

## 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 субмонослойном и монослойном 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 остове молекул фторфуллерена для субмонослойного покрытия и постепенную потерю фтора со временем для монослойного 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 субмонослойного 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 пентаценовой пленке для конструкции диодов Шоттки [2]. Эффект легирования пентацена 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  $Si(111)-(7 \times 7)$  [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 самоорганизующихся наноструктур, 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-индуцированных 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  $2.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , что находится в хорошем совпадении с расстоянием между соседними (001) плоскостями в объемном монокристалле меди ( $1.805 \text{ \AA}$ ) (рис. 1а). Поверхностную ячейку  $Cu(001)$  с периодом  $2.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$  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  $Cu 2p_{3/2}$  чистой поверхности меди, видимый в спектре при энергии связи 932.7 эВ. Спектры РФЭС были получены при угле фотоэлектронной

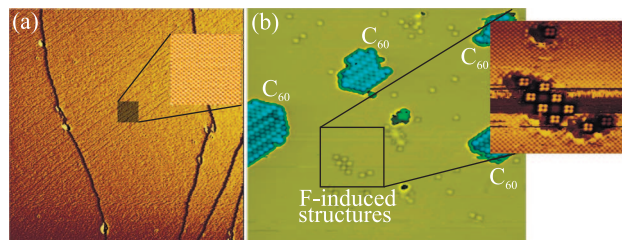


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Топографическое СТМ-изображение заполненных электронных состояний ( $120 \times 120 \text{ нм}$ ;  $V_t = -1.0 \text{ В}$ ,  $I_t = 0.1 \text{ нА}$ ) поверхности  $Cu(001)$ . Вставка на (а) показывает СТМ-изображение высокого пространственного разрешения ( $V_t = -5 \text{ мВ}$ ,  $I_t = 0.1 \text{ нА}$ ) 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 потенциалу 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-Ф 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  $C_{1s}$  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-Ф. 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-Ф 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 субмонослойном 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

ны в работе [13]. Отношение интенсивностей пиков (рис. 2а), ответственных за формирование С-С и С-Ф

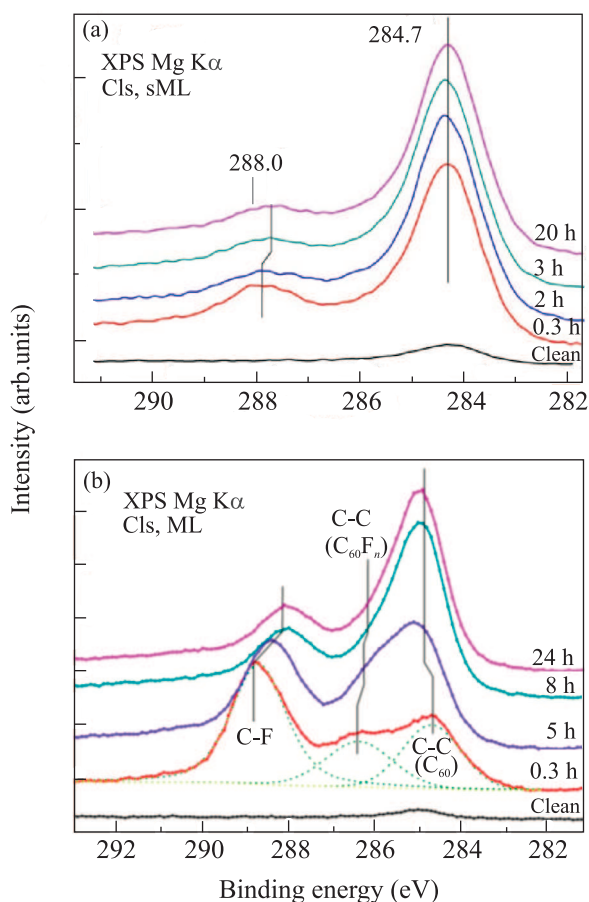


Рис. 2. (Цветной онлайн) Изменение РФЭС-линии  $C_{1s}$  со временем; (а) – для субмонослойного покрытия; (б) – для монослойного покрытия

связей, дает оценку усредненной стехиометрии молекулы фторфуллерена после потери ей атомов фтора. Значения усредненной стехиометрии при субмонослойном 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 монослойного 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 субмонослойным покрытием. Существуют три принципиальных изменения спектров  $C1s$  на рис. 2b по сравнению со спектрами, представленными на рис. 2a. Высокоэнергетический пик  $E_b = 288.7$  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  $E_b = 287.9$  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  $E_b = 286.3$  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 смещались 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 монослойном покрытии поверхности  $Cu(001)$  молекулами фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  приведен в табл. 2.

Таблица 2. Монослойное 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-

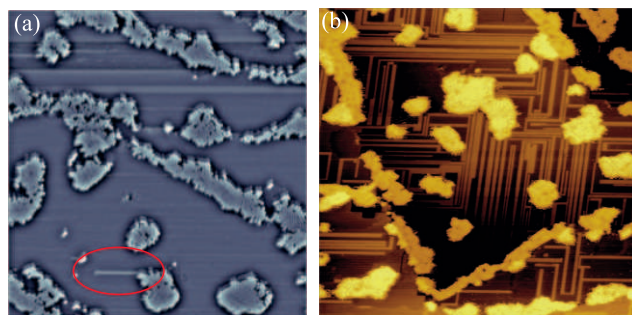


Рис. 3. (Цветной онлайн) СТМ-изображения постоянного тока поверхности  $Cu(001)$  после адсорбции на ней 0.3 монослоя молекул  $C_{60}F_{48}$ . (a) –  $130 \times 130$  нм;  $V_t = -2.0$  В,  $I_t = 14$  пА; 17 ч с момента нанесения. (b) –  $170 \times 170$  нм;  $V_t = -2.0$  В,  $I_t = 14$  пА; 108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

крытия поверхности молекулами  $C_{60}F_{48}$  с 0.1 монослоя до 0.3 монослоя. На рисунке 3a 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. 3a выделен участок нуклеации для фтор-индуцируемых 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 остова  $C_{60}F_{48}$  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. 3b 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 основного уровня F1s со временем после адсорбции молекул фторфуллерена на поверхности  $Cu(001)$  показаны на рис. 4. Важно, что спектры, измеренные

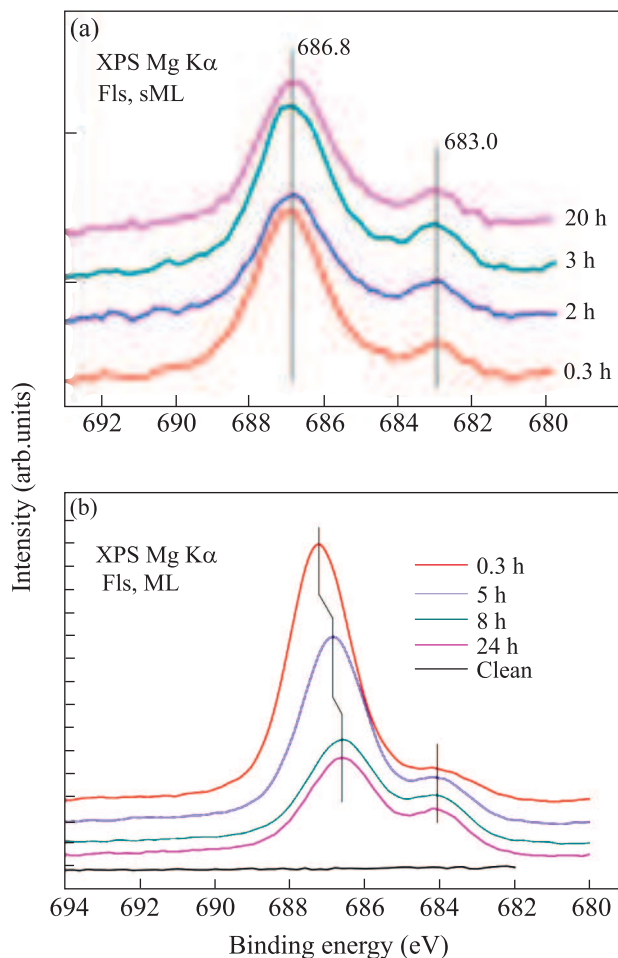


Рис. 4. (Цветной онлайн) Изменение РФЭС-линии F 1s со временем; (а) – для субмонослойного покрытия; (б) – для монослойного покрытия

над субмонослойным 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 основном 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 основного уровня F1s для монослойного 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 основного уровня F1s при субмонослойном 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 фторирования 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 субмонослойного покрытия не изменяется заметно со временем. Однако точное сравнение чистого Cu 2p спектра меди и Cu 2p спектра, полученного при субмонослойном 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 субмонослойной 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-

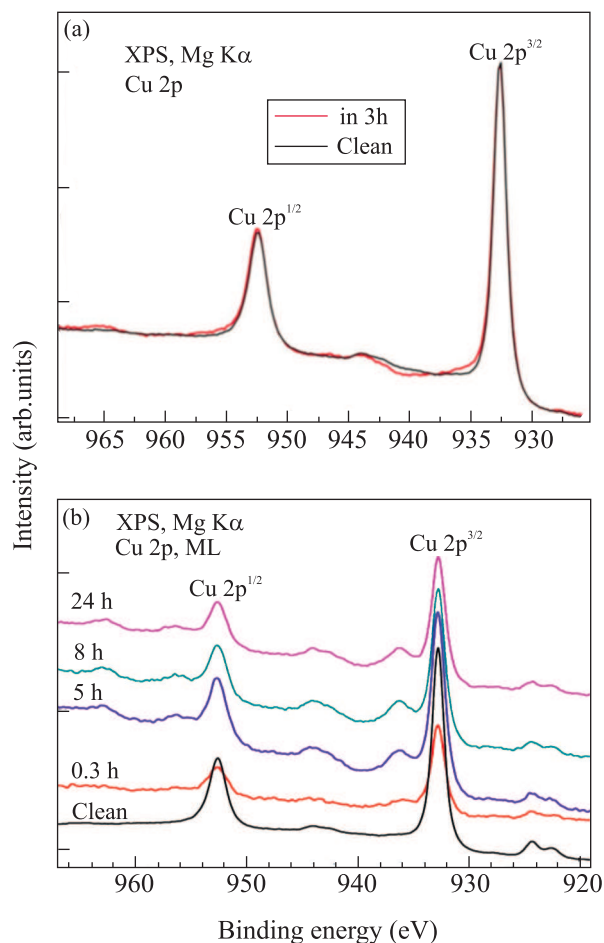


Рис. 5. (Цветной онлайн) Изменение РФЭС-линии  $Cu\ 2p$  со временем; (a) – для субмонослойного покрытия; (b) – для монослойного покрытия

ставлено на рис. 5b. Только незначительные изменения по сравнению со спектром чистой поверхности могут быть выявлены в спектре  $Cu\ 2p$ , полученном сразу после адсорбции (через 0.3 ч). Эти изменения близки к спектрам субмонослойного покрытия (рис. 5a). Значительные изменения спектров наблюдаются через несколько часов после адсорбции (через 5 ч). Появление двух заметных пиков с энергетическими сдвигами  $\Delta 1 = 3.5\text{ эВ}$  и  $\Delta 2 = 10.2\text{ эВ}$  можно идентифицировать после линий  $Cu\ 2p^{3/2}$  и  $Cu\ 2p^{1/2}$ . Второй пик после компоненты  $Cu\ 2p^{3/2}$  (при энергии связи  $942.9\text{ эВ}$ ) налагается на спутный пик  $Cu\ 2p^{1/2}$ , 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  $Cu\ 2p^{3/2}$  и  $Cu\ 2p^{1/2}$  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]. Спутники  $Cu\ 2p$  появляются из-за различного экранирования дырки на основном энергетическом уровне меди, вызванного взаимодействием  $3d$ -состояний меди и лигандных орбиталей в конечных состояниях фотоэлектронного процесса. Это явление конфигурации спутников 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  $943.8\text{ эВ}$  для  $Cu\ 2p^{3/2}$  и  $956.4$  и  $963.6\text{ эВ}$  для  $Cu\ 2p^{1/2}$  [19, 21], которые очень близки к наблюдаемым растущим пикам на рис. 5b. Пики  $Cu\ 2p^{3/2}$  и  $Cu\ 2p^{1/2}$  при  $932.7$  и  $952.5\text{ эВ}$  соответствуют чистому металлическому состоянию атомов меди. Следовательно, спектры РФЭС после адсорбции молекул на рис. 5b 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 при комнатной температуре 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. Pahnner, 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).