

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
"КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ"

На правах рукописи



ЧУМАКОВ Ратибор Григорьевич

**АДСОРБЦИЯ И САМООРГАНИЗАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ
C₆₀F₁₈ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Станкевич Владимир Георгиевич

Москва – 2018

Оглавление

Список сокращений и терминов	4
Введение	5
1. Обзор литературы	13
1.1. Фторид фуллерена C ₆₀ F ₁₈	13
1.2. Типы взаимодействия молекул с подложкой	17
1.3. Самоорганизующиеся монослои	18
1.4. Теоретическое описание поведения диполей на поверхности	21
2. Экспериментальные методики и установки	27
2.1. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)	27
2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	34
2.3. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS)	44
2.4. Подготовка образцов	47
2.4.1. Специализированная ячейка Кнудсена	47
2.4.2. Материалы подложек	49
3. Результаты и обсуждения	52
3.1. СТМ микро- и спектроскопия	52
3.1.1. СТМ изображения отдельных молекул	52
3.1.2. Структура субмонослойных островов	56
3.2. РФЭС спектроскопия молекул C ₆₀ F ₁₈	63
3.2.1. C ₆₀ F ₁₈ на поверхности Au(111)	63
3.2.2. C ₆₀ F ₁₈ на поверхности Ni(100)	69

3.2.2.1. Структурная перестройка поверхности:	от
непрерывной пленки к пленке островкового типа	70
3.2.2.2. Модификация пленки отжигом	76
3.2.2.3. Моделирование хемосорбции	81
3.3. NEXAFS спектроскопия молекул C ₆₀ F ₁₈	86
3.3.1. Упорядочение молекул C ₆₀ F ₁₈ на поверхности Ni(100)	86
3.3.2. Анализ NEXAFS спектров	88
4. Выводы	100
Благодарности	102
Список литературы	103

Список сокращений и терминов

ЭДМ - электрический дипольный момент

ВЗМО - высшая занятая молекулярная орбиталь

НВМО - низшая вакантная молекулярная орбиталь

SAM - self-assembled monolayers (самоорганизующиеся монослои)

СТМ - сканирующая туннельная микроскопия

СТС- сканирующая туннельная спектроскопия

РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТФП - теория функционала плотности

СИ - синхротронное излучение

NEXAFS - near edge X-ray absorption fine structure (ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения)

ГЦК - гранецентрированная кубическая решетка

ГПУ - гексагональная плотноупакованная решетка

ПШПМ - полная ширина на половине максимума пика

ВУ – валентный уровень

Введение

Индустрия микроэлектроники является базисом всей современной науки и технологии. Она растет и развивается, постоянно эволюционирует, появляются новые направления, объединяющие классические кремниевые технологии и новые тенденции в науке. Появились такие направления в микроэлектронике как квантовая (квантовые точки и стенки, нанотрубки, двумерный электронный газ и пр.) и органическая электроника. Последняя наиболее интересна ввиду того, что является своего рода «мостиком» между полностью неживой природой (кремниевыми технологиями) и природоподобными технологиями (органическими молекулами).

В качестве основного активного элемента в органической электронике используют органические молекулы и полимеры вместо стандартных полупроводниковых арсенидов галлия и кремния. Эти органические структуры существенно отличаются от кремниевых подвижностью зарядов, температурным режимом работы и шириной запрещенной зоны. Однако, большое разнообразие органических молекул позволяет подобрать те или иные свойства органического полупроводника для решения определенных задач. Так, например, большую популярность получили органические светодиоды (organic light-emitting diode - OLED), активно используемые в современных дисплеях из-за своих оптических характеристик, дешевизны производства и возможности использовать в гибких устройствах. Вместе с тем органические полупроводники обладают и рядом недостатков, которые ограничивают их применение в широкой области полупроводниковых устройств. В частности – низкая подвижность носителей зарядов, а, следовательно, и малая скорость переключения конечных устройств не позволяет использовать их в процессорах. Кроме того, ввиду природы органической электроники ее невозможно использовать для управления большими токами и напряжениями.

При создании органических диодов возникает проблема встраивания их в современную полупроводниковую индустрию, где наиболее сложным вопросом является взаимодействие органических молекул с металлическими электродами. Например, в органических светодиодах применяются органические молекулы с шириной запрещенной зоны, достаточной для осуществления излучательного перехода с длиной волны, соответствующей красному, зеленому и голубому цвету. Однако, при контакте таких молекул с металлическими электродами появляется большая разность между работой выхода электрона из металла и уровнем низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) молекулы, препятствующая эффективному переносу носителей заряда из металла в органику и обратно [1], [2]. Для уменьшения этого эффекта и выравнивания соответствующих электронных уровней используется дополнительный самоорганизующийся молекулярный слой (SAM) между металлом и активным полупроводниковым органическим слоем [3]. Этот буферный слой уменьшает работу выхода из металла и задает конфигурацию электронных уровней различных слоев, что позволяет значительно улучшить эффективность и стабильность органических светодиодов. Эволюция развития структуры органических светодиодов за последние 40 лет, значительно увеличившая их эффективность и стабильность, показана на Рис. 0.1.

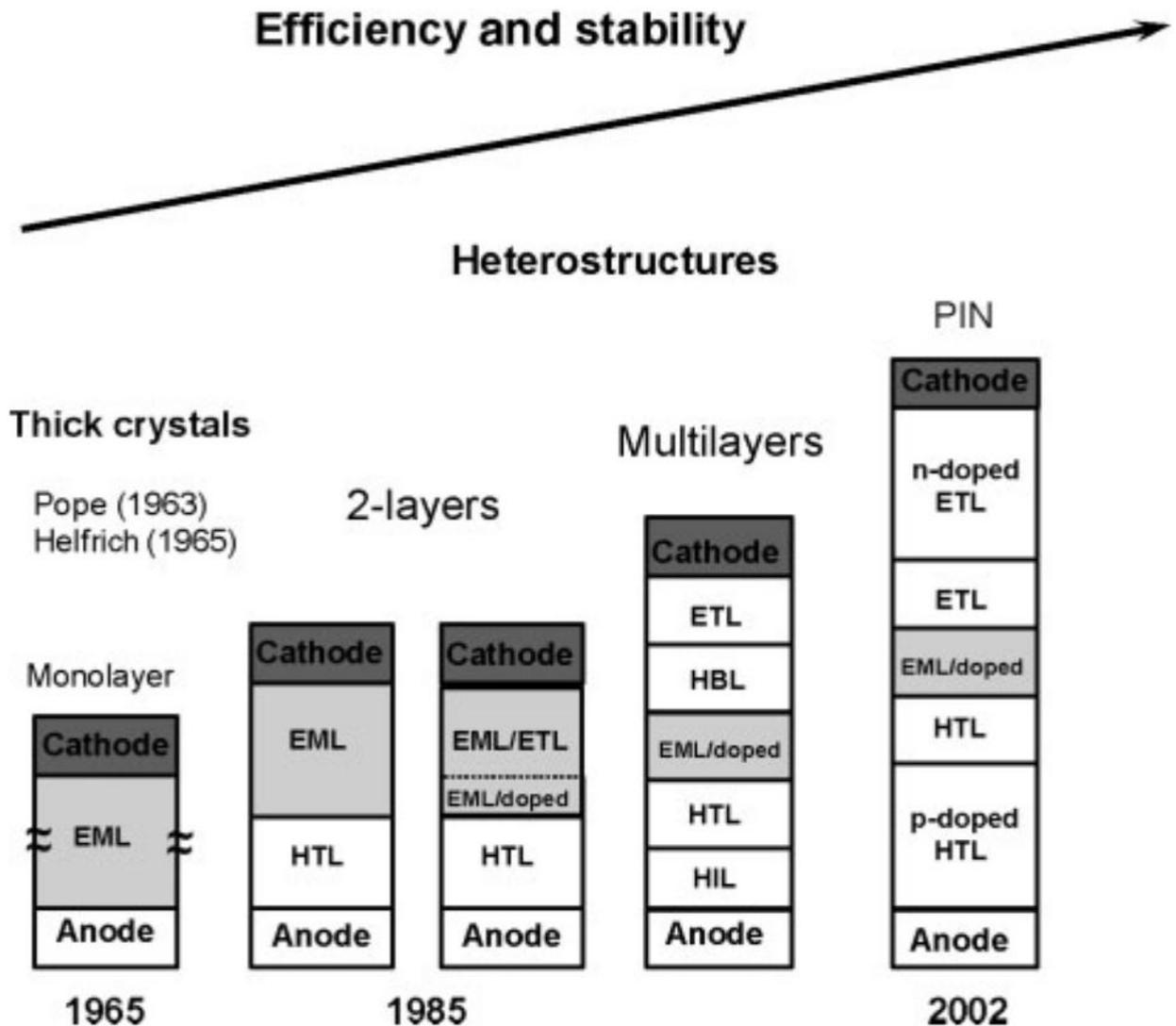


Рис. 0.1. Эволюция структуры органических светодиодов [2]. HIL – дырочно-инжекционный слой, HTL – дырочно-транспортный слой, EML – излучающий слой, HBL – дырочно-блокирующий слой, ETL – электронно-транспортный слой.

В работе [4] отмечают существенный вклад электрических дипольных моментов (ЭДМ) молекул в изменение характеристик органо-металлических интерфейсов. Так, использование самоорганизующихся монослоев из полярных молекул (4-нитрофенил)фосфата позволило значительно уменьшить напряжение, необходимое для работы органического светодиода, с 20 до 4 В и увеличить максимальную яркость в 3.5 раза [5]. Таким образом,

плавное управление свойствами контакта металла-молекула с использованием дипольных молекул является одним из ключевых путей по оптимизации электронных устройств, развитию органической электроники и ее дальнейшей миниатюризации.

Целью данной работы стало исследование фундаментальных физико-химических явлений, происходящих при адсорбции полярных молекул фторида фуллерена $C_{60}F_{18}$ на металлических поверхностях.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

- Разработать метод напыления тонких, в том числе субмонослойных, пленок из полярных молекул фторида фуллерена в условиях сверхвысокого вакуума.
- Определить морфологию тонких пленок из молекул фторида фуллерена на металлических поверхностях.
- Определить ориентацию полярных молекул $C_{60}F_{18}$ относительно поверхности подложки.
- Установить тип адсорбции и характер взаимодействия молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности металлов.
- Оценить изменение электронной структуры молекулы при адсорбции на различные подложки.
- Определить физико-химические свойства молекулярно-металлического интерфейса.

В качестве **объекта исследования** были выбраны полярные молекулы $C_{60}F_{18}$, осажденные на поверхности монокристаллов Au(111) и Ni(100). Выбор данной молекулы фторида фуллерена обусловлен высоким ЭДМ молекулы, а также ее химической и температурной стабильностью (вплоть до 350 °C). В качестве материалов подложек были выбраны монокристаллы золота и никеля ввиду простоты подготовки и особенности физико-

химических свойств их поверхностей: золото и никель являются удобными моделями химически инертной и активной подложки.

Научная новизна

1. Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) получено изображение отдельной молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) и измерена ее дифференциальная проводимость.
2. Методом СТМ была зарегистрирована островковая структура слоя из молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) при комнатной температуре и измерена зависимость кажущейся высоты молекулы от приложенного напряжения.
3. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и соответствующим расчетом в рамках теории функционала плотности (ТФП) установлено, что сорбция полярных молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) соответствует физической адсорбции.
4. По положению края отсечки низкоэнергетических электронов определено изменение работы выхода с поверхности золота, покрытой субмонослойным слоем молекул $C_{60}F_{18}$.
5. Методом РФЭС и соответствующим расчетом ТФП установлено, что сорбция молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Ni(100) соответствует хемосорбции.
6. По угловой зависимости ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS) определена ориентация молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Ni(100).

Научная и практическая значимость

Научная и практическая значимость полученных результатов состоит в том, что в ходе исследования были определены физико-химические свойства органо-металлического интерфейса. Были определены типы адсорбции

полярных молекул в зависимости от материала подложки и характер их самоорганизации на поверхности. Полученные результаты важны для эффективной модификации и управления свойствами интерфейсов металл-молекула, что является естественным путем дальнейшего развития молекулярной электроники.

Для практического применения результатов работы особенно важны следующие данные, полученные в процессе выполнения научного исследования: 1) установлен механизм самоорганизации полярных молекул металлических поверхностях; 2) установлен тип адсорбции молекул $C_{60}F_{18}$ в зависимости от материала подложки; 3) определены ориентация полярных молекул относительно подложки для дальнейшего проектирования элементов органической электроники.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Молекулы фторида фуллерена $C_{60}F_{18}$ адсорбируются на поверхность монокристалла Au(111) в нескольких ориентациях, с атомами фтора преимущественно направленными к подложке.
2. Молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности золота физисорбируются и самоорганизуются в молекулярные островки с гексагональной плотноупакованной структурой внутри островка и межмолекулярным расстоянием 1.0 ± 0.1 нм.
3. При осаждении молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхность монокристалла Ni(100) реализуется механизм химисорбции с возникновением слабой химической связи между атомами фтора молекулы с подложкой.
4. Молекулы фторида фуллерена на поверхности Ni(100) саморганзируются в островковую структуру, с ЭДМ молекул направленными параллельно друг другу и нормально подложке.

Достоверность результатов

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов диссертационной работы обеспечиваются использованием современных мощных экспериментальных методик и высокоуровневого экспериментального оборудования, а также соответствием выбранных методик поставленной научной задачи. Эксперименты были многократно повторены, а полученные экспериментальные результаты были воспроизводимы. Сформулированные в диссертационной работе научные положения и выводы непротиворечивы и согласуются с общепризнанными физическими положениями, результатами теоретических расчетов и экспериментов, представленных в многочисленных литературных источниках по данной тематике.

Апробация результатов работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях и научных школах:

- XIX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения “СИ-2012” (Новосибирск, 2012);
- XI Курчатовская молодежная научная школа (Москва, 2013);
- 19th International Vacuum Congress “IVC-19” (Париж, 2013); 3
- 0st European Conference on Surface Science “ECOSS-30” (Анталия, 2014);
- 31st European Conference on Surface Science “ECOSS-31” (Барселона, 2015);
- The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (Нагоя, 2015);
- 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (Цюрих, 2016);
- 1-й Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016).

Личный вклад автора

Все представленные результаты получены при непосредственном участии автора работы. Автор принял участие в подавляющем большинстве проведенных экспериментов, в обработке, анализе и систематизации всех приведенных данных, а также в подготовке научных публикаций и докладов.

Публикации автора

По результатам исследований были опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Лебедев А.М., Суханов Л.П., Бржезинская М.М., Меньшиков К.А., Свечников Н.Ю., Чумаков Р.Г., Станкевич В.Г. Экспериментальное наблюдение ориентации молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности (100) монокристалла никеля. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, № 10, с. 53-59.
2. Лебедев А.М., Меньшиков К.А., Свечников Н.Ю., Суханов Л.П., Чумаков Р.Г., Бржезинская М.М., Станкевич В.Г. Исследование тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения молекул $C_{60}F_{18}$, адсорбированных на монокристалле никеля. Известия РАН. Серия физическая, 2013, том 77, № 9, с. 1290–1295.
3. Bairagi K., Bellec A., Chumakov R.G., Menshikov K.A., Lagoute J., Chacon C., Girard Y., Rousset S., Repain V., Lebedev A.M., Sukhanov L.P., Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G. STM study of $C_{60}F_{18}$ high dipole moment molecules on Au(111). Surface Science, 641(2015), 248 – 251.
4. Лебедев А.М., Суханов Л.П., Бржезинская М.М., Меньшиков К.А., Свечников Н.Ю., Чумаков Р.Г., Станкевич В.Г. Взаимодействие самоорганизованных полярных молекул $C_{60}F_{18}$ с поверхностью Ni(100). Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2017, №8, с. 30-39.

1. Обзор литературы

1.1. Фторид фуллерена $C_{60}F_{18}$

При контакте молекул адсорбата с металлом образуются связи (химические или физические), которые определяют большинство свойств молекулярно-металлического интерфейса. Поэтому наиболее интересным с физической точки зрения является процесс адсорбции и самоорганизации на поверхности металлов одного молекулярного слоя. Свойства последующих молекулярных слоев отличаются от свойств интерфейса, что является задачей для отдельного исследования.

При исследовании органо-металлических интерфейсов важно выбрать молекулы, которые сочетают в себе органические и неорганические свойства. Кроме того, исследуемые объекты должны обладать высокой радиационной, химической и термической стабильностью. Приняв во внимание все выше перечисленные обстоятельства для исследований в данной работе были выбраны молекулы фторида фуллерена $C_{60}F_{18}$. Эти молекулы сочетают в себе углеродный каркас, являющийся аналогом органических молекул, и атомы фтора, активно участвующие в химических связях с металлами.

Фуллерен, как новая форма углерода - самого важного элемента в живой природе, был открыт в 1985 году [6]. Значимость данного открытия для науки была подтверждена присуждением нобелевской премии по химии в 1996 году. Возможность образовывать стабильные каркасные молекулы только лишь из атомов углерода сразу привлекла к себе внимание научного сообщества. А после открытия способов получения фуллеренов в макроскопических количествах [7] и способов их выделения в чистом виде [8] в литературе наблюдается значительный рост количества научных работ,

посвященных структуре, свойствам, синтезу различных производных и их применению.

Рассмотрим строение фуллеренов на примере молекулы C_{60} , обладающей симметрией I_h . В этой молекуле 60 атомов углерода располагаются в виде 12 пентагонов и 20 гексагонов, образуя форму усеченного икосаэдра или “футбольного мяча”. В углеродном каркасе молекулы атомы углерода образуют sp^2 -гибридизованные связи, где каждый атом соединен с тремя соседними атомами углерода. Делокализация связей в молекуле, как и в ароматических соединениях, приводит к образованию валентности 4 у каждого углеродного атома. Примечательно, что двойные углеродные связи расположены в гексагонах и отсутствуют в пентагонах молекулы.

Помимо самих фуллеренов, не меньший интерес научного сообщества привлекают различные производные фуллеренов: фториды, хлориды, бромиды и гидриды. Сферическая форма фуллерена приводит к искажению углов связи углеродов и оголению π -орбиталей, что в свою очередь делает фуллерен более реакционноспособным, в отличие плоских углеродных структур. Данное свойство объясняет относительную простоту образования различных производных фуллерена и их большое разнообразие.

Среди большого разнообразия различных производных фуллеренов особого внимания заслуживают фториды. При фторировании фуллерена C_{60} образуется полный набор соединений $C_{60}F_n$, где n , в принципе, может принимать любое четное значение вплоть до 60 [9]–[16]. Однако, ввиду химической нестабильности высших фторидов фуллерена существуют только молекулы с $n \leq 48$. Присоединение атомов фтора к фуллерену существенно изменяет его физические свойства [17]–[19]. А существование большого ряда фторидов фуллерена позволяет последовательно следить за

изменением углеродного каркаса и, соответственно, за свойствами молекулы при различной степени фторирования.

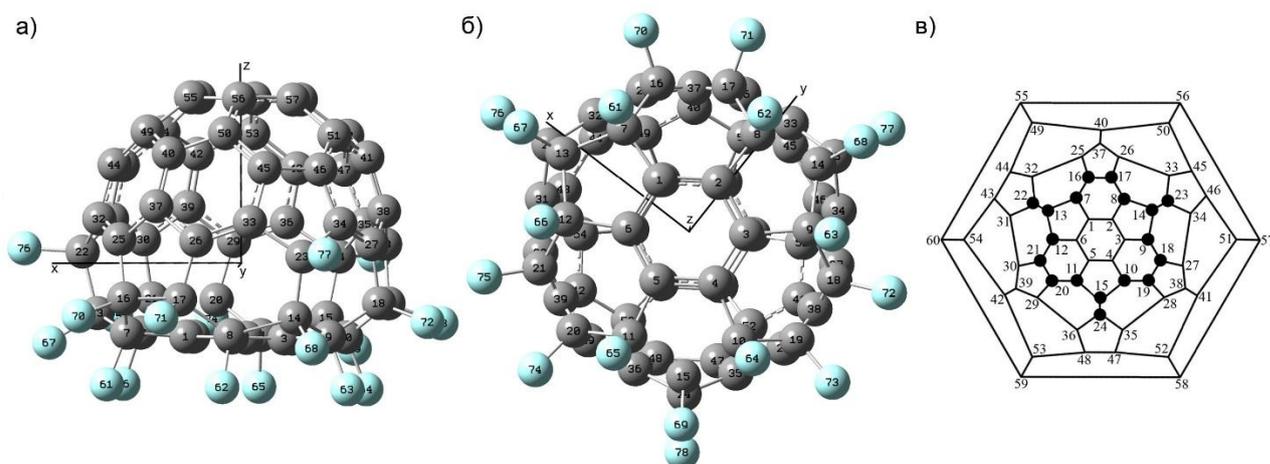


Рис. 1.1. Структура молекулы $C_{60}F_{18}$ по данным [20]. а) – вид сбоку; б) – вид сверху; в) – диаграмма Шлегеля молекулы.

Фторид фуллерена $C_{60}F_{18}$ имеет низкую по сравнению с чистым фуллереном C_{60} молекулярную симметрию C_{3v} , что обусловлено расположением 18 атомов фтора только на одной стороне сферического каркаса C_{60} (Рис. 1.1). Такая асимметрия приводит к появлению большого электрического дипольного момента (ЭДМ) у молекулы ~ 10 Д [14], [19], [21]. Направление вектора ЭДМ совпадает по направлению с осью симметрии третьего порядка молекулы (ось Z на Рис. 1.1). Благодаря ЭДМ фуллерит $C_{60}F_{18}$ кристаллизуется в Ван-дер-Ваальсовый молекулярный кристалл с моноклинной решеткой [14], [19]–[21]. Наличие у молекулы $C_{60}F_{18}$ высокого ЭДМ дает основание рассматривать это соединение с точки зрения создания одномолекулярных устройств [22] и упорядоченных структур нанометрового масштаба, перспективных для применения в наноэлектронике, нелинейной оптике и молекулярной электронике.

Для создания реальных действующих устройств из фторида фуллерена необходимо четко понимать свойства и электронную структуру молекул, а

также их изменения при взаимодействии молекул с другими объектами. Процессы роста тонких пленок и самоорганизация молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности диэлектрических, полупроводниковых и металлических подложек пока мало изучены и представляют большой интерес в физике поверхности и гетероструктур. Одним из ключевых вопросов при адсорбции молекул $C_{60}F_{18}$, обладающих низкой симметрией и высоким ЭДМ, является их ориентация относительно поверхности подложки и способ адсорбции. Помимо этого, ввиду большой реакционной способности фтора, входящего в состав молекулы, возникает вопрос о стабильности молекул в процессе напыления и адсорбции, что является существенным для использования данных объектов при создании действующих устройств. А в случае использования фторидов фуллеренов в молекулярной электронике становится крайне важным понимание процесса взаимодействия органических молекул с металлическими интерфейсами.

В современной литературе вопросу адсорбции и самоорганизации полярных молекул $C_{60}F_{18}$ уделено крайне мало внимания. Это может быть связано с дороговизной процесса синтеза этого соединения и сложностью проведения поверхностно чувствительных исследований. Встречающиеся в литературе работы в основном посвящены либо массивным образцам [23], где доля поверхности незначительна, либо образцам на химически активных поверхностях, где наблюдается отсоединение атомов фтора от молекулы [24], [25]. В связи с этим актуальной задачей является исследование процессов адсорбции и самоорганизации полярных молекул $C_{60}F_{18}$ на различных металлических поверхностях, а также исследования изменения свойств полярных молекул при взаимодействии с проводящими подложками с использованием поверхностно чувствительных методов.

1.2. Типы взаимодействия молекул с подложкой

В органо-металлических интерфейсах важнейшую роль играет поверхность и виды взаимодействия органических молекул. Рассмотрим возможные типы взаимодействий молекул с металлической подложкой.

При адсорбции молекул на металлическую поверхность могут реализоваться различные механизмы присоединения молекул к поверхности. Для химически инертных молекул и инертных поверхностей будет реализовываться физическая сорбция (физсорбция) – тип взаимодействия, при котором атомы молекулы притягиваются к атомам поверхности слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Между химически активными молекулами и поверхностями могут образовываться ковалентные связи, соответствующие хемосорбции. Помимо этих двух видов взаимодействия существует еще несколько промежуточных типов взаимодействия. В целом характер взаимодействия между молекулами и подложкой определяется переносом заряда и перекрытием электронных оболочек. Именно эти два параметра определяют характер взаимодействия. Принято выделять 4 основных типа взаимодействий адсорбированного слоя с поверхностью, отличающихся величиной энергии взаимодействия: физсорбция ($E \sim 0.1$ эВ), физсорбция с переносом заряда ($E < 1$ эВ), слабая хемосорбция ($E > 1$ эВ) и сильная хемосорбция ($E \sim 5$ эВ). Каждый из перечисленных типов взаимодействий вносит свой вклад в электронную структуру как адсорбата, так и подложки.

1.3. Самоорганизующиеся монослои

При адсорбции молекул на поверхности помимо типа связи адсорбата с поверхностью важную роль играет характер взаимодействия молекул между собой. В результате взаимодействия молекул между собой на поверхности подложки могут образоваться упорядоченные домены. Важно отметить, что от структуры молекул в первом слое, образовавшейся на поверхности подложки, зависит адсорбция следующих слоев и общие физико-химические свойства поверхности.

Явление самоорганизации молекул на поверхности было открыто относительно недавно, но сразу привлекло к себе внимание ученых, занимающихся физикой поверхности. Обычно в процессе самоорганизации участвуют длинные органические молекулы, на одном из концов которых находится химически активная группа. Эта химически активная группа образует связь с поверхностью подложки и задает характер поведения молекул.

Рассмотрим процесс образования самоорганизованного монослоя на примере молекул декантиола $C_{10}H_{22}S$ [26]. При адсорбции молекул декантиола на поверхность золота ключевую роль играет атом серы, который находится на одном конце молекулы. Этот атом образует сильную химическую связь Au-S с атомами золота, величина которой согласно квантово-механическим расчетам приблизительно равна 130 кДж/моль [27]. Процесс самоорганизации таких молекул на поверхности можно описать моделью, состоящей из трех основных стадий (Рис. 1.2).

- 1) Адсорбция молекул на подложку и присоединение химически активной стороной молекулы к атомам поверхности. Образованная таким образом химическая связь Au-S с подложкой играет роль «якоря» для молекулы.

2) Незакрепленная химическим «якорем» с подложкой сторона молекулы имеет некоторую степень пространственной свободы. И в результате Ван-дер-Ваальсова взаимодействия молекул между собой и температурным движениям происходит выстраивание молекул, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Этот процесс может занимать несколько часов и зависит от температуры, размера молекул и их подвижности.

3) В результате самоорганизации часть поверхности подложки оголяется и заполняется новыми молекулами, которые прикрепляются к поверхности и выравниваются согласно заданному порядку. Таким образом вся поверхность подложки оказывается покрытой самоорганизованным монослоем.

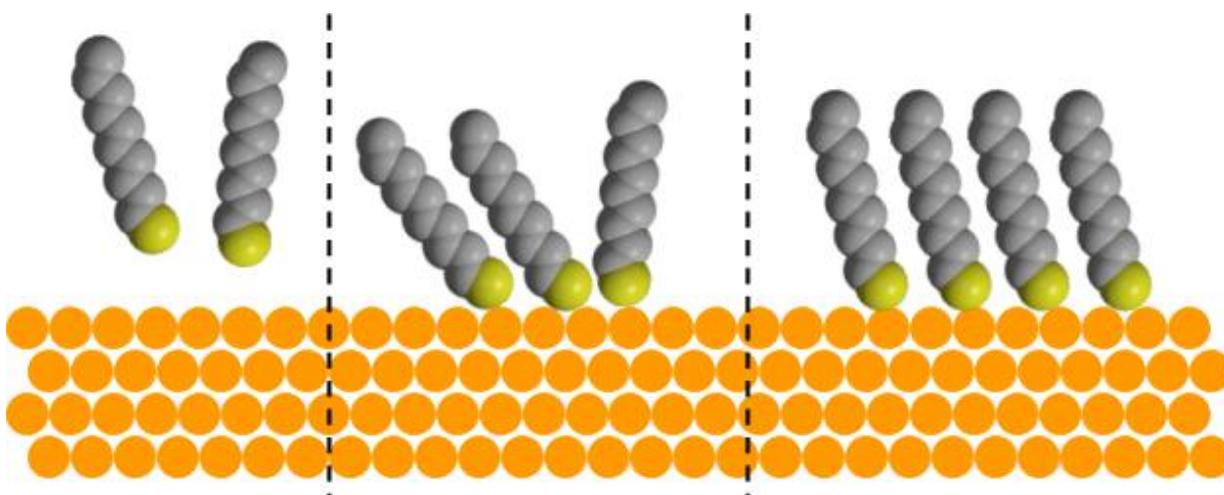


Рис. 1.2. Схема адсорбции и стадии самоорганизации молекул декантиола на поверхности золота. Оранжевым цветом отмечены атомы золота, серым – углерода, желтым – серы. Адаптированная иллюстрация из работы [26].

Стоит отметить, что в приведенном примере молекулы декантиола на поверхности золота могут образовать только один слой, т.к. химический «якорь» Au-S образуется только с поверхностью золота и отсутствует для

молекул во втором и последующих слоях. Данное явление позволяет получить строго монослойное покрытие молекул, вне зависимости от количества исходных реагентов.

Естественно, что в результате адсорбции молекул меняются свойства как поверхности металла, так и самих молекул. Ранее многими авторами проводилось исследование поведения самоорганизующихся монослоев из органических молекул на различных металлических поверхностях [28], в том числе исследовалось влияние SAM на работу выхода из металла и одномолекулярный транспорт [29][30]. Механизм изменения работы выхода с металлической поверхности под действием самоорганизованного монослоя из органических молекул хорошо описан в работе [31].

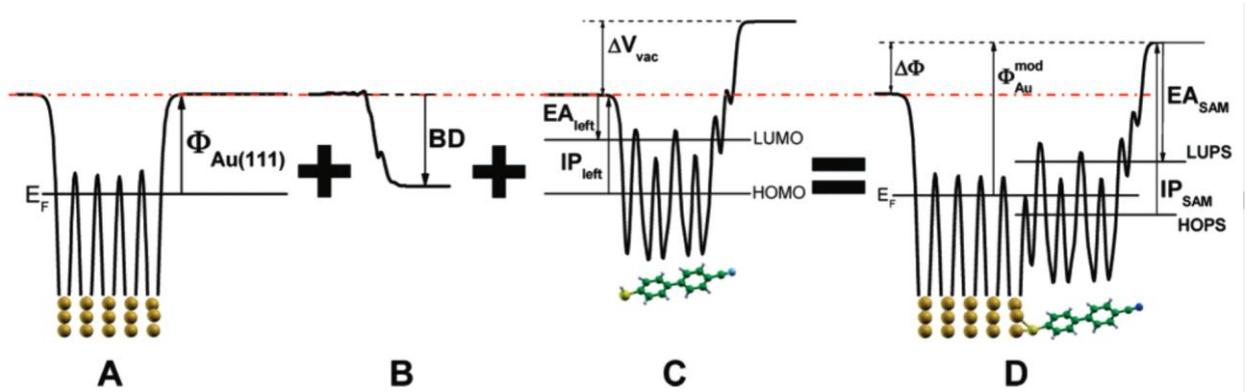


Рис. 1.3. Схематичное представление зарядов в электростатическом потенциале при формировании самоорганизующегося монослоя. Иллюстрация из работы [31].

На Рис. 1.3 схематично показан процесс выравнивания молекулярных орбиталей и работы выхода поверхности золота при адсорбции тиолатной молекулы. Где $\Phi_{Au(111)}$ - работа выхода с чистой поверхности золота (A), определенная как разница между уровнем Ферми и вакуумным уровнем (горизонтальная штрих-пунктирная линия); BD - потенциальный барьер

формирования связи (B), сдвигающий потенциал молекулярного слоя (C); $I_{P_{left}}$ и $E_{A_{left}}$ - потенциал ионизации и сродство к электрону у левого края молекулы. Как видно из этого рисунка, потенциальный барьер выравнивает энергетические уровни системы металл-SAM (D) по отношению к E_F и вакуумному уровню. В результате образования SAM работа выхода из системы стала на $\Delta\Phi$ больше работы выхода из чистой поверхности золота $\Phi_{Au(111)}$. Такой подход облегчает объяснение объединения электростатических потенциалов отдельных компонентов системы и значительные изменения, происходящие с поверхностью при присоединении SAM. Варьируя химический состав SAM можно плавно изменять работу выхода с поверхности от +2,65 эВ до -3.35 эВ, как это показано в работе [31].

1.4. Теоретическое описание поведения диполей на поверхности

Ранее процесс исследования полярных молекул $C_{60}F_{18}$ многими авторами был направлен на изучение свойств самих молекул. Так для монокристалла $C_{60}F_{18}$ были определены оптические свойства [32], упорядоченность структуры по инфракрасным спектрам [33], а также проведен соответствующий теоретический анализ [34]. Но при использовании данных молекул для модификации различных поверхностей стоит обратить внимание на процессы адсорбции и самоорганизации молекул, которые слабо освещены в литературе. При адсорбции молекул на поверхность твердотельной подложки изменение большинства свойств поверхности происходит при заполнении первого слоя. Во всех явлениях на поверхности важную роль играет также взаимодействие между адсорбированными частицами. Оно оказывает существенное влияние практически на все свойства адсорбированного слоя - его структуру, термическую устойчивость, спектры колебаний адатомов, миграцию частиц

по поверхности, реакции на поверхности и т.д. Это взаимодействие также влияет на закономерности изменения свойств поверхности под воздействием адсорбированного слоя [35] (работа выхода, каталитическая активность и т.д.).

При адсорбции дипольных молекул на поверхность помимо стандартных механизмов взаимодействия молекул с подложкой (хемосорбция или физсорбция) необходимо принять во внимание диполь-дипольные взаимодействия. Хорошо известно, что электрическое поле, создаваемое отдельным точечным диполем \mathbf{d} в точке \mathbf{r} определяется формулой

$$E_d(\mathbf{r}) = - \left[\frac{\mathbf{d}}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right]. \quad (1.1)$$

Для слоя адсорбированных точечных диполей на металлической поверхности полный потенциал взаимодействия U_{tot} , согласно [36], может быть записан в виде

$$U_{tot} = U_{se} + U_{dd} + U_{di} + U_{pol} + U_{disp}, \quad (1.2)$$

где U_{se} – потенциал взаимодействия диполя с собственным изображением в металле, U_{dd} – потенциал взаимодействия диполя с полем, созданным другими диполями, U_{di} – потенциал взаимодействия с полем изображений других диполей в металле, U_{pol} – потенциал поляризационного взаимодействия, U_{disp} – потенциал дисперсионного взаимодействия.

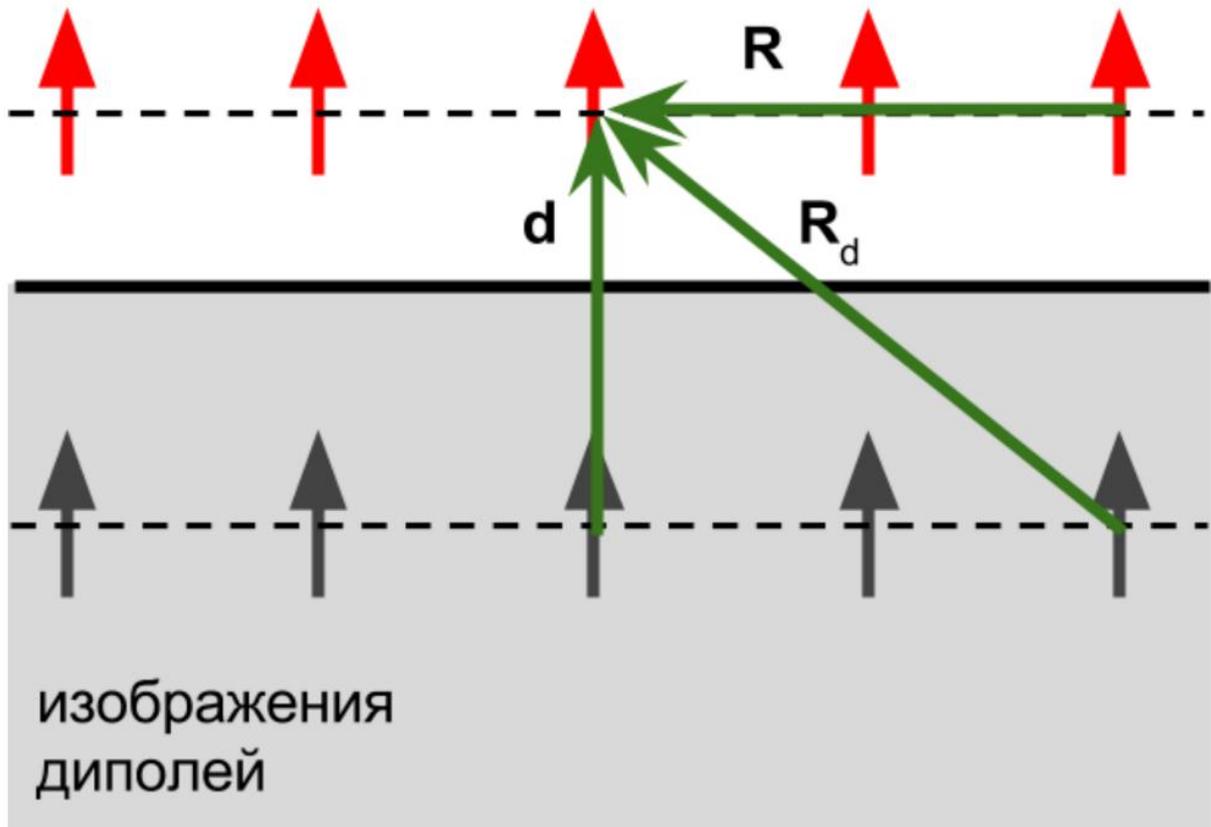


Рис. 1.4. Слой перпендикулярно ориентированных диполей на поверхности и их изображения в металле. \mathbf{d} - вектор соединяющий диполь со своим изображением в металле, \mathbf{R} - вектор соединяющий два диполя, \mathbf{R}_d - вектор соединяющий диполь с изображением другого диполя.

На Рис. 1.4 показана схема расположения слоя перпендикулярно ориентированных диполей на поверхности металла. Каждой компоненте потенциала взаимодействия U_{se} , U_{dd} , U_{di} соответствует свой вектор \mathbf{d} , \mathbf{R} , \mathbf{R}_d , соответственно. Помимо перпендикулярного расположения диполей существует также возможность параллельной ориентации диполей на поверхности. Стоит отметить, что полное поле от других диполей и полное поле от изображений других диполей является суммой по всем диполям, уменьшающейся с расстоянием как r^3 (1.1).

Согласно работе [36] при параллельном расположении диполей относительно подложки полная энергия системы всегда отрицательна, вне

зависимости от расстояния диполей друг от друга и от поверхности. Такое расположение выгодно для больших сплошных покрытий поверхности. При перпендикулярной посадке молекул полная энергия электростатического взаимодействия имеет области как положительных (при малых расстояниях между диполями и большом удалении от поверхности), так и отрицательных (при увеличении расстояния между диполями) значений (Рис. 1.5). Из чего следует вывод, что для перпендикулярной ориентации молекул сплошные покрытия маловероятны из-за увеличения среднего расстояния между соседними диполями.

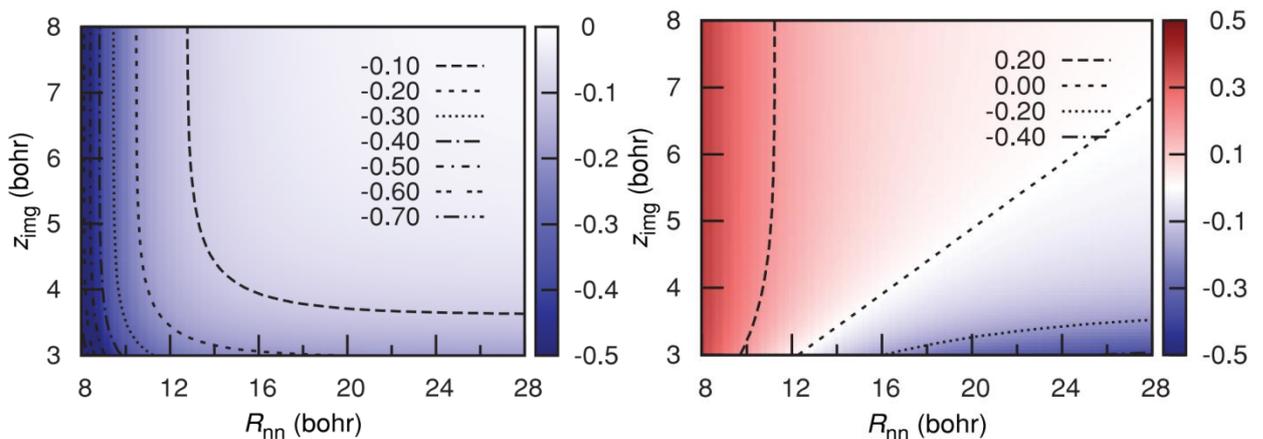


Рис. 1.5. Полная энергия электростатического взаимодействия как функция расстояния между диполями (R_{nn}) и изображением в металле (Z_{img}) для точечных диполей, расположенных параллельно (слева) и перпендикулярно (справа) поверхности. Синим отмечены области притяжения, красным – отталкивания. Иллюстрация из работы [36].

В работе [37] были детально рассмотрены свойства островков из упорядоченных дипольных молекул. Согласно расчетам авторов, электрическое поле от упорядоченного островка имеет немонотонный характер вблизи его краев (см. Рис. 1.6). Помимо этого, величина поля в середине островка зависит от его латерального размера, что связано с эффектом деполяризации молекул.

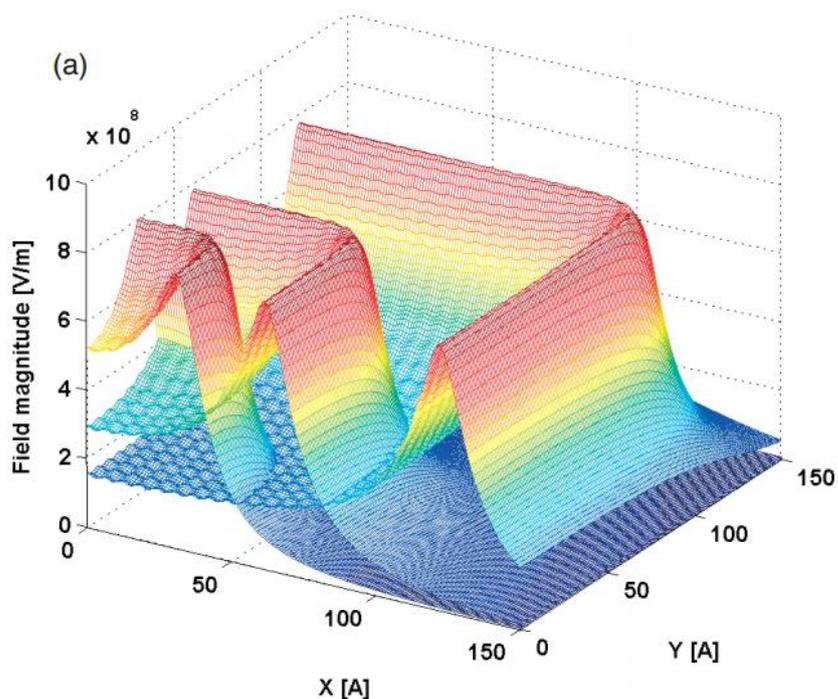


Рис. 1.6. Распределение амплитуды полного электрического поля в плоскости xy для квадратного острова точечных диполей размером $60 \times 60 \text{ \AA}$, $120 \times 120 \text{ \AA}$, $240 \times 240 \text{ \AA}$. Все диполи расположены перпендикулярно поверхности, расстояние от подложки до диполя $d = 2 \text{ \AA}$, расстояние между диполями в острове $a = b = 6 \text{ \AA}$, дипольный момент одного диполя $d = 2$ Дебая [37].

Имеющиеся в литературе теоретические работы по анализу поведения дипольных молекул имеют ряд недостатков, не позволяющие дать однозначный ответ на поведение реальных объектов. Так, в работе [36] рассматриваются точечные диполи на значительном расстоянии друг от друга при равномерном бесконечном покрытии поверхности подложки. Данное обстоятельство не позволяет применить полученные в работе выводы для больших молекул, находящихся в составе островка с межмолекулярным расстоянием, сопоставимым с размером самой молекулы. В случае перпендикулярной ориентации диполей на поверхности вероятнее всего будут образовываться отдельно стоящие острова. Такое распределение

диполей является компромиссным и отвечает притягивающему взаимодействию диполя со своим изображением и отталкивающему взаимодействию диполей друг с другом.

В работе [37] частично рассмотрен вопрос молекулярного острова конечного размера, но никак не учтено взаимодействие дипольных молекул с подложкой – ее нет в рассмотренной задаче. Таким образом, разрешение вопроса поведения дипольных молекул на металлических подложках невозможно только лишь с теоретической точки зрения и требует детального экспериментального исследования.

Существование возможности создавать упорядоченные системы из дипольных молекул открывает новые перспективы для модификации поверхностей, что существенно важно при создании органической микроэлектроники. Одним из перспективных направлений в этой области является локальное изменение работы выхода с поверхности. Так в работе [38] была экспериментально продемонстрирована возможность уменьшения работы выхода с поверхности $\text{Cu}(110)$ на 2,9 эВ, используя молекулы пиридина с дипольным моментом 2.3 Д [39].

Можно предположить, что при использовании молекул фторида фуллерена $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$, обладающим ЭДМ порядка 10 Д, можно будет локально изменять работу выхода с поверхности в масштабах размера самой молекулы (около 1 нм). Такая перспектива становится крайне интересной для применения в одномолекулярной и нано электронике. Так, в работе [24] авторы обратили внимание на адсорбцию данных молекул на кремниевую подложку, где, в том числе, наблюдалось разложение молекулы и переход части фторов от углеводов каркаса молекулы к атомам кремния подложки. Разложение молекулы имеет потенциальное применение для пассивации поверхности атомами фтора, но не отвечает потребностям микроэлектроники по химической стабильности и повторяемости явлений.

2. Экспериментальные методики и установки

В последнее время появилось большое количество различных экспериментальных методик, позволяющих исследовать физические свойства объектов на поверхности. Стоит упомянуть методики, особо важные для физики поверхности и использованные в данной работе. Во-первых, сканирующая туннельная микроскопия, которая позволяет получать топографию объектов на поверхности с атомарным разрешением, а также проводить сканирование вакантных и заполненных состояний отдельных нанообъектов. Во-вторых, фотоэлектронная (также известная как фотоэмиссионная) спектроскопия, которая дает прямую информацию об электронной структуре и химическом составе поверхности и адсорбата. В-третьих, спектроскопия рентгеновского поглощения, раскрывающая данные не только о химическом составе и электронной структуре, но и об ориентации объектов на поверхности. В этой главе будут кратко описаны экспериментальные методики и установки, используемые в данной работе.

2.1. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

Метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), впервые описанный в работе [40], основан на эффекте туннелирования тока через вакуумный барьер. Экспериментальное развитие этой методики [41] позволило создать полноценный прибор, который лег в основу всех современных сканирующих зондовых микроскопов.

Сканирование микрорельефа, а порой даже внешних электронных оболочек отдельных атомов и молекул, осуществляется за счет протекания туннельного тока через вакуумный барьер между проводящей иглой и

образцом. Принципиальная схема сканирующего туннельного микроскопа показана на Рис. 2.1. Между иглой микроскопа и образцом прикладывается разность потенциалов (V_T), в результате чего появляется туннельный ток (J_T), который является сигналом при сканировании поверхности. Позиционирование иглы над образцом осуществляется посредством пьезосканера (P_X , P_Y , P_Z), что обеспечивает субангстремное разрешение во всех трех направлениях.

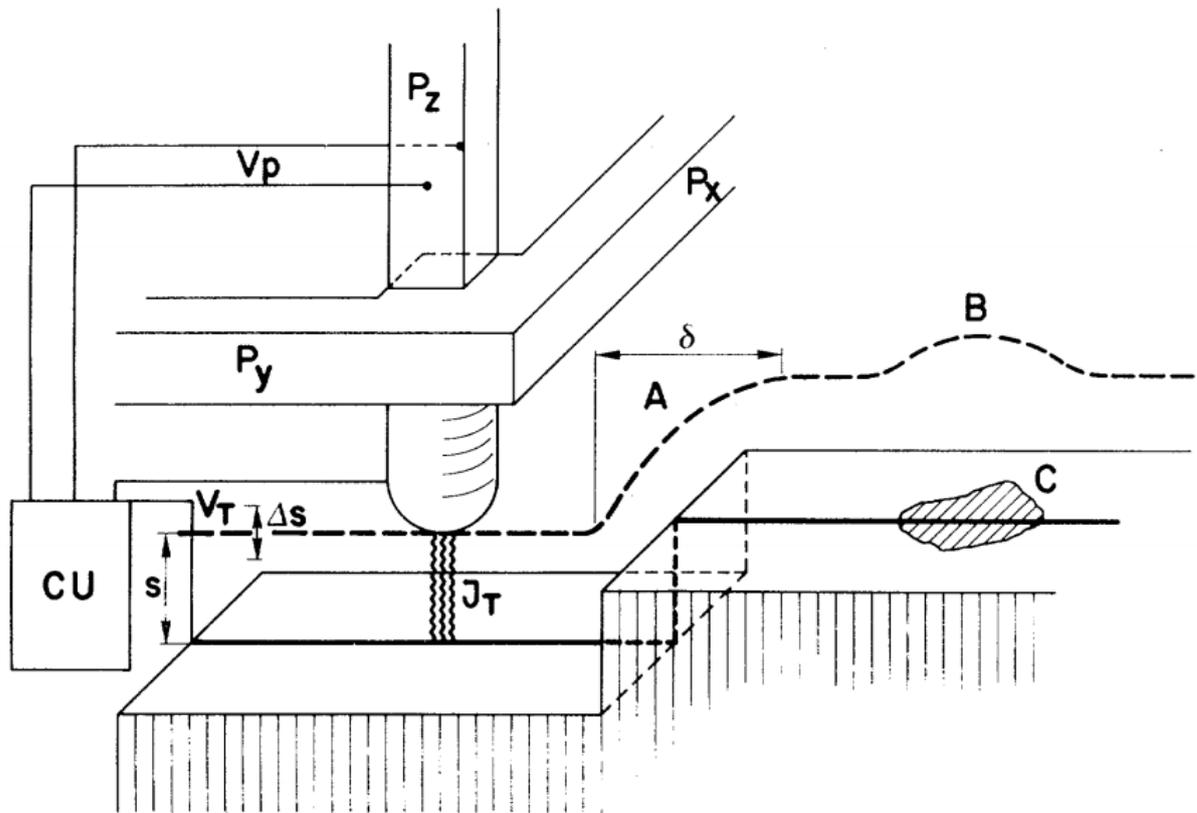


Рис. 2.1. Схема сканирующего туннельного микроскопа [42]. CU – система управления; P_X , P_Y , P_Z – X, Y и Z компоненты пьезосканера; V_T – разность потенциалов между иглой и образцом; J_T – туннельный ток; s – расстояние от иглы микроскопа до поверхности (кажущаяся высота).

Рассмотрим кратко физические основы сканирующей туннельной микроскопии. Из классической механики известно, что если электрон обладает энергией меньшей, чем потенциальный барьер, то его движение

через барьер невозможно. Если рассмотреть эту ситуацию с точки зрения квантовой механики, то всегда существует ненулевая вероятность прохождения электрона через этот барьер. Данное явление называется туннелированием и оно лежит в основе метода сканирующей туннельной микроскопии.

Рассмотрим туннелирование электрона через потенциальный барьер U_0 на примере одномерной потенциальной ямы [43]. Согласно квантовой механике, электрон имеет волновые свойства и может быть представлен в качестве волновой функции $\psi(x)$, которая определяет вероятность нахождения электрона в точке x по направлению движения. Состояние электрона вне потенциальной ямы будет определяться соответствующим уравнением Шредингера

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + (E - U_0) \psi(x) = 0. \quad (2.1)$$

При $E < U_0$ уравнение (2.1) должно обращаться в нуль на бесконечности и, следовательно, его решение имеет вид

$$\psi(x) = \psi(0) e^{\pm i\kappa x}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(E-U_0)}}{\hbar}, \quad (2.2)$$

где величину κ называют константой затухания. Как видно из формулы (2.2) вероятность $|\psi|^2$ нахождения электрона за барьером экспоненциально затухает при отдалении от него (Рис. 2.2).

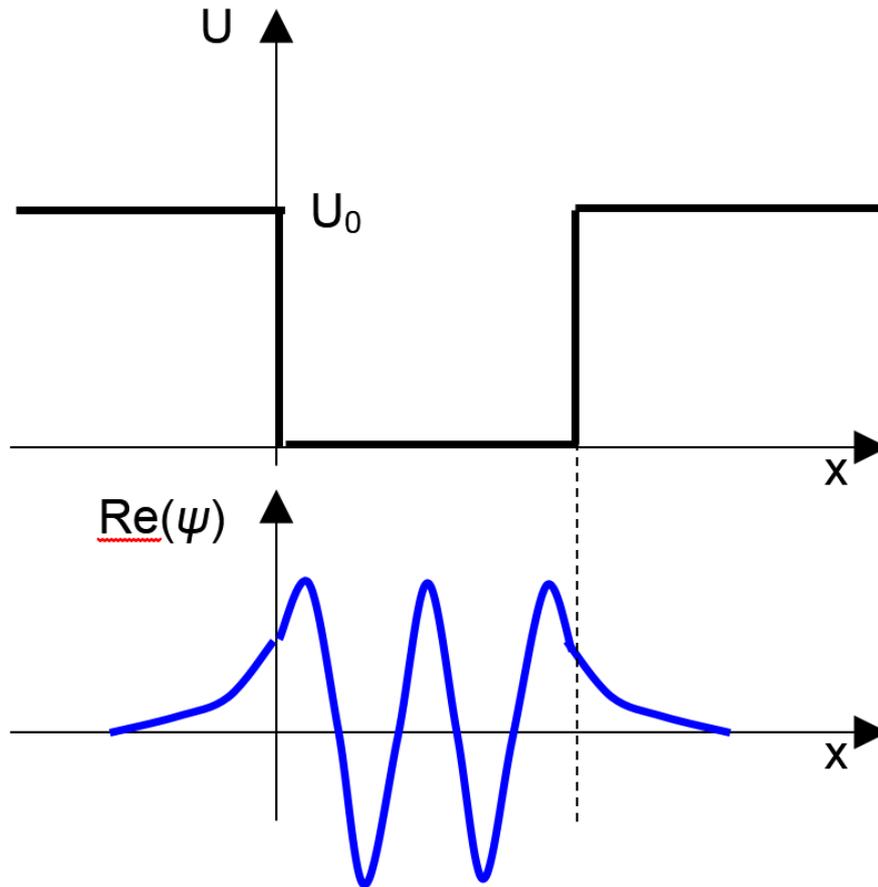


Рис. 2.2. Потенциальная яма и вероятность нахождения электрона.

В случае сканирующей туннельной микроскопии электрон, вышедший за пределы потенциальной ямы образца, проходит через вакуумный потенциальный барьер и попадает в потенциальную яму иглы. Но, согласно уравнению (2.2), существует и обратный процесс - туннелирования из иглы в образец. Чтобы зафиксировать сигнал туннельного тока прикладывается разность потенциалов между иглой и образцом (V_T на Рис. 2.1), в результате чего вероятность туннелирования в одном направлении сильно возрастает по сравнению с обратным током. Схематично этот процесс показан на Рис. 2.3.

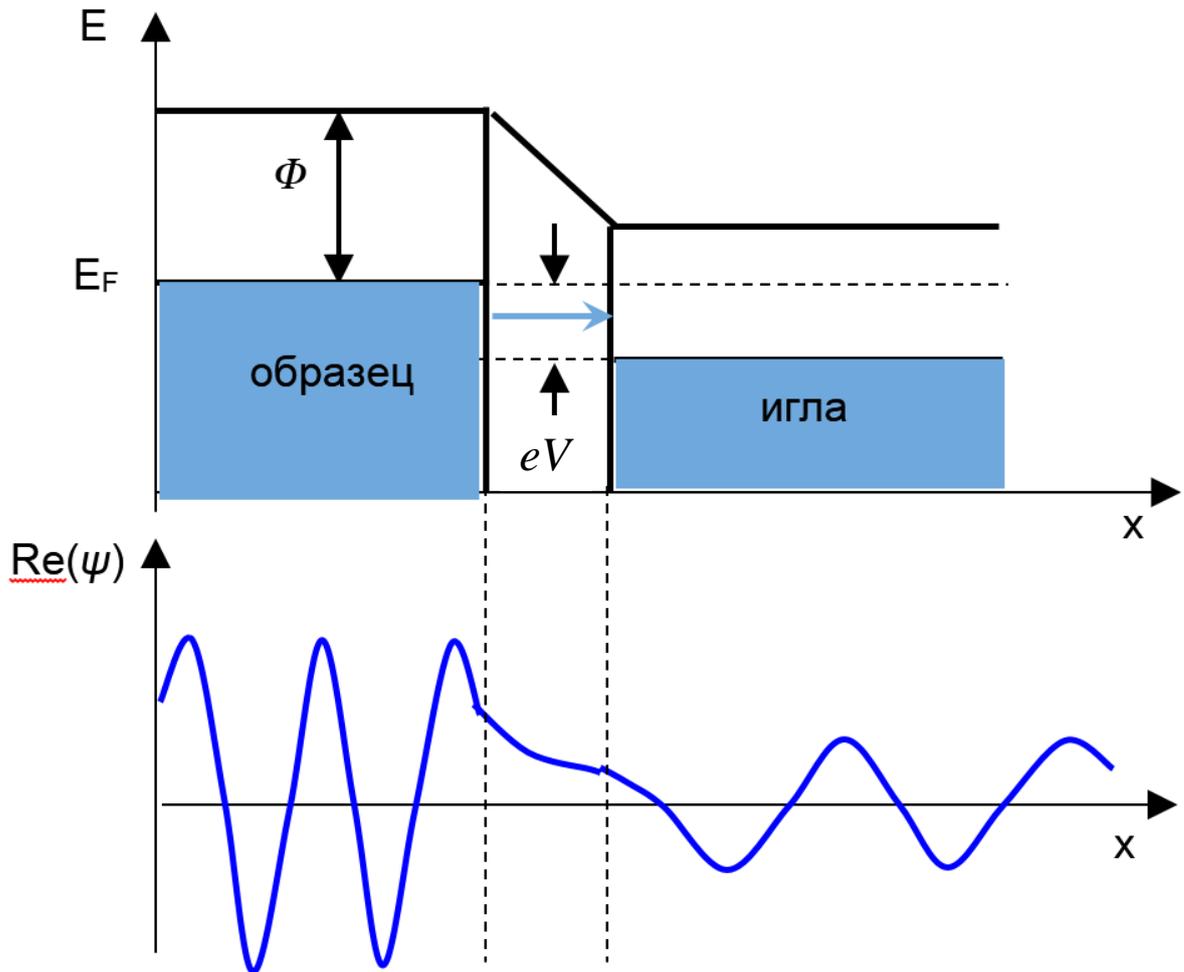


Рис. 2.3. Схематичная модель туннелирования электронов между образцом и иглой микроскопа. Расположение энергетических уровней образца и иглы микроскопа представлено сверху, а соответствующая реальная часть волновой функции электрона - снизу.

В таком случае протекающий туннельный ток из образца в иглу имеет вид

$$I \propto e^{-2x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi - \frac{e|V|}{2})}}, \quad (2.3)$$

где Φ - работа выхода из образца, x - расстояние между острием иглы микроскопа и образцом, m и e - масса и заряд электрона, а V - разность потенциалов между образцом и иглой. Отметим, что экспоненциальная

зависимость туннельного тока от расстояния между иглой и образцом (2.3) позволяет получать изображения объектов с разрешением лучше чем $0,01 \text{ \AA}$. Например, для стандартной работы выхода из металла $\sim 5 \text{ eV}$ удаление иглы от образца на 1 \AA приводит к уменьшению туннельного тока приблизительно в 10 раз [44], что в условиях современной измерительной электроники легко регистрируется. В результате сканирования поверхности образца иглой микроскопа получают так называемые СТМ-изображения, которые являются картой распределения плотности электронных облаков.

Стоит обратить внимание, что туннелирование электронов из образца происходит только лишь в том случае, если у образца есть соответствующие приложенному потенциалу eV заполненные электронами состояния. А при обратном туннелировании (из иглы в образец) соответствующие вакантные состояния. Это явление позволяет проводить с помощью туннельного микроскопа не только микроскопию, но и спектроскопию. В этом случае игла микроскопа удерживается на фиксированном расстоянии от поверхности образца и происходит сканирование туннельного тока в зависимости от приложенной разности потенциалов.

В данной работе СТМ микроскопия и спектроскопия для молекул $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ была измерена в лаборатории материалов и квантовых явлений Парижского университета Дидро (Рис. 2.4) [45]. СТМ измерения при комнатной и гелиевой температуре проводились на двух различных установках производства фирмы Omicron [46]. Все измерения проводились с помощью вольфрамовой иглы в условиях сверхвысокого вакуума при давлении в измерительной камере меньше чем $1 \cdot 10^{-10}$ мбар.

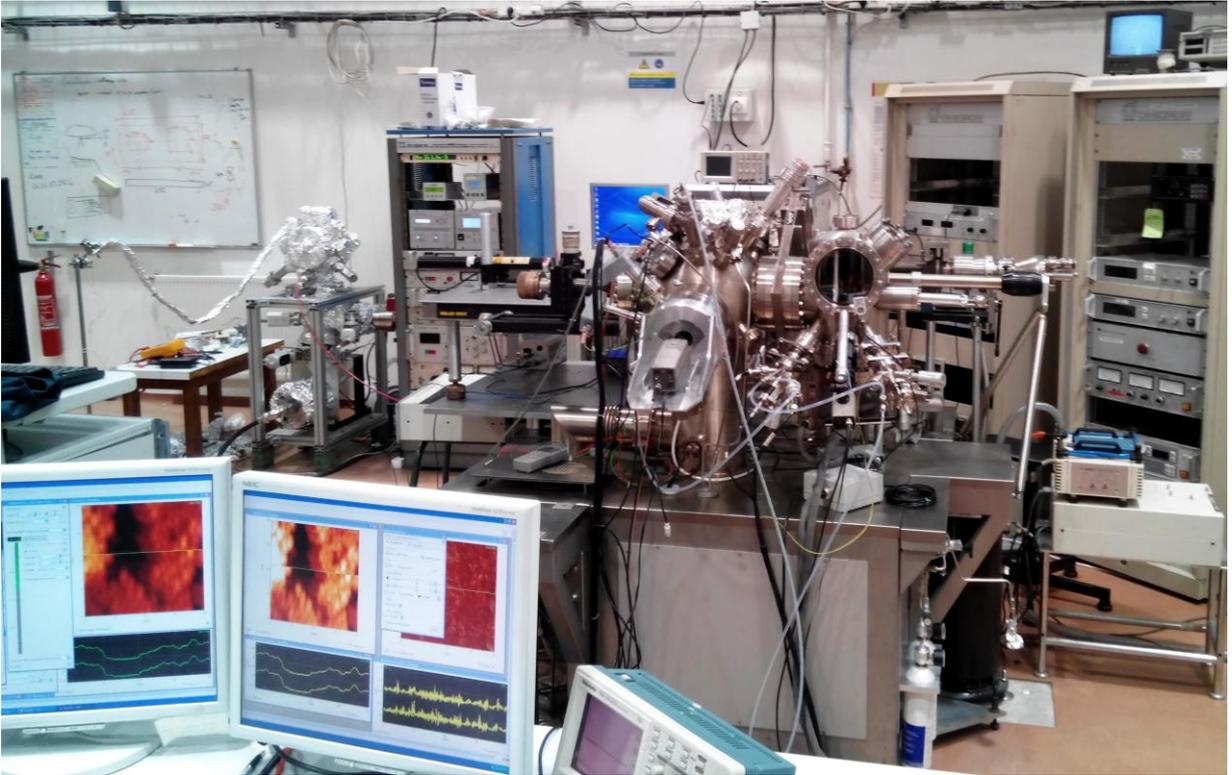


Рис. 2.4. Экспериментальная станция СТМ для измерений при комнатной температуре.

Очистка подложек и напыление образцов производилась *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума $\sim 10^{-9}$ мбар путем термического испарения порошка $C_{60}F_{18}$ ($T = 250^\circ\text{C}$) из описанной в разделе 2.4.1 настоящей диссертации ячейки Кнудсена на предварительно очищенный стандартным способом [47] монокристалл Au(111). Измерения спектров проводимости dI/dV проводилось с использованием синхронного детектора, работающего на частоте 676 Гц с амплитудной модуляцией 24 мВ. Конечные СТМ изображения обрабатывались с помощью программного пакета WSxM [48].

2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

В этом разделе будут рассмотрены принципы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Приведенное описание метода основано на обширных обзорах [49] и [50].

Фотоэлектронная спектроскопия, известная также как фотоэмиссионная спектроскопия начала свое существование с открытия Герцем эффекта фотоэмиссии в 1887 году [51]. Дальнейшие экспериментальные работы по определению кинетической энергии электронов в зависимости от частоты падающего излучения и материала электрода позволили Эйнштейну в 1905 году систематизировать экспериментальные данные, применив для этого квантовую природу света [52]. Так в основе фотоэлектронной спектроскопии лежит уравнение (2.4), выведенное Эйнштейном,

$$E_{kin. max} = \hbar\omega - \phi \quad (2.4)$$

которое гласит, что максимальная кинетическая энергия электронов зависит от частоты падающего излучения и работы выхода электрона из образца.

Метод фотоэлектронной спектроскопии позволяет исследовать химический состав и электронные свойства твердых тел. Данный метод является неразрушающим для большинства объектов, но обладает рядом технических сложностей, затрудняющих исследование жидкостей и газов.

Принципиальная схема современного эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии представлена на Рис. 2.5. Монохроматический свет, источником которого может служить газоразрядная лампа, рентгеновская трубка или синхротронное излучение,

попадая на образец, провоцирует эмиссию электронов из него. Вылетевшие электроны из образца собираются электронной оптикой и попадают в полусферический электростатический анализатор.

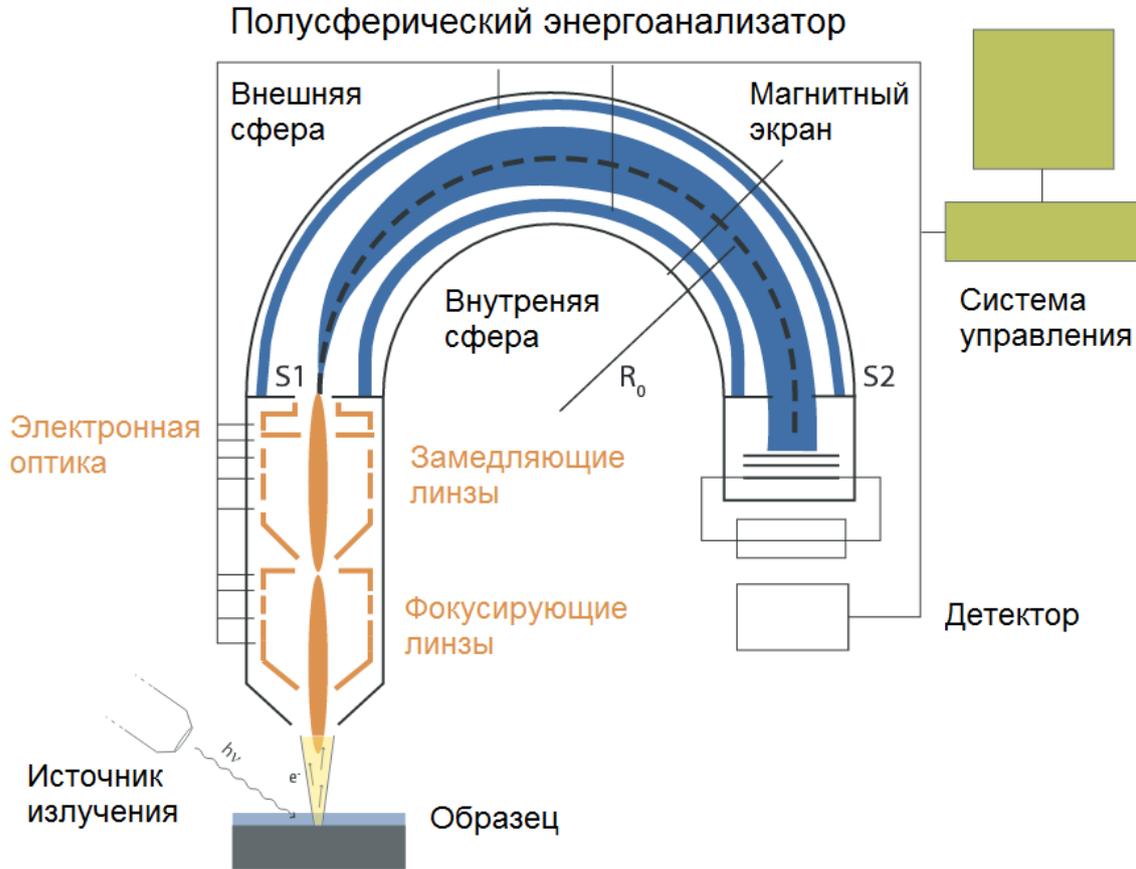


Рис. 2.5. Современная схема эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии.

Электростатический анализатор собирает информацию о кинетической энергии и угле вылета электронов из образца. Зная энергию падающего излучения, работу выхода с образца и кинетическую энергию вылетающих электронов можно определить энергию связи электронов в образце по формуле

$$E_B = \hbar\omega - \phi - E_{kin}, \quad (2.5)$$

E_{kin} – кинетическая энергия электронов, которая в свою очередь зависит от волнового вектора k ввиду зонной структуры твердых тел. Таким образом, кинетическая энергия электронов зависит от угла вылета из образца и его кристаллической структуры. Именно поэтому описание в общем виде распределения кинетической энергии от волнового вектора k очень сложно и на практике используется приближение свободного электронного газа и тогда эту зависимость можно записать в простом виде

$$E_B(k) = E_0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.6)$$

где E_0 является дном валентной зоны. В реальной же ситуации фотоэмиссия происходит не из абсолютно свободного электронного газа, ввиду сохранения момента и “отдачи” электронной системы при вылете одного электрона из образца.

В современной литературе для описания процесса фотоэмиссии используется трехступенчатая модель, которая хорошо соответствует экспериментальным данным. В соответствие с работой [50] трехступенчатая модель состоит из следующих этапов:

1. Поглощение фотона электроном.
2. Перемещение электрона внутри твердого тела к поверхности с возможностью неупругого рассеяния.
3. Вылет электрона с поверхности образца в вакуум.

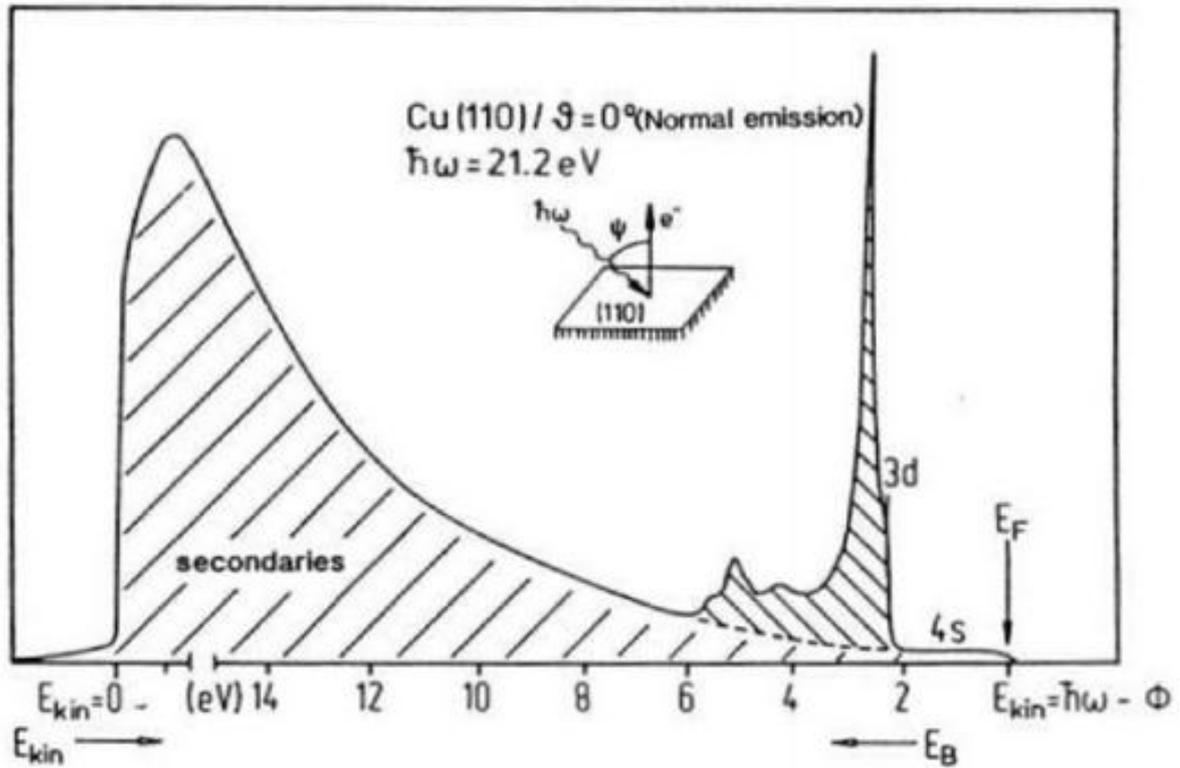


Рис. 2.6. Кривая распределения энергии электронов от монокристалла меди Cu(110), измеренная с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. На кривой отмечены две составляющие. 1) широкий пик вторичных электронов, не несущий информации о поверхности. 2) Пик нерассеянных первичных электронов, содержащий информацию о плотности состояний поверхности образца. Рисунок приведен из работы [49].

Наглядно работу этой трехступенчатой модели можно показать на примере монокристалла меди Cu(110), где кривая распределения энергии вылетающих электронов (см. Рис. 2.6) содержит в себе интенсивность от нерассеянных электронов $I_p(E, \omega)$ и электронов, потерявших энергию в результате рассеяния в твердом теле $I_s(E, \omega)$. Таким образом, полная интенсивность спектра равна:

$$I(E, \omega) = I_p(E, \omega) + I_s(E, \omega). \quad (2.7)$$

Наибольшую информацию об электронной структуре образца несут нерассеянные электроны. В экспериментальном спектре интенсивность этих электронов можно описать с учетом трехступенчатой модели в виде формулы

$$I_p(E, \omega) = P(E, \omega) \times T(E) \times D(E), \quad (2.8)$$

где $P(E, \omega)$ - распределение возбужденных фотонами электронов, $T(E)$ - функция перемещения к поверхности и $D(E)$ - функция вылета электрона в вакуум. Функция перемещения к поверхности, или передаточная функция, сильно зависит от длины свободного пробега электрона $\lambda_e(E)$ и глубины затухания фотонов $\lambda_{ph}(\omega)$ для однородного твердого тела

$$T(E) = \frac{\lambda_e(E)/\lambda_{ph}(\omega)}{1 + \lambda_e(E)/\lambda_{ph}(\omega)}. \quad (2.9)$$

Благодаря малой глубине выхода свободных электронов в твердом теле метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обладает экстремальной высокой поверхностной чувствительностью. Однако, в последнее время активно развивается метод фотоэлектронной спектроскопии в жестком рентгеновском диапазоне (HAXPES) [53], [54]. В этой методике используется жесткое рентгеновское излучение для возбуждения фотоэлектронов, в результате чего кинетическая энергия эмитированных фотоэлектронов составляет несколько кэВ, что позволяет сканировать электронную структуру по глубине от поверхности образца. Данная возможность реализуется благодаря зависимости длины свободного пробега фотоэлектронов в твердом теле от их кинетической энергии (см. Рис. 2.7). Сочетание данного метода с возможностью синхротронного излучения перестраивать энергию фотонов обеспечивает плавное сканирование образца от приповерхностных слоев до объемной кристаллической структуры. Стоит отметить, что с увеличением энергии фотонов значительно уменьшается вероятность захвата фотона электроном, в результате чего реализация метода

HARPES затруднительна без использования очень ярких источников излучения, таких как ондуляторы и лазеры на свободных электронах.

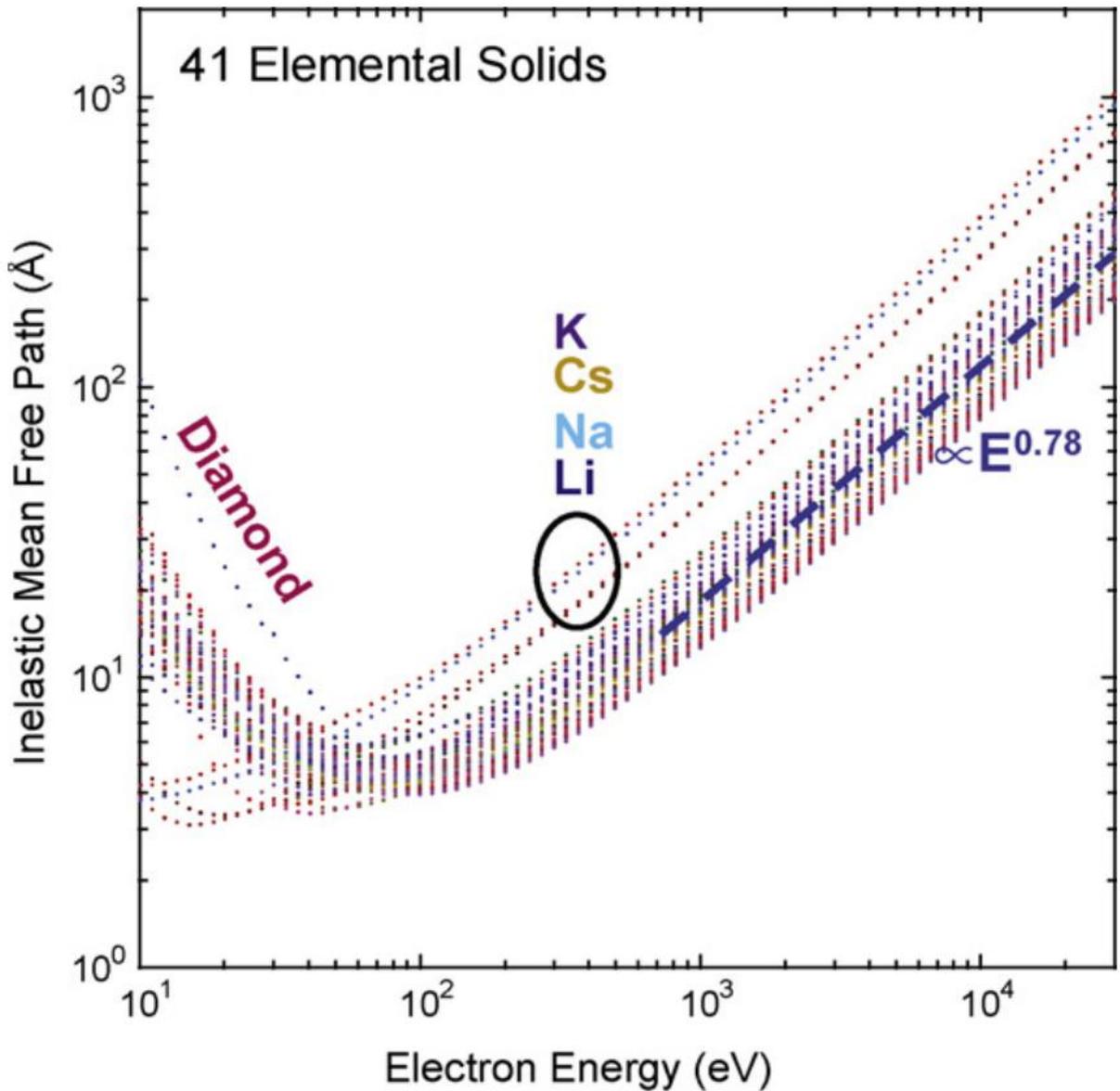


Рис. 2.7. Длина свободного пробега электронов для некоторых твердых тел [53].

Вылет электронов с поверхности возможен только для тех электронов, нормальная к поверхности компонента импульса которых достаточная для преодоления поверхностного потенциального барьера $\Phi + E_F$. Вылетевшие электроны образуют конус к нормали поверхности с углом раскрытия θ

$$\cos(\theta) = \left(\frac{\Phi + E_F}{E} \right)^{1/2}, \quad (2.10)$$

а изотропное распределение электронов $D(E)$ в твердом теле выглядит следующим образом

$$D(E) = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{\Phi + E_F}{E} \right)^{1/2} \right] \Theta(E - (\Phi + E_F)). \quad (2.11)$$

Функции $D(E)$ и $T(E)$ являются гладкими зависимостями от энергии и не вносят структуру в интенсивность спектров $I_p(E, \omega)$. Влияние вторичных электронов и множественные рассеяния внутри твердого тела могут привести к появлению большого плазмонного пика, который, обычно, легко отделим от основных пиков [55].

Теперь рассмотрим спектр фотовозбужденных электронов $P(E, \omega)$. В соответствии с трехступенчатой моделью распределение этих электронов отвечает оптическому возбуждению электронов из занятых состояний E_n в вакантные состояния $E_{n'}$. В предположении, что эти состояния являются объемными, это означает, что импульс k является хорошим квантовым числом, которое должно сохраняться в схеме с уменьшенной зоной. Таким образом, мы находим для $P(E, \omega)$

$$P(E, \omega) \propto \sum_{n, n'} \int d^3k | \langle n' | \mathbf{p} | n \rangle |^2 \delta[E_{n'}(k) - E_n(k) - \omega] \times \delta[E_{n'}(k) - E]. \quad (2.12)$$

Здесь интеграл должен быть разрешен только для той части пространства, где есть заполненные состояния $E_n(k)$. Вторая дельта-функция выбирает из всех возможных переходов с конечной энергией $E_{n'}$ только те, которые равны энергии E энергоанализатора электронов. Если предположить, что дипольный матричный элемент $M_{nn'} = \langle n' | \mathbf{p} | n \rangle$ равен

константе, а обе δ -функции определяют энергетическую поверхность в k -пространстве, то в уравнении можно перейти к линейному интегралу вдоль кривой L пересечения двух равенств $E_{n'} = E$ и $E_n = E - \omega$

$$P(E, \omega) \propto \sum_{n, n'} \int_L \frac{dl_{nn'}}{|\nabla_k E_{n'}(k) \times \nabla_k E_n(k)|}. \quad (2.13)$$

Таким образом, в основном фотоэлектронном пике (рис. 2.6) содержатся данные об электронных переходах из заполненных состояний образца, а, следовательно, полная информация о химическом составе и связях в образце.

В настоящей работе рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) и спектры валентной зоны пленок $C_{60}F_{18}$ на поверхности монокристалла Ni(100) были измерены на российско-германском канале источника синхротронного излучения (СИ) BESSY II Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB, Германия) с использованием экспериментальной станции Mustang [56] (Рис. 2.8). Тонкая пленка $C_{60}F_{18}$ была выращена *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума $\sim 10^{-8}$ мбар путем термического испарения порошка $C_{60}F_{18}$ ($T = 150$ °C, $t = 10$ мин) из описанной в разделе 2.4.1 настоящей диссертации ячейки Кнудсена на монокристалл Ni(100), находящийся при комнатной температуре. Чистая поверхность Ni(100) была получена путем бомбардировки подложки ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ с последующим отжигом при 700 °C. Контроль чистоты и качества поверхности осуществлялся с помощью РФЭС и дифракции медленных электронов. Фотоэлектронные спектры были измерены в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 2 \times 10^{-10}$ мбар). Размер сфокусированного фотонного пучка на образце составлял $\sim 0.2 \times 0.1$ мм. Спектры были измерены в режиме нормального выхода с помощью полусферического анализатора Phoibos 150 компании SPECS. При всех измерениях

энергетическое разрешение оставалась равным 100 мэВ. Анализатор был откалиброван по спектрам атомов Au $4f_{7/2,5/2}$. Энергия возбуждения во время экспериментов варьировалась от 65 до 1030 эВ: 65 эВ для спектров валентной зоны, 385 и 485 эВ для $C1s$, 785 эВ для $F1s$, 1030 эВ для $Ni2p$ и обзорных спектров.

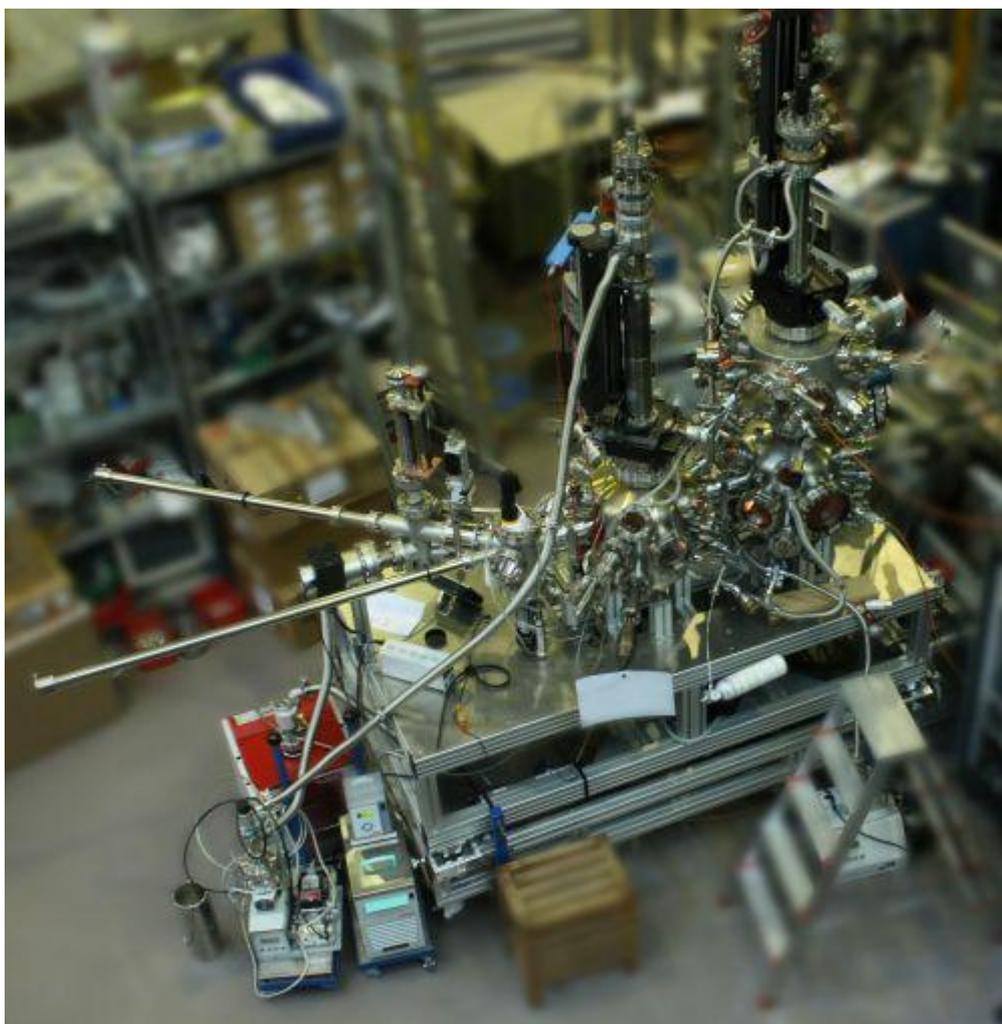


Рис. 2.8. Станция RGBL синхротронного источника BESSY II [57].

Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров порошка $C_{60}F_{18}$ выполнялись на спектрометре ESCA VG MICROLAB MK-II (VG Scientific), анод AlK_{α} , $h\nu = 1486.6$ эВ, разрешение $\sim 0,2$ эВ. Глубина выхода фотоэлектронов, оцененная по работам [58], [59] составляет величину $\lambda \approx 3 - 5$ нм, в зависимости от кинетической энергии E_k фотоэлектронов, т.е. при

полной глубине исследуемого слоя $3\lambda \approx 9\text{--}15$ нм. При измерении спектров порошка использовался нейтрализатор для снятия наведенного заряда.

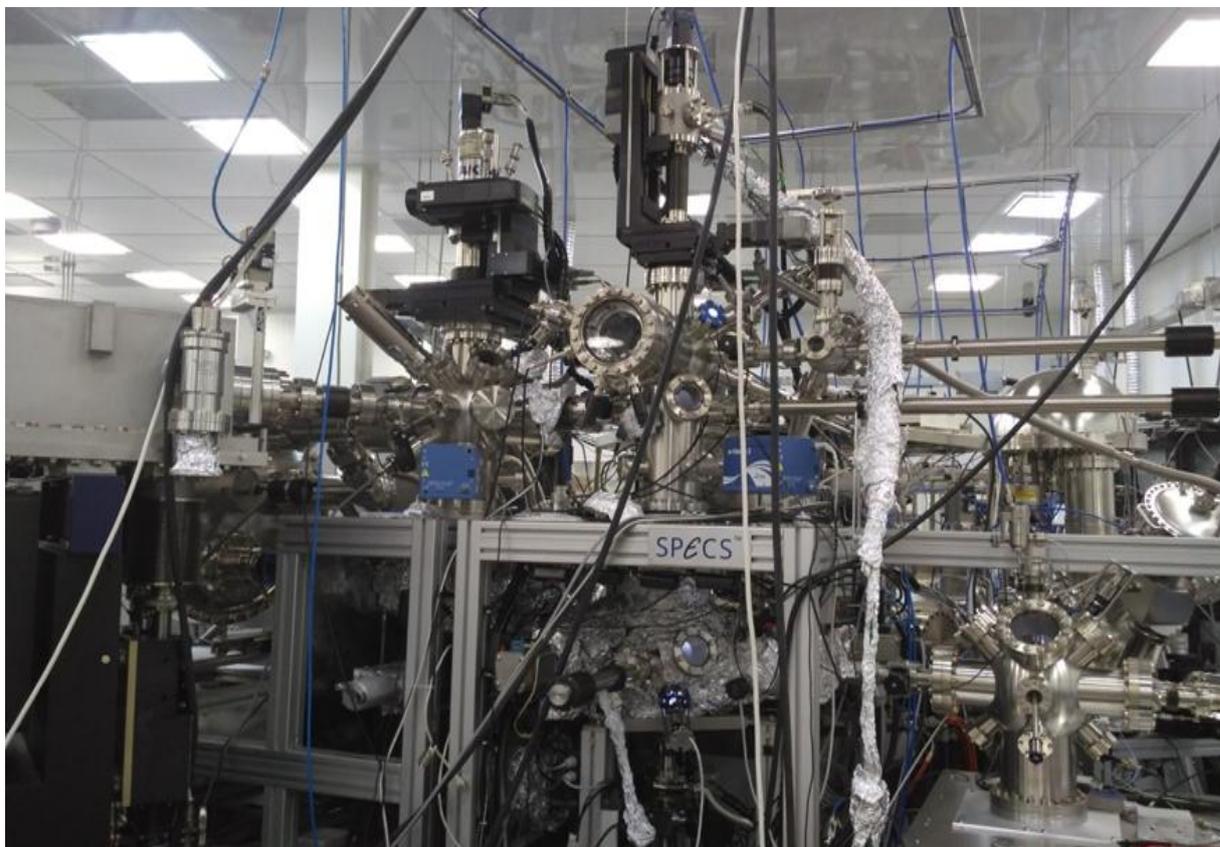


Рис. 2.9. Экспериментальная станция “НаноФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения.

Измерения РФЭС спектров пленки $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ на $\text{Au}(111)$ проводились на станции “НаноФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения (Рис. 2.9). Тонкая пленка из фторидов фуллерена была выращена *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума $\sim 10^{-8}$ мбар путем термического испарения порошка $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ на предварительно очищенную поверхность монокристалла $\text{Au}(111)$. Спектры были измерены в режиме нормальной эмиссии с помощью полусферического анализатора Phoibos 225. При всех измерениях энергетическое разрешение оставалась равным 100 мэВ.

2.3. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS)

Спектроскопия рентгеновского поглощения была впервые использована в начале 20-го века [60], [61], но получила широкое распространение только в конце века с развитием источников синхротронного излучения [62], обладающих большой интенсивностью излучения в широком диапазоне энергий фотонов.

В основе спектроскопии рентгеновского поглощения лежит явление захвата фотонов падающего излучения электронами основных уровней образца. Возбужденные таким образом электроны осуществляют переходы на вакантные орбитали или покидают образец. Ввиду того, что при регистрации спектров происходит сканирование энергии падающего излучения, данный метод реализуем только с использованием синхротронного излучения.

Сечение поглощения рентгеновских лучей может быть рассчитано из “Золотого правила” Ферми для вероятности P_{if} переходов электронов из основного $|i\rangle$ состояния в конечное $\langle f|$ состояние, возбужденное гармоническим возмущением $V(t) = \bar{V}e^{-i\omega t}$

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\bar{V}|i\rangle|^2 \varrho_f(E), \quad (2.14)$$

где $\varrho_f(E)$ - плотность энергии конечных состояний. При возбуждении из $1s$ состояния P_{if} характеризует количество электронных возбуждений в единицу времени в конечное состояние $\langle f|$, которое может быть как орбиталями, так и континуумом [63].

Схематично описанный процесс поглощения фотона для двухатомной молекулы показан на Рис. 2.10. Как видно из рисунка при плавном сканировании энергией падающего излучения осуществляются резонансные переходы из $1s$ состояния в состояния π^* , σ^* , а так же в ридберговские состояния и переходы в континуум (фотоэмиссия электронов). Спектры, снятые вблизи края поглощения, принято называть NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure - ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения). Они несут информацию об электронной структуре молекул или кластеров. Послепороговая область спектров рентгеновского поглощения отвечает рассеянию электронов на ближайших соседях и несет информацию о локальном окружении атомов. Данный вид спектроскопии называется EXAFS (extended X-Ray absorption fine structure - спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения) и в данной работе не рассматривается.

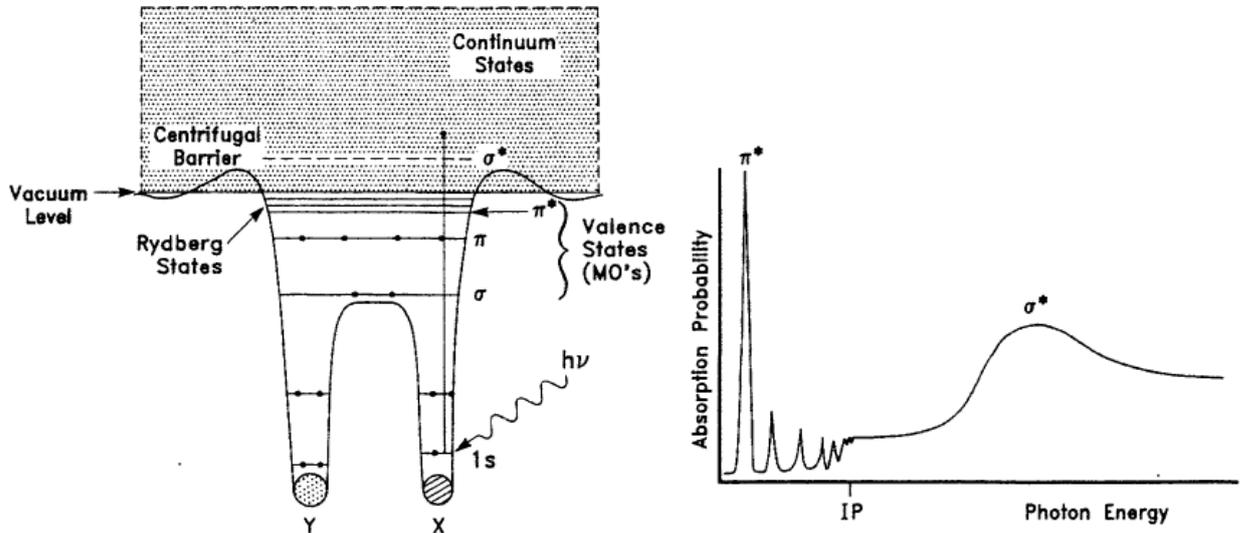


Рис. 2.10. Потенциал двухатомной молекулы (слева) и соответствующий ей спектр рентгеновского поглощения (справа) [63].

NEXAFS спектроскопия может быть также использована для определения ориентации молекул относительно поверхности подложки [64]. Для отдельной молекулы химические связи, и связанные с ними

молекулярные орбитали, имеют определенную пространственную ориентацию. Поэтому при осуществлении резонансных π^* и σ^* переходов их интенсивность в конечном спектре будет зависеть от произведения векторов \mathbf{E} электромагнитного поля и \mathbf{p} молекулярной орбитали

$$I \propto \frac{1}{|E|^2} | \langle f | \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} | i \rangle |^2. \quad (2.15)$$

В соответствии с формулой (2.15), при использовании линейно поляризованного синхротронного излучения от поворотного магнита можно определить угол наклона молекулярной орбитали к подложке по изменению интенсивности спектра в зависимости от угла падения фотонного пучка на образец.

NEXAFS-спектры тонкой пленки $C_{60}F_{18}$ на Ni(100) были измерены вблизи края поглощения углерода C1s ~ 284 эВ и края поглощения фтора F1s ~ 680 эВ путем регистрации полного электронного выхода в результате внешнего рентгеновского фотоэффекта [65], [66] в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. Все эксперименты были выполнены на российско-германском канале источника СИ BESSY II Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB, Германия) с использованием экспериментальной станции Mustang [56] в условиях сверхвысокого вакуума при давлении в измерительной камере не выше 2×10^{-10} мбар. Образец юстировался на пучке СИ с помощью видимого света, отражаемого от дифракционной решетки монохроматора в нулевом порядке дифракции, размер фокусного пятна на образце составлял около 0.2×0.1 мм. Энергетическое разрешение ΔE монохроматора в области F1s края составляло примерно 150 мэВ, в области C1s края ~ 70 мэВ. Спектры поглощения нормировались на падающий фотонный поток, изменение которого контролировалось путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности золотой сетки, установленной перед образцом. Угловая

зависимость спектров получена путем варьирования ориентации поверхности образца относительно плоскости поляризации падающего излучения.

2.4. Подготовка образцов

Порошок $C_{60}F_{18}$ был синтезирован на химическом факультете МГУ оригинальным методом, описанным в работе [20], где он был получен в качестве основного продукта фторирования чистого C_{60} гексафтороплатинатом калия K_2PtF_6 [11]. Несмотря на существование других различных способов синтеза фторидов фуллерена [67], этот метод является наиболее продуктивным, ввиду малого количества сопутствующих продуктов синтеза. С помощью хроматографического разделения смеси продуктов фторирования достигается концентрация основного компонента $C_{60}F_{18}$ более 95%. Данные о химическом составе конечного порошка были подтверждены масс-спектрометрическими исследованиями, которые установили состав порошка и определили концентрацию основной примеси $C_{60}F_{18}O$ не более 2% от общей массы.

2.4.1. Специализированная ячейка Кнудсена

Создание образцов тонких пленок $C_{60}F_{18}$ на различных подложках проводилась методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Для выращивания тонких пленок использовалась специализированная эффузионная ячейка Кнудсена [68], схематически показанная на Рис. 2.11. Процесс напыления пленок происходит в условиях сверхвысокого вакуума (лучше, чем 10^{-8} мбар), что обеспечивает большую длину свободного пробега молекул

порошка, ввиду отсутствие соударения с молекулами остаточных газов, и чистоту поверхности подложки. Специальная форма тигля, отверстия для испарения и системы нагрева позволяет создавать молекулярные пучки для осаждения однородных пленок.

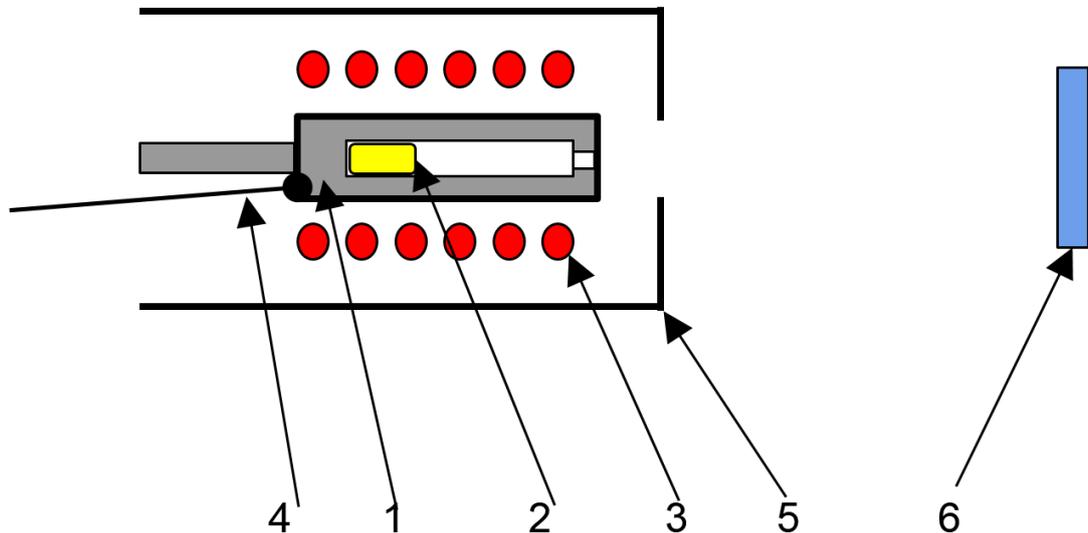


Рис. 2.11. Ячейка Кнудсена для напыления тонких пленок. 1 - Ni тегель; 2 - порошок $C_{60}F_{18}$; 3 - спираль нагревателя; 4 - термопара хромель-алюмель; 5 - экран из нержавеющей стали; 6 - подложка образца

В исходном образце порошка $C_{60}F_{18}$ всегда присутствует растворитель $C_6H_5CH_3$ (толуол), используемый при хроматографическом разделении смеси продуктов фторирования фуллерепа C_{60} с гексафтороплатинатом калия, K_2PtF_6 [69]. Очистка порошка от растворителя проводилась путем сверхвысоко вакуумного отжига при температуре около $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов.

Скорость напыления из ячейки в зависимости от температуры нагрева была определена с помощью кварцевых микровесов, принцип работы которых состоит в отклонении резонансной частоты колеблющегося кварцевого кристалла при налипании материала на одну из его сторон. Таким

образом, были найдены две наиболее важные температуры испарения порошка $C_{60}F_{18}$ из ячейки Кнудсена:

- 1) $150^{\circ}C$ - начало испарения порошка.
- 2) $250^{\circ}C$ - скорость напыления 0.2 монослоя/час (при расстоянии до подложки 40 см).

Толщина образцов определялась временем напыления и контролировалась по соответствующим СТМ изображениям и РФЭС спектрам.

2.4.2. Материалы подложек

Чистые монокристаллические подложки являются идеальными модельными объектами для исследования процессов адсорбции. Среди прочих материалов, наиболее интересными являются благородные металлы, такие как золото и платина, ввиду их химической инертности, а значит и минимального искажения электронной структуры адсорбированных молекул. Ввиду высокой поверхностной диффузии атомов золота даже при комнатной температуре локальная структура монокристаллической поверхности постоянно меняется и имеет высокую реакционную способность [70], что затрудняет измерения поверхностно чувствительными методами (СТМ, РФЭС). Но для монокристалла золота существует поверхность (111), являющееся наиболее устойчивой из всех других возможных ориентаций кристалла. Связано это с тем, что поверхность Au(111) является чередованием гранцентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки [71], что обеспечивает максимальную плотность поверхности, отсутствие миграции атомов по поверхности и низкую химическую активность поверхности. Именно поэтому в данной

работе использовался монокристалл золота Au(111) и Au(111), выращенный на слюде, для измерений методом СТМ при комнатной температуре, температуре жидкого гелия и РФЭС.

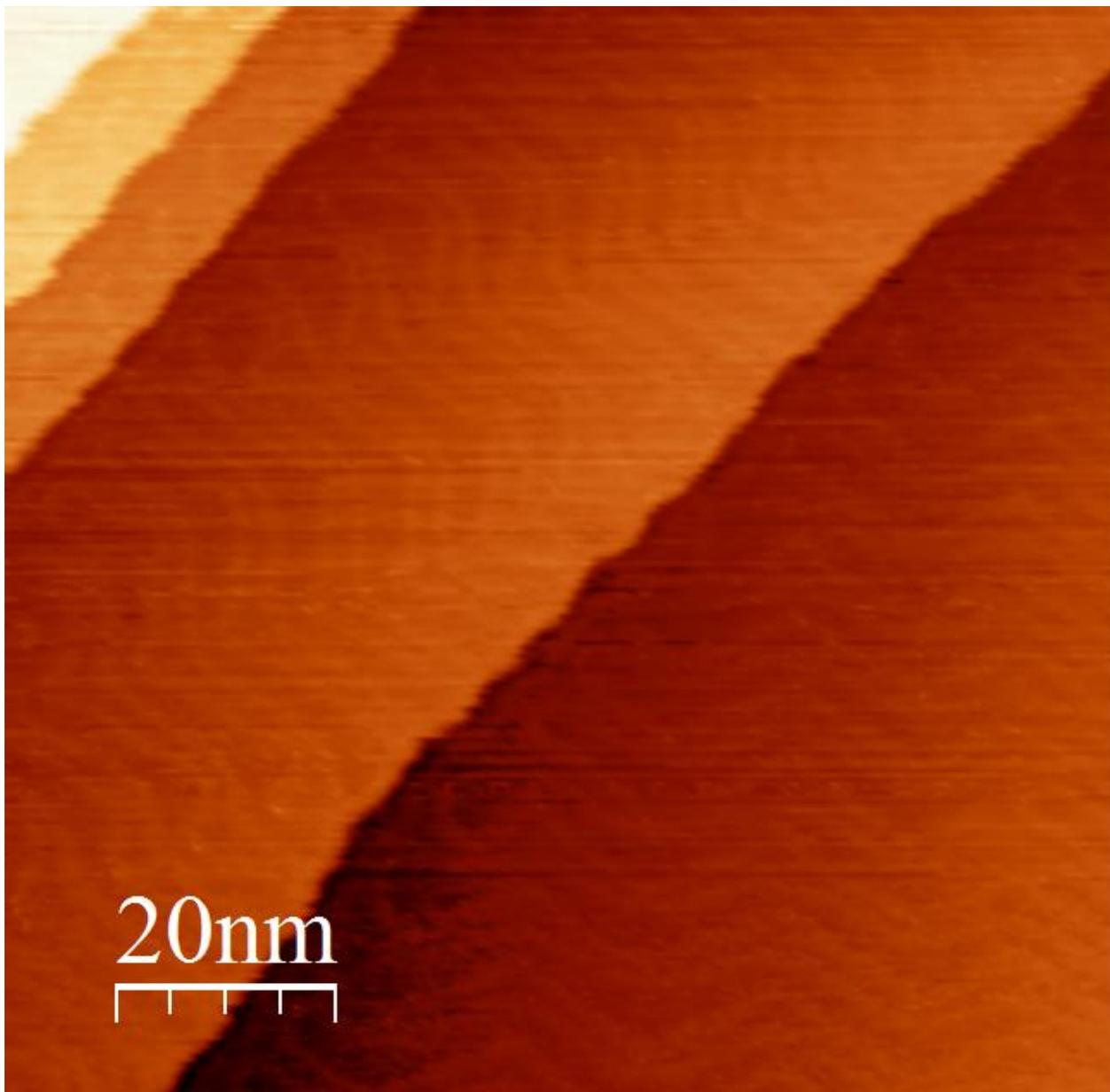


Рис. 2.12. СТМ изображение поверхности Au(111) с зигзагообразной структурой ребер перестроения.

Очистка монокристалла Au(111) производилась *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума, последовательными циклами травления аргоновой пушкой с энергией ионов 900 эВ и вакуумным отжигом при температуре

450 °C [47]. Типичное СТМ изображение поверхности Au(111) после очистки показано на Рис. 2.12. Как видно из этого рисунка на поверхности золота отчетливо видны зигзагообразные ребра перестроения ГЦК-ГПУ и ступени золота, высота которых $\sim 2,4 \text{ \AA}$, что соответствует расстоянию между атомными слоями золота [72].

3. Результаты и обсуждения

3.1. СТМ микро- и спектроскопия

3.1.1. СТМ изображения отдельных молекул

Исследование механизмов адсорбции и электронных свойств отдельной молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) проводилось методом сканирующей туннельной микроскопии при температуре образца 4.6 К. Для наглядного сравнения свойств молекулы $C_{60}F_{18}$ с молекулой C_{60} был подготовлен специальный образец, который был создан последовательным напылением отдельных молекул $C_{60}F_{18}$ и затем молекул C_{60} . Благодаря хорошо исследованным свойствам молекулы C_{60} на поверхности [73] ее можно легко отличить от молекулы $C_{60}F_{18}$.

На Рис. 3.1.1 показана кажущаяся высота молекул C_{60} и $C_{60}F_{18}$, в зависимости от приложенного напряжения смещения между иглой и образцом. Измерения были проведены на одном и том же участке поверхности образца (на вставке Рис. 3.1.1 показаны СТМ-изображения сравниваемых молекул). Кажущаяся высота молекул C_{60} заметно выше молекул $C_{60}F_{18}$. Согласно измерениям, кажущаяся высота молекул $C_{60}F_{18}$ составляет значение между 0,45 и 0,55 нм, что намного меньше значения в 0,7 нм, полученного из рентгеновской дифракции в работе [20], и связано с особенностью работы туннельного микроскопа, описанной ранее. Также стоит отметить, что зависимость кажущейся высоты от напряжения смещения у молекул $C_{60}F_{18}$ отличается от таковой для C_{60} , что свидетельствует о значительном отличии их электронной структуры. Малые значения кажущейся высоты у полярных молекул также может косвенно свидетельствовать о присутствии большого дипольного поля, локально уменьшающего работу выхода из молекулы, вследствие чего игла микроскопа подходит на меньшее расстояние к молекуле для удержания

постоянного тока. Уменьшение работы выхода будет подтверждено в следующей части главы с помощью РФЭС-спектроскопии.

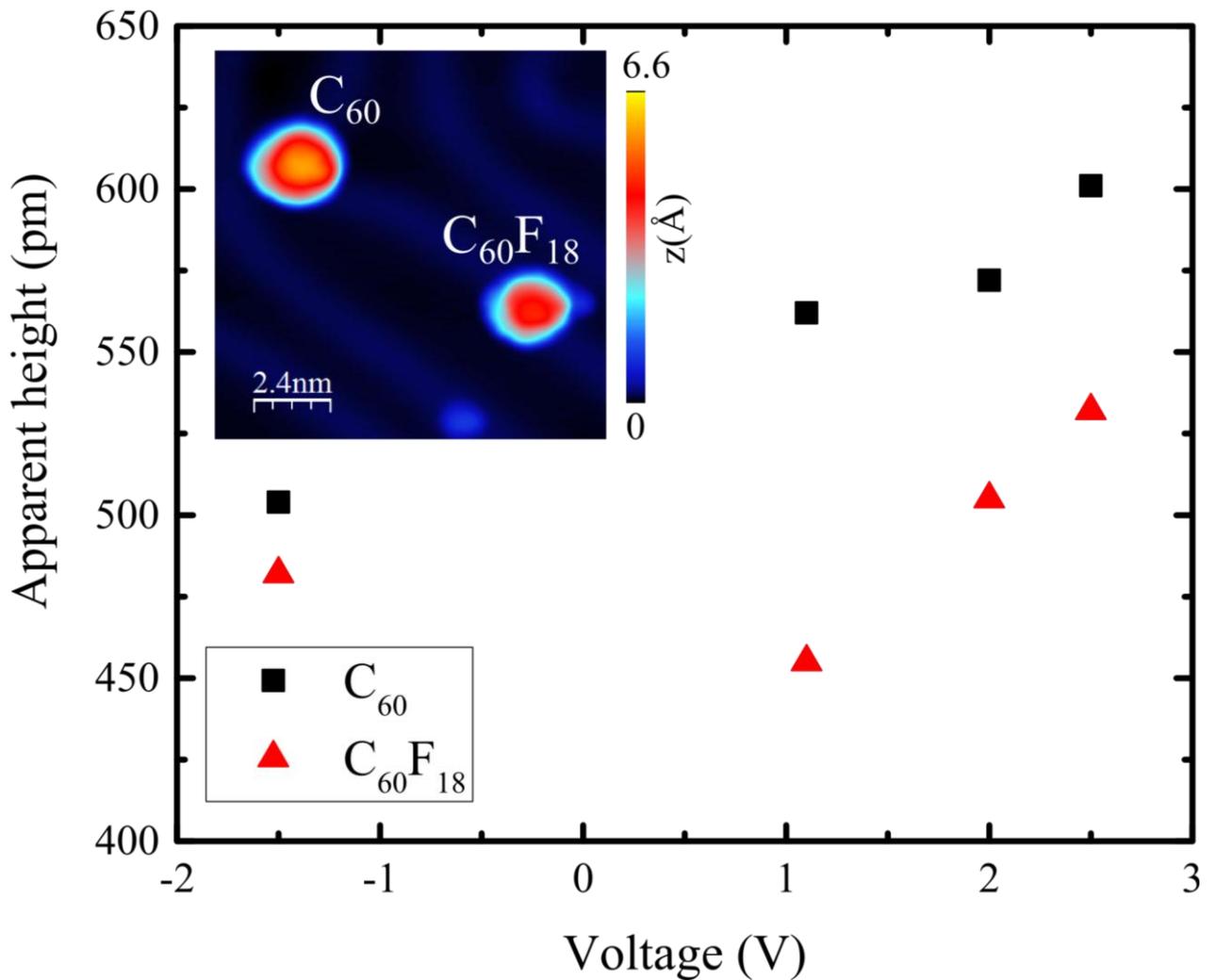


Рис. 3.1.1. Зависимость кажущейся высоты молекулы от приложенного напряжения смещения для молекул C_{60} и $C_{60}F_{18}$. На вставке представлено СТМ-изображение поверхности образца с двумя отдельными молекулами C_{60} и $C_{60}F_{18}$.

Рассмотрим возможные способы адсорбции молекул фторида фуллерена на поверхность золота. Нарушение симметрии молекулы, вызванное присоединением атомов фтора к углеродному каркасу, приводит к появлению дополнительных возможностей различной ориентации молекулы на поверхности, в отличие от высоко симметричного фуллерена C_{60} , у

которого все возможные ориентации на поверхности сильно вырождены. Действительно, двенадцать пентагонов углеродного каркаса более не эквивалентны, что приводит к появлению четырех способов адсорбции в зависимости от позиции атомов фтора. Таким же образом, существует 6 возможных ориентаций молекулы с шестигранными кольцами, направленными вверх от поверхности. Помимо этого, адсорбция может происходить так, что на вершине окажется атом или связь. Экспериментально наблюдались различные ориентации молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111). На Рис. 3.1.2 показаны три различные ориентации молекул фторида фуллерена: (a) - с пятиугольным фрагментом наверху, (b) - с вершинным атомом наверху и (c) - с шестиугольным кольцом наверху. Во всех этих случаях, способы адсорбции молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности были распознаны из соображений симметрии и сопоставления изображений с хорошо изученными типичными СТМ изображениями молекул C_{60} . Факт существования возможности прямого сравнения с молекулами простого фуллерена (Рис. 3.1.3), говорит о том, что атомы фтора дипольной молекулы направлены к поверхности Au(111), а углеродный каркас молекулы доступен для сканирования иглой микроскопа.

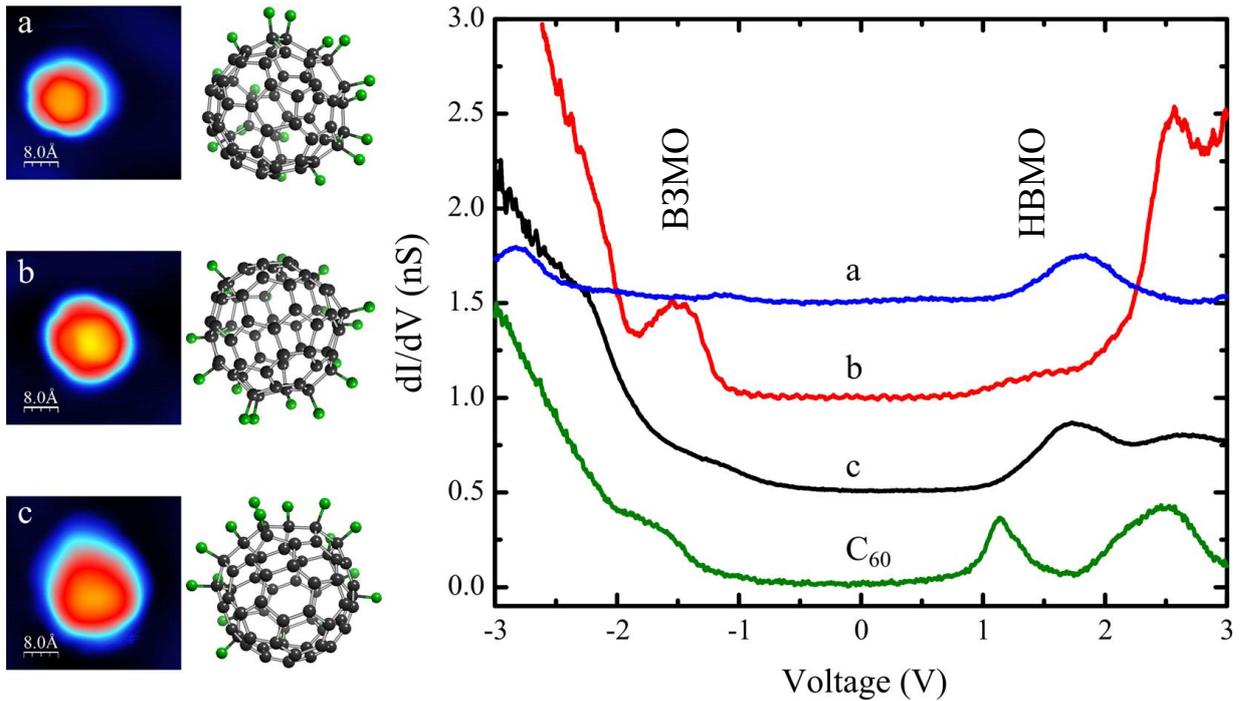


Рис. 3.1.2. СТМ-изображения и соответствующие спектры проводимости молекулы $C_{60}F_{18}$ при разной ориентации на поверхности подложки.

Результаты сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) для трех описанных выше ориентаций молекулы $C_{60}F_{18}$ и, для сравнения, молекулы C_{60} также представлены на Рис. 3.1.2. Как видно из рисунка, различные ориентации молекул $C_{60}F_{18}$ приводят к сдвигам энергетических позиций молекулярных орбиталей и изменению интенсивностей спектральных линий. Измеренная по спектрам ВЗМО-НВМО щель (разница между высшей занятой молекулярной орбиталью и низшей вакантной молекулярной орбиталью) составляет 2.9 эВ, что немногим меньше ВЗМО-НВМО щели молекулы C_{60} (3.0 эВ) и значительно больше оптически измеренной щели для молекулярного кристалла $C_{60}F_{18}$ (2.6 эВ) [34]. Такое отличие говорит о влиянии подложки на электронные состояния отдельной молекулы с точки зрения туннелирования тока, даже несмотря на химическую инертность поверхности золота.

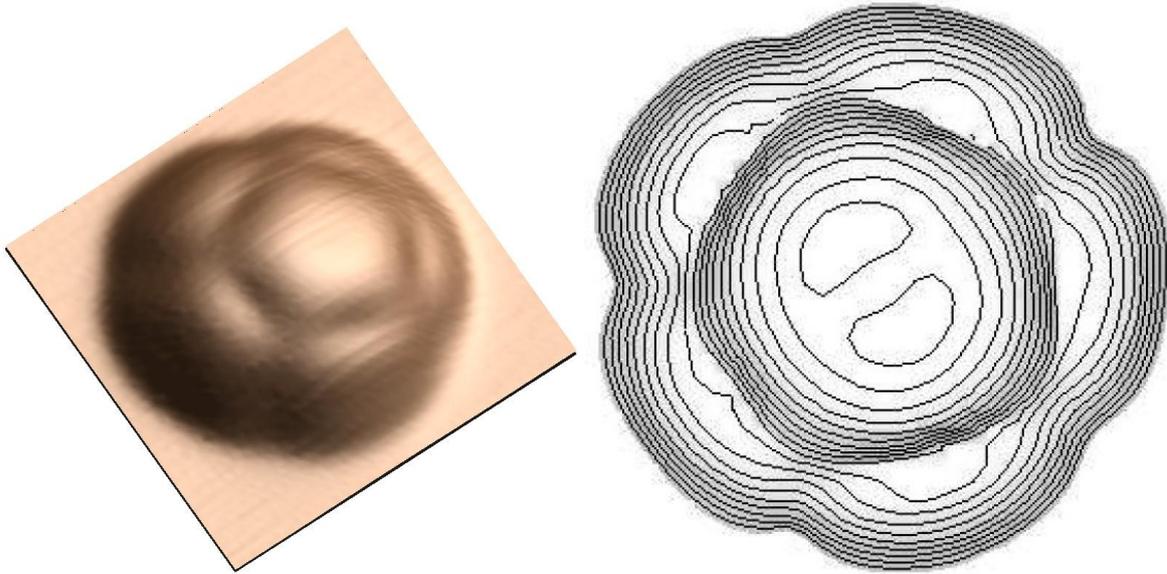


Рис. 3.1.3. STM изображение молекулы $C_{60}F_{18}$ (слева) и расчетная топография молекулы C_{60} из работы [74] (справа).

Важно также отметить, что СТМ и СТС исследования молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) ясно демонстрируют, что молекула фторида фуллерена остается целостной после процесса адсорбции, в отличие от потери части атомов фтора в случае ее адсорбции на поверхности Si(111) [24].

3.1.2. Структура субмонослойных островов

Для исследования взаимодействия молекул $C_{60}F_{18}$ между собой и анализа процессов самоорганизации на поверхности Au(111) были проведены СТМ измерения субмонослойных пленок полярных молекул при комнатной температуре. Типичные СТМ изображения субмонослойного покрытия молекул $C_{60}F_{18}$ и C_{60} , для сравнения, на золотой подложке показаны на Рис. 3.1.4. На изображениях молекул C_{60} видно, что они выстраиваются в плотноупакованную решетку [75] и формируют упорядоченные островки,

растущие от ступенек Au(111) вдоль нижней террасы. Действительно, края молекулярных островков соответствуют специфическим направлениям симметрии плотной упаковки молекул C_{60} , как это видно на вставке к Рис. 3.1.4(a), что соответствует минимуму потенциальной энергии для интерфейса.

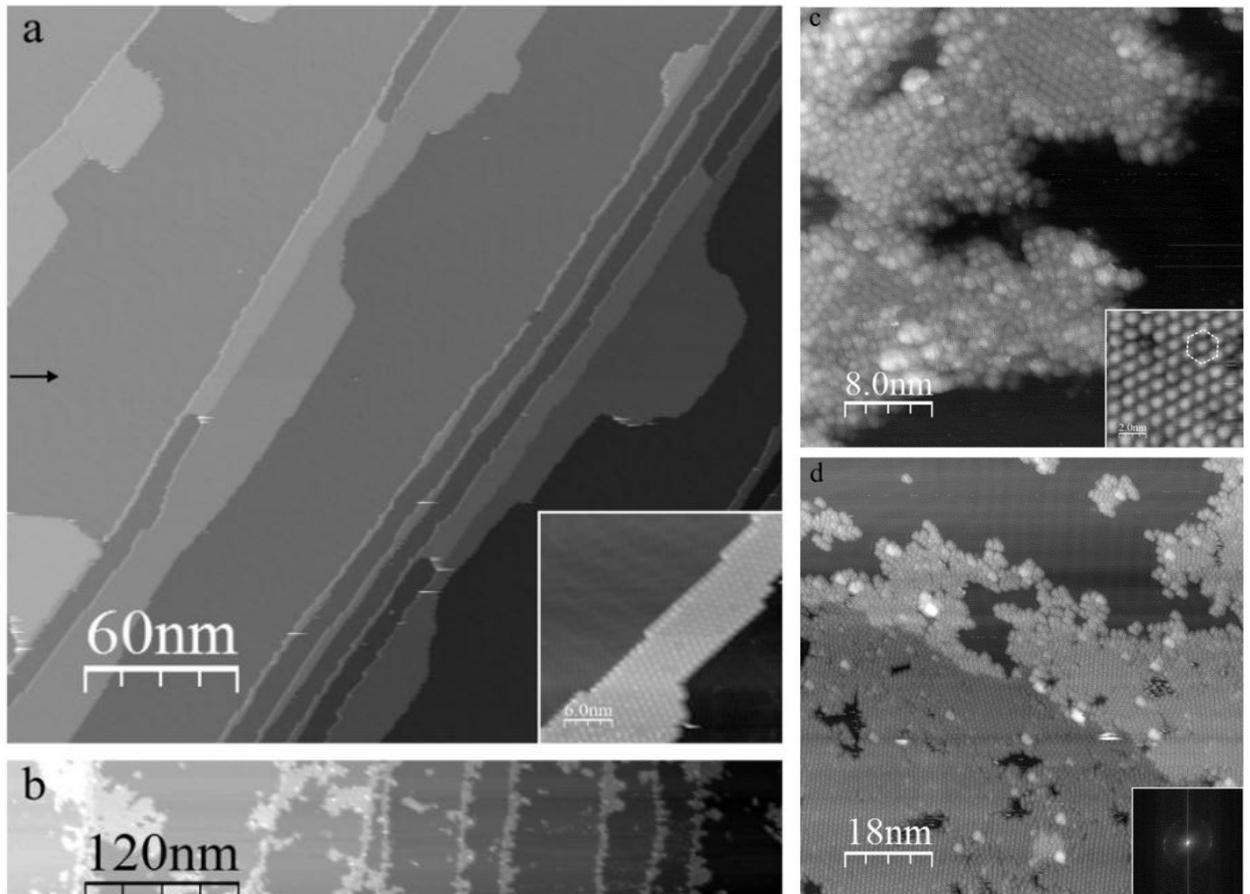


Рис. 3.1.4. a) СТМ-изображения субмонослойного покрытия молекул C_{60} на поверхности Au(111). b), c), d) СТМ-изображения поверхности Au(111) с разной степенью покрытия молекулами $C_{60}F_{18}$.

Для исследования поведения полярных молекул было изготовлено несколько образцов с напылением молекул $C_{60}F_{18}$ на золотую подложку, отличающихся разной степенью покрытия. Степень покрытия поверхности молекулами была оценена на кварцевых микровесах и соответствует 0.2 монослоя для рис. Рис. 3.1.4(b), (c) и 0.8 монослоя для Рис. 3.1.4(d).

Аналогично молекулам обычного фуллерена, молекулы $C_{60}F_{18}$ формируют плотноупакованные островки, но эти островки растут в обе стороны от золотых ступеней и имеют нерегулярную форму в размере масштаба наблюдения (Рис. 3.1.4(b)). Однако, увеличенное изображение отдельного островка (вставка на Рис. 3.1.4(c)) ясно демонстрирует гексагональную плотную упаковку островка с межмолекулярным расстоянием равным 1.0 ± 0.1 нм, что соответствует геометрическому размеру молекулы $C_{60}F_{18}$. На этой же вставке к рисунку мы можем видеть, что все молекулы имеют симметричную и сферическую форму, что может быть возможным, только если молекулы повернуты углеродным каркасом кверху. Таким образом, молекулы $C_{60}F_{18}$ в островках ориентированы так, что атомы фтора обращены к золоту, что аналогично адсорбции отдельной молекулы при гелиевой температуре.

Форма островков молекулы $C_{60}F_{18}$ значительно отличается от островков C_{60} . Как видно из Рис. 3.1.4(b), (c) и (d) для субмонослойных покрытий исследуемыми молекулами края островков имеют нерегулярную и аморфную форму. В тоже время, молекулы фторида фуллерена формируют небольшие (~10 нм) плотноупакованные домены, имеющие различные направления роста относительно поверхности Au(111), что видно по деформированному кольцу Фурье преобразования поверхности (вставка на Рис. 3.1.4(d)). В соответствии с точностью проведенных измерений, все домены имеют одинаковый параметр решетки, а искажение формы кольца Фурье преобразования вызвано термическим дрейфом во время измерения. Наличие различных ориентаций доменов $C_{60}F_{18}$ говорит о слабом взаимодействии молекул с подложкой, по сравнению с таковым для молекул C_{60} .

Сравнение кажущейся высоты отдельных молекулы и молекул в составе самоорганизованного островка показано на Рис. 3.1.5. Как видно из рисунка, минимальная кажущаяся высота плотноупакованных доменов $C_{60}F_{18}$

составляет величину около 0.55 нм, что заметно больше кажущейся высоты отдельной молекулы. Данное отличие можно качественно объяснить эффектом деполяризации, приводящей к изменению электронной структуры отдельной молекулы под действием соседних молекул вследствие принципа Лешателье-Брауна.

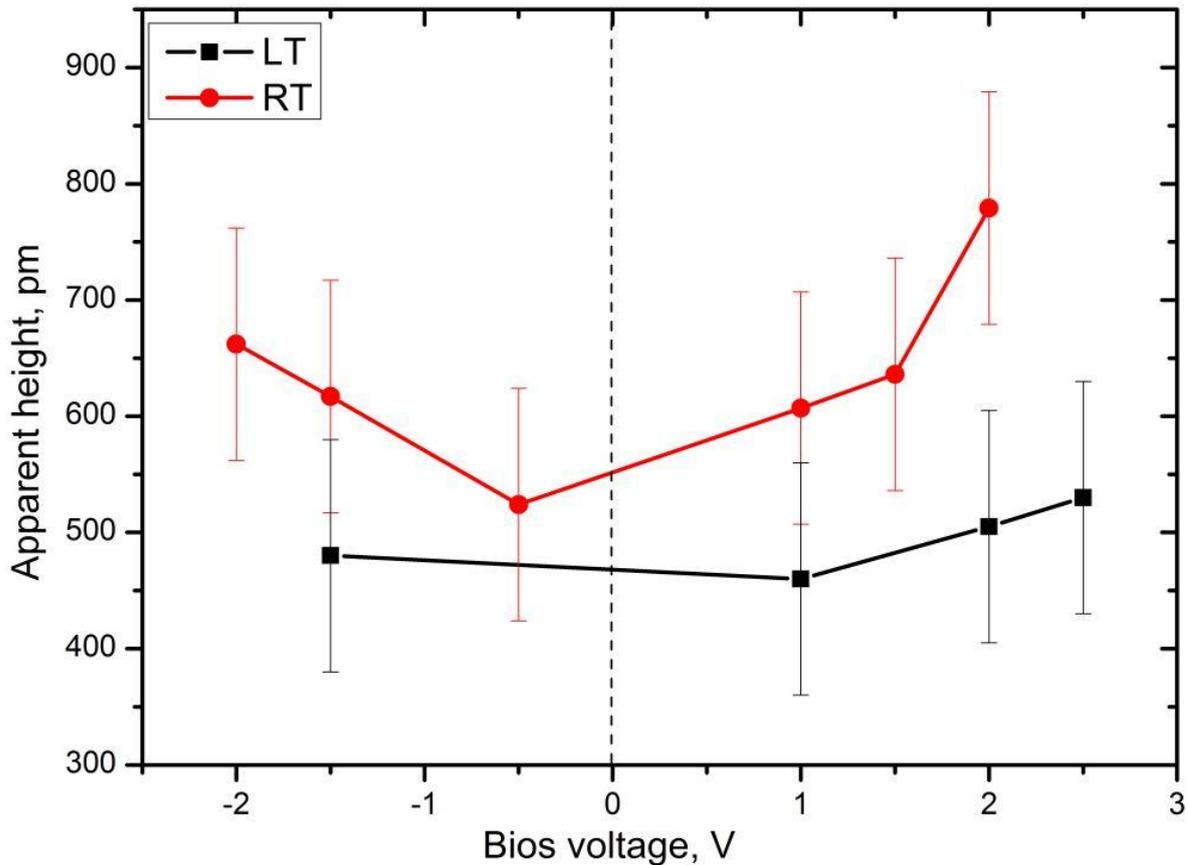


Рис. 3.1.5. Сравнение кажущейся высоты отдельной молекулы $C_{60}F_{18}$ на $Au(111)$ и молекулы в составе упорядоченного домена.

В отличие от C_{60} , островки молекул $C_{60}F_{18}$ растут не по стандартной схеме Оствальдовского созревания, заключающееся в укрупнении островков за счет островков малого размера. Аналогичное anomalous укрупнение было ранее найдено для островков из молекул тетра[1,3-ди(тетр-бутил)фенил]пурена (ТВР) на поверхности $Au(111)$ [76]. Этот необычный тип роста пленок образуется благодаря обратимому переносу заряда между

органометаллическим интерфейсом, который возможен благодаря тому, что эффективный потенциал ионизации молекулы ТВР меньше чем работа выхода с подложки (5.3 эВ для Au(111)), но очень близок к ней. Для проверки этой модели нами были проведены расчеты для молекулы C₆₀F₁₈ на золоте, аналогичные приведенным в работе [76]. Данные расчеты показали, что у системы наблюдается два эффекта:

- 1) Смещение вверх ВЗМО молекулы относительно газовой фазы с потенциалом ионизации равным 7.2 эВ [34], что происходит благодаря электростатической экранировке заряда металлической подложкой.
- 2) Смещение ВЗМО вниз из-за влияния дипольного момента молекулы (около 10 Д для молекулы C₆₀F₁₈).

Таким образом, эффективный уровень ВЗМО фторида фуллерена расположен на 1.2 эВ ниже уровня Ферми Au(111), что говорит об отсутствии переноса заряда с молекулы на подложку в системе C₆₀F₁₈/Au(111). В наблюдаемом эксперименте, отсутствие Оствальдовского созревания (смотри Рис. 3.1.4(b)) вероятнее всего связано с возрастающей ролью диполь-дипольного отталкивания по мере увеличения степени покрытия поверхности, в отличие от зарядки молекул в работе [76]. Таким образом, высокий электрический дипольный момент молекул C₆₀F₁₈ является ключевым параметром самоорганизации и играет важную роль при взаимодействиях молекул между собой и с подложкой.

Диполь-дипольное взаимодействие может быть оценено из хорошо известного уравнения для молекул в газовой фазе:

$$\Delta U = \frac{\vec{d}_1 * \vec{d}_2 - 3(\vec{d}_1 * \vec{n}) * (\vec{d}_2 * \vec{n})}{R^3} \quad (3.1)$$

где ΔU энергия дипольного взаимодействия между двух молекул, \vec{d}_1 и \vec{d}_2 дипольные моменты молекул ($||\vec{d}_1|| = ||\vec{d}_2|| = d$), \vec{n} - единичный вектор, соединяющий центры двух диполей, а R - расстояние между молекулами. Стоит отметить, что эта формула справедлива только лишь для точечных диполей или для больших расстояний между диполями, по сравнению с размером молекулы.

В проведенных СТМ измерениях было определено, что молекула адсорбируются атомами фтора к поверхности, что соответствует ситуации, когда все дипольные моменты от отдельных молекул внутри островка направлены вверх перпендикулярно поверхности. Такое расположение соответствует отталкивающему взаимодействию между двумя соседними молекулами, с энергией $\Delta U = d^2/R^3$. Эта грубая оценка не учитывает взаимодействие молекулярного дипольного момента со своим изображением в золотой подложке [36]. Действительно, взаимодействие со своим изображением в металле должно быть достаточно большим, чтобы перекрыть отталкивание соседних молекул. Тем не менее, отталкивающее взаимодействие растет с увеличением размера отдельного островка и в рассмотренном случае (для $d = 10$ Д) латеральное взаимодействие становится значительным на расстояниях порядка 10 нм [36]. Последнее обстоятельство вероятно и определяет наблюдаемый усредненный латеральный размер отдельного упорядоченного домена.

В заключение обсуждения результатов исследования самоорганизации полярных молекул $C_{60}F_{18}$ на Au(111) важно отметить возможность образования второго слоя молекул даже при субмонослойных покрытиях поверхности. Появление второго слоя молекул в виде ярких белых пятен видно на Рис. 3.1.4(d). Учитывая расчет диполь-дипольного взаимодействия, рост молекулярных островков в трехмерные структуры выгоден по энергии, так-как энергия взаимодействия двух сонаправленных диполей отрицательна

и является максимально возможной $\Delta U = -2d^2/R^3$. Благодаря этому ожидаются большие трехмерные островки при увеличении степени покрытия поверхности.

3.2. РФЭС спектроскопия молекул $C_{60}F_{18}$

3.2.1. $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111)

Для определения типа взаимодействия и электронной структуры молекул на подложке были проведены измерения тонкой пленки молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на станции “НаноФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения. Для этого был изготовлен образец с субмонослойным покрытием поверхности золота, аналогичный образцам для СТМ измерений.

Монокристалл золота Au(111) был подвергнут нескольким циклам бомбардировки поверхности ионами аргона с энергией 1000 эВ и сверхвысоковакуумного отжига до температуры около 900 °С. Контроль получения чистотой поверхности монокристалла осуществлялся с помощью дифракции медленных электронов (LEED) и по спектрам РФЭС. На дифракционной картине от очищенного монокристалла (Рис. 3.1.6) четко прослеживается шестигранная структура, отвечающая симметрии поверхности монокристалла Au(111).

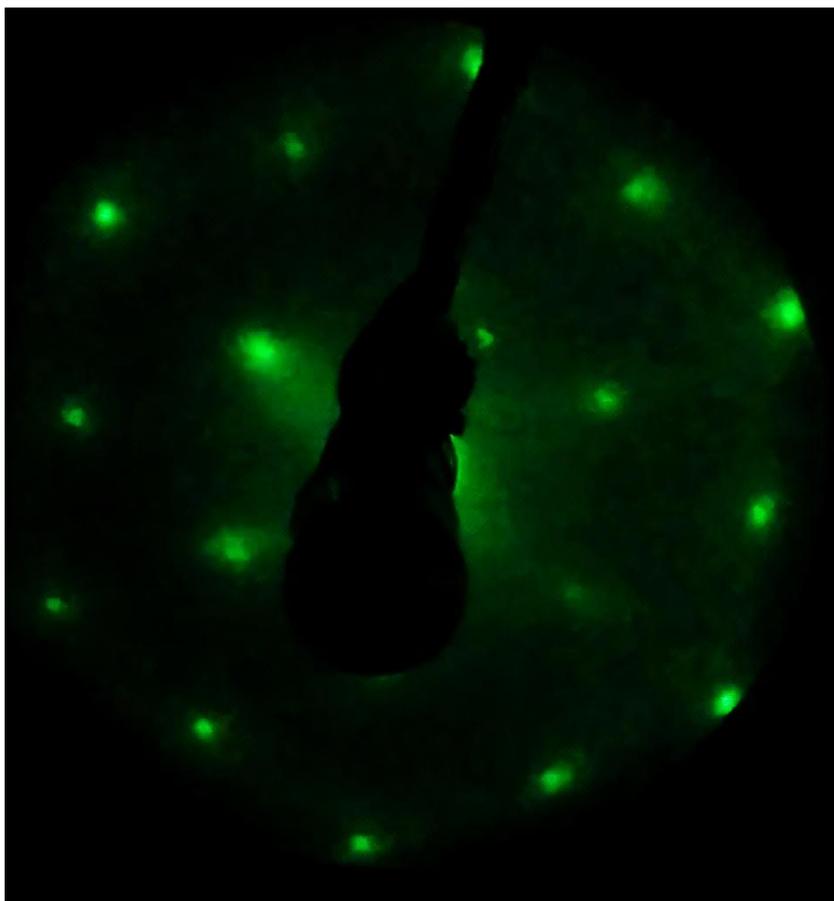


Рис. 3.1.6. Дифракционная картина от очищенной поверхности монокристалла золота Au(111).

На очищенную поверхность золота была напылена тонкая пленка молекул $C_{60}F_{18}$, путем испарения исходного порошкообразного образца из сверхвысоковакуумной ячейки Кнудсена. Во время напыления давление в камере составляло $\sim 10^{-8}$ мбар, что позволило обеспечить чистый молекулярный поток фторида фуллерена, без возможного загрязнения поверхности молекулами остаточного газа вакуумной камеры.

Обзорный фотоэлектронный спектр полученной пленки Au(111) показан на Рис. 3.1.7. На рисунке линии дублета Au 4f около 84 эВ, который имеет в спектре наибольшую интенсивность, обрезаны по оси ординат для более детального анализа спектральных особенностей линий углерода и фтора. Как видно из рисунка, спектр практически соответствует спектру

чистого золота, на котором появились линии остовных уровней C1s около 285 эВ и F1s при ~ 687 эВ. Интенсивности последних много меньше линий золота, при этом наблюдается интенсивность на уровне Ферми ($E_{\text{св}} = 0$), что соответствует валентной зоне золотой подложки, а оценка степени покрытия поверхности золота молекулами, дает величину около 75%.

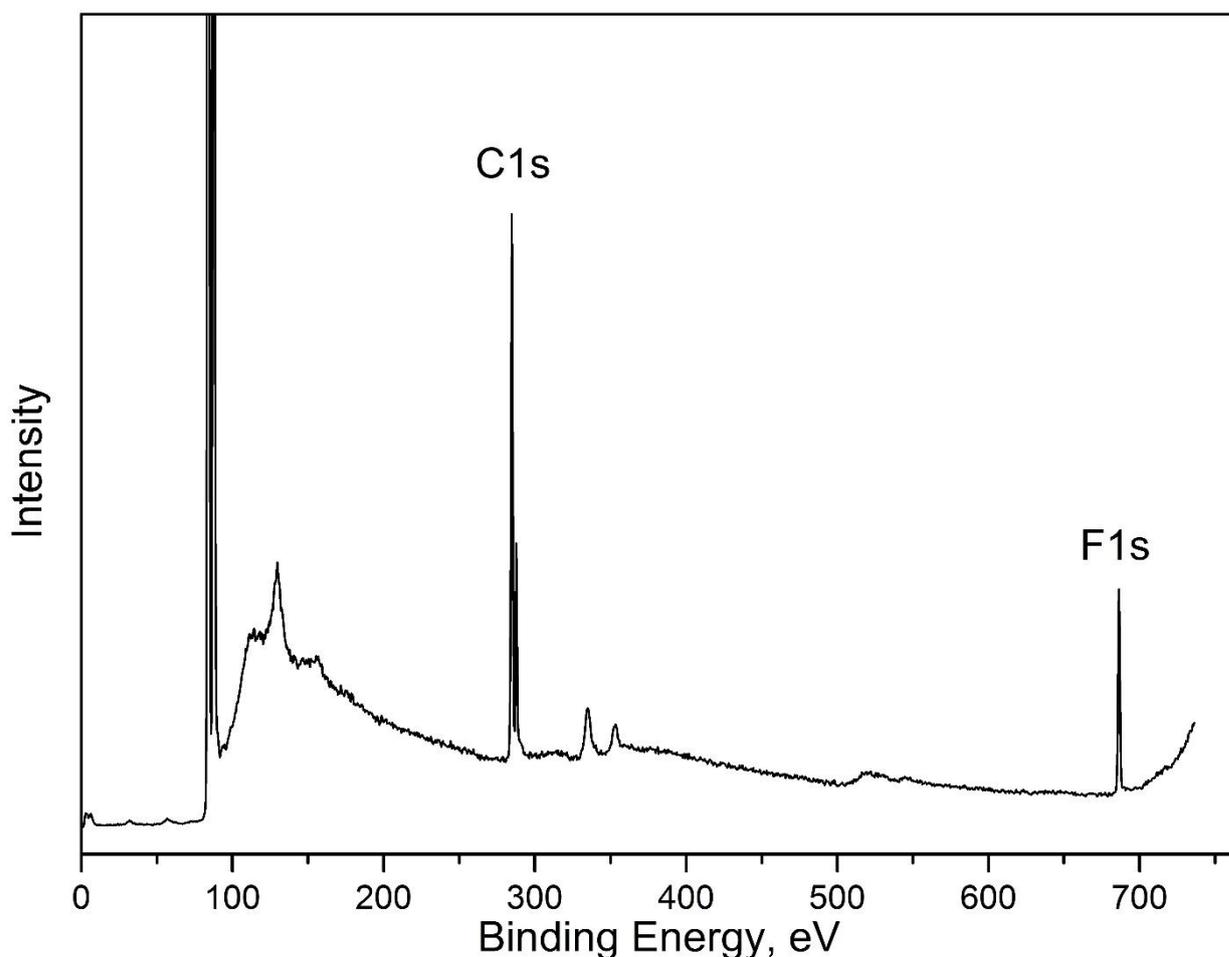


Рис. 3.1.7. Обзорный фотоэлектронный спектр образца $C_{60}F_{18}/Au(111)$. Линии дублета Au 4f (~84 эВ) обрезаны по оси ординат.

На Рис. 3.1.8 показан спектр линии C1s для субмонослойной пленки $C_{60}F_{18}/Au(111)$. Экспериментальная кривая разложена на отдельные составляющие, подгонкой функцией Войгта [77], являющаяся суммой функцией Гаусса и Лоренца, что позволило выделить в спектре 3 пика, соответствующие энергиям 284.8, 285.2 и 287.9 эВ. Первые два пика

относятся к sp^2 - и sp^3 - углеродам углеродного каркаса молекулы, а пик на энергии 287.9 эВ соответствует C-F связям молекулы.

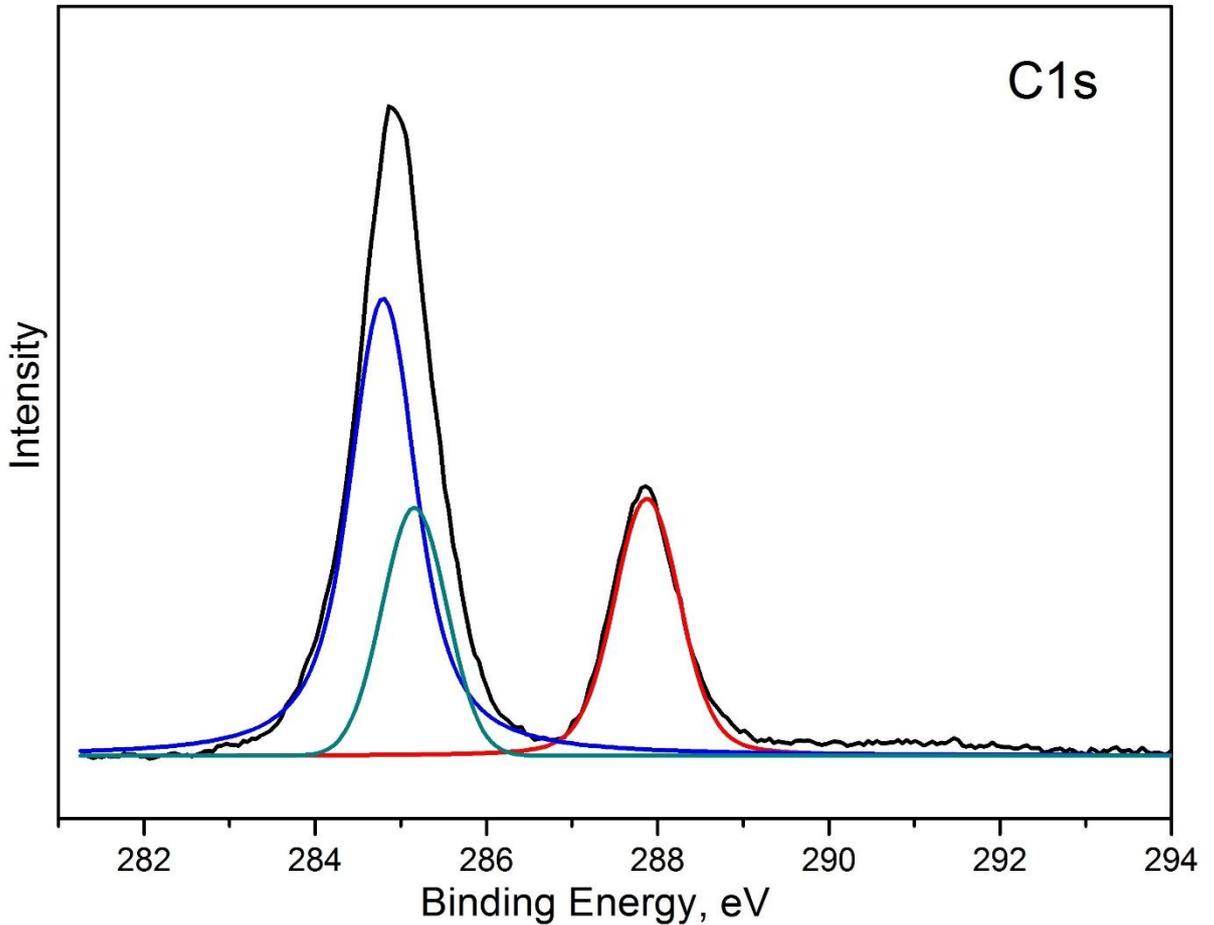


Рис. 3.1.8. РФЭС спектр уровня C1s с разложением экспериментальной кривой для субмонослойной пленки C₆₀F₁₈/Au(111).

На Рис. 3.1.9 показан спектр линии F1s от образца тонкой пленки фторида фуллерена на поверхности золота Au(111). Как видно из рисунка спектр фтора состоит только из одного пика на энергии 686.3 эВ, что соответствует энергии связям F–C.

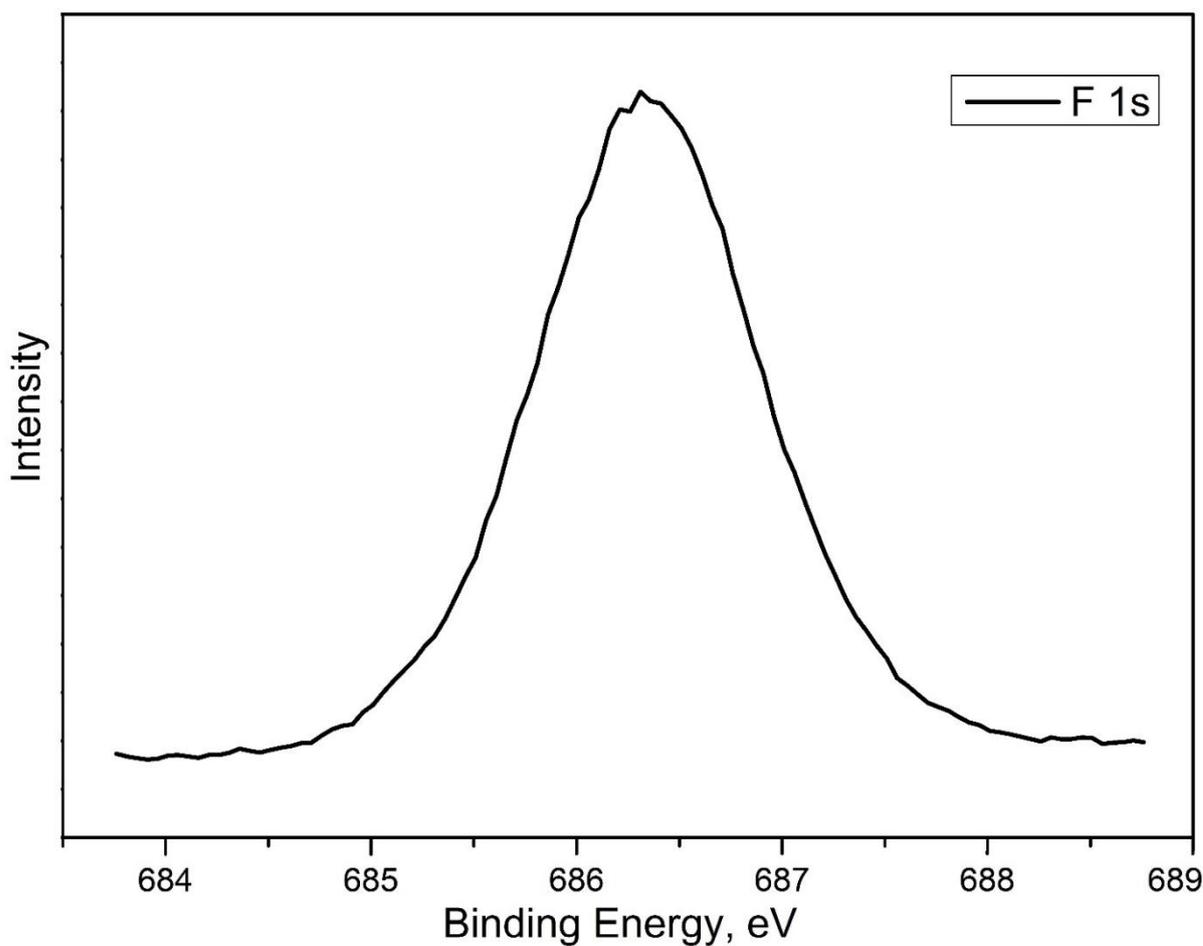


Рис. 3.1.9. РФЭС спектр уровня $F1s$ для субмонослойной пленки $C_{60}F_{18}/Au(111)$.

Важно отметить, что в фотоэлектронных спектрах $C1s$ и $F1s$ молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности $Au(111)$ отсутствуют какие-либо следы взаимодействия молекул с поверхностью золота, в отличие от адсорбции данных молекул на поверхности $Ni(100)$, анализ которой будет приведен позднее. При сравнении интенсивностей пиков $C1s$ можно заметить заниженное значение интенсивности $C-F$ связей по сравнению с количеством фторированных углеродов в молекуле $C_{60}F_{18}$. Данное обстоятельство косвенно говорит о ориентации молекул фторида фуллерена атомами фтора, развернутыми к поверхности, что в сочетании с ограниченной длиной свободного пробега фотоэлектронов приводит к уменьшению количества фотоэлектронов от фторированной части каркаса молекулы.

Для определения изменения интегральной работы выхода с поверхности Au(111) был использован метод измерения низкоэнергетической отсечки в фотоэлектронных спектрах. Для этого было проведено измерение фотоэлектронных спектров при возбуждении синхротронным излучением с энергией 35 эВ для чистого монокристалла золота и субмонослойной пленки молекул C₆₀F₁₈ на поверхности Au(111). При измерении спектров на образец был подан потенциал 5 эВ для корректного измерения кинетической энергии электронов вблизи края низкоэнергетической отсечки [78].

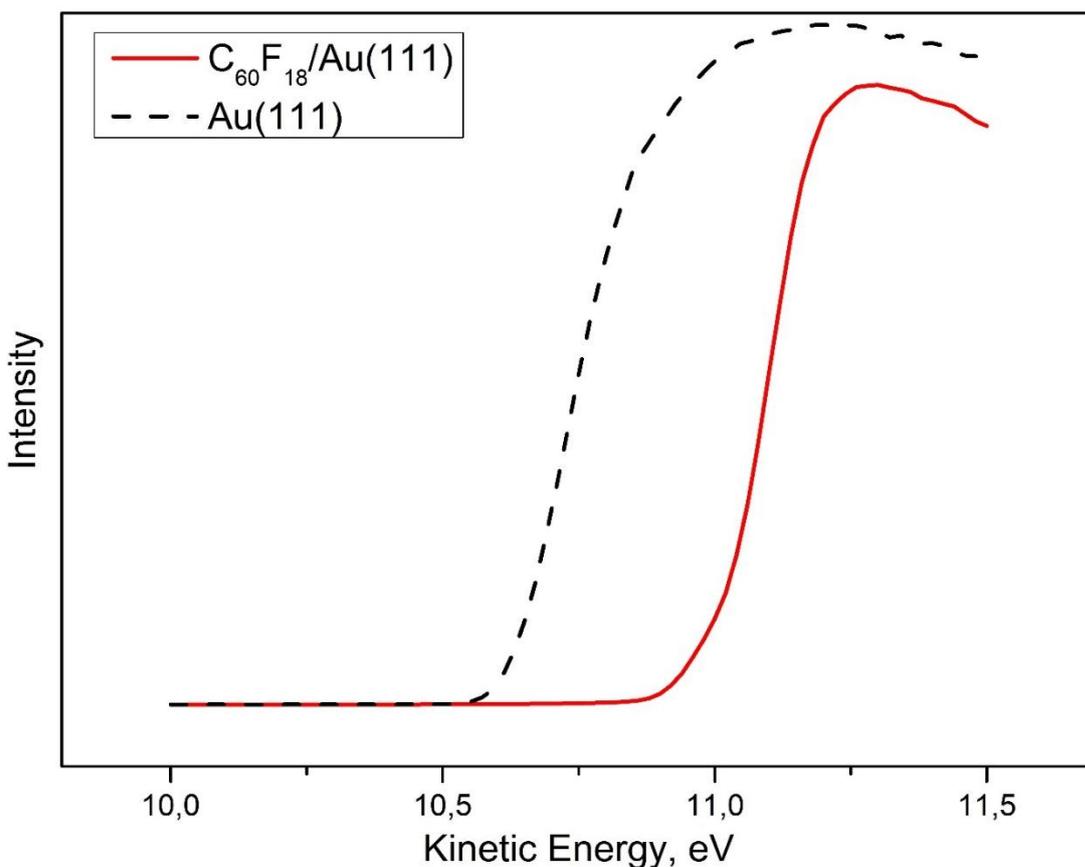


Рис. 3.1.10. Фотоэлектронный спектр вблизи низкоэнергетической отсечки чистой поверхности Au(111) и субмонослойной пленки C₆₀F₁₈/Au(111).

На Рис. 3.1.10 показан измеренный фотоэлектронный спектр вблизи отсечки электронов с низкой кинетической энергией. Как видно из рисунка работа выхода электронов с поверхности монокристалла золота равна 5.6 эВ, что согласуется с результатами других авторов [79], [80]. После напыления

субмонослойной пленки фторида фуллерена на Au(111) работа выхода с поверхности золота увеличилась на величину около 0.35 эВ. Таким образом, несмотря на отсутствие какого-либо химического взаимодействия с поверхностью золота, адсорбция молекул $C_{60}F_{18}$, обладающих высоким дипольным моментом, приводят к изменению работы выхода электронов с поверхности Au(111).

3.2.2. $C_{60}F_{18}$ на поверхности Ni(100)

Как было сказано ранее при самоорганизации молекул важную роль играет их взаимодействие с подложкой. В случае адсорбции молекул декантиола на поверхности золота атомы серы молекулы образуют “якорь” с подложкой, который управляет всей дальнейшей самоорганизацией молекул. Но для молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности золота такой “якорь” не образуется, что было подтверждено РФЭС спектрами и соответствующими оценками. Можно предположить, что химические активные атомы фтора молекулы должны образовывать химические связи с атомами поверхности для большого числа материалов. Но при подборе материалов подложки стоит учесть возможные процессы разрушения молекулы, что происходит если связь атомов фтора с подложкой будет заметно больше, чем связь фтора с атомами углерода молекулы (например, разложение молекул фторида фуллерена на поверхности кремния Si(111) [24]).

С учетом описанной выше проблемы для исследования механизма адсорбции молекул $C_{60}F_{18}$ на химически активную поверхность была выбрана поверхность монокристалла Ni(100). После осаждения пленки $C_{60}F_{18}$ на поверхность чистого Ni(100) наблюдалась ее неожиданная трансформация в процессе облучения пучком СИ. Кроме того, некоторые спектральные

изменения были обнаружены и после нагрева образца. В результате были обнаружены три состояния пленки $C_{60}F_{18}$ на разных этапах ее модификации. Обозначим их буквами *A* (свежеосажденная непрерывная пленка), *B* (пленка островкового типа, после трансформации) и *C* (пленка островкового типа, полученная после отжига).

3.2.2.1. Структурная перестройка поверхности: от непрерывной пленки к пленке островкового типа

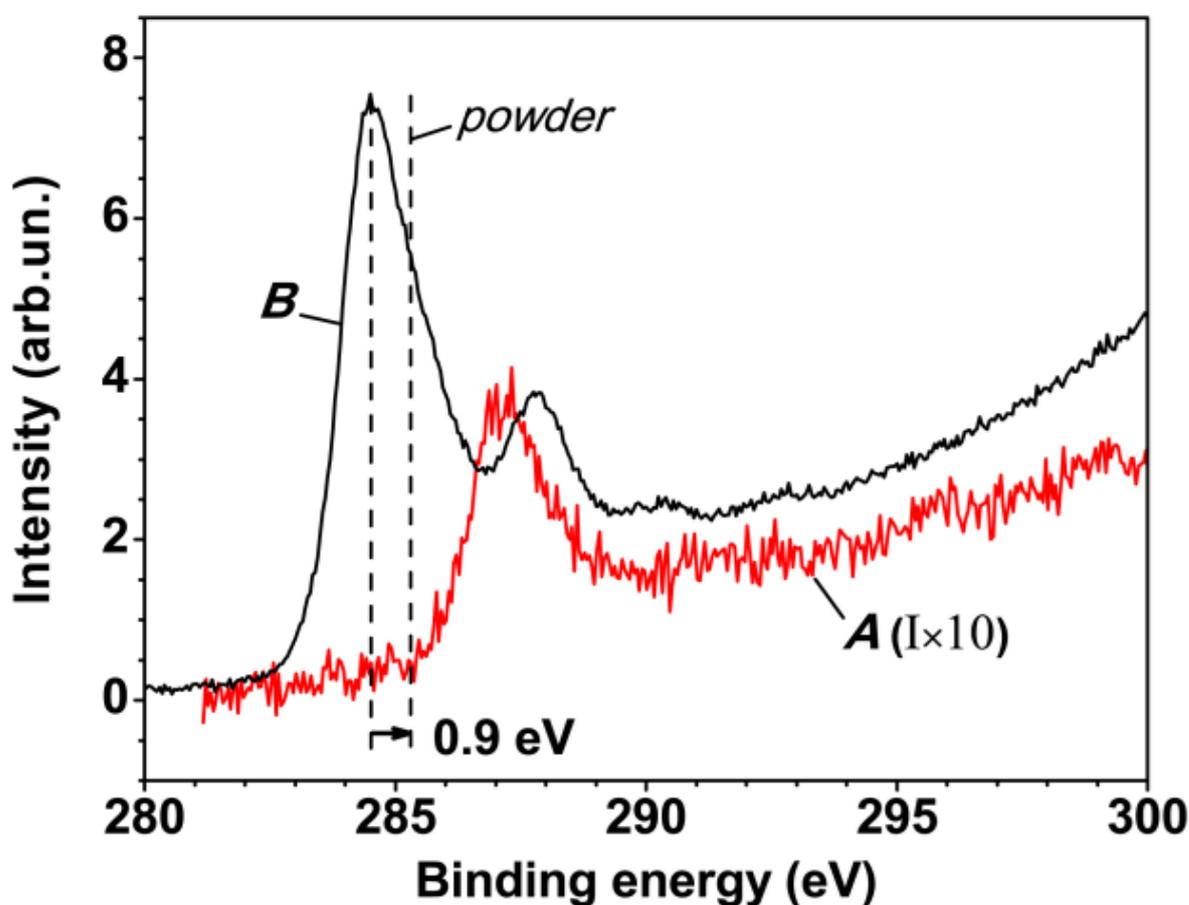


Рис. 3.1.11. Фотоэлектронные спектры $C1s$ пленки $C_{60}F_{18}$ после осаждения (состояние *A*, кривая *A*, интенсивность увеличена в 10 раз) и после трансформации (состояние *B*, кривая *B*). Вертикальная пунктирная линия показывает позицию линии $C1s$ ($E_{cs} = 285.4$ эВ) для порошка $C_{60}F_{18}$.

На Рис. 3.1.11 и Рис. 3.1.12 изображены, соответственно, фотоэлектронные спектры C1s и спектры валентной зоны пленки C₆₀F₁₈/Ni(100) в состояниях *A* и *B*. Как видно из Рис. 3.1.11 малый по интенсивности (интенсивность на рисунке увеличена в 10 раз) и широкий C1s пик при E_{св} = 287.2 эВ для состояния *A* смещен на 1.8 эВ в сторону более высокой энергии связи по сравнению с его положением для порошка C₆₀F₁₈ (вертикальная пунктирная линия), что характерно в случае появления положительного заряда поверхности в результате рентгеновского облучения.

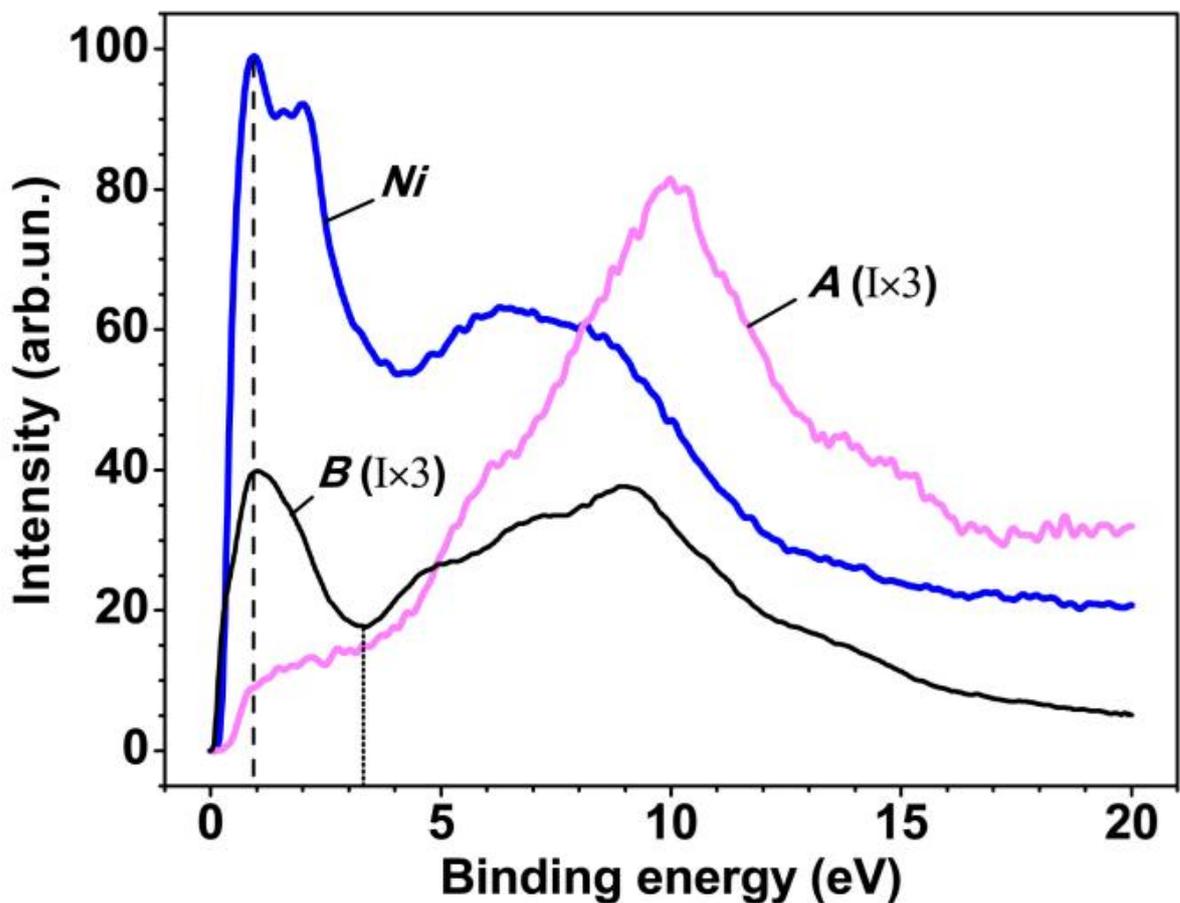


Рис. 3.1.12. Спектры валентной зоны пленки C₆₀F₁₈/Ni(100) в состояниях *A* (кривая *A*), *B* (кривая *B*) и подложки Ni(100) (кривая *Ni*). Интенсивности *A* и *B* увеличены в 3 раза.

К тому же, на Рис. 3.1.12 кривая *A* соответствует валентной зоне диэлектрика, для которого плотность электронных состояний на уровне

Ферми равна нулю. На этой кривой помимо слабого пика Ni3d с малым вкладом C2p ($E_{\text{св}} \approx 0-3.3$ эВ) можно видеть выступающий высокий интенсивный пик вблизи 10 эВ, принадлежащий полосе F2p, которая сдвинута на +1 эВ за счет зарядки по сравнению с чистым порошком C₆₀F₁₈. Присутствие состояний F2p в спектре валентной зоны образца *A* позволяет утверждать о сохранении химического состава молекул, несмотря на сильно искажение спектров в результате зарядки поверхности. Заметим, что энергетический сдвиг в валентной зоне значительно меньше, чем сдвиг для пика C1s в том же состоянии *A* (Рис. 3.1.11). Такое отличие связано с разной энергией возбуждения ($h\nu = 65$ и 385 эВ соответственно), т.е. с разным количеством вторичных электронов, вызывающих зарядку диэлектрической пленки. Таким образом, свежесажженная пленка в состоянии *A* представляет собой непрерывную диэлектрическую пленку молекул C₆₀F₁₈ на никелевой подложке. Чистоту поверхности подложки отражают спектры валентной зоны чистого Ni, измеренные перед нанесением пленки (кривая Ni на Рис. 3.1.12). Следует отметить, что это более точный метод контроля чистоты поверхности, чем измерение кривой Ni2p, так как сечение фотоионизации Ni3d (при $h\nu = 65$ эВ) в 10 раз больше, чем для Ni2p (при $h\nu = 1030$ эВ) и структура валентной зоны наиболее чувствительна к поверхностным загрязнениям и химическим превращениям.

Повторные измерения спектров C1s (Рис. 3.1.11, кривая *B*) и валентной зоны (Рис. 3.1.12, кривая *B*) демонстрируют трансформацию пленки из диэлектрического состояния *A* в проводящее состояние *B*. Действительно, сигнал *B* (Рис. 3.1.11) имеет более высокую интенсивность и лучше разрешается, а положение максимума пика C1s находится вблизи стандартного значения. В спектре валентной зоны (Рис. 3.1.12, кривая *B*) наблюдается значительный рост интенсивности полосы Ni3d с небольшой примесью C2p-состояний ($E_{\text{св}} \approx 0-3.3$ эВ).

Это изменение может быть связано с эволюцией пленки и ее трансформацией из непрерывной диэлектрической в 3D-пленку островкового типа с областями чистой подложки никеля, который проявляет себя в интенсивной полосе Ni3d (Рис. 3.1.12, кривая **B**). Кроме того, пик F2p (Рис. 3.1.12, кривая **B**) сдвинут из положения при 10 эВ для заряженной пленки (кривая **A**) в положение при 9 эВ, совпадающее с положением для образца порошка C₆₀F₁₈.

Подобные значительные спектральные изменения не наблюдались для образцов молекул фторида фуллерена на поверхности золота, в том числе у других авторов на подложках Au [23] и Si [81], где, вероятно, из-за большой толщины пленок не проявляется влияние подложки. В этих работах пленки имеют диэлектрический характер (плотность состояний на уровне Ферми равна нулю), а их фотоэлектронные спектры F1s и C1s практически аналогичны спектрам порошка C₆₀F₁₈.

В нашем случае важно отметить химическую стабильность молекул в процессе трансформации, что подтверждается сравнением спектров C1s и F1s со спектрами порошка C₆₀F₁₈ и литературными данными [23], [81].

Хорошо известно, что при гетероэпитаксиальном режиме роста Фольмера–Вебера 3D островки формируются за счет высокой поверхностной энергии адсорбированного слоя и преобладания деформационных эффектов [67] или вследствие большой разности значений поверхностной энергии адсорбированного слоя и подложки [35]. В данном случае можно предположить, что зарядка поверхности увеличивает накопление поверхностной энергии и провоцирует образование 3D-островков. Наиболее интенсивное накопление заряда происходит при облучении фотонами наибольшей энергии (в данном случае 1030 эВ), что может привести к реконструкции переходного слоя. Возможно, необходимыми условиями этого превращения также являются малая толщина (~1–2 монослоя) пленки

$C_{60}F_{18}$ и большой молекулярный дипольный момент в сочетании с эффективным хемосорбционным “якорем” на поверхности Ni(100).

Идею нестабильности тонкой диэлектрической пленки при электростатическом отталкивании, обусловленном поверхностным зарядом, можно, так или иначе, сравнить с известной задачей электростатической нестабильности заряженных капель, приводящей к их раздроблению [82]. Кроме того, тонкий слой жидкости или мягкая диэлектрическая пленка могут быть дестабилизированы путем наложения достаточно сильного внешнего электрического поля, поляризующего термодинамически нестабильную систему и создающего электростатическое давление на границе раздела [83]. Последующая морфологическая перестройка слоя жидкости и пленки снижает свободную энергию системы, что приводит к образованию дырок [84], аналогично образованию островков из сплошной пленки.

На том же рис. 3.1.12 представлен спектр валентной зоны чистого Ni(100) (кривая Ni), состоящий из полос Ni3d с $E_{св} = 1$ и 2 эВ и сателлитов, возникающих вследствие многоэлектронного возбуждения, которые проявляются в расширении полосы вблизи $E_{св} \sim 6.4$ эВ [85], [86]. Интенсивность полосы при $E_{св} \sim 1$ эВ (пунктирная линия на Рис. 3.1.12) была использована для оценки покрытия поверхности сплошной пленкой $C_{60}F_{18}$ путем сравнения интенсивности кривых Ni и A при одинаковой кинетической энергии $E_{кин} = 64$ эВ. Отношение интенсивностей сигналов Ni и A позволяет оценить среднюю толщину свежесажженной пленки по глубине выхода из нее фотоэлектронов. Она была оценена в соответствии с формулой $\lambda \approx 0.014E_{кин}^{0.79} \approx 0.37$ нм ($E_{кин} = 64$ эВ), выведенной для фторированного полимера высокой плотности [59], являющийся ближайшим аналогом фторида фуллерена в литературе. Полученное значение λ хорошо коррелирует с длиной $\lambda = 0.48$ нм при $E_{кин} = 70$ эВ для пленки C_{60} [87]. В

итоге можно оценить толщину свежесозданной пленки ~ 1.4 нм, т.е. она чуть больше одного монослоя.

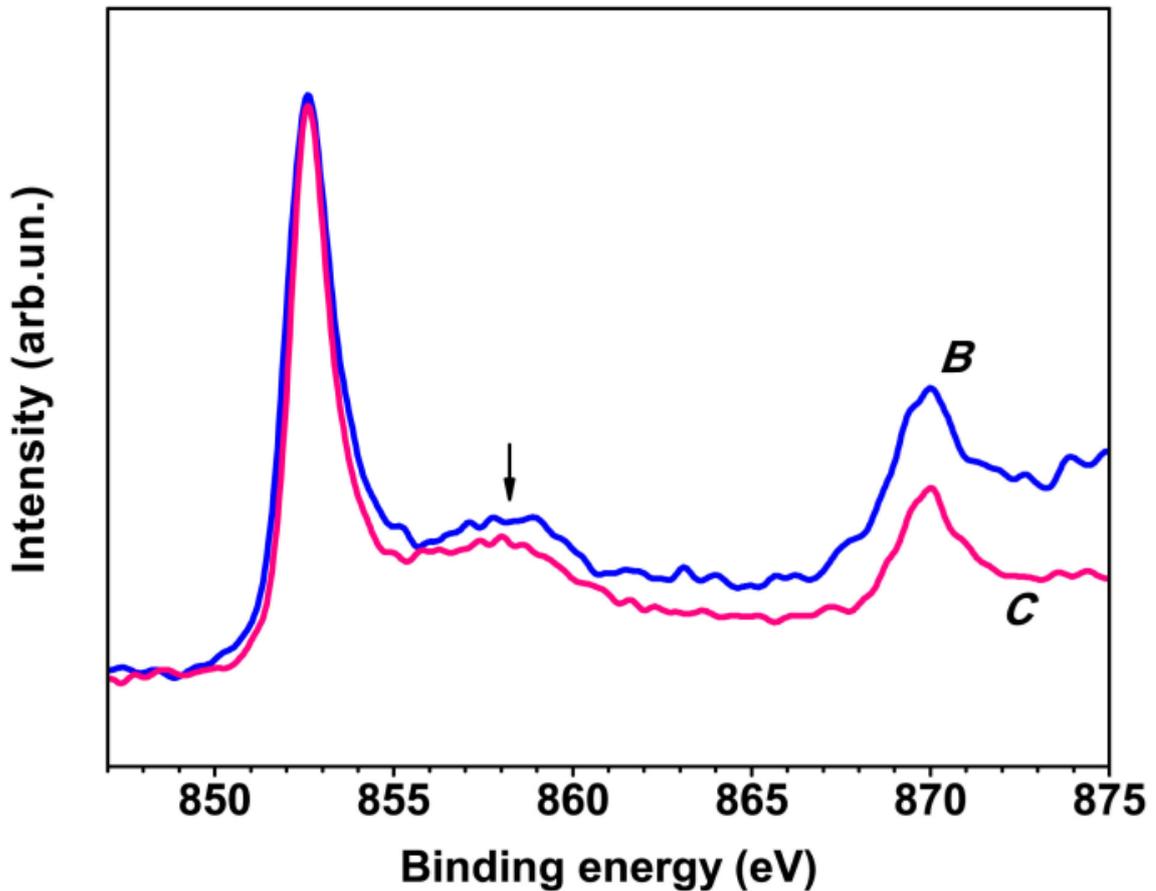


Рис. 3.1.13. Нормированные фотоэлектронные спектры $Ni2p$ пленки $C_{60}F_{18}/Ni(100)$ в состояниях **B** (кривая **B**) и **C** (кривая **C**). Стрелка показывает положение пика связи $Ni-F$.

На Рис. 3.1.13 представлены спектры $Ni2p$, соответствующие участкам чистого никеля системы $C_{60}F_{18}/Ni(100)$ в состояниях **B** и **C**. В спектрах наблюдается дублет $Ni2p_{3/2,1/2}$ 852.6 и 869.9 эВ, а также сателлит $Ni2p_{3/2}$ 858.6 эВ. Проявление в спектре связи $Ni-F$ может быть незаметно на фоне широкого плеча пика $Ni2p$, поскольку соответствующий ей пик находится в области сателлита при $E_{св} = 858.5$ эВ [88]. Тем не менее, в спектре наблюдаются косвенные признаки присутствия пленки $C_{60}F_{18}$. Действительно, интенсивность сателлита $Ni2p$ составляет ~ 0.10 от

интенсивности основного пика для чистого Ni [88], [89], а исходя из Рис. 3.1.11 это отношение равно ~ 0.2 для кривой **B**, что связано с наличием островков $C_{60}F_{18}$, покрывающих поверхность никеля. Можно оценить отношение поверхности, занимаемой островками $C_{60}F_{18}$ на подложке, к общей площади подложки на основании анализа спектров валентной зоны для состояния **B** (Рис. 3.1.12, кривая **B**). С учетом вычитания фона, сечений фотоионизации для полос Ni3d + C2p ($E_{св} = 0-3.3$ эВ) и F2p + C2p + C2s ($E_{св} = 3.3-20$ эВ) и площадей под этими полосами получаем степень заполнения подложки: островки/общая площадь ~ 0.66 . Еще одна оценка, полученная из обзорных фотоэлектронных спектров чистого Ni и Ni, покрытого пленкой в состоянии **B**, дает величину этого соотношения ~ 0.64 .

Далее с учетом степени заполнения никеля островками 0.65, на основании полученной выше оценки толщины сплошной пленки ~ 1.4 нм и в предположении конусообразной формы островков можно оценить среднюю высоту островков $C_{60}F_{18}$. Такая оценка при условии отсутствия десорбции молекул в процессе структурной перестройки дает значение ~ 6 нм. Таким образом, каждый островок состоит из 5–6 монослоев.

3.2.2.2. Модификация пленки отжигом

На Рис. 3.1.14 показаны нормированные спектры C1s пленки $C_{60}F_{18}/Ni(100)$ в состояниях **B**, **C** и порошка $C_{60}F_{18}$. На кривой **B** можно выделить основной пик C–C при $E_{св} = 284.5$ эВ, характерный пик на энергии $E_{св} = 287.8$ эВ и слабые максимумы вблизи $E_{св} = 290$ и 292.5 эВ.

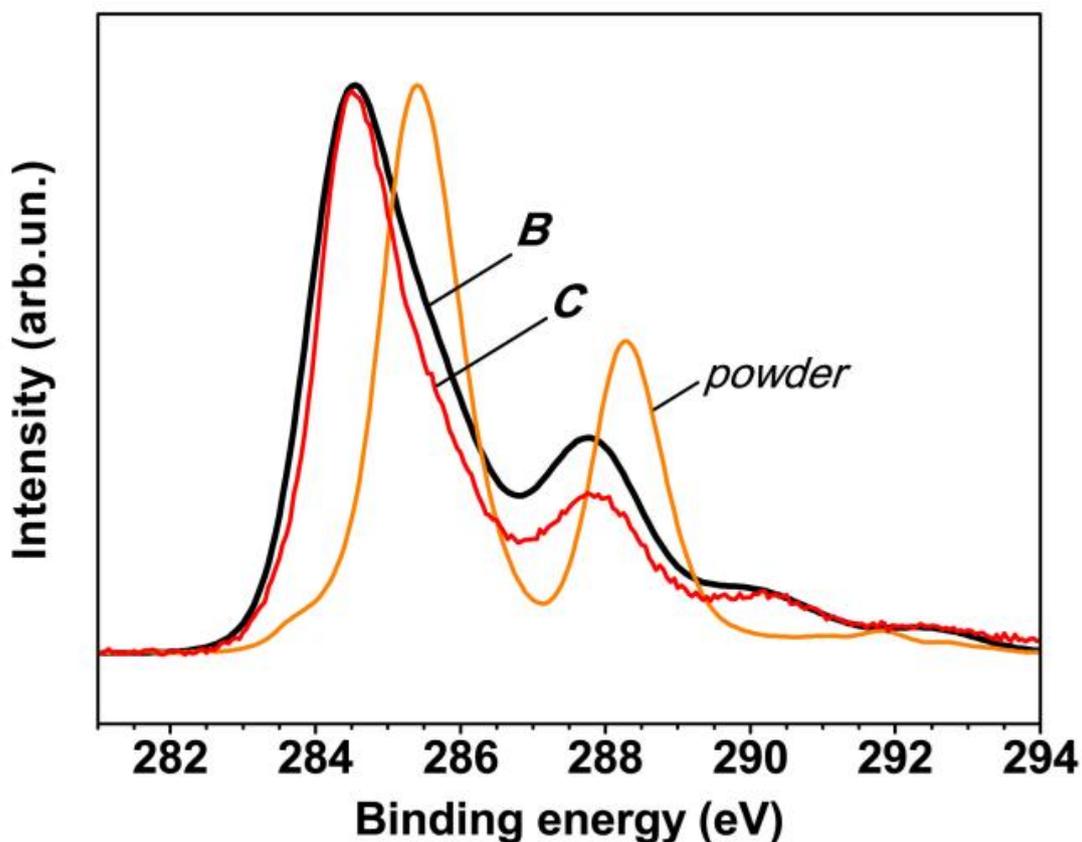


Рис. 3.1.14. Нормированные фотоэлектронные спектры $C1s$ для состояний **B** (кривая **B**), **C** (кривая **C**) и порошка $C_{60}F_{18}$.

Разложение экспериментальных кривых на отдельные составляющие (Таблица 3.1.1) выявило пять пиков: $E_{св} = 284.4, 285.2, 287.8, 289.9$ и 292.5 эВ. Первые два пика относятся к sp^2 - и sp^3 -связям C–C соответственно. Пик на энергии $E_{св} = 287.8$ эВ соответствует связям C–F каркаса молекулы. Слабые пики при $E_{св} = 289.9$ и 292.5 эВ совпадают с пиками неупругих энергетических потерь для молекулы C_{60} [90]. Сравнение спектра **B** со спектром порошка $C_{60}F_{18}$ показывает, что последние два пика отсутствуют в спектре $C1s$ порошка $C_{60}F_{18}$ (Рис. 3.1.14), что свидетельствует о наличие упорядочения молекул в составе острова, по сравнению с порошком. Кроме того, основной пик $C1s$ (кривая **B**) сдвинут на 0.9 эВ в сторону понижения $E_{св}$ по сравнению с позицией $C1s$ при $E_{св} = 285.4$ эВ для порошка $C_{60}F_{18}$. Это отражает сильную химическую модификацию всей молекулы при

хемосорбции на поверхности никеля, в результате которой происходит обмен электронной плотностью между молекулой и поверхностью никеля, а также является результатом изменения конечного состояния системы, вызванное экранировкой фотоионизованной «дырки» и коллективными электростатическими эффектами от упорядоченных диполей [91]. Последнее обстоятельство, приводящее к сдвигу фотоэлектронных спектров в область меньших энергий связи, проявляются и для системы $C_{60}F_{18}/Au(111)$.

Изменение соотношения интенсивностей в спектрах $C1s$ от $C_{60}F_{18}/Ni(100)$ по сравнению с чистым порошком указывает на упорядочении молекул на поверхности, атомами фтора повернутыми к подложке, в результате чего эффективность выхода фотоэлектрона от атомов фтора уменьшается из-за рассеяния на углеродном каркасе молекулы.

Таблица 3.1.1. Результаты разложения на составляющие фотоэлектронных спектров $C1s$ для различных образцов

Образец / тип связи	C=C (Sp ²)	C-C (Sp ³)	C-F		
C_{60}	285.2 [90]				
Порошок $C_{60}F_{18}$	285.3	285.8	288.3		
$C_{60}F_{18}/Au(111)$	284.8	285.2	287.9		
$C_{60}F_{18}/Ni(100)$	284.4	285.2	287.7	289.9	292.5

284.8, 285.2 и 287.9 Отжиг пленки (состояние C) при температуре 150°C на протяжении 10 минут приводит только к перераспределению вкладов состояний C–C и C–F, уменьшению интенсивности пика C–F ($E_{св} = 287.8$ эВ) и сужению основного пика $C1s$ (Рис. 3.1.14). Это можно объяснить увеличением степени молекулярного упорядочения в пленке $C_{60}F_{18}$ за счет дополнительного поворота оси симметрии молекулы в положение нормали к

поверхности и экранировки атомов фтора атомами углеродного каркаса. Последнее подтверждается высокой интенсивностью пика C–F для порошка $C_{60}F_{18}$, который является представителем полностью неупорядоченной системы. Важно отметить, что положения пиков на кривых **B** и **C** не изменяются, что означает химическую стабильность адсорбированных молекул в процессе отжига. Кроме того, несмотря на то, что температура и время вакуумного отжига совпадает с условиями испарения порошка, его количество на поверхности никеля изменилось незначительно, что подтверждает сильное химическое взаимодействие молекул с подложкой.

На Рис. 3.1.15 показаны нормированные спектры F1s для $C_{60}F_{18}/Ni(100)$ в состояниях **B**, **C** и порошка $C_{60}F_{18}$. Спектр **B** состоит из двух полос: основного пика F1s при $E_{св} = 685.4$ эВ и плеча при $E_{св} = 682.4$ эВ, которое может соответствовать образованию некоторой химической связи фторных атомов с никелем [92], [93].

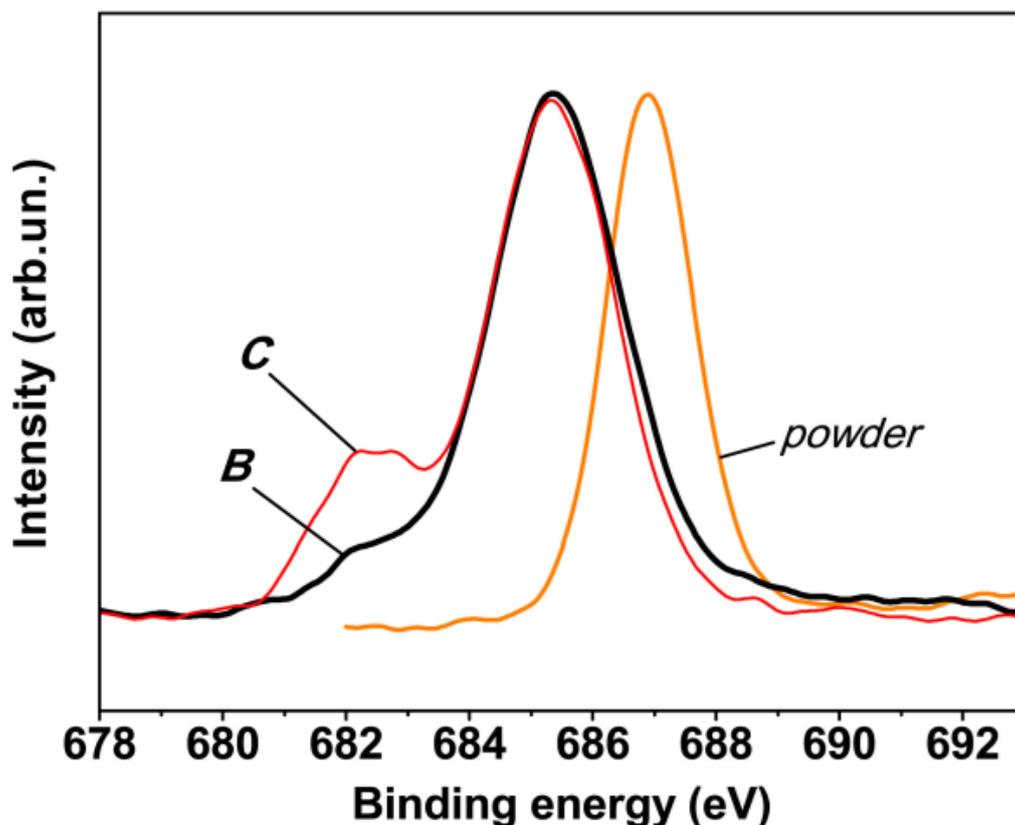


Рис. 3.1.15. Нормированные фотоэлектронные спектры F1s для состояний **B** (кривая **B**), **C** (кривая **C**) и порошка $C_{60}F_{18}$.

Анализ спектров F1s в совокупности со спектрами C1s позволяет сделать вывод об ориентации молекул при адсорбции на поверхности Ni(100). Так, в спектрах F1s (Рис. 3.1.15) на кривой **B** хорошо заметна связь Ni–F, но в тоже время в спектрах C1s (Рис. 3.1.14) отсутствует пик при энергии $E_{св} = 283.5$ эВ, соответствующий карбиду никеля Ni_3C [94], [95]. Все это указывает на то, что молекулы $C_{60}F_{18}$ адсорбируются атомами фтора, повернутыми к поверхности Ni.

Из анализа спектра F1s-пленки в состоянии **C** (Рис. 3.1.15) видно, что интенсивность пика Ni–F значительно увеличилась в результате отжига. Это может быть объяснено увеличением степени молекулярного упорядочения на подложке. Эффект заключается в росте количества адсорбционных

состояний фтора на поверхности Ni из-за небольшого дополнительного поворота оси симметрии молекул.

При обсуждении экспериментальных результатов было бы интересно сравнить их с данными об адсорбции монослоя “родственных” молекул C_{60} на поверхности металла, однако ситуация существенно отличается. Действительно, монослой молекул C_{60} образует прочные химические связи с подложкой Ni по сравнению со связями $C_{60}-C_{60}$ [96], но даже в случае сплошной пленки толщиной 1.7 монослоев плотность состояний на уровне Ферми ненулевая. В [97] показано, что электронная структура монослоя C_{60} на Ni(110) подобна структуре металла вследствие низкой энергии (0–7.5 эВ) электронных возбуждений монослоев и переноса заряда от Ni к C_{60} , который составляет в среднем 2.3e на молекулу. Следовательно, сплошная пленка C_{60} на Ni не является (в отличие от $C_{60}F_{18}$ в состоянии A) хорошим диэлектриком, в котором могут проявляться сильные эффекты зарядки. К тому же, кристаллы C_{60} и $C_{60}F_{18}$ имеют различные ширины запрещенной зоны 1.8 и 2.6 эВ, соответственно [98]. Это означает, что даже кристаллы C_{60} имеют более высокую проводимость, чем $C_{60}F_{18}$. Все это говорит о разном характере самоорганизации этих “родственных” молекул на поверхности.

3.2.2.3. Моделирование хемосорбции

Для интерпретации фотоэлектронных спектров и моделирования взаимодействия поверхностных атомов никеля со связями C–F молекулы $C_{60}F_{18}$ был использован упрощенный аналог Ni–FCH₃ (Рис. 3.1.16). Методом ТФП [99] в приближениях B3LYP/6-31++G и B3LYP/6-311++G* с помощью программного комплекса GAUSSIAN98 [100] были рассчитаны

соответствующие геометрические, энергетические и электронные характеристики основного состояния молекулярного комплекса Ni–FCH₃.

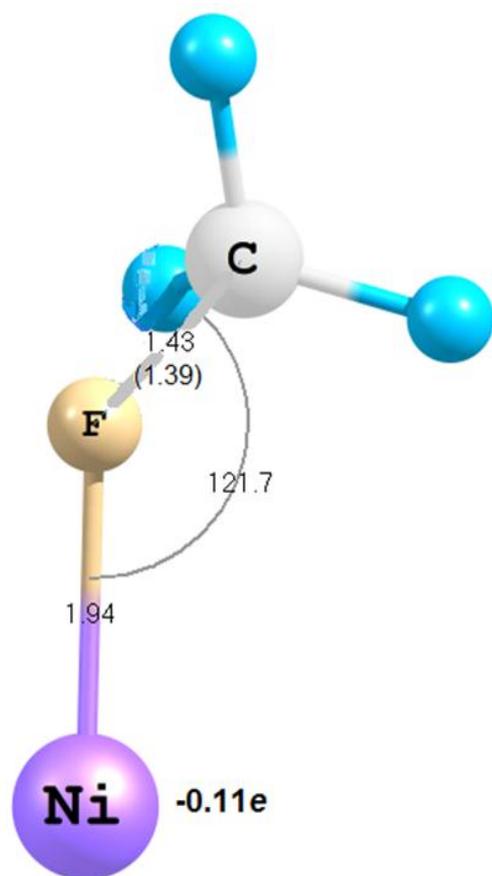


Рис. 3.1.16. Схема модельного молекулярного комплекса Ni–FCH₃.

Оба подхода ТФП, V3LYP/6-31++G и V3LYP/6-311++G*, позволяют в пределах точности 0.3 эВ воспроизвести относительное положение трех наименьших термов атома Ni. Кроме того, применяемая методика воспроизводит особенности взаимодействий атома Ni с молекулой CO в составе комплекса Ni–CO, хорошо изученного как экспериментально [101]–[105], так и теоретически [106]–[114]. Для основного синглетного электронного состояния линейного комплекса Ni–CO ($X \sim ^1\Sigma^+$) длины связей согласуются в пределах 0.03 Å (Таблица 3.1.2), частоты валентных колебаний – в пределах 4% с их аналогами, рассчитанные энергии диссоциации комплекса D_0 ($\text{NiCO} (X \sim ^1\Sigma^+) \rightarrow \text{Ni}(^1S(d^{10})) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$) совпадают с

экспериментальными величинами в пределах погрешностей их определения (Таблица 3.1.2). Проведенный сравнительный анализ позволяет применить разработанную расчетную методику для моделирования адсорбции молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности никеля.

Таблица 3.1.2. Геометрические, энергетические и электронные характеристики основного состояния молекулярных комплексов Ni-M (M = CO, N₂, FCH₃) рассчитанных методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31++G и B3LYP/6-311++G*.

	Ni-CO			Ni-N ₂		Ni-FCH ₃	
	B3LYP/ 6-31++G	B3LYP/ 6-311++G*	Expt.	B3LYP/ 6-31++G	B3LYP/ 6-311++G*	B3LYP/ 6-31++G	B3LYP/ 6-311++G*
R(Ni – M) ^a , Å	1.676	1.685	1.672 [103]	1.693	1.707	1.956	1.937
r ^b , Å	1.180 (1.155)	1.151 (1.128)	1.151 [103] (1.128) [115]	1.141 (1.118)	1.117 (1.096)	1.472 (1.459)	1.432 (1.394)
φ ^c	180°	180°	180°	180°	180°	180°	122°
D ₀ ^d , eV	3.42	3.19	3.00±0.65 [104] 3.49±0.25 [105]	2.46	2.23	1.00	1.07
Z* _{Ni} ^e , e	+0.05	0.00		-0.06	0.00	-0.15	-0.11
Q(Ni – M) ^f , e	0.86	0.96		1.05	1.21	0.15	0.21
Электронная конфигурация атома Ni	3d _δ ⁴ 3d _π ^{3.52} 3d _σ ^{1.79} 4s ^{0.55} 4p _π ^{0.01} 4p _σ ^{0.10}	3d _δ ⁴ 3d _π ^{3.54} 3d _σ ^{1.72} 4s ^{0.66} 4p _π ^{0.02} 4p _σ ^{0.10}		3d _δ ⁴ 3d _π ^{3.60} 3d _σ ^{1.73} 4s ^{0.68} 4p _π ^{0.01} 4p _σ ^{0.07}	3d _δ ⁴ 3d _π ^{3.64} 3d _σ ^{1.61} 4s ^{0.71} 4p _π ^{0.02} 4p _σ ^{0.05}	3d _δ ⁴ 3d _π ⁴ 3d _σ ^{1.29} 4s ^{0.81} 4p _π ^{0.02} 4p _σ ^{0.06}	3d _δ ⁴ 3d _π ^{5.21} 4s ^{0.86} 4p _σ ^{0.06}

^a Равновесное расстояние между атомом Ni и прилегающих к нему атомом молекулы M: R(Ni-C), R(Ni-N₍₁₎) и R(Ni-F).

^b Длины связей C-O, N-N и F-C в комплексах и в изолированной молекуле M (указаны в скобках).

^c Валентные углы: Ni-C-O, Ni-N₍₁₎-N₍₂₎ и Ni-F-C.

^d Энергии диссоциации of Ni-M → Ni (¹S(d¹⁰)) + M с учетом нулевых энергий.

^e Эффективный заряд Малликена на атоме Ni.

^f Плотность перекрытия между атомом Ni и прилегающих к нему атомом молекулы M: Q(Ni-C), Q(Ni-N₍₁₎) и Q(Ni-F).

В рамках разработанной методики энергия связи атома Ni в модельном комплексе Ni–FCH₃ составляет около 1 эВ. Как следует из Таблица 3.1.2, в ряду Ni–CO, Ni–N₂, Ni–FCH₃ адсорбционные взаимодействия монотонно уменьшаются. Анализ электронной конфигурации атома Ni в упомянутом ряду объясняет отмеченную тенденцию. Если в случае первых двух систем имеет место хорошо известный из литературы перенос электронной плотности как от молекулы к атому Ni (σ -донирование), так и от атома Ni к молекуле (π -акцептирование), то в случае исследуемой системы происходит только σ -донирование. В результате образуется угловая структура фрагмента Ni–F–C, в которой часть электронной плотности оттягивается атомом Ni. Заселенность перекрытия связи Ni–F составляет 0.2e.

Обратим внимание, что угол фрагмента Ni–F–C $\phi = 122^\circ$ (Рис. 3.1.16), что довольно близко к углу $\sim 150^\circ$, образованному связью F–C в молекуле C₆₀F₁₈ при условии ортогональности оси симметрии молекулы к поверхности. Кроме того, длина связи C–F в изолированной молекуле FCH₃, вычисленная в приближении B3LYP/6–311++G*, равна 1.394 Å и близка к определенной экспериментально [14] соответствующей длине связи 1.385 Å в молекуле C₆₀F₁₈. Оба эти обстоятельства подтверждают адекватность предложенной модели хемосорбции.

Таким образом, на основе модельных расчетов методом ТФП показано, что молекула C₆₀F₁₈ хемосорбируется на поверхности Ni(100) шестью атомами фтора с энергией связи $\sim 6 \times 1.1 = 6.6$ эВ. Заметим, что эта величина близка к энергии адсорбции 6.65 эВ молекулы C₆₀F₁₈ шестью атомами фтора на дырочной поверхности Si(111) 7×7 по данным расчетов [24] методом ТФП.

3.3. NEXAFS спектроскопия молекул $C_{60}F_{18}$

Один из наиболее важных вопросов при проведении анализа самоорганизующихся монослоев является ориентации молекул адсорбата относительно поверхности подложки. Данный вопрос можно разрешить с помощью анализа угловой зависимости ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS), который является прямым способом исследования ориентации молекул относительно подложки. Данный метод особенно эффективен для определения ориентации линейных молекул, направление связей в которых сильно вырождено. Но детальный анализ спектров поглощения позволил произвести анализ ориентации даже для практически сферических молекул фторида фуллерена.

3.3.1. Упорядочение молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Ni(100)

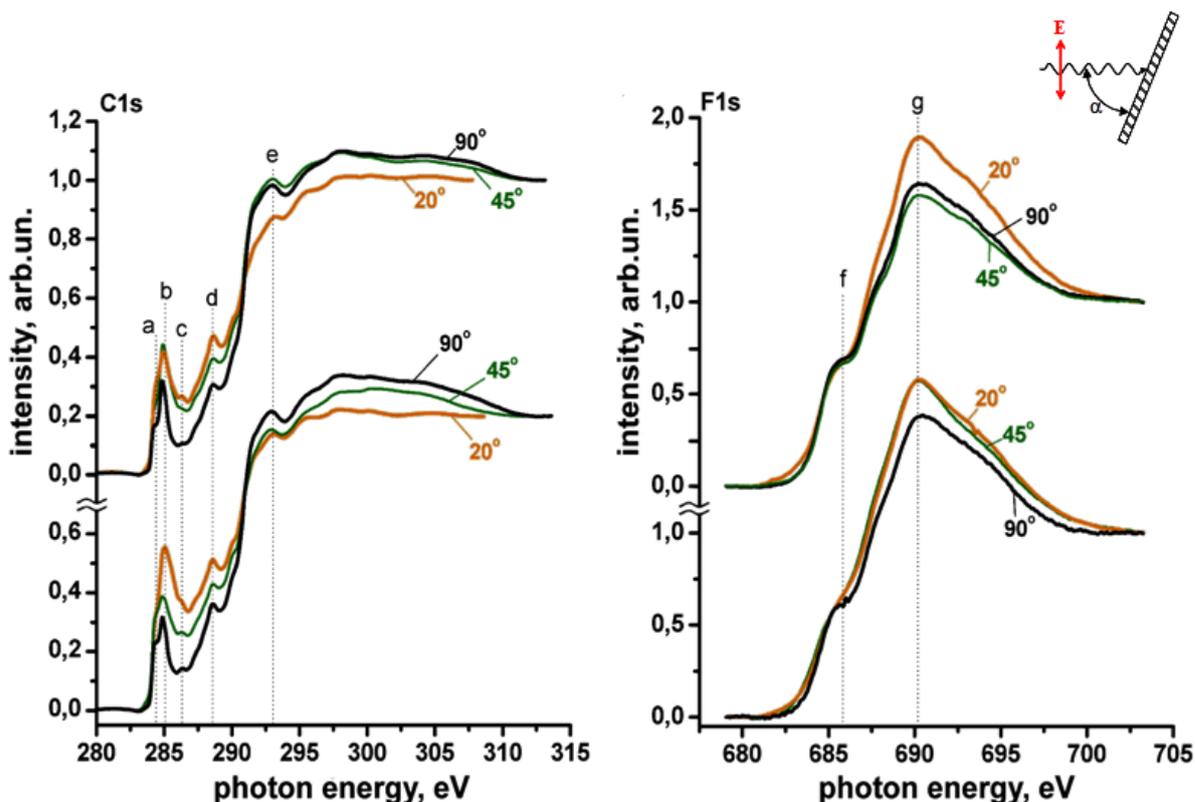


Рис. 3.1.17. NEXAFS-спектры монослойной пленки $C_{60}F_{18}$ вблизи $1s$ краев поглощения углерода (слева) и фтора (справа): после напыления

(вверху) и после отжига (внизу). Справа вверху показана геометрия эксперимента.

На Рис. 3.1.17 представлены NEXAFS спектры вблизи краев поглощения углерода и фтора тонкой пленки $C_{60}F_{18}$, измеренные при разных углах α между падающим линейно поляризованным пучком синхротронного излучения и плоскостью подложки (геометрия эксперимента показана на рисунке справа вверху): спектры, полученные после напыления пленки, показаны вверху, после 10 минутного отжига образца при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – внизу. Как видно из рисунка, при изменении угла падения синхротронного излучения все представленные спектры заметно меняются. Наличие угловой зависимости спектров указывает на то, что образец $C_{60}F_{18}$ обладает анизотропией, т.е. молекулы в пленке ориентированы определенным образом.

В подпороговой области $C1s$ спектров наблюдаются четыре резонансных пика, обозначенные на рисунке *a*, *b*, *c* и *d* (Рис. 3.1.17) и отвечающие переходам $C1s \rightarrow \pi^*$ с энергией 284.3, 284.8, 286.3 и 288.6 эВ соответственно. Эти пики можно предварительно приписать четырем сортам атомов углерода, которые, согласно [21], имеются в $C_{60}F_{18}$: часть молекулы, схожая с исходной молекулой C_{60} ; 12 sp^2 атомов углерода, смежных с фторированной зоной; 18 фторированных атомов углерода с sp^3 гибридизацией; плоское изолированное кольцо из шести атомов углерода внутри фторированной части. В послепороговой области (выше 291 эВ), описывающей электронные переходы $C1s \rightarrow \sigma^*$, в спектре имеется только одна особенность *e* с энергией 292.9 эВ и плавный континуум. При изменении угла падения пучка возбуждающего излучения на поверхность от нормального к скользящему интенсивность $C1s \rightarrow \pi^*$ части спектра растет, а интенсивность переходов $C1s \rightarrow \sigma^*$ падает, хотя этот эффект не так ярко выражен, как в случае, например, графита [116]. После отжига положение

резонансных пиков $C1s \rightarrow \pi^*$ остается прежним, откуда можно заключить, что молекулы при отжиге не разрушаются и их структура не меняется. Кроме того, из сравнения $C1s$ спектров до и после отжига (Рис. 3.1.17, вверху и внизу соответственно) можно увидеть усиление углового эффекта, что особенно хорошо видно по пику *b* 284.8 эВ. Это указывает на увеличение упорядочения молекул в пленке после отжига. При этом соотношение интенсивностей части спектра, отвечающей переходам $C1s \rightarrow \sigma^*$, остается примерно таким же.

Спектры $F1s$ (правая часть Рис. 3.1.17) не имеют ярко выраженных резонансных пиков и состоят из двух широких полос: переходы $F1s \rightarrow \pi^*$ наблюдаются при 686.0 эВ (полоса *f*), а переходы $F1s \rightarrow \sigma^*$ – при 690.2 эВ (полоса *g*). Изменение же этих спектров носит другой характер. Полоса *f* практически не имеет угловой зависимости, что, скорее всего, указывает на то, что направление проявляющихся в данном пике C–F связей находится под так называемым магическим углом $\sim 54.7^\circ$. Также следует отметить, что после отжига угловой эффект становится менее выраженным и разность в интенсивностях заметно уменьшается.

3.3.2. Анализ NEXAFS спектров

Электронные переходы в молекуле

Расчет электронных уровней выполнен [117] в программном пакете GAUSSIAN98 [100] на основе геометрии молекулы $C_{60}F_{18}$, определенной экспериментально в [20], и представлен на Рис. 3.1.18. Там же приведены значения энергии связи $1s$ электронов атомов углерода во фторфуллерене $C_{60}F_{18}$ по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [23]. Отметим, что несмотря на расхождение более чем в 10 эВ в описании

абсолютного положения $1s$ уровней, в рамках расчетной методики удастся воспроизвести с погрешностью около 1 эВ относительное расположение уровней $1s$ электронов атомов углерода, соответствующих связям C–C и C–F. Подобная погрешность около 1 эВ получается и для значений энергии электронных переходов при идентификации NEXAFS спектров с помощью проведенных расчетов.

Анализ результатов расчета и состав участвующих в переходах молекулярных орбиталей позволяют идентифицировать четыре резонансных пика *a*, *b*, *c* и *d* в предпороговой области спектра поглощения углерода (Рис. 3.1.17). Пики *a* и *b* относятся к электронным переходам $1s(\text{C}-\text{C}) \rightarrow 1\pi^*$ и $1s(\text{C}-\text{C}) \rightarrow 2\pi^*$ в $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ (Рис. 3.1.18) и соответствуют, как и в NEXAFS спектрах $\text{C}_{60}\text{F}_{22}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{40}$ [118], самому низшему по энергии (284.1 эВ) пику, наблюдаемому в NEXAFS спектре чистого фуллерена C_{60} . Расщепление между этими пиками в 0.5 эВ обусловлено понижением симметрии молекулярного поля при переходе от C_{60} к $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$. Следующий по энергии пик *c* соответствует электронным переходам $1s(\text{C}-\text{C}) \rightarrow 3\pi^*$. Наконец, пик *d* относится к электронным переходам $1s(\text{C}-\text{F}) \rightarrow 1(\pi + \sigma)^*$, где участвуют $1s$ электроны связей C–F и не только π^* , но и σ^* орбитали верхнего уровня энергии. Таким образом, наличие четырех резонансных пиков в предпороговой области не связано с четырьмя сортами атомов углерода, как было предположено выше. Здесь количество пиков совпадает с количеством НВМО, лежащих по энергии ниже вакуумного (нулевого) уровня (Рис. 3.1.18).

Переходы $1s \rightarrow \sigma^*$ соответствуют континуальной группе незанятых состояний с двумя широкими полосами в NEXAFS спектрах. Судя по данным квантово-химических расчетов, в первую полосу *e* при 292.9 эВ вносят вклад переходы $1s(\text{C}-\text{F}) \rightarrow 1\sigma^*$. Подобная идентификация для второй полосы

становится невозможной, так как в ней участвуют многочисленные переходы $C1s \rightarrow \sigma^*$ типа.

В спектрах $F1s$ полосы f и g (Рис. 3.1.17) коррелируют по конечным состояниям с полосами d и e для $C1s$, соответственно. Они отвечают электронным переходам $F1s \rightarrow 1(\pi + \sigma)^*$ и $F1s \rightarrow 1\sigma^*$ (Рис. 3.1.18). Как видно из спектров, разность в 4.2 эВ между центрами полос f и g практически совпадает с ее аналогом 4.3 эВ в спектрах $C1s$.

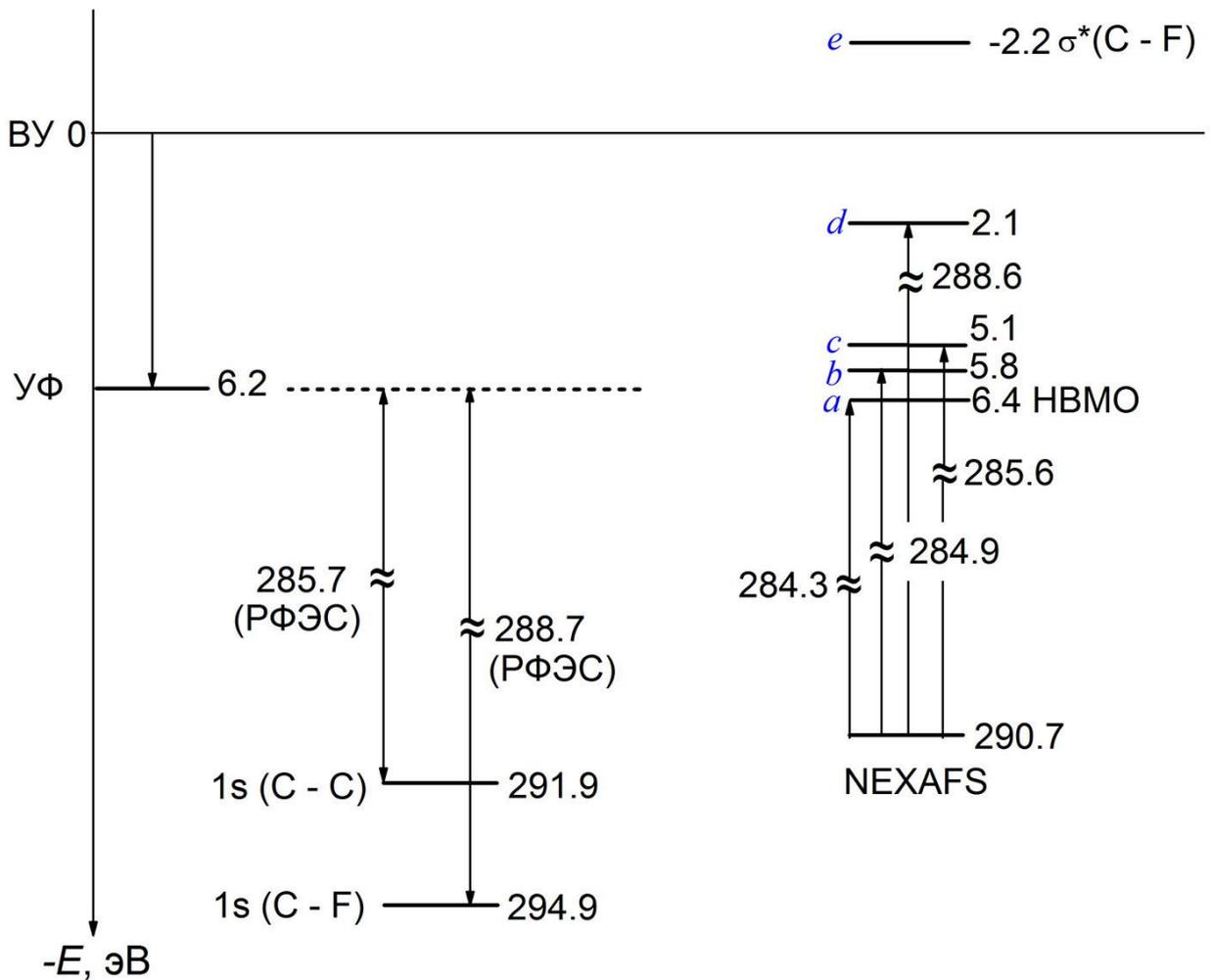


Рис. 3.1.18. Схема электронных переходов, отвечающих спектрам NEXAFS $C1s$ Рис. 3.1.17 и рентгеновским фотоэлектронным спектрам $C_{60}F_{18}$. ВУ – вакуумный уровень, УФ – уровень Ферми, NBMO – уровень нижней вакантной молекулярной орбитали $C_{60}F_{18}$, NEXAFS – положение максимумов в спектрах NEXAFS $C1s$ с пороговым значением энергии.

На Рис. 3.1.18 показана отсчитанная от валентного уровня (ВУ) система уровней энергии для $C_{60}F_{18}/Ni(100)$. В левой части Рис. 3.1.18 приведены уровни энергии $1s$ электронов атомов углерода, соответствующие связям $C-C$ и $C-F$, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [23]. По сравнению с чистой поверхностью $Ni(100)$, где работа выхода электрона составляет 5.2 эВ [119], для поверхности, покрытой пленкой $C_{60}F_{18}$, это значение увеличивается на 1.0 эВ (см. ниже). Значит, при осаждении молекул $C_{60}F_{18}$ на монокристалле никеля возникает приповерхностный отрицательно заряженный слой, препятствующий выходу электронов, что указывает на адсорбцию молекул атомами фтора вниз к поверхности. Дополнительным аргументом в пользу такого заключения является и то, что УФ лежит по энергии выше НВМО *a*, которая тем не менее не заполняется электронами. Такая ситуация возможна только, если НВМО *a*, в которой, как отмечено выше, не участвуют атомы F, пространственно удалена от поверхности. Рассчитанные по данным РФЭС энергии электронных переходов на НВМО *a*, *b*, *c* и *d* составляют 285.5, 286.1, 286.8 и 292.8 эВ соответственно. Эти энергии больше, чем их аналоги из NEXAFS измерений (правый ряд Рис. 3.1.18) на 1.2 эВ для уровней *a*, *b*, *c* и на 4.2 эВ для уровня *d*. Такие отличия соответствуют энергиям связи между возбужденным электроном и основной дыркой (экситонный эффект). Меньший экситонный эффект для состояний *a*, *b* и *c* по сравнению с состоянием *d* означает их более эффективное электронное экранирование, что снова связано с наименьшим удалением от поверхности состояния *d*, в котором участвуют атомы F.

Разложение спектров NEXAFS

Процесс подгонки полученных экспериментальных данных (фитирование) основан на разложении спектров на отдельные элементарные пики и ступени с помощью математических приближений. Целью такого

разложения является систематизации экспериментальных данных, их обобщение и вычленение информации о физических процессах, протекающих внутри системы при возбуждении рентгеновским излучением.

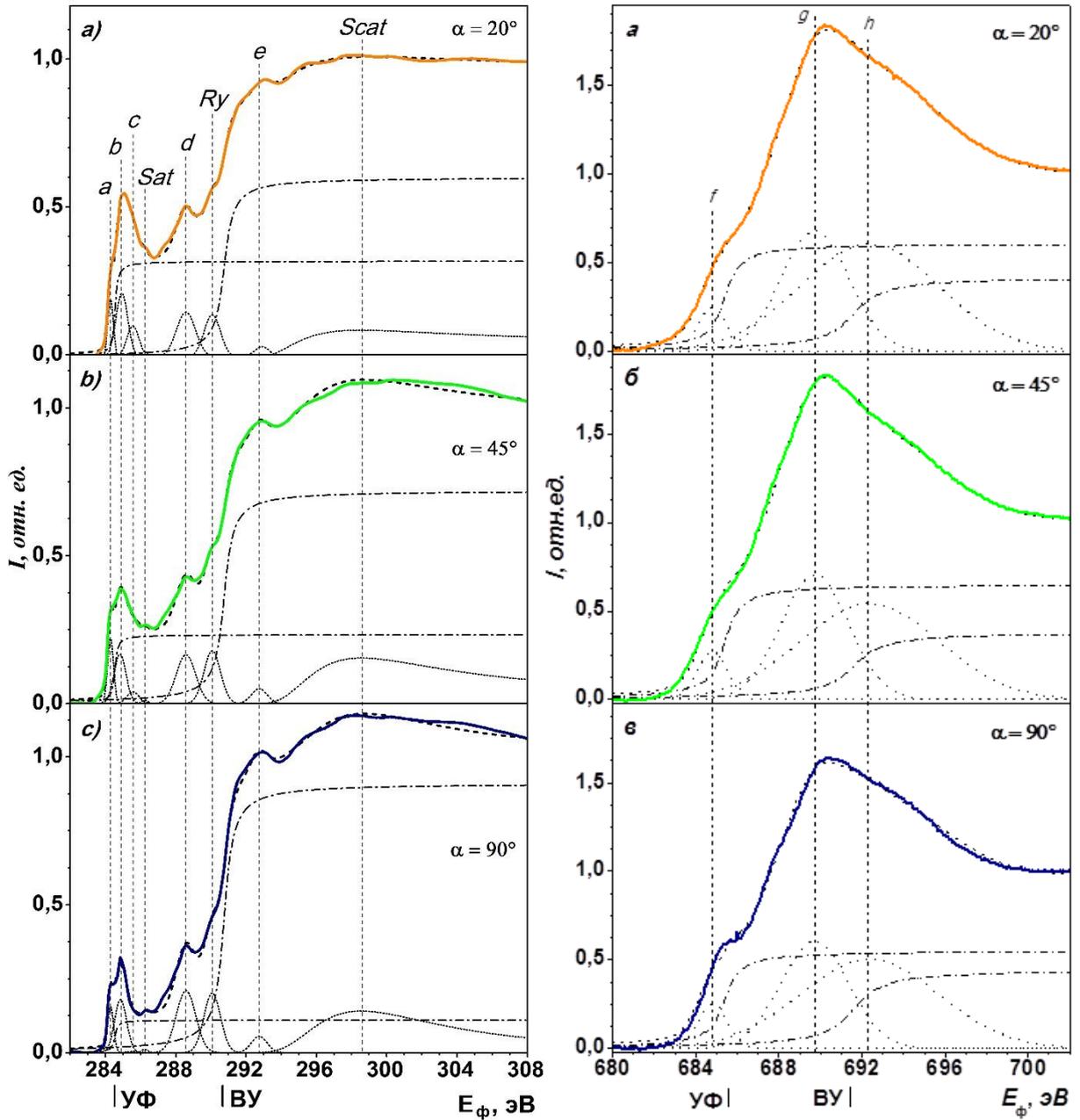


Рис. 3.1.19. NEXAFS-спектры пленки $C_{60}F_{18}$ вблизи $1s$ -края поглощения углерода (слева) и фтора (справа) при различных углах падения СИ. Различные компоненты фитирования показаны пунктирными и штрихпунктирными линиями.

Подгонка спектров, результаты которой приведены на Рис. 3.1.19, проводилась с помощью компьютерной программы Fityk [120] в соответствии с рекомендациями обзора [63]. В предпороговой области пики описываются симметричными гауссовыми функциями типа

$$I_G = H_G \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{(E_\Phi - P_G)}{\Gamma_G / (2\sqrt{\ln 4})} \right]^2 \right\}, \quad (3.10)$$

где H_G – максимальное значение функции I_G , P_G – положение пика, E_Φ – независимая переменная энергии фотонов, Γ_G – полная ширина на половине максимума пика (ПШПМ). Положение и ширина пиков инвариантны к углу падения α рентгеновских лучей, поэтому одна и та же функция фитирует пик независимо от угла падения α с изменением лишь параметра высоты пика H_G . Высота пика не может изменяться беспорядочно с углом падения α . Интенсивность каждого пика должна описываться монотонной зависимостью (3.4) от угла скольжения α рентгеновских лучей. Область порога описывается трехпараметрической ступенчатой функцией арктангенса

$$I_{Step} = H \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{E_\Phi - P}{\Gamma_L / 2} \right) \right], \quad (3.11)$$

где P – положение точки перегиба ступеньки (пороговое значение энергии в спектрах NEXAFS или положение вакуумного уровня (ВУ) на Рис. 3.1.18), H – высота ступеньки, Γ_L – ПШПМ ступеньки. При этом зависящим от α полагался лишь параметр H . Область адсорбции $C_{60}F_{18}$ на подложке Ni(100) описывалась еще одной ступенчатой функцией типа (3.11), где начало ступеньки (уровень Ферми –УФ на Рис. 3.1.18) лежит по энергии ниже точки ВУ. В послепороговой области пик e приближался функцией (3.10). Асимметричная форма гигантского резонанса *Scat* на Рис. 3.1.19 достигается линейной зависимостью Γ_G от энергии E_Φ , т.е.

$$\Gamma_G = E_\phi m + b, \quad (3.12)$$

где m и b – подгоночные параметры. Таким образом, теперь в функции (3.10) всего четыре подгоночных параметра P_G , H_G , m и b вместо трех для симметричной функции.

В результате, проведенное фитирование спектров NEXAFS монослойной пленки $C_{60}F_{18}$ на поверхности (100) монокристалла никеля помимо четырех основных резонансных пиков выявило в предпороговой области спектров $C1s$ наличие слабых по интенсивности shake-up (встряска–возбуждение) сателлитов, сопутствующих электронным возбуждениям $1s \rightarrow \pi^*$ молекулы $C_{60}F_{18}$ (пики **Sat** на Рис. 3.1.19). Эти пики вызваны многоэлектронными возбуждениями с конечным состоянием типа $1s^{-1}val^{-1}\pi^*\pi^*$. Непосредственно к порогу ионизации молекулы примыкает группа ридберговских состояний **Ry** с центром при 290.1 эВ, которые невозможно учесть расчетной методикой B3LYP/STO3G. В пленке $C_{60}F_{18}$ ридберговские состояния образуют зону шириной ~ 1 эВ вместо ряда отдельных пиков.

Не менее информативной оказывается и ступенчатая аппроксимация. Увеличение высоты H адсорбционной ступеньки с уменьшением угла скольжения α можно трактовать как участие π -орбиталей поверхностных атомов никеля во взаимодействии с π -орбиталями молекулы $C_{60}F_{18}$. По ширине $\Gamma_L = 0.8$ эВ ионизационной ступеньки время жизни дырки на внутренней $1s$ оболочке углерода оценивается как $\tau_{1s} \sim 10^{-15}$ с, что находится в согласии с литературными данными [121]. Непостоянство по углу α суммарной высоты двух ступенек в пределах 10% можно интерпретировать как выход из образца вторичных фотоэлектронов, что соответствует многоэлектронным эффектам shake-off (встряска–удаление) и при электронных переходах в послепороговой области спектров.

В спектрах F1s при фитировании удалось выявить пик h (см. Рис. 3.1.19), который можно отнести к образовавшейся химической связи F–Ni. Кроме того, детальное разложение спектров C1s и F1s позволило оценить работу выхода с поверхности образца как разницу между ступенькой Ферми и вакуумным уровнем (УФ и ВУ на Рис. 3.1.19), которая составила 6.2 эВ. По сравнению с чистой поверхностью Ni(100), где работа выхода электрона составляет 5.2 эВ [122], для поверхности, покрытой пленкой C₆₀F₁₈, это значение увеличивается на 1.0 эВ. Это означает, что при осаждении молекул C₆₀F₁₈ на монокристалле никеля возникает приповерхностный отрицательно заряженный слой, препятствующий выходу электронов и подтверждает адсорбцию молекул атомами фтора вниз к поверхности.

Определение ориентации молекул C₆₀F₁₈ на поверхности Ni(100)

Согласно [63], для молекул C₆₀F₁₈, осажденных на поверхности Ni(100) с симметрией четвертого порядка относительно нормали к поверхности, угловая зависимость резонансных интенсивностей описывается выражениями:

$$I = A \left[\cos^2 \alpha \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right], \quad (3.2)$$

$$I = \frac{B}{2} [\cos^2 \alpha (1 - 3 \sin^2 \gamma) + 1 + \cos^2 \gamma]. \quad (3.3)$$

Здесь A и B – постоянные; α – угол между падающим пучком линейно поляризованного синхротронного излучения и плоскостью подложки (схема на рис. Рис. 3.1.17); θ – угол между направлением π^* -орбитали и нормалью к поверхности подложки в случае резонансов векторного типа (3.2); γ – угол между нормалью к плоскостям σ^* -орбиталей и нормалью к поверхности

подложки в случае резонансов плоскостного типа (3.3). Как будет показано ниже, в подпороговой области C1s спектров каждый из четырех пиков характеризуется своим набором полярных углов θ и γ . При их фиксированных значениях обе зависимости (3.2) и (3.3) можно записать в виде:

$$I = a \cos^2 \alpha + b \quad (3.4)$$

где $b > 0$. При $a > 0$ зависимость (3.4) для $I(\alpha)$ отражает отмеченный выше рост интенсивности C1s $\rightarrow \pi^*$ части спектров с уменьшением угла падения α (рис. 5.1).

После несложных преобразований формула (3.2) может быть представлена как

$$\sin \theta = \left[\frac{1}{2 \cos^2 \alpha} \left(\frac{I(\alpha)}{I(\alpha=90^\circ)} - 1 \right) + \frac{3}{2} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.5)$$

Равенство (3.5) позволяет по отношениям интенсивностей $I(\alpha)/I(\alpha = 90^\circ)$ определить полярные углы θ для системы π^* -орбиталей, участвующих в формировании четырех резонансных пиков в предпороговой области спектров C1s.

С помощью формул (3.3) и (3.5) легко установить связь между углами θ и γ :

$$\cos \gamma = \pm \sqrt{2 \sin^2 \theta - 1}, \quad (3.6)$$

откуда следует, что при $\theta < 45^\circ$ резонансы от σ^* плоскостей отсутствуют.

Формулам (3.5) и (3.6) удовлетворяют также дополнительные значения $\pi - \theta$ и $\pi - \gamma$ углов θ и γ . Во избежание отмеченной неоднозначности необходимо решить вопрос об ориентации молекул $C_{60}F_{18}$ относительно

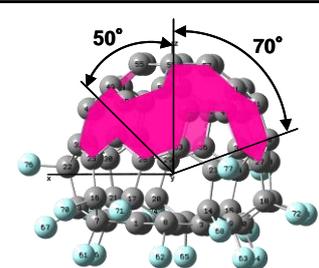
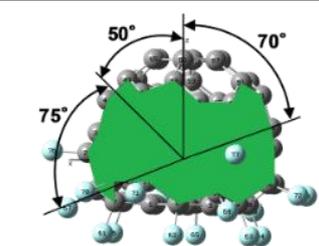
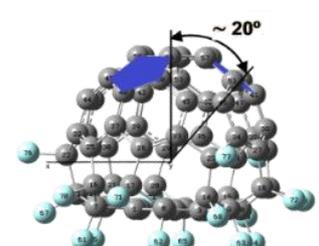
поверхности подложки Ni(100). В соответствии с модельной задачей [123], электрический диполь с моментом d притягивается к металлической поверхности с потенциальной энергией

$$U(z, \beta) = -\frac{d^2}{16z^3} (1 + \cos\beta^2), \quad (3.7)$$

где z – расстояние диполя от поверхности, β – угол между векторами d и внешней нормали к поверхности. Из (3.7) видно, что наиболее выгодной по энергии является перпендикулярная ориентация оси молекулы $C_{60}F_{18}$ относительно поверхности монокристалла Ni(100), когда угол β либо равен 0° (атомами фтора вниз к поверхности), либо равен 180° (атомами фтора вверх от поверхности). Пространственно разрешенные образы отдельной молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) и литературные данные для молекул на поверхностях Si(111) 7×7 и Si(100) 2×1 , полученные с помощью сканирующей туннельной микроскопии, и расчеты методом ТФП [24] показывают, что молекула $C_{60}F_{18}$ ориентирована атомами фтора вниз к поверхности. Данные, полученные с помощью СТМ и РФЭС в сочетании с более высокой химической активностью фтора по сравнению с углеродом дают основание, принять угол $\beta = 0^\circ$, т.е. считать вектор ЭДМ молекулы ориентированным по внешней нормали к плоскости подложки. Поэтому расчеты по формулам (3.5) и (3.6) приводят теперь к однозначным величинам полярных углов θ и γ , представленных в **Ошибка! Источник ссылки не найден..** Как видно из таблицы, почти все углы $\theta < 54.7^\circ$, а $\gamma > 54.7^\circ$, что, в соответствии с соотношениями (3.2) и (3.3), согласуется в угловой зависимости (3.4) для $I(\alpha)$ с упомянутым выше положительным значением коэффициента a . Знак этого коэффициента невозможно установить для пиков b и d фитированных спектров из-за погрешностей $\Delta\theta = \pm 5^\circ$, $\Delta\gamma = \pm 10^\circ$ их обработки при разных углах α . Отсутствие резонансов от σ^* -плоскостей при

$\theta < 45^\circ$ для пика *c* отвечает в NEXAFS C1s спектрах его наименьшей интенсивностью по сравнению с другими пиками (Рис. 3.1.19).

Таблица 3.1.3. Полярные углы θ и γ для системы π^ - и σ^* -орбиталей молекулы $C_{60}F_{18}$, осажденной на подложке Ni(100), в зависимости от угла падения рентгеновских лучей. В скобках приведены обозначения пиков.*

Номер НВМО	α , град	θ , град	γ , град	Локализация возбуждений	
$1\pi^*(a)$	20	50	64		
	45	46	78		
$2\pi^*(b)$	20	52	61		
	45	57	51		
$1(\pi + \sigma)^*(d)$	20	59	47		
	45	60	44		
$3\pi^*(c)$	20	14	-		
	45	18	-		

Рассчитанный полярный угол $\theta = 50 \pm 5^\circ$ близок к направлению относительно оси *z* молекулы π^* -орбиталей шестичленных циклов, примыкающих к верхнему шестиугольнику C55–C60 (Рис. 1.1а, в). Углы $\gamma = 70^\circ \pm 10^\circ$ описывают направления к оси *z* нормалей к шестичленным циклам σ^* -плоскостей типа C25-C32-C44-C49-C40-C37 второго пояса углеродных атомов (Рис. 1.1а, в). Близость углов в системах координат, связанных с подложкой и молекулой, наряду с составом рассчитанных НВМО позволяют

предложить следующую картину электронных возбуждений в NEXAFS C1s спектрах. Электронные возбуждения в пиках *a* и *b* преимущественно делокализованы по системам π^* -орбиталей и σ^* -плоскостей шестиугольников соответственно первого и второго поясов углеродного каркаса. В формировании пика *d* участвуют структурные фрагменты от пиков *a* и *b* с добавлением третьего пояса фторированных атомов углерода, но без π^* -орбиталей верхнего слоя атомов от шестиугольников первого углеродного пояса (Таблица 3.1.3). После фитирования NEXAFS спектров несколько изменяется распределение электронных возбуждений в пике *c*. В формировании пика *c* участвуют электронные возбуждения π^* -орбиталей пятиугольников из первого пояса углеродных атомов и π^* -орбитали верхнего шестиугольника C55–C60, о чем свидетельствует промежуточное значение угла θ между 0° и 40° .

Близость углов θ и γ в системе координат, связанной с подложкой, к их аналогам в системе отсчета, связанной с молекулой, дает основание считать, что оси молекул C₆₀F₁₈ ориентированы перпендикулярно поверхности монокристалла Ni(100) с точностью 5° , которая складывается из ошибок вычисления углов $\Delta\theta = \pm 1^\circ$ и $\Delta\gamma = \pm 5^\circ$ из эксперимента и гофрированности шестичленных ($\pm 4^\circ$) и пятичленных ($\pm 1^\circ$) циклов молекулы.

4. Выводы

В ходе исследования, представленного в диссертационной работе, были установлены физико-химические свойства органо-металлического интерфейса из молекул $C_{60}F_{18}$, обладающих высоким дипольным моментом, на металлических поверхностях. Были определены типы адсорбции полярных молекул в зависимости от материала подложки и характер их самоорганизации на поверхности.

Применение комплементарных методов исследования с использованием современных поверхностно чувствительных методик позволило получить следующие результаты:

- 1) Впервые методом сканирующей туннельной микроскопии определена ориентация молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) при гелиевой и комнатной температуре. Установлено, что молекулы фторида фуллерена адсорбируются атомами фтора к поверхности золота и при комнатной температуре упорядочиваются в молекулярные острова с гексагональной плотноупакованной структурой и межмолекулярным расстоянием равным 1.0 ± 0.1 нм.
- 2) С помощью сканирующей туннельной спектроскопии впервые измерены спектры проводимости отдельных молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности золота. Определены зависимости проводимости молекулы от геометрии адсорбции на поверхности и определена ВЗМО-НВМО щель, составляющая 2.9 ± 0.1 эВ.
- 3) Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлен характер взаимодействия молекул фторида фуллерена с поверхностью монокристалла золота Au(111) как физическая адсорбция. По краю отсечки низкоэнергетических электронов определено увеличение

работы выхода электронов с поверхности Au(111) на величину около 0.35 эВ в результате физсорбции субмонослойной пленки молекул $C_{60}F_{18}$.

- 4) Впервые по данным фотоэлектронной спектроскопии и соответствующим расчетом ТФП установлен тип пленки как островковый и характер взаимодействия полярных молекул $C_{60}F_{18}$ с поверхностью Ni(100) как хемосорбция, с энергией Ni-F связей около 1 эВ.
- 5) Впервые по угловой зависимости ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения определена ориентация молекул фторида фуллерена на поверхности монокристалла Ni(100). Детальный анализ спектров поглощения и фитирование в сочетании с квантово-химическим расчетами позволили установить увеличение работы выхода с поверхности никеля, покрытой молекулами $C_{60}F_{18}$, на 1.0 эВ и определить, что ЭДМ молекул $C_{60}F_{18}$ ориентирован от поверхности Ni(100) с точностью 5° ..

Полученные в диссертационной работе результаты важны для понимания поведения молекул, обладающих большим дипольным моментом, на металлических поверхностях для создания с их помощью управляемых энергетических барьеров в элементах органической микроэлектроники.

Благодарности

В первую очередь хочу выразить огромную благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Станкевичу Владимиру Георгиевичу за предоставление интересной научной работы и активную поддержку в ее продвижении.

Хочу выразить благодарность всем членам нашего дружного коллектива, без которых данная работа бы не состоялась: Лебедев А. М., Меньшиков К. А., Свечников Н. Ю., Суханов Л. П. Также хочу поблагодарить сотрудников лаборатории термохимии Химического Факультета МГУ профессора Сидорова Л. Н. и д.х.н. Горюнкова А. А. за помощь в синтезе и очистке порошка $C_{60}F_{18}$.

Отдельно хочу поблагодарить свою жену и всех моих родных за терпеливое отношение к моей работе и постоянную поддержку с их стороны.

Список литературы

- [1] T. Vondrak, H. Wang, P. Winget, C. J. Cramer, and X. Y. Zhu, “Interfacial electronic structure in thiolate self-assembled monolayers: Implication for molecular electronics,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 19, pp. 4700–4707, 2000.
- [2] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat, “Organic light-emitting diode (OLED) technology: Materials, devices and display technologies,” *Polymer International*, vol. 55, no. 6, pp. 572–582, 2006.
- [3] I. H. Campbell *et al.*, “Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 54, no. 20, pp. R14321–R14324, 1996.
- [4] D. M. Alloway *et al.*, “Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV-Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 42, pp. 11690–11699, 2003.
- [5] S. F. J. Appleyard, S. R. Day, R. D. Pickford, and M. R. Willis, “Organic electroluminescent devices: enhanced carrier injection using SAM derivatized ITO electrodes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 1, pp. 169–173, 2000.
- [6] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, 1985.
- [7] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, “Solid C₆₀: a new form of carbon,” *Nature*, vol. 347, no. 6291, pp. 354–358, 1990.
- [8] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, “Isolation, separation and characterization of the fullerenes C₆₀ and C₇₀ - the third form of carbon,” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 20, no. 20, pp. 1423–1424, 1990.
- [9] O. V Boltalina, A. Y. Lukonin, J. M. Street, and R. Taylor, “C₆₀F₂ exists!”

- Chem. Commun.*, no. 17, pp. 1601–1602, 2000.
- [10] Л. Н. Сидоров and О. В. Болтали́на, “Эндоэдральные металлопроизводные и экзоэдральные фторпроизводные фуллеренов,” *Успехи химии*, vol. 71, no. 7, pp. 611–640, 2002.
- [11] O. V Boltalina, V. Y. Markov, R. Taylor, and M. P. Waugh, “Preparation and characterisation of C₆₀F₁₈,” *Chem. Commun.*, no. 22, p. 2549, 1996.
- [12] O. V. Boltalina, a. Y. Lukonin, a. G. Avent, J. M. Street, and R. Taylor, “Formation and characterisation of C₆₀F₈O, C₆₀F₆O and C₆₀F₄O; the sequential pathway for addition to fullerenes,” *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no. 4, pp. 683–686, 2000.
- [13] A. G. Avent, O. V. Boltalina, A. Y. Lukonin, J. M. Street, and R. Taylor, “Isolation and characterisation of C₆₀F₁₆; a key to understanding fullerene addition patterns,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 7, pp. 1359–1361, 2000.
- [14] I. S. Neretin *et al.*, “C₆₀F₁₈, a flattened fullerene: Alias a hexa-substituted benzene,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 39, no. 18, pp. 3273–3276, 2000.
- [15] O. V Boltalina, M. Street, and R. Taylor, “C₆₀F₃₆ Consists of two isomers having T and C₃ symmetry,” *Structure*, no. 3, pp. 649–653, 1998.
- [16] A. A. Gakh, A. A. Tuinman, J. L. Adcock, R. A. Sachleben, and R. N. Compton, “Selective Synthesis and Structure Determination of C₆₀F₄₈,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 2, pp. 819–820, 1994.
- [17] J. H. Holloway *et al.*, “Fluorination of buckminsterfullerene,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 14, p. 966, 1991.
- [18] H. Selig *et al.*, “Fluorinated fullerenes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, no. 14, pp. 5475–5476, 1991.
- [19] A. A. Tuinman, P. Mukherjee, J. L. Adcock, R. L. Hettich, and R. N. Compton, “Characterization and stability of highly fluorinated fullerenes,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 19, pp. 7584–7589, 1992.
- [20] I. V. Goldt, O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, and S. I. Troyanov,

- “Preparation and crystal structure of solvent free C₆₀F₁₈,” *Solid State Sci.*, vol. 4, no. 11–12, pp. 1395–1401, 2002.
- [21] I. S. Neretin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, and Y. L. Slovokhotov, “Crystal and molecular structures of fluorinated derivatives of C-60 fullerene,” *Russ. Chem. Bull.*, vol. 51, no. 5, pp. 754–763, 2002.
- [22] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park, “Kondo resonance in a single-molecule transistor,” *Nature*, vol. 417, no. 6890, pp. 725–729, 2002.
- [23] В. М. Микушкин *et al.*, “Структура внутренних электронных уровней фтор-фуллеритов C₆₀F₁₈ и C₆₀F₃₆,” *Письма в ЖТФ*, vol. 35, no. 6, p. 17, 2009.
- [24] R. Z. Bakhtizin *et al.*, “Adsorption and electronic structure of single C₆₀F₁₈ molecule on Si(111)-7x7 surface,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 482, no. 4–6, pp. 307–311, 2009.
- [25] A. I. Oreshkin *et al.*, “Real-time decay of fluorinated fullerene molecules on Cu(001) surface controlled by initial coverage,” *Nano Res.*, pp. 1–14, Sep. 2017.
- [26] A. Ulman, “Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers,” *Chem. Rev.*, vol. 96, no. 4, pp. 1533–1554, 1996.
- [27] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, and G. Scoles, “Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 18, pp. 3456–3465, 1998.
- [28] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, “Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology,” *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1103–1169, 2005.
- [29] J. M. Beebe, V. B. Engelkes, L. L. Miller, and C. D. Frisbie, “Contact resistance in metal-molecule-metal junctions based on aliphatic SAMs: Effects of surface linker and metal work function,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 38, pp. 11268–11269, 2002.

- [30] V. B. Engelkes, J. M. Beebe, and C. D. Frisbie, “Length-dependent transport in molecular junctions based on SAMs of alkanethiols and alkanedithiols: Effect of metal work function and applied bias on tunneling efficiency and contact resistance,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 43, pp. 14287–14296, 2004.
- [31] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, and J.-L. Brédas, “Toward control of the metal-organic interfacial electronic structure in molecular electronics: a first-principles study on self-assembled monolayers of pi-conjugated molecules on noble metals,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 4, pp. 932–940, 2007.
- [32] A. M. Lebedev *et al.*, “Investigation of optical properties of fluorofullerene C60F18 single crystals,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 575, no. 1–2, pp. 96–98, 2007.
- [33] A. M. Lebedev *et al.*, “Polarized IR studies of C60F18 single crystals,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 4–7, pp. 1236–1239, 2007.
- [34] A. A. Popov *et al.*, “Vibrational, electronic, and vibronic excitations of polar C60F18 molecules: Experimental and theoretical study,” *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 4, pp. 1–11, 2009.
- [35] О. М. Браун and В. К. Медведев, “ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ, АДСОРБИРОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ,” *УФН*, vol. 175, pp. 631–666, 1989.
- [36] A. Kokalj, “Electrostatic model for treating long-range lateral interactions between polar molecules adsorbed on metal surfaces,” *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 4, 2011.
- [37] A. Natan, L. Kronik, H. Haick, and R. T. Tung, “Electrostatic Properties of Ideal and Non-ideal Polar Organic Monolayers: Implications for Electronic Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 23, pp. 4103–4117, 2007.
- [38] N. García Rey, M. Sacchi, S. J. Jenkins, and H. Arnolds, “Dipole-Moment Reversal in a Polar Organic Monolayer Probed by Sum and Difference Frequency Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 12, pp. 6692–

- 6700, 2017.
- [39] Z. Ma *et al.*, “Electronic structure of pyridine-based SAMs on flat Au(111) surfaces: extended charge rearrangements and Fermi level pinning,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 20, p. 9747, 2011.
- [40] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Tunneling through a controllable vacuum gap,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, Jan. 1982.
- [41] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy,” *Surf. Sci.*, vol. 126, no. 1–3, pp. 236–244, 1983.
- [42] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy,” in *Perspectives in Condensed Matter Physics*, 1982, pp. 31–35.
- [43] Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц, *КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА. НЕРЕЛЯТИВИСТСКАЯ ТЕОРИЯ*. Москва: Наука, 1989.
- [44] C. F. Quate, “Vacuum Tunneling: A New Technique for Microscopy,” *Phys. Today*, vol. 39, no. 8, pp. 26–33, 1986.
- [45] “Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques.” <http://www.mpq.univ-paris-diderot.fr>.
- [46] “Scanning Probe Microscopy - Scienta Omicron {GmbH}.” <http://www.scientaomicron.com/en/products/scanning-probe-microscopy>.
- [47] A. Czanderna, C. Powell, T. Madey, D. Hercules, and J. J. Yates, *Specimen Handling, Preparation, and Treatments in Surface Characterization*. Springer, 2002.
- [48] I. Horcas, R. F. M. G. C. G. M. Baro, I. Horcas, and R. Fernández, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 13705, no. 1, p. 13705, 2007.
- [49] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media, 1996.

- [50] M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in solids: General principles*. Not Avail, 1978.
- [51] H. Hertz, "Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung," *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 267, no. 8, pp. 983–1000, 1887.
- [52] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt," *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [53] C. S. Fadley, "X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 178–179, no. C, pp. 2–32, 2010.
- [54] L. Kövér, "X-ray photoelectron spectroscopy using hard X-rays," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 178–179, no. C, pp. 241–257, 2010.
- [55] C. N. Berglund and W. E. Spicer, "Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 4A, pp. A1030--A1044, 1964.
- [56] S. L. Molodtsov *et al.*, "High-resolution Russian--German beamline at BESSY," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 94, no. 3, pp. 501–505, 2008.
- [57] "Russian-German beamline at BESSY II - Experimental station." <http://www.bessy.de/rglab/spmeter.html>.
- [58] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, no. 3, pp. 165–176, 1994.
- [59] A. M. Ferraria, J. D. Lopes da Silva, and A. M. Botelho do Rego, "XPS studies of directly fluorinated HDPE: Problems and solutions," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 23, pp. 7241–7249, 2003.
- [60] W. Kossel, "Zum Bau der Röntgenspektren," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 119–134, 1920.
- [61] W. Kossel, "Über die Ausbildung der Röntgenserien mit wachsender Ordnungszahl," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 2, no. 5, pp. 470–478, 1920.
- [62] A. Bianconi, "Surface X-ray absorption spectroscopy: Surface EXAFS and

- surface XANES,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 6, no. 3–4, pp. 392–418, 1980.
- [63] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*. 1992.
- [64] J. Stöhr, K. Baberschke, R. Jaeger, R. Treichler, and S. Brennan, “Orientation of Chemisorbed Molecules from Surface-Absorption Fine-Structure Measurements: CO and NO on Ni(100),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 5, pp. 381–384, 1981.
- [65] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, and Н. И. Комяк, “Аппаратура и методы рентгеновского анализа,” *СКБ РА*, no. 2, p. 4, 1967.
- [66] W. Gudat and C. Kunz, “Close similarity between photoelectric yield and photoabsorption spectra in the soft-x-ray range,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 29, no. 3, pp. 169–172, 1972.
- [67] O. V Boltalina, “Fluorination of fullerenes and their derivatives,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 101, no. 2, pp. 273–278, 2000.
- [68] Н. Ю. Свечников, В. Г. Станкевич, К. А. Меньшиков, and А. М. Лебедев, “Способ осаждения мономолекулярных пленок фторфуллерена C₆₀F₁₈ на подложку, устройство ввода подложки в вакуум и устройство для испарения фторфуллерена {C₆₀F₁₈},” no. 2471705. 2013.
- [69] Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, and И. Н. Иоффе, *Фуллерены: учебное пособие*. Москва: Экзамен, 2005.
- [70] A. Dakkouri, “Reconstruction phenomena at gold/electrolyte interfaces: an in-situ STM study of Au(100),” *Solid State Ionics*, vol. 94, no. 1–4, pp. 99–114, 1997.
- [71] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, and P. H. Lippel, “Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 39, no. 11, pp. 7988–7991, 1989.
- [72] J. V Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, “Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic

- structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 42, no. 15, pp. 9307–9318, 1990.
- [73] X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, S. G. Louie, and M. F. Crommie, “Charge transfer and screening in individual C₆₀ molecules on metal substrates: A scanning tunneling spectroscopy and theoretical study,” *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 11, 2004.
- [74] M. De Menech, U. Saalman, and M. E. Garcia, “Energy-resolved STM mapping of C₆₀ on metal surfaces: A theoretical study,” *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 15, 2006.
- [75] L. Tang and Q. Guo, “Orientational ordering of the second layer of C₆₀ molecules on Au(111),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 10, p. 3323, 2012.
- [76] A. Della Pia *et al.*, “Anomalous coarsening driven by reversible charge transfer at metal-organic interfaces,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 12, pp. 12356–12364, 2014.
- [77] J. J. Olivero and R. L. Longbothum, “Empirical fits to the Voigt line width: A brief review,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 17, no. 2, pp. 233–236, 1977.
- [78] S. Lindner, U. Treske, and M. Knupfer, “The complex nature of phthalocyanine/gold interfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 267, pp. 62–65, 2013.
- [79] P. C. Rusu and G. Brocks, “Surface dipoles and work functions of alkylthiolates and fluorinated alkylthiolates on Au(111),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22628–22634, 2006.
- [80] V. De Renzi, R. Rousseau, D. Marchetto, R. Biagi, S. Scandolo, and U. Del Pennino, “Metal work-function changes induced by organic adsorbates: A combined experimental and theoretical study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 4, 2005.
- [81] V. M. Mikoushkin *et al.*, “Photoemission resonance in solid C₆₀F₁₈ near F 1s edge,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 161, no. 1–3 SPEC.

- ISS., pp. 109–111, 2007.
- [82] M. N. Tamashiro and H. Schiessel, “Rayleigh instability of charged aggregates: Role of the dimensionality, ionic strength, and dielectric contrast,” *Phys. Rev. E*, vol. 74, no. 2, 2006.
- [83] E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, and U. Steiner, “Electrohydrodynamic instabilities in polymer films,” *Eur. Lett.*, vol. 53, no. 4, pp. 518–524, 2001.
- [84] R. Mukherjee, A. Sharma, and U. Steiner, “Surface Instability and Pattern Formation in thin Polymer Films,” in *Generating Micro- and Nanopatterns on Polymeric Materials*, 2011, pp. 217–265.
- [85] S.-J. Oh, S. -J. Oh, J. W. Allen, I. Lindau, and J. C. Mikkelsen, “Resonant valence-band satellites and polar fluctuations in nickel and its compounds,” *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 26, no. 9, pp. 4845–4856, 1982.
- [86] W. Eberhardt and E. W. Plummer, “Angle-resolved photoemission determination of the band structure and multielectron excitations in Ni,” *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 21, no. 8, pp. 3245–3255, 1980.
- [87] A. Wade *et al.*, “Metallization of the C₆₀/Rh(100) interface revealed by valence photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 23, p. 234710, 2010.
- [88] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, and N. S. McIntyre, “New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides,” *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 9, pp. 1771–1779, 2006.
- [89] H. W. Nesbitt, D. Legrand, and G. M. Bancroft, “Interpretation of Ni_{2p} XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 27, no. 5, pp. 357–366, 2000.
- [90] P. Reinke, H. Feldermann, and P. Oelhafen, “C₆₀ bonding to graphite and boron nitride surfaces,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 23, pp. 12547–12552,

- 2003.
- [91] T. C. Taucher, I. Hehn, O. T. Hofmann, M. Zharnikov, and E. Zojer, "Understanding Chemical versus Electrostatic Shifts in X-ray Photoelectron Spectra of Organic Self-Assembled Monolayers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 6, pp. 3428–3437, 2016.
- [92] R. K. Y. Fu *et al.*, "Surface composition and surface energy of Teflon treated by metal plasma immersion ion implantation," *Surf. Sci.*, vol. 573, no. 3, pp. 426–432, 2004.
- [93] T. C. S. Chen and S. M. Mukhopadhyay, "Metallization of electronic polymers: A comparative study of polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, and polyethylene," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 9, pp. 5422–5426, 1995.
- [94] A. Wiltner and C. Linsmeier, "Formation of endothermic carbides on iron and nickel," *Phys. Status Solidi*, vol. 201, no. 5, pp. 881–887, 2004.
- [95] P. VijaiBharathy *et al.*, "Effect of nickel incorporation on structural, nanomechanical and biocompatible properties of amorphous hydrogenated carbon thin films prepared by low energy biased target ion beam deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 5, pp. 1623–1628, 2010.
- [96] T. Quast, R. Bellmann, B. Winter, J. Gatzke, and I. V. Hertel, "Excited-state photoemission with combined laser/synchrotron pulse excitation from C60 chemisorbed on Ni(110)," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 3, pp. 1642–1648, 1998.
- [97] M. R. C. Hunt, S. Modesti, P. Rudolf, and R. E. Palmer, "Charge transfer and structure in C60 adsorption on metal surfaces," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 51, no. 15, pp. 10039–10047, 1995.
- [98] A. Kolmakov *et al.*, "X-trap influence on luminescence and electric properties of C60 single crystal," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, vol. 405, no. 2–3, pp. 412–417, 1998.
- [99] W. Kohn and L. J. Sham, "Self Consistent Equations Including Exchange

- and Correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.
- [100] M. J. Frisch, G. W. Trucks, and H. B. Schlegel, “GAUSSIAN98. Revision A.3,” *Pittsburgh PA Gaussian Inc.*, 1998.
- [101] H. a. Joly and L. Manceron, “Complete vibrational spectrum of NiCO isolated in solid argon,” *Chem. Phys.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 61–70, 1998.
- [102] B. Liang, M. Zhou, and L. Andrews, “Reactions of Laser-Ablated Ni, Pd, and Pt Atoms with Carbon Monoxide: Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations on $M(\text{CO})_n$ ($n = 1-4$), $M(\text{CO})_{n-}$ ($n = 1-3$), and $M(\text{CO})_{n+}$ ($n = 1-2$), ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$),” *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 17, pp. 3905–3914, 2000.
- [103] E. Yamazaki, T. Okabayashi, and M. Tanimoto, “Detection of Free Nickel Monocarbonyl, NiCO: Rotational Spectrum and Structure Detection of Free Nickel Monocarbonyl, NiCO: Rotational Spectrum and,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 4, pp. 1–3, 2004.
- [104] A. E. Stevens, C. S. Feigerle, and W. C. Lineberger, “Laser Photo-Electron Spectrometry of $\text{Ni}(\text{CO})_1^-$, $\text{Ni}(\text{CO})_2^-$, and $\text{Ni}(\text{CO})_3^-$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 19, pp. 5026–5031, 1982.
- [105] L. S. Sunderlin, D. Wang, and R. R. Squires, “Metal Carbonyl Bond Strengths in $\text{Fe}(\text{CO})_5$; and $\text{Ni}(\text{CO})_4$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 23, pp. 1–9, 1992.
- [106] S. P. Walch and W. A. Goddard, “Generalized valence bond description of the low-lying states of nickel carbonyl (NiCO),” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, no. 25, pp. 7908–7917, 1976.
- [107] A. B. Rives and R. F. Fenske, “The electronic structure of NiCO: A new prediction for the ground state,” *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1293–1302, 1981.
- [108] P. S. Bagus and B. O. Roos, “Bonding and backbonding in NiCO: A MCSCF study,” *Molecules*, vol. 75, no. 12, pp. 5961–5962, 1981.

- [109] C. M. Rohlffing and P. Jeffrey Hay, "An effective core potential study of the mono- and tetracarbonyls of Ni, Pd, and Pt," *J. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 9, pp. 4641–4649, 1985.
- [110] C. W. Bauschlicher, P. S. Bagus, C. J. Nelin, and B. O. Roos, "The nature of the bonding in XCO for X=Fe, Ni, and Cu," *J. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 354–364, 1986.
- [111] C. W. Bauschlicher, L. A. Barnes, and S. R. Langhoff, "On the interpretation of the photoelectron spectrum of NiCO⁻," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 151, no. 4–5, pp. 391–396, 1988.
- [112] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, T. J. Lee, A. P. Rendell, and J. E. Rice, "Binding energies and bond distances of Ni(CO)_x, x = 1–4: An application of coupled-cluster theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 8, pp. 5898–5905, 1991.
- [113] R. Fournier, "Theoretical study of linear and bent CrCO, NiCO, and CuCO," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 10, pp. 8041–8050, 1993.
- [114] L. Horný, A. Paul, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer, "The low-lying electronic excited states of NiCO," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 3, pp. 1412–1418, 2004.
- [115] K. P. H. G. Herzberg, *MOLECULAR STRUCTURE IV. CONSTANTS OF DIATOMIC MOLECULES*. VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY, 1979.
- [116] J. G. Chen, "NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 30, no. 1–3, pp. 1–152, 1997.
- [117] A. M. Lebedev *et al.*, "Experimentally observed orientation of C60F18 molecules on the nickel single crystal (100) surface," *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, vol. 6, no. 5, pp. 833–839, 2012.
- [118] R. Mitsumoto *et al.*, "Electronic structures and chemical bonding of fluorinated fullerenes studied by NEXAFS, UPS, and vacuum-UV absorption

- spectroscopies,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 3, pp. 552–560, 1997.
- [119] B. G. Baker, B. B. Johnson, and G. L. C. Maire, “Photoelectric work function measurements on nickel crystals and films,” *Surf. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 572–586, 1971.
- [120] M. Wojdyr, “Fityk: a general-purpose peak fitting program,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 43, no. 5, pp. 1126–1128, 2010.
- [121] Л. Н. Мазалов, *Рентгеновские спектры и химическая связь*. 1982.
- [122] B. G. Baker, B. B. Johnson, and G. L. C. Maire, “Photoelectric work function measurements on nickel crystals and films,” *Surf. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 572–586, 1971.
- [123] В. В. Батыгин, И. Н. Топтыгин, and М. М. Бредов, *Сборник задач по электродинамике*. 1970.