. H. Khoo, S. Y. Quek, and A. T. S. Wee, J. Phys. Chem. C **119**, 29193 (2015).
5. J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, K. F. Kelly, K. Nakayama, T. Sakurai, E. T. Mickelson, R. H. Hauge, and

- J. L. Margrave, Materials Characterization **48**, 127 (2002).
6. Y. Fujikawa, J.T. Sadowski, K.F. Kelly, K.S. Nakayama, T. Nagao, and T. Sakurai, Surf. Sci. **521**, 43 (2002).
  7. R.Z. Bakhtizin, A.I. Oreshkin, P. Murugan, V. Kumar, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa, Y. Kawazoe, and T. Sakurai, Chem. Phys. Lett. **482**(4), 307 (2009).
  8. A.I. Oreshkin, R.Z. Bakhtizin, V.N. Mantsevich, S.I. Oreshkin, S.V. Savinov, and V.I. Panov, JETP Lett. **95**(12), 666 (2012).
  9. A.I. Oreshkin, R.Z. Bakhtizin, P. Murugan, V. Kumar, N. Fukui, T. Hashizume, and T. Sakurai, JETP Lett. **92**(7), 449 (2010).
  10. K. Bairagi, A. Bellec, R.G. Chumakov, K.A. Menshikov, J. Lagoute, C. Chancon, Y. Giard, S. Rousset, V. Repain, A.M. Lebedev, L.P. Sukhanov, N.Yu. Svechnikov, and V.G. Stankevich, Surf. Sci. **641**, 248 (2015).
  11. T.M. Shimizu, J. Jung, T. Otani, Y. Han, M. Kawai, and Y. Kim, ASC Nano **6**(3), 2679 (2012).
  12. J.C. Fuggle and N.J. Martensson, Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **21**, 275 (1980).
  13. A.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, S.I. Oreshkin, V.A. Yakovlev, P. Murugan, S.S. Chandrasekaran, V. Kumar, and R.Z. Bakhtizin, Nano Res. **11**, 2069 (2018).
  14. A.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, S.I. Oreshkin, V.I. Panov, R.Z. Bakhtizin, and M.N. Petukhov, J. Phys. Chem. C **122**, 24454 (2018).
  15. O.V. Boltalina, V.Yu. Markov, R. Taylor, and M.P. Waugh, Chem. Commun. **22**, 2549 (1996).
  16. O.V. Boltalina, V.Yu. Markov, V.Ya. Borschevskii, N.A. Galeva, L.N. Sidorov, G. Gigli, and G.J. Balducci, J. Phys. Chem. **103**, 3828 (1999).
  17. P.J. Benning, T.R. Ohno, J.H. Weaver, P. Mukherjee, J.L. Adcock, R.N. Compton, and B.I. Dunlap, Phys. Rev. B **47**, 1589 (1993).
  18. V.M. Mikoushkin, V.V. Shitov, V.V. Bryzgalov, Yu.S. Gordeev, O.V. Boltalina, I.V. Goldt, S.L. Molodtsov, and D.V. Vyalikh, Tech. Phys. Lett. **35**, 256 (2009).
  19. M.C. Biesinger, Surf. Interface Anal. **49**, 1325 (2017).
  20. M.A. van Veenendaal and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 3473 (1994).
  21. G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).