

УДК 621.38

АТОМНО-МАСШТАБНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ ФТОРФУЛЛЕРЕНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2019 г. Р. З. Бахтизин^{1, *}, А. И. Орешкин^{2, **}, Д. А. Музыченко²,
С. И. Орешкин³, В. А. Яковлев⁴

¹Физико-технический институт, Башкирский государственный университет, 450076 Уфа, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

³Государственный астрономический институт им. П.К. Штернберга, 119992 Москва, Россия

⁴Институт нефтехимического синтеза РАН, 119991, Москва, Россия

*E-mail: raouf@bsunet.ru

**E-mail: oreshkin@spmlab.phys.msu.su

Поступила в редакцию 07.03.2018 г.

После доработки 12.03.2018 г.

Принята к публикации 20.03.2018 г.

Методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и туннельной спектроскопии в условиях сверхвысокого вакуума исследованы начальные стадии адсорбции молекул фторированных фуллеренов $C_{60}F_{18}$ на поверхностях Si(111)- 7×7 , Si(001)- 2×1 и Cu(001)- 1×1 . СТМ-изображения отдельных молекул и результаты расчетов полной энергии из первых принципов показали, что полярные молекулы $C_{60}F_{18}$ взаимодействуют с подложкой при ориентации атомов фтора в направлении к поверхности. Установлено, что молекулы фторфуллеренов позволяют локально модифицировать поверхность Si в нанометровом масштабе путем ее локального травления. Сопоставление экспериментальных и компьютерных СТМ-изображений показало, что в процессе исследования атомы F переходят на поверхность Si. Энергия связи фтора на поверхности Si почти в два раза выше по сравнению с энергией связи с молекулой C_{60} . На поверхности Cu(001) скорость процесса распада молекул фторфуллеренов зависит от начальной степени покрытия поверхности. Молекулы $C_{60}F_{18}$ вначале образуют двумерные островки, состоящие из молекул C_{60} и молекул $C_{60}F_n$, частично потерявших атомы F.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, сверхвысокий вакуум, молекулы фторированных фуллеренов, энергия связи, расчеты из первых принципов.

DOI: 10.1134/S0207352819010037

ВВЕДЕНИЕ

“Атомно-масштабные” исследования означают проведение исследований на атомном уровне, что стало возможным благодаря изобретению сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), впервые позволившего наблюдать поверхность Si с атомным разрешением и давшего старт эпохе нанофизики и нанотехнологий. Принцип работы СТМ хорошо известен [1], однако следует заметить, что если даже повезет создать “хороший” туннельный контакт и, сканируя поверхность, получить изображение с атомным разрешением, интерпретировать его надо с осторожностью. Это связано с тем, что, во-первых, СТМ может работать в двух режимах, в зависимости от полярности приложенного напряжения смещения V_s , когда электроны туннелируют из образца в острие (режим заполненных состояний) либо из острия в образец (режим незаполненных состояний).

Изображения одной и той же поверхности, полученные при различных V_s , т.е. соответствующие разным энергетическим состояниям, выглядят по-разному [1]. Во-вторых, СТМ зондирует не собственно атомы, а плотности электронных состояний. Туннельный ток определяется суммированием зарядов этих состояний в интервале значений энергии, задаваемом величиной напряжения смещения (что является базисом для компьютерного моделирования СТМ-изображений), поэтому он отображает локализованные состояния электронов, в частности, распределение плотности состояний в прямом пространстве. Таким образом, СТМ позволяет наблюдать не сами атомы, а распределение вокруг атомов плотности электронов с различной энергией (которое не всегда коррелирует с атомной структурой), и дает не просто топографию, а изображение электронной структуры поверхности. Это обстоятельство,

с одной стороны, существенно повышает информативность метода, а с другой, затрудняет расшифровку истинных поверхностных атомных структур. Поэтому очень важна роль компьютерного моделирования СТМ-изображений.

В связи с тем, что органические материалы интенсивно используются в нанотехнологических процессах [2], молекулы органических веществ, включая фуллерены, являющиеся объектами СТМ-исследований. К настоящему времени получены и исследованы как многие высшие фуллерены (с числом атомов углерода 100 и более), так и их бесчисленные производные (эндо- и экзоэдрылы) [3]. Заметим, что самоорганизующиеся наноструктуры на основе молекул фуллеренов и их фторпроизводных, допускающие гибридизацию с Si-подложками, перспективны для продвижения микроэлектронных технологий в нанометровый диапазон. Атомы фтора, присоединенные непосредственно к фуллереновой клетке, наделяют молекулы фторфуллеренов электронно-акцепторными свойствами, позволяющими захватывать и удерживать электроны в течение длительного времени [4], и они могут быть использованы для создания эффективных солнечных и аккумуляторных батарей. Важно исследовать их взаимодействие с подложкой и определить, как изменяется электронная структура соединения. В настоящей работе исследовано взаимодействие молекул фторфуллеренов с поверхностями твердых тел на атомном уровне методами СТМ в условиях сверхвысокого вакуума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первых экспериментах по исследованию фторфуллеренов фторирование молекул C_{60} осуществляли в потоке молекулярного фтора в реакторе из моны (Mo–Ni). Такой подход позволял получить смесь молекул $C_{60}F_x$ ($x = 44–48$) с преимущественным содержанием симметричных молекул $C_{60}F_{48}$, которые легко взаимодействуют с поверхностью кремния, отдавая атом F и образуя соединение Si–F уже при комнатной температуре. В спектре характеристических потерь энергии, полученном от поверхности Si(111), покрытой 0.05 монослоя молекул фторфуллерена, появился протяженный пик Si–F при 109 мэВ, заметно превышавший по интенсивности пик C–F [5]. На соответствующих СТМ-изображениях поверхности вокруг адсорбированных молекул фторфуллеренов наблюдались темные участки. Кроме того, на изображениях незаполненных состояний наряду с ними вокруг молекул были видны волокнообразные дефекты. Появление темных участков связали с реакцией атомов фтора с Si. Учитывая однородное распределение атомов F по молекуле, присутствие волокнообразных особенностей объясняли тем, что молекулы фтор-

фуллеренов, перекатываясь по поверхности, несут атомы F, осуществляя локальную модификацию поверхности Si в нанометровом масштабе [6]. Само качение возникало в результате толчка, который молекула испытывала при образовании химической связи в ходе экзотермической реакции атома F с Si. Кроме этого, на СТМ-изображениях были видны кластеры из адсорбированных атомов F, появление которых связывали с колебательным характером движения захваченной молекулы [5, 7].

Системы $C_{60}F_{18}/Si(111)$ и $C_{60}F_{18}/Si(001)$. К настоящему времени достигнут существенный прогресс в химии фуллеренов, и фторирование теперь осуществляют с использованием твердофазных реакций фуллерена C_{60} и фторидов переходных металлов (K_2PtF_6) в ячейке Кнудсена и масс-спектроскопического контроля продуктов [3, 8], что позволило получить один из наиболее интересных фторфуллеренов $C_{60}F_{18}$ в чистом виде (рис. 1). В отличие от симметричной молекулы $C_{60}F_{48}$ полярная (дипольный момент более 9 Д) молекула $C_{60}F_{18}$ резко асимметрична – все 18 атомов F располагаются только на одной половине углеродной сферы [3, 8]. В результате такой концентрации фтора заметно изменяются длины связей C–C и их гибридизация – от sp^3 до sp^2 (рис. 1в). Сама молекула при адсорбции может размещаться в различных частях элементарной ячейки 7×7 : в подъячейке, содержащей дефект упаковки; в подъячейке, не содержащей его; в угловой ямке.

В самом начале эксперимента не наблюдалась реакция фторфуллерена с поверхностью Si при комнатной температуре. На рис. 2а приведено СТМ-изображение / заполненных состояний молекулы $C_{60}F_{18}$, локализованной вблизи угловой дырки. Исследуемая система интересна тем, что допускает полную интерпретацию полученных СТМ-изображений – поверхность Si(111)- 7×7 хорошо изучена, имеется общепринятая модель Такаэнаги [1], описывающая ее атомную структуру и позволяющая проводить расчеты из первых принципов на суперкомпьютере. То же самое относится и к молекуле $C_{60}F_{18}$. Для лучшего понимания деталей такого изображения были рассмотрены три возможные ориентации молекулы $C_{60}F_{18}$ относительно поверхности подложки (плоской частью вверх, плоской частью вниз и боковой стороной) и проведены расчеты энергии адсорбции E_{ad} из первых принципов с использованием соотношения:

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

где $E(C_{60}F_{18})$, $E(Si)$ и $E(C_{60}F_{18}/Si)$ означают полную энергию свободной молекулы $C_{60}F_{18}$, поверхности Si(111)- 7×7 и их комбинации соответственно. Наибольшее значение энергии (6.65 эВ)

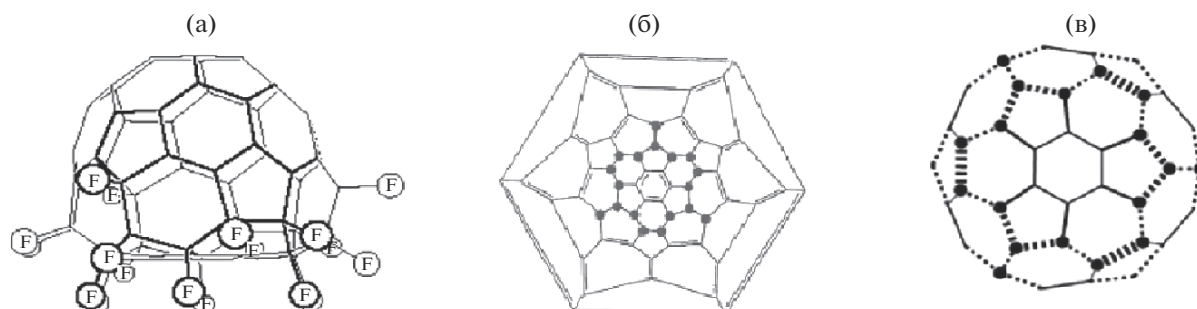


Рис. 1. Структура $C_{60}F_{18}$: а — модель молекулы; б — диаграмма Шлегеля (темные кружки — положения атомов фтора) [3]; в — изменение длины связей C—C от $-0.05 \text{ \AA}$ (сплошные линии) до $0.05 \text{ \AA}$ (пунктир) и их гибридизация в молекуле.

соответствует ориентации “плоской частью вниз”, когда атомы F направлены к адатомам Si. На рис. 2а приведено СТМ-изображение 2 этой же поверхности (полученное в тех же условиях), но с получасовым интервалом, на котором появляется темное пятно (отмечено стрелкой). Этот же эффект наблюдается и в режиме незаполненных состояний ($V_s = +1.8 \text{ В}$), что явно указывает на отщепление атомов F от молекулы $C_{60}F_{18}$ и их реакцию с поверхностью. Энергия связи атомов фтора на поверхности Si почти вдвое превосходит значение энергии связи атомов F с молекулой C_{60} , поэтому переход атома F на поверхность связан с выделением энергии. Был выполнен расчет полных и частичных (s - и p -) плотностей электронных состояний (DOS) соответствующих атомов молекулы $C_{60}F_{18}$, ориентированной плоской частью к поверхности [9]. Для моделирования кристаллографической и электронной структуры были проведены расчеты из первых принципов с использованием теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн с помощью коммерческого пакета программ VASP (Vienna ab initio Simulation Package). Как видно (рис. 2б), уровень Ферми располагается в зоне состояний поверхности Si(111), а занятые и незанятые состояния молекулы энергетически разделены промежутком 2.1 эВ . Состояния $2p$ атомов F преимущественно располагаются в зоне, которая на 4 эВ ниже E_F , т.е. намного глубже $2p$ -состояний атомов углерода. Поэтому СТМ-изображения заполненных состояний в основном формируются за счет $2p$ -орбиталей углерода и $3p$ -орбиталей кремния. Основной вклад в формирование изображений незаполненных состояний вносят также атомы Si и C: на кривых частичных плотностей состояний атомов C в интервале от E_F до $+2.0 \text{ эВ}$ наблюдается несколько пиков.

Было проведено компьютерное моделирование соответствующих изображений, и были построены изоконтуры зарядов заполненных состояний, просуммированы плотности зарядов состо-

яний, лежащих в диапазоне от E_F до $E_F + 1.8 \text{ эВ}$ в плоскостях, параллельных поверхности и проходящих над адатомами кремния ($1.86 \text{ \AA}$) и над молекулой фторфуллерена ($9.32 \text{ \AA}$) [9]. Распределение плотности заряда электронов над молекулой фторфуллерена было подобно распределению, полученному на экспериментальных СТМ-изображениях. Компьютерное изображение молекулы $C_{60}F_{18}$, расположенной над угловой дыркой, выглядело как яркое пятно слегка асимметричной формы, интенсивность которого неодинаково распределена в пространстве. Похожий результат был получен и для отрицательных значений V_s [9].

Чтобы понять механизм взаимодействия молекул фторфуллерена с поверхностью, была рассчитана разность $\Delta\rho$ плотностей зарядов, возникшая в результате адсорбции молекулы $C_{60}F_{18}$, путем вычитания заряда поверхности (без учета влияния молекулы $C_{60}F_{18}$) и самой молекулы (без учета влияния поверхности) из заряда адсорбционной системы $C_{60}F_{18}/\text{Si}(111)$ при сохранении неизменными положений поверхностных атомов Si и молекулы. Как оказалось, основной эффект адсорбции заключается в поляризации поверхности Si(111)- 7×7 , а распределение плотности заряда в молекуле существенно на него не влияет. Распределение интенсивности на СТМ-изображениях, полученных методом компьютерного моделирования, показало, что атомы F имеют небольшой избыточный заряд, но гораздо больший эффект заключается в обеднении зарядами адатомов Si. Таким образом, не наблюдается заметного переноса заряда между молекулой $C_{60}F_{18}$ и поверхностью, а большая энергия связи ($\sim 6.65 \text{ эВ}$) является результатом индуцированной поляризации [7, 9].

На подложке Si(001)- 2×1 молекулы фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ располагаются преимущественно на участках между димерными рядами. Начальные стадии адсорбции показаны на рис. 3а — все нанесенные молекулы локализованы на террасах и краях ступеней. При более тщательном рас-

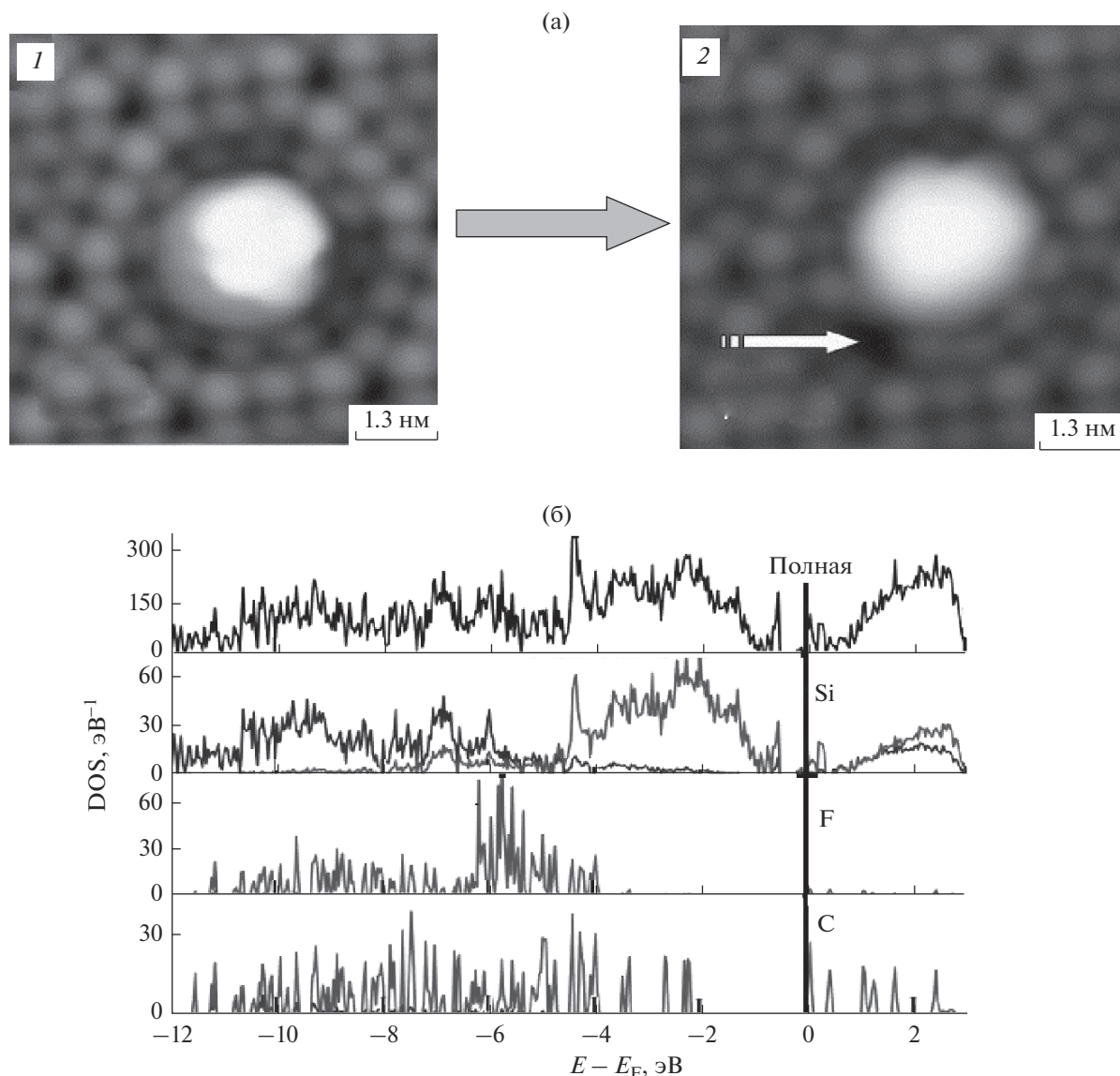


Рис. 2. СТМ-изображения (а) одиночной молекулы $C_{60}F_{18}$, расположенной в угловой ямке структуры $Si(111)-7 \times 7$, изображение 2 получено спустя 30 мин после изображения 1 ($V_s = -2.0$ В, $I_t = 20$ пА). Полные и частичные s -, p -плотности электронных состояний (DOS) (б) молекулы $C_{60}F_{18}$, адсорбированной на поверхности $Si(111)-7 \times 7$ и ориентированной плоской частью вниз. Нулевое значение соответствует уровню Ферми E_F .

смотрении СТМ-изображений можно наблюдать тенденцию к образованию кластеров даже при субмонослойном покрытии, в частности, кластеры из спаренных молекул. Чтобы оценить влияние подложки, на нее нанесли 1 монослой молекул $C_{60}F_{18}$. Спектр нормализованной туннельной проводимости для этой системы продемонстрировал шесть отчетливых пиков в диапазоне от -4.0 до $+4.0$ В (рис. 3б): три при отрицательных V_s (-3.6 , -1.6 , -0.6 В) и три при положительных V_s (0.5 , 1.8 , 2.8 В). Два из них (при -0.6 и $+0.5$ В) можно отнести к π -связывающим и π^* -антисвязывающим орбиталям соответственно [10]. Для объяснения этих результатов по аналогичной схеме были рас-

считаны полные и частичные плотности состояний для чистой поверхности $Si(001)$ с использованием ее димерной модели [11], а также спектры изолированной и адсорбированной молекулы $C_{60}F_{18}$. Максимум туннельной проводимости при -0.6 В ответственен за π -состояние электронной структуры поверхности $Si(001)-2 \times 1$ (пик ниже E_F). Присутствие π -антисвязывающего состояния (пик над E_F) маскируется LUMO-состоянием адсорбированной молекулы. Два других пика при напряжениях смещения -1.6 и -3.6 В можно приписать молекулярным состояниям НОМО и НОМО -1 , что хорошо согласуется с данными фотоэлектронной спектроскопии [12]. Пики при

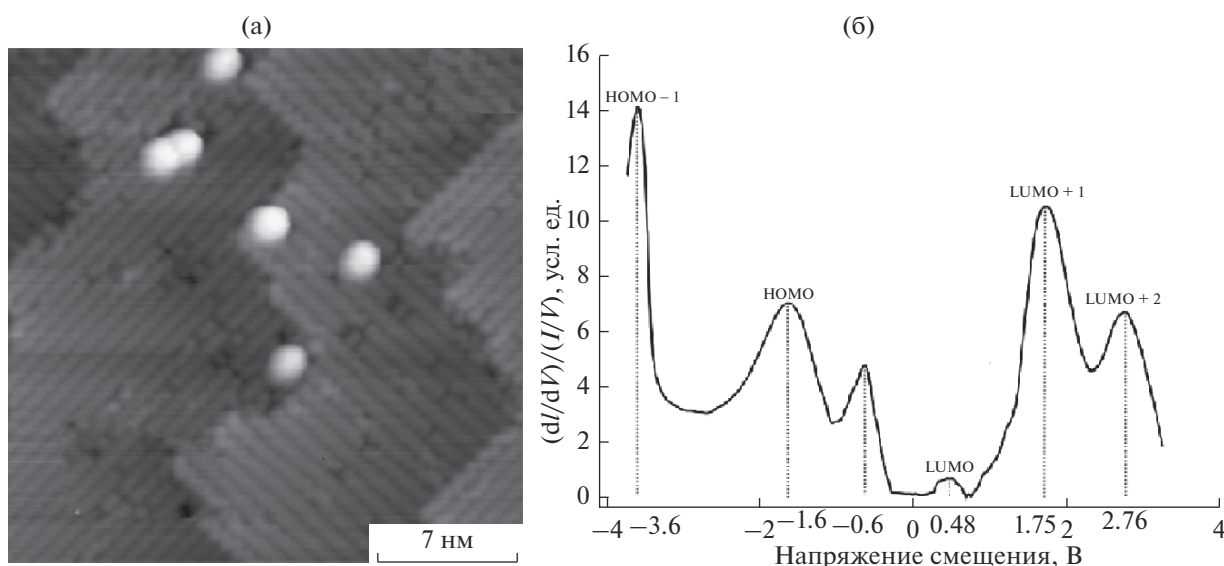


Рис. 3. СТМ-изображение (а) начальной стадии адсорбции молекул $C_{60}F_{18}$ на подложке $Si(001)-2 \times 1$ ($V_s = -2.0$ В, $I_t = 30$ пА). Нормализованные спектры туннельной проводимости (б), измеренные над монослойным покрытием $C_{60}F_{18}$ поверхности $Si(001)-2 \times 1$.

1.8 и 2.8 эВ ответственны за незанятые состояния молекулы $C_{60}F_{18}$ (уровни LUMO и LUMO + 1).

Система $C_{60}F_{18}/Cu(001)$. Были также исследованы начальные стадии адсорбции фторфуллеренов $C_{60}F_{18}$ на поверхности меди $Cu(001)$. Выбор ее в качестве подложки обусловлен тем, что после очистки на ней формируется наиболее простая реконструкция (1×1) — это позволяет упростить анализ процессов взаимодействия молекул фторфуллеренов с атомами Cu . Следует заметить, что получение качественных СТМ-изображений такой поверхности — очень непростая задача и значительно отличается от случая Si . Подготовка поверхности заключалась в последовательных циклах бомбардировки (10 раз и более) ионами Ag^+ с энергией ~ 1 кэВ с последующим отжигом при $T = 820$ К в течение ~ 2 ч. При малых толщинах покрытий (менее 0.02 монослоя¹) молекулы фторфуллеренов подвижны на террасах и легко группируются за счет диффузии вдоль моноатомных ступеней (рис. 4а), адсорбция на террасах не наблюдается. С ростом толщины покрытия до 0.2 монослоя формировались двумерные самоорганизующиеся островки молекул, как на границах ступеней, так и на террасах (рис. 4б), причем на профиле сечения сканирования можно наблюдать островки двух типов (рис. 4в): с регулярной плотноупакованной структурой, состоящей из чередующихся светлых и темных рядов высотой ~ 7.5 Å, и структуры с нерегулярно расположен-

ными молекулами высотой ~ 9.5 Å, число которых со временем уменьшалось.

На рис. 5а приведено СТМ-изображение островка, полученное спустя 180 ч после нанесения, на котором все молекулы имеют высоту 7.5 Å и организованы в плотноупакованную структуру, ориентированную вдоль направлений $[010]$ и $[100]$. На рис. 5б приведено СТМ-изображение высокого разрешения этой же структуры в режиме заполненных состояний, представляющую собой известную структуру $c(4 \times 7)$, типичную для островков, состоящих из молекул чистого фуллерена C_{60} , что хорошо согласуется с результатами других работ [13]. В начальный момент, после нанесения, более “высокие” молекулы все еще являются фторфуллеренами, а часть молекул $C_{60}F_{18}$ распадается с отщеплением атомов F и образованием молекул C_{60} , что подтверждается результатами экспериментов с увеличением степени покрытия до 0.6 монослоя [14]. На СТМ-изображениях, полученных сразу после нанесения (рис. 5в), видно, что структура $c(4 \times 7)$ отсутствует, все молекулы имеют одинаковую высоту ~ 9.5 Å и группируются в островках в различные структуры. Так, на изображении островка высокого разрешения (рис. 5г) можно видеть как периодические структуры (группы по четыре–шесть молекул), так и структуры, близкие к гексагональным (центральная часть изображения). В ходе экспериментов было замечено, что структуры, в которые организуются молекулы фторфуллеренов, изменяются со временем — от слабо упорядоченной до плотноупакованной гексагональной и далее к структуре $c(4 \times 7)$.

¹ Один монослой определяется как число молекул, образующих плотноупакованный монослой молекул фторфуллеренов на поверхности $Cu(001)$.

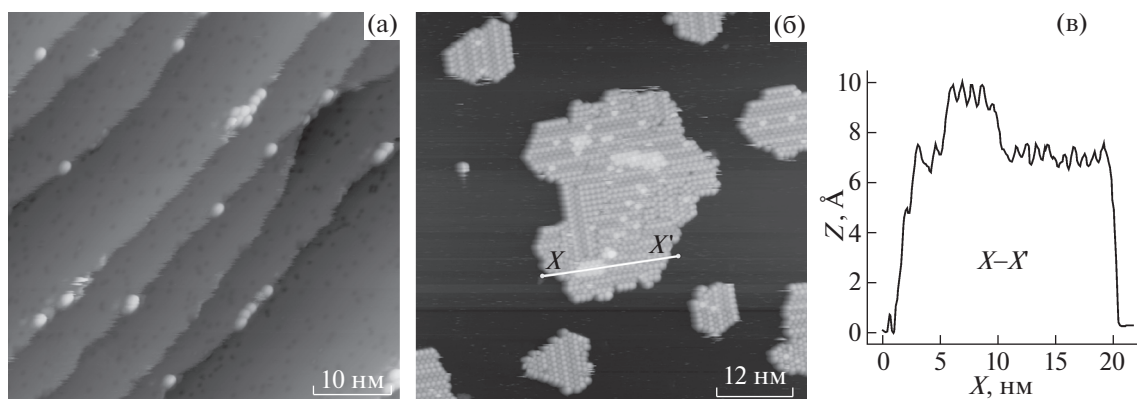


Рис. 4. СТМ-изображения молекул фторфуллеренов $C_{60}F_{18}$ на поверхности $Cu(001)$ при степени покрытия: а — не более 0.02 монослоя; б — 0.2 монослоя и более; в — профиль сканирования островка адсорбированных молекул, построенный вдоль линии $X-X'$, обозначенной на рис. (б).

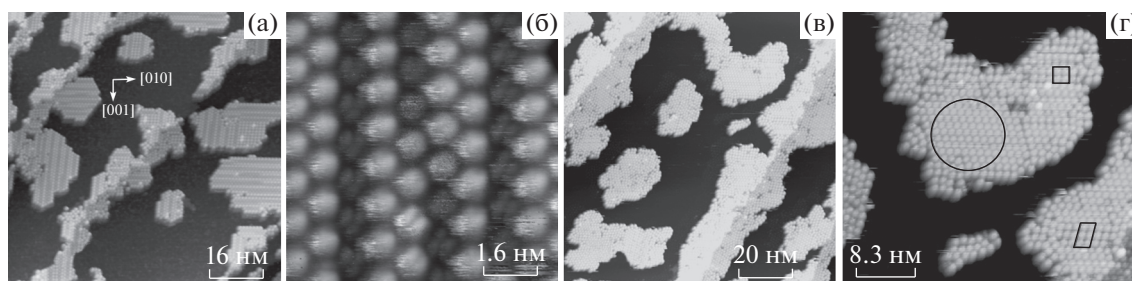


Рис. 5. СТМ-изображение: а — островка фуллеренов C_{60} (покрытие 0.6 монослоя) на поверхности $Cu(001)$ ($V_s = -1.9$ В, $I_t = 0.4$ нА); б — высокого разрешения этого же островка ($V_s = -2.3$ В, $I_t = 0.2$ нА); в, г — пленки фторфуллеренов (0.6 монослоя) на поверхности $Cu(001)$ сразу после нанесения ($V_s = -2.0$ В, $I_t = 0.2$ нА), разное разрешение.

Чтобы понять динамику распада молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности $Cu(001)$, была проведена серия расчетов *ab initio* энергии связи молекул $C_{60}F_{18}$, по-разному ориентированных относительно подложки. При учете асимметрии молекул $C_{60}F_{18}$ были рассмотрены три возможные ориентации (рис. 6а, модели 1, 2, 3). Были установлены расстояния между молекулой фторфуллерена и подложкой $Cu(001)$ для моделей 1–3: 3.02, 2.51 и 2.16 Å соответственно. Наибольшее расстояние было получено для модели 1. В этом случае молекула имела не прямой контакт с поверхностью $Cu(001)$, который очевиден благодаря появлению отщепленных атомов фтора над поверхностью. Такие атомы не наблюдались в моделях 2 и 3, в которых связь С–Cu образуется с характерными длинами 2.1 и 2.2 Å соответственно (аналогично C_{60} на поверхности $Cu(001)$). Этот результат согласуется с общей тенденцией, что профиль поверхности над фторсодержащими молекулами фуллерена на СТМ-изображениях выше, чем профиль над молекулой C_{60} на поверхности $Cu(001)$. Расчеты подтвердили, что наиболее стабильная конфигурация реализуется, когда все атомы F направлены к поверхности, и шесть ато-

мов фтора отщепляются от исходной молекулы [15]. Эти же расчеты показали, что конфигурации с нечетным числом атомов F в молекуле оказываются нестабильными. Все изображения для конфигурации 1 были получены в случае атомов фтора, направленных в сторону поверхности. Результаты подтверждают, что наиболее благоприятное расположение молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности $Cu(001)$ такое, при котором атомы фтора ориентированы в сторону поверхности.

СТМ-изображения заполненных состояний системы $C_{60}F_{12}/Cu(001)$ (рис. 6б, 6в) демонстрируют регулярно расположенные яркие пятна на расстоянии ~ 10.3 Å друг от друга. Видны темные точки на этих пятнах — как на экспериментальных, так и на расчетных изображениях при напряжении смещения $V_s = -1.8$ В. При более низких напряжениях смещения ($V_s < -2.2$ В) темные точки отсутствовали (рис. 6б), а на СТМ-изображениях незаполненных состояний наблюдались трилистники (рис. 6г), что согласуется с расчетными СТМ-изображениями (вставка на рис. 6г). Появление темных точек на изображениях заполненных электронных состояний и трилистников на изображениях незаполненных состояний

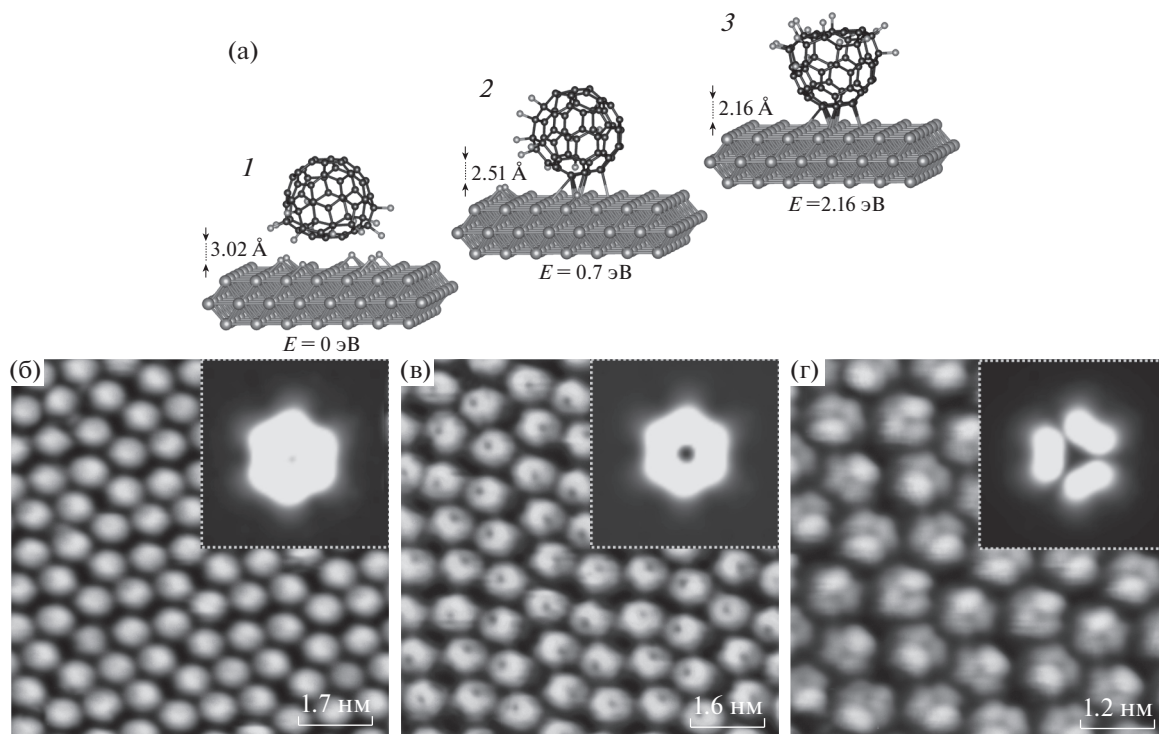


Рис. 6. Молекулярные островки $C_{60}F_{18}$ на подложке Cu(001): а – энергия связи молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности, рассчитанная для трех возможных ориентаций молекулы; б–г – экспериментальные СТМ-изображения: заполненных (б, в) ($V_s = -3.0$ В (б), -1.8 В (в)) и незаполненных (г) ($V_s = +1.0$ В) состояний пленки фторфуллеренов (на вставках – соответствующие расчетные СТМ-изображения).

можно объяснить отображением верхней части кольца гексагона и трех верхних колец пентагона молекулы $C_{60}F_{12}$ соответственно. Важно отметить, что на экспериментальных СТМ-изображениях заполненных состояний молекул фторфуллерена (рис. 6б, 6в) можно наблюдать некоторую асимметрию. Темные точки на светлых пятнах смещены от центра в разных направлениях (рис. 6в), а на изображениях незаполненных состояний (рис. 6г) одна доля трилистника всегда более интенсивная, чем две другие, в отличие от компьютерных изображений. Эти расхождения объясняются тем, что в модели системы $C_{60}F_{12}/Cu(001)$ при указании направленности связей в молекуле не учитывалось взаимодействие ближайших соседей между адсорбированными молекулами в 2D островках. Молекулы фторфуллеренов организуются в виде монослойной пленки, структура которой определяется двумя конкурирующими взаимодействиями: молекула–подложка и молекула–молекула. Для поддержания баланса между ними молекулы перемещаются, чтобы оптимизировать свое расположение и найти адсорбционные участки с минимальной энергией адсорбции. Благодаря низкой энергии адсорбции молекулы могут вращаться, достигая оптимального положения в упаковке внутри 2D островка. Взаимодействие между сильно несимметричными молекулами $C_{60}F_{12}$ с большими дипольными момента-

ми ведет к изменению углового момента и, как следствие, к отклонению дипольных моментов от нормали к поверхности (т.е. положению темных точек на изображениях заполненных состояний на рис. 6в, 6г) в результате прецессии [15].

Все расчетные изображения для модели 1 согласуются с наблюдавшимися экспериментальными СТМ-изображениями высокого разрешения (рис. 6б–6г), что позволило выдвинуть гипотезу образования на поверхности Cu(001) двумерной газовой фазы [16, 17]. Когда толщина начального покрытия не превышает 0.3 монослоя, все молекулы реагируют с поверхностью, образуя упорядоченные островки C_{60} , окруженные буферной 2D-газовой фазой. Увеличение степени покрытия ведет к росту плотности 2D-газовой фазы. Источник газовой фазы – распавшиеся молекулы $C_{60}F_{18}$, продемонстрировавшие тенденцию к потере трех–шести атомов фтора даже при первом контакте с поверхностью с образованием молекул $C_{60}F_{12}$ – $C_{60}F_{15}$. При больших толщинах $C_{60}F_{18}$ -покрытий (0.3 монослоя и более) взаимодействие молекула–подложка ослабевает из-за увеличения плотности газовой фазы, и решающую роль начинает играть межмолекулярное взаимодействие. Двумерная газовая фаза препятствует контакту между молекулами фторфуллере-

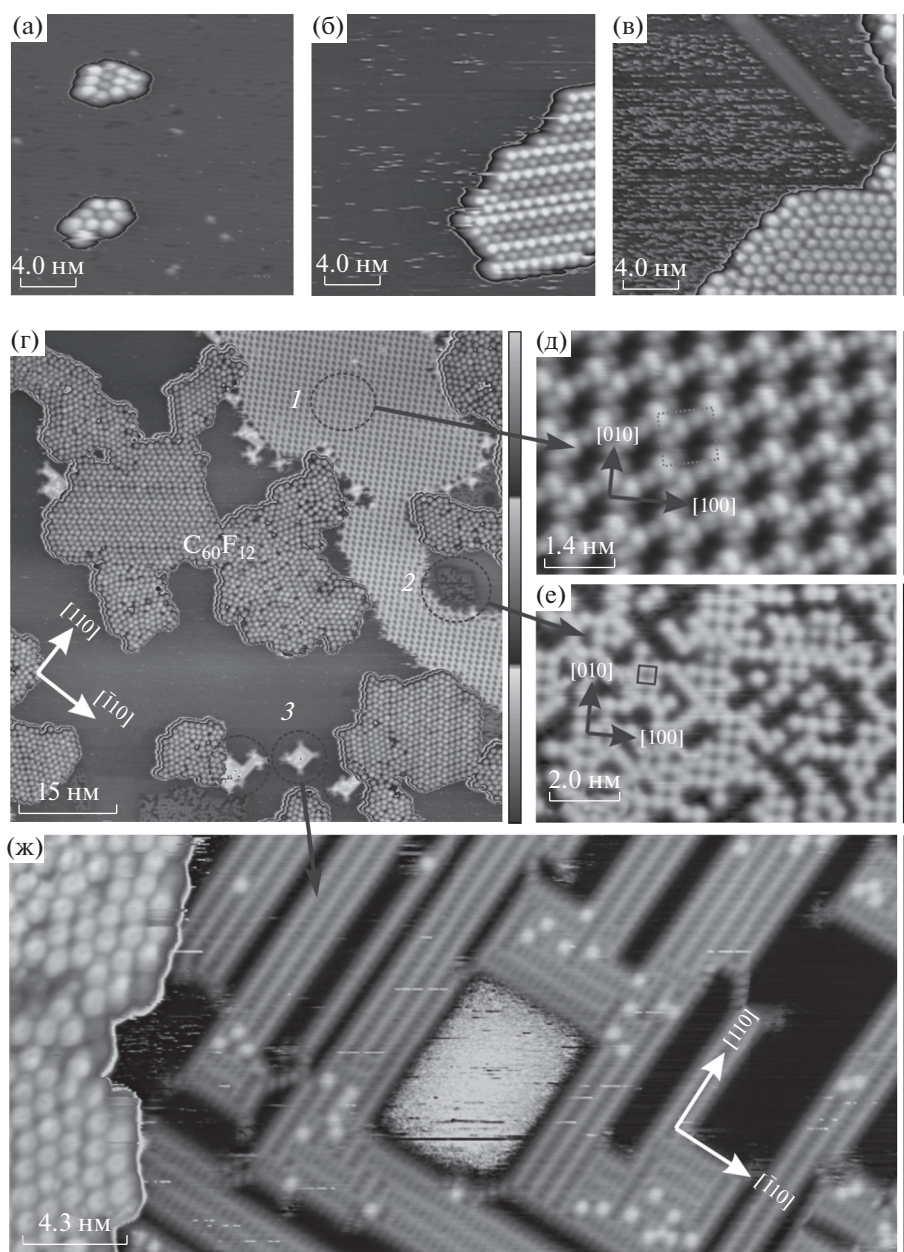


Рис. 7. 2D газовая фаза и 2D конденсированные фазы на поверхности Cu(001), связанные с распадом молекул $C_{60}F_{18}$: а–в – поверхность Cu(001) при различных толщинах покрытий: 0.06 (а), 0.2 (б), 0.6 монослоя молекул $C_{60}F_{18}$ (в) ($V_s = -2.0$ В, $I_t = 26$ пА), “телеграфный шум” на СТМ-изображениях резко увеличивается с ростом степени покрытия; г–ж – новые поверхностные фазы, образовавшиеся вследствие роста 2D газовой фазы с течением времени: г – общий вид, д – $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$, е – $c(2 \times 2)$, ж – $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ - F$ ($V_s = -1.8$ В, $I_t = 16$ пА).

нов и поверхностью меди и не допускает дальнейшую потерю атомов F. Реализуется псевдостабильная структура $C_{60}F_n$, которая, в свою очередь, испытывает ряд трансформаций благодаря образованию конденсированной газовой фазы, обусловленной взаимодействием дополнительных атомов фтора с поверхностью Cu(001). Для дальнейшего доказательства существования атомной газовой фазы на поверхности Cu(001), а также вы-

яснения механизмов, контролирующих скорость распада фторсодержащих фуллеренов, были рассмотрены другие характерные изменения, происходящие на поверхности Cu(001) после адсорбции $C_{60}F_{18}$. Так, анализ СТМ-изображений показал, что в отличие от чистой поверхности на поверхности Cu(001) сразу после адсорбции $C_{60}F_{18}$ внезапно появлялся так называемый “телеграфный шум” (рис. 7а–7в), не позволявший до-

стигнуть атомного разрешения. Однако этот шум не влиял на структуру молекулярных 2D островков, поэтому можно считать, что его появление внутренне присуще поверхности Cu(001), и он не зависит от условий на поверхности острия СТМ. Возникновение этого шума, вероятно, связано со скачками атомов F в туннельном промежутке [15]. Наблюдался также непрерывный рост концентрации конденсированной газовой фазы благодаря тому, что все атомы F отщеплялись от молекул фторфуллеренов, и на поверхности Cu(001) формировалась структура $c(4 \times 7)$ из молекул чистого фуллерена C_{60} . Таким образом, адсорбция $C_{60}F_{18}$ на поверхности Cu(001) является многостадийным процессом, а толщина покрытия играет ключевую роль в образовании упорядоченных поверхностных структур. Формирование новых структур (рис. 7г–7ж), созданных благодаря атомам F, можно было наблюдать через ~15 ч после осаждения $C_{60}F_{18}$ на поверхности Cu(001). Наблюдалась структура трех типов: поверхностная фаза $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$; поверхностная фаза $c(2 \times 2)$; поверхностная фаза $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Эти структуры зарождались при толщине $C_{60}F_{18}$ -покрытия ~0.3 монослоя, однако при толщинах 0.5 монослоя и более наблюдалось дальнейшее их преобразование. Шумовые особенности, связанные с 2D газовой фазой, все еще сохранялись.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге выяснилось, что поверхность Cu(001) активна по отношению к атомам F, присоединенным к молекуле фуллерена, особенно при малых (не более 0.2 монослоя) толщинах покрытия, а молекула $C_{60}F_{18}$ теряет от трех до шести атомов фтора уже при первом контакте с поверхностью Cu(001). Была рассчитана энергия связи молекулы фторфуллерена над чистой поверхностью меди и над буферным слоем фтора. Минимум полной энергии системы достигался, когда атомы F в молекуле фторфуллерена оказывались направленными к поверхности, а шесть атомов F отсоединялись от молекулы $C_{60}F_{18}$. Отсоединившиеся атомы фтора образовывали на поверхности 2D атомный газ, который препятствовал дальнейшему контакту молекул фторфуллеренов $C_{60}F_{12}$ с поверхностью Cu(001) и индуцировал рост новых твердотельных фторсодержащих структур.

Заметим, что физические и химические эффекты, возникающие по мере отщепления атомов F от фуллереновой клетки, могут быть использованы в наномасштабных химических реакциях, регулируемых толщиной покрытия и использующих молекулы $C_{60}F_{18}$ в качестве низко-

температурного источника-носителя фтора для управляемого поверхностного легирования и модификации поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-02-00818 и № 17-42-020616).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen C.J.* Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. New York, Oxford: Oxford University Press, 1993. 412 p.
2. *Ratner M.* // Nature Nanotech. 2013. V. 8. Iss. 6. P. 378. doi 10.1038/nnano.2013.110
3. *Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др.* Фуллерены. Учебное пособие. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
4. *Туктаров Р.Ф., Хатымов Р.В., Шукин П.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. Вып. 7. С. 515. doi 10.1134/S0021364009190047
5. *Sadowski J.T., Fujikawa Y., Kelly K.F. et al.* // J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. P. 580.
6. *Aldao C.M., Weaver J.M.* // Progress Surf. Sci. 2001. V. 68. P. 189.
7. *Bakhtizin R.Z., Oreshkin A.I., Mantsevich V.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2014. V. 78. Iss. 1. P. 34. doi 10.3103/S1062873814010043
8. *Boltalina O.V.* // J. Fluorine Chem. 2000. V. 101. P. 273. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00170-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00170-0).
9. *Bakhtizin R.Z., Oreshkin A.I., Murugan P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 482. № 4–6. P. 307. doi 10.1016/j.cplett.2009.10.020
10. *Oreshkin A.I., Bakhtizin R.Z., Murugan P. et al.* // JETPh Lett. 2010. V. 92. № 7. P. 449. doi 10.1134/S0021364010190033
11. *Chen T., Sarid D.* // Modern Phys. Lett. B. 1992. V. 6. № 16–17. P. 967.
12. *Mikoushkin V.M., Shnitov V.V., Bryzgalov V.V. et al.* // Electron Spectr. Related Phenomena. 2008. V. 168. № 1–3. P. 25. doi 10.1016/j.elspec.2008.08.004
13. *Abel M., Dmitriev A., Fasel R. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 245407. doi 10.1103/PhysRevB.67.245407
14. *Орешкин С.И., Музыченко Д.А., Орешкин А.И., и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 9. С. 36. doi 10.1134/S0207352818090056
15. *Oreshkin A.I., Muzychenko D.A., Oreshkin S.I. et al.* // Nano Res. 2018. V. 11. Iss. 4. P. 2069. doi 10.1007/s12274-017-1823-9
16. *Kokali A.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 805.
17. *Li X.-W., Stamp C., Scheffler M.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 075407. doi 10.1103/PhysRevB.68.165412

Atomic-Scale Studies of Adsorption of Fluorofullerene Molecules on the Surface of Solids

R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. I. Oreshkin, V. A. Yakovlev

The initial stages of adsorption of molecules of fluorinated fullerenes $C_{60}F_{18}$ on the surfaces of Si(111)- 7×7 , Si(001)- 2×1 , and Cu(001)- 1×1 have been studied using scanning tunneling microscopy (STM) and tunneling spectroscopy under ultrahigh vacuum conditions. STM images of individual molecules and the results of ab initio calculations of total energy have shown that polar molecules $C_{60}F_{18}$ interact with the substrate when the F atoms are oriented toward the surface. Fluorofullerene molecules are found to allow the Si surface to be locally modified at the nanometer scale by its local etching. Comparison of experimental and calculated STM images has been shown that during the image collection some F atoms move to the Si surface. The binding energy of fluorine on the surface is almost twice as high as the binding energy with the C_{60} molecule. On the Cu(001) surface, the rate of decay of fluorofullerene molecules depends on the initial degree of surface coverage. At first, the $C_{60}F_{18}$ molecules form two-dimensional islands consisting of C_{60} molecules and molecules $C_{60}F_n$ that partially lost the F atoms.

Keywords: scanning tunneling microscopy, ultrahigh vacuum, fluorofullerene molecules, binding energy, ab initio calculations.