

УДК 538.915

# РАСШИФРОВКА РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ОБРАЗЦОВ $\text{Ge}(111)$ , $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$ , $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{Ge}(111)$ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2025 г. Е. А. Шрамков<sup>а, \*</sup>, А. А. Андреев<sup>а</sup>, Р. Г. Чумаков<sup>а</sup>, В. Г. Станкевич<sup>а</sup>, Л. П. Суханов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123098 Россия

\*e-mail: Egor@Shramkov.ru

Поступила в редакцию 27.11.2024 г.

После доработки 10.01.2025 г.

Принята к публикации 10.01.2025 г.

Валентная полоса фотоэлектронных спектров комплексных образцов (многокомпонентных образцов, образцов с оксидными пленками, адсорбированными на поверхности молекулами) имеет сложную структуру, что затрудняет интерпретацию вкладов различных компонентов образца в структуру спектров. Рассмотрен метод расшифровки спектров валентной зоны в результате расчета с помощью методов квантовой химии плотности электронных состояний для физического объема — атомарной модели, наиболее полно характеризующей исследуемый образец. Оптимальное положение атомов в заданном физическом объеме расчетной модели находили с помощью итерационного метода численной оптимизации BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) с учетом пространственного распределения потенциала, получаемого из квантово-химического расчета. Расчет производили при помощи кода, написанного на языке Python с применением библиотек ASE и GPAW (среда атомного моделирования и проекционный метод присоединенных волн в сеточной реализации), на оборудовании суперкомпьютерного вычислительного кластера. Полученные с помощью расчета данные были сравнены с измеренными фотоэлектронными спектрами различных систем, таких как  $\text{Ge}(111)$ ,  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$ ,  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{Ge}(111)$ ,  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$ . Проведенный анализ позволил определить вклады различных атомов и связей в итоговый фотоэлектронный спектр, оценить толщины отдельных слоев и определить типы связей молекул с подложкой.

**Ключевые слова:** рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, синхротронное излучение, проекционный метод присоединенных волн в сеточной реализации, германий, оксид германия, фторид фуллерена, валентная зона.

DOI: 10.31857/S1028096025040113, EDN: FCHVFS

## ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является универсальным и эффективным методом изучения строения твердого тела. Она позволяет определить элементный состав, химические связи, распределение плотности электронных состояний [1–3]. Основные фотоэлектронные спектры большинства химических соединений хорошо известны и подтверждены как экспериментально, так и теоретически. Однако этого недостаточно для понимания структуры наноразмерных объектов, тонкопленочных систем, адсорбированных молекул. В ряде случаев

это может быть связано с проявлением квантовых эффектов в сверхтонких пленках (один–три атомарных слоя), взаимным влиянием слоев, их перемешиванием [4–10] или с широким спектром химических связей в образцах.

С целью интерпретации таких спектров предлагается использовать методы квантовой химии, а именно вычислить распределение плотности электронных состояний путем численного решения уравнения Шредингера с использованием функции Грина в приближении линейной комбинации атомных орбиталей в базисе double-zeta polarized. Выбор данного базиса обусловлен

наибольшей производительностью расчета с сохранением оптимальной точности, что подтверждает сравнение процессов расчета потенциальной энергии элементарной ячейки монокристалла Ge(111) в базисах single-zeta polarized [szp], double-zeta polarized [dzp], triple-zeta polarized [tzp], triple-zeta double-polarized [tzdp]. Плотность электронных состояний можно перевести в фотоэлектронный спектр путем умножения локальной плотности состояний отдельной орбитали на характерное для нее сечение взаимодействия с фотоном заданной энергии.

В настоящей работе проведено сравнение расчетных спектров, полученных с помощью разработанной математической модели, со спектрами, измеренными на синхротронной экспериментальной станции “НаноФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения [11], для следующих объектов: чистого монокристалла германия Ge(111), монокристалла германия со слоем оксида на поверхности  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$ , молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ , адсорбированных на монокристалле германия Ge(111).

## ОПИСАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ МЕТОДА

Для решения квантово-химической задачи использовали библиотеки языка Python: ASE (atomic simulation environment — среда атомного моделирования) [12] и GPAW (grid-based projector-augmented wave — проекционный метод присоединенных волн в сеточной реализации) [13]. Задача была сведена к нахождению оптимального расположения частиц в расчетной модели путем поиска энергетически наиболее выгодного состояния. Критерием прекращения расчета была максимальная сила, действующая на любую из частиц, находящихся в анализируемом объеме. Для решения задачи осуществляли следующие итерационные шаги: нахождение распределения потенциала в объеме расчетной модели путем численного решения уравнения Шредингера методом функции Грина; пространственное перемещение частиц в энергетически наиболее выгодное положение с учетом распределения потенциала, полученного в рамках предыдущего шага. Поиск энергетически наиболее выгодного положения проводили квазиньютоновским методом численной оптимизации BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) с отсечкой решателя по максимальной действующей на отдельный атом силе. Для первого этапа применяли библиотеку GPAW, для второго — ASE. Начальное распределение частиц также задавали с помощью библиотеки ASE.

Численное решение уравнения Шредингера методом функции Грина реализовано в приближении линейной комбинации атомных орбиталей. Ниже приведены основные уравнения, описывающие этот подход [14]:

$$\Psi_\mu = \sum_p c_{p\mu} \chi_p, \quad (1)$$

$$\sum_q \left( \langle \chi_p | f | \chi_q \rangle - \epsilon_\mu \langle \chi_p | \chi_q \rangle \right) c_{p\mu} = 0, \quad (2)$$

где  $\Psi_\mu$  — волновая функция молекулярной орбитали  $\mu$ ,  $\chi_p$  — волновая функция атомной орбитали  $p$ ,  $\epsilon_\mu$  — энергия молекулярной орбитали,  $c_{p\mu}$  — вариационный коэффициент атомной орбитали,  $f$  — эффективный одноэлектронный оператор Гамильтона.

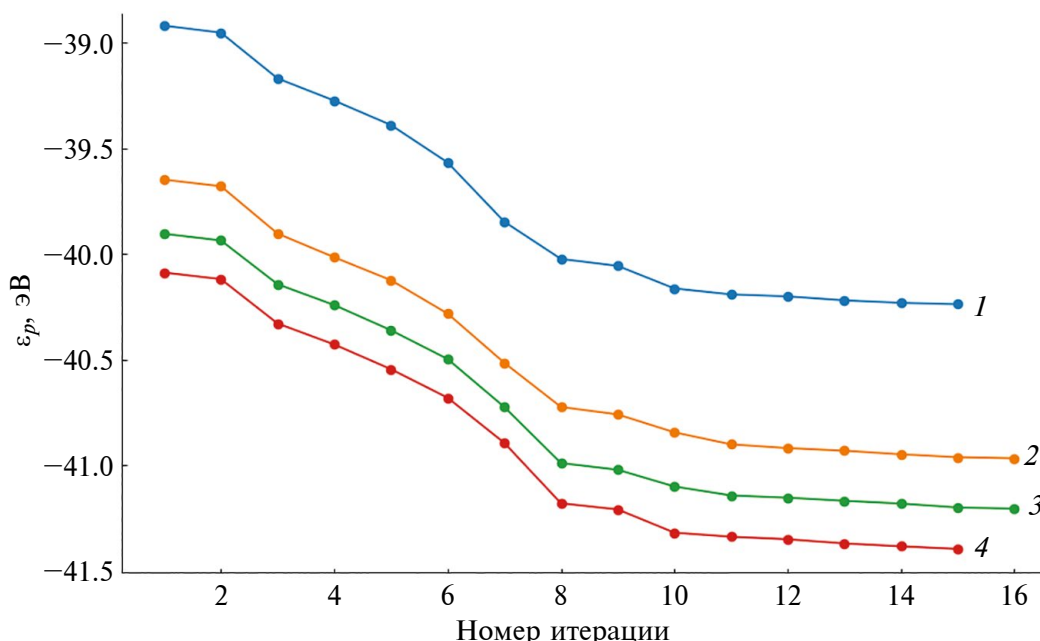
Для описания волновых функций в библиотеке GPAW применяли функции вида [14]:

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}) = \varphi_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3)$$

где  $\hat{\mathbf{r}}$  — единичный вектор,  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$  — сферическая гармоника,  $\varphi_{nl}(r)$  — базисная функция, которую задавали как

$$\begin{cases} \varphi_{nl}(r) = r(a - br), & r < r_{cut} \\ \varphi_{nl}(r) = A \left[ \exp\{-\alpha r^2\} - a - br^2 \right], & r \geq r_{cut} \end{cases} \quad (4)$$

Оптимальный набор базисных функций был определен в результате сравнения параметров расчета потенциальной энергии для элементарной ячейки Ge в различных базисных наборах (single-zeta polarized [szp], double-zeta polarized [dzp], triple-zeta polarized [tzp], triple-zeta double-polarized [tzdp]). Графическая интерпретация работы расчетного кода приведена на рис. 1. Количество шагов, потраченное для нахождения энергетически наиболее выгодного расположения атомов в рассчитываемой системе примерно одинаковое. Это связано в первую очередь с тем, что количество необходимых итераций зависит в большей степени от решения задачи численной оптимизации, нежели от постановки квантово-химической задачи, т.е. влияние базисных функций минимально. Однако время, затрачиваемое на каждую итерацию, сильно зависит от выбранного базиса: так, для dz оно составило примерно 7.73 с; для dzp — 21.5 с; для tzp — 24.7 с; а для tzdp — 26.7 с. Еще одним важным параметром, оказывающим сильное влияние на возможности расчетной программы, является занимаемая ею



**Рис. 1.** Изменение процесса работы расчетного кода в зависимости от выбранного базисного набора для Ge(111): 1 — dz, время решения 116 с, использованная память 123 Мб; 2 — dzp, 344 с, 227 Мб; 3 — tzp, 395 с, 263 Мб; 4 — tzdp, 400 с, 280 Мб.

память. Этот параметр показывает, насколько большие объемы атомов можно рассчитывать. Так, затраты памяти при расчете в базисе dz меньше на 14% по сравнению с tzp.

С целью учета периодичности исследуемых структур в обратном пространстве проводили расчеты для конечного количества  $k$ -точек [15, 16]: четырех по двум направлениям, обладающим периодичностью, одной по не периодичному направлению для расчетных моделей поверхностей и четырех по всем трем направлениям для Ge(111).

### ПРОВЕРКА РАСЧЕТНОГО МЕТОДА

Разработанная расчетная модель была применена для расшифровки фотоэлектронных спектров валентной зоны монокристалла германия Ge(111) и монокристалла германия с естественным слоем оксида  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$ . РФЭ-спектры образцов были измерены на синхротронной экспериментальной станции “НаноФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения. Коммерчески доступный образец монокристалла германия с естественным оксидным слоем  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$  после ультразвуковой очистки в этаноле был загружен в вакуумный объем экспериментальной станции с остаточным давлением не более  $5 \times 10^{-9}$  мбар. РФЭ-спектры образца  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$  были измерены в режиме

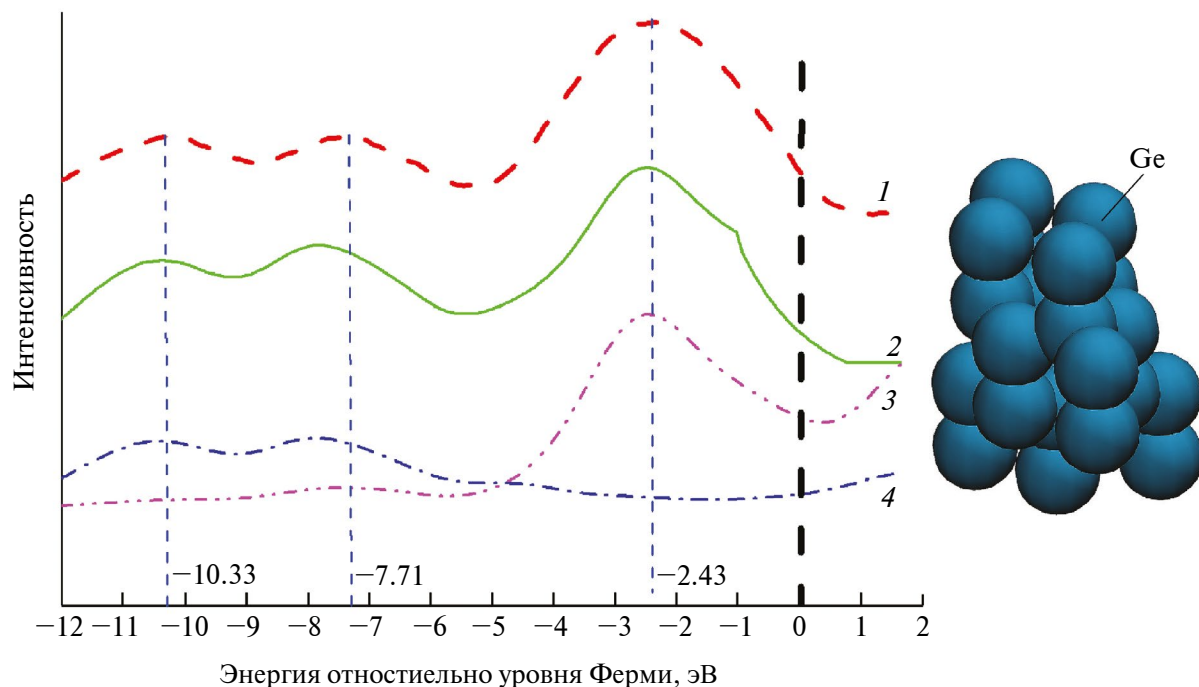
постоянной энергии пропускания при энергии возбуждающих фотонов 1000 эВ. Образец чистого монокристалла германия Ge(111) был получен из образца  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$  путем сверхвысоковакуумного отжига при температуре 450°C в течение 30 мин. Процесс полного удаления оксидного слоя с поверхности германия контролировали с помощью дифракции медленных электронов из-за его высокой чувствительности к кристаллической структуре верхнего атомарного слоя образца. РФЭ-спектры образца Ge(111) были измерены в режиме постоянной энергии пропускания при энергии возбуждающих фотонов 200 эВ.

Для исследуемых образцов разработаны расчетные математические модели, включающие в себя: пространственное распределение частиц в моделируемом объеме; элементный состав частиц; базисные функции и зависимости сечений взаимодействий фотонов с электронами от энергии фотонов для различных энергетических уровней. Позиции всех атомов в расчетных моделях были выбраны в соответствии с кристаллографическими данными и прошли процедуру оптимизации.

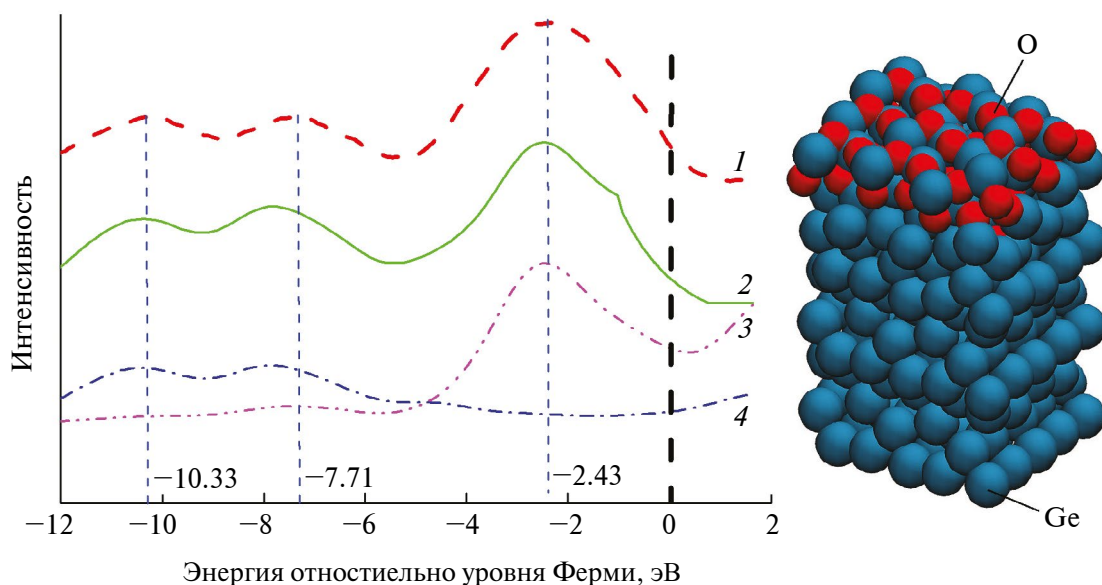
Рассчитываемый кластер для монокристалла Ge(111) состоял из 24 атомов, характерный объем — 5.67 Å. Кластер  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$  состоял из 252 атомов Ge и 72 атомов O, размеры расчетного кластера — 15.0, 16.0, 31.9 Å. Расположение атомов в этих расчетных кластерах Ge(111)

и  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$  приведено справа на рис. 2 и 3 соответственно. Расчетные и экспериментальные РФЭ-спектры и спроецированные плотности электронных состояний для исследуемых образцов  $\text{Ge}(111)$  и  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$  для сравнения при-

ведены на рис. 2 и 3. В обоих случаях наблюдается подобие спектральных особенностей, что выражается в энергетической близости характерных пиков, их количестве и близости интенсивностей. Стоит отметить, что для нивелирования откло-



**Рис. 2.** Сравнение фотоэлектронных спектров, полученных экспериментально (1) и теоретически (2) для  $\text{Ge}(111)$ , а также спроецированные плотности электронных состояний для  $\text{Ge}4s$  (3),  $\text{Ge}4p$  (4); справа показано расположение атомов в расчетной модели.



**Рис. 3.** Сравнение фотоэлектронных спектров, полученных экспериментально (1) и теоретически (2) для  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$ , а также спроецированные плотности электронных состояний для  $\text{Ge}4s$  (3),  $\text{Ge}4p$  (4),  $\text{O}2p$  (увеличены в пять раз) (5); справа показано расположения атомов в расчетной модели.

нения абсолютных интенсивностей соответствующих пиков необходимо учитывать рассеивание фотоэлектронов в твердом теле, что не проводилось в рамках настоящей работы.

Из рис. 2 и 3 сделан вывод о природе образования характерных пиков вблизи уровня Ферми. Из рисунка видно, что в спектрах образца Ge(111) пики при значениях энергии  $-10.33$  и  $-7.71$  эВ отвечают электронному уровню Ge4s, а с энергией  $-2.43$  эВ — уровню Ge4p. В случае РФЭ-спектра  $\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$  пик при энергии  $-11.51$  эВ соответствует уровню Ge4s,  $-7.61$  эВ — перекрытию уровней Ge4s и O2p,  $-4.14$  эВ — перекрытию Ge4p и O2s.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОПИСАННОГО МЕТОДА

Описанный ранее метод расшифровки фотоэлектронного спектра был применен к структуре  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{Ge}(111)$  (рис. 4). Созданная модель позволяет охарактеризовать тип адсорбции молекулы  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на поверхности монокристалла на основе двух подходов. Первый — качественное сравнение получаемой в результате расчета энергии адсорбции с характерными значениями энергии для физической адсорбции (менее 1 эВ) и хемосорбции ( $\sim 1$  эВ). Второй — сопоставление спроецированных плотностей электронных состояний для F2p вблизи уровня Ферми в системе с локальными плотностями электронных состояний для F2p при образовании химических связей F—C и F—Ge.

Для создания экспериментального образца тонкой пленки молекул фторида фуллера на на поверхности монокристалла германия  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{Ge}(111)$  был использован метод вакуумного термического напыления с помощью ячейки Кнудсена, аналогично описанному в [17]. РФЭ-спектры образца  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{Ge}(111)$  были измерены в режиме постоянной энергии пропускания при энергии возбуждающих фотонов 200 эВ.

Расчет энергии адсорбции  $E_{\text{ads}}$  молекулы  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  проводили по формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{clast}} - E_{\text{mol}} - E_{\text{slab}}, \quad (5)$$

где  $E_{\text{clast}}$  — энергия расчетной системы после оптимизации,  $E_{\text{mol}}$  — энергия свободной молекулы  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ ,  $E_{\text{slab}}$  — энергия подложки в отсутствие  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ .

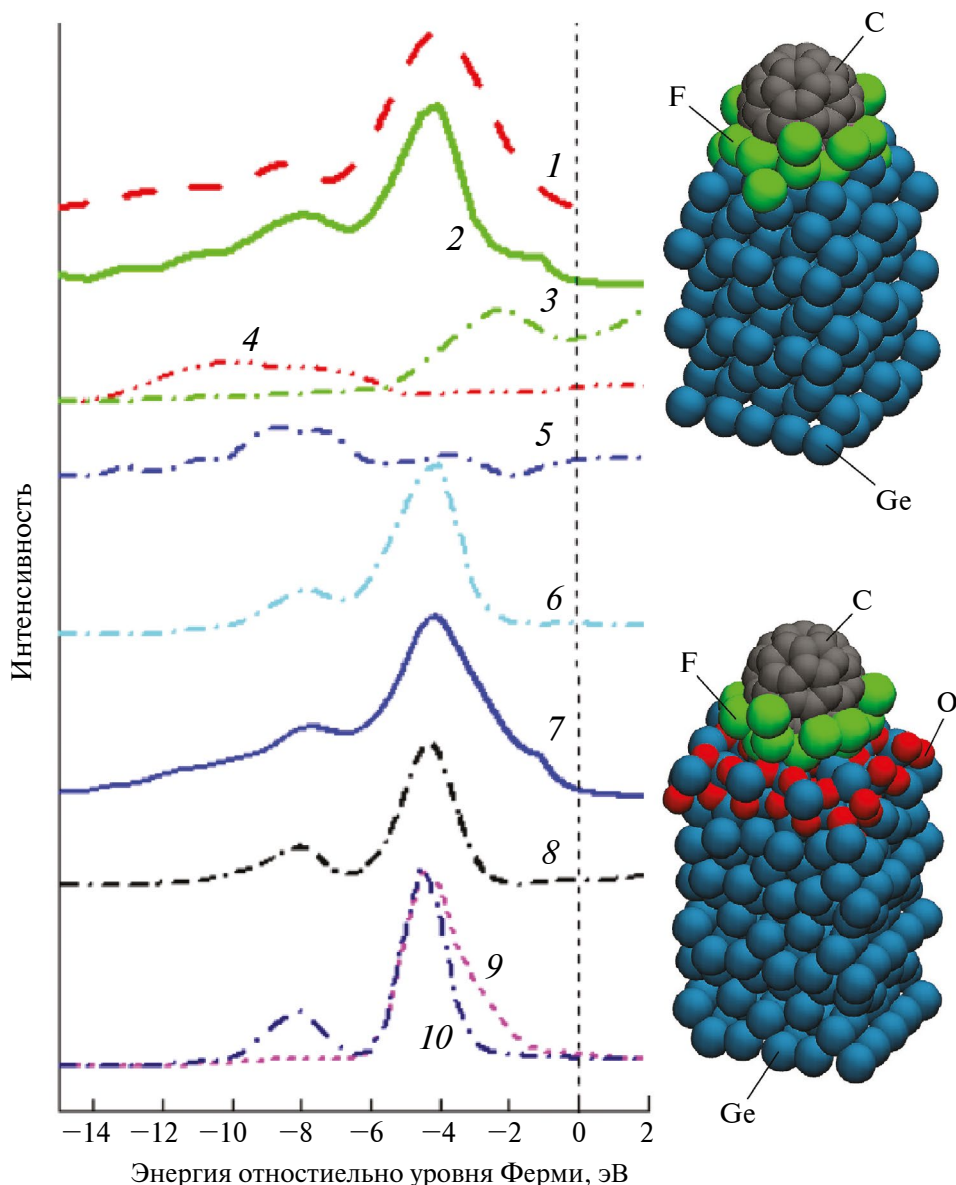
По результатам расчетов энергия адсорбции составила 22.8 эВ для всей молекулы, что в пересчете на отдельную связь Ge—F — 1.9 эВ. Такая энергия связи характерна для хемосорбции, т.е.

для адсорбции с образованием химических связей. Отсюда можно сделать вывод о том, что адсорбция молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на поверхности чистого монокристалла Ge(111) приводит к разрушению молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  и фторированию монокристалла германия.

Рассчитываемый кластер для системы  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{Ge}(111)$  состоял из 210 атомов Ge, 60 атомов C, 18 атомов F. Размеры расчетного кластера — 15.0, 16.0, 36.5 Å. Расположение атомов приведено справа сверху на рис. 4 соответственно. Сверху слева приведены распределения плотности электронных состояний вблизи валентной зоны для  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{Ge}(111)$  полученные экспериментально и рассчитанные изложенным ранее методом. Здесь так же, как и при проверке метода (рис. 2, 3), наблюдается подобие распределения плотностей электронных состояний. Для последующего анализа связей F—C и F—Ge были построены локальные плотности электронных состояний электронов уровня F2p для атомов, образующих эти связи (рис. 4, кривые 9, 10). Из рисунка видно, что локальные плотности электронных состояний F2p для связи F—Ge характеризуется одним пиком, в то время как для связи F—C — двумя пиками. Следовательно, размытие двойного пика спроецированной плотности электронных состояний на уровне F2p для  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{Ge}(111)$  (рис. 4, кривая 6) указывает на образование химических связей между фтором и германием, что в свою очередь еще раз подтверждает хемосорбцию в образцах данного типа.

С целью поиска подложки, на которой происходила бы физическая адсорбция молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ , описанная ранее математическая модель была применена для исследования системы  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}/\text{GeO}_2/\text{Ge}(111)$  (начальное распределение атомов приведено на рис. 4 справа снизу, расчетный кластер состоял из 252 атомов Ge, 72 атомов O, 60 атомов C, 18 атомов F). Для рационального использования вычислительных мощностей задача была разбита на два этапа: моделирование переходного слоя  $\text{GeO}_2$ —Ge(111), на данном этапе все атомы были подвергнуты процедуре оптимизации своего положения (модель была рассмотрена ранее); моделирование рассчитанной на предыдущем шаге адсорбции  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на поверхности аморфной пленки оксида германия  $\text{GeO}_2$ , на данном этапе проводили фиксацию атомов Ge(111).

Полученная в результате численного моделирования энергия адсорбции для целой молекулы составила 8.9 эВ, в пересчете на одну связь Ge—F — 0.74 эВ. Такая энергия характерна для физической адсорбции, т.е. адсорбции за счет сил Ван-дер-Ваальса без разрушения химических свя-



**Рис. 4.** Экспериментальный (1) и расчетные (2, 7) фотоэлектронные спектры и спроецированные плотности электронных состояний основных электронных уровней Ge4s (3), Ge4p (4), C2p (увеличены в 10 раз) (5), F2p (увеличена в 100 раз) (6, 8) для систем C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/Ge(111) (1–6) и C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/GeO<sub>2</sub>/Ge(111) (8), а также локальные плотности электронных состояний F2p для связей F–Ge (9) и F–C (10); справа показано расположение атомов в расчетных моделях.

зей в адсорбируемой молекуле. Спроецированная плотность электронных состояний на уровне F2p (рис. 4, кривая 6) имеет два выраженных пика, что подтверждает отсутствие химических связей F–Ge. Среднее расстояние между молекулой C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> и поверхностью подложки оксида германия составило 2.8 Å.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изложен способ расшифровки “сложных” фотоэлектронных спектров валентной зоны

путем умножения спроецированных плотностей электронных состояний на соответствующие сечения захвата электроном фотона. Распределения плотности электронных состояний для исследуемых систем были получены с помощью решения задачи квантовой химии методом функции Грина в приближении линейной комбинации атомных орбиталей.

С целью проверки предложенного подхода проведено сравнение РФЭ-спектров Ge(111) и GeO<sub>2</sub>/Ge(111), полученных экспериментально



и теоретически. В результате уточнена природа образования характерных пиков РФЭ-спектров: в случае монокристалла Ge(111) пик  $-10.33$  эВ отвечает электронам уровня Ge4s,  $-7.71$  эВ — Ge4s,  $-2.43$  эВ — Ge4p; в случае системы GeO<sub>2</sub>/Ge(111) пик  $-11.51$  эВ соответствует уровню Ge4s,  $-7.61$  эВ — Ge4s и O2s,  $-4.14$  — O2s и Ge4p. Совпадение энергии пиков подтвердило применимость предлагаемого подхода для расшифровки спектров валентной зоны подобных структур.

При анализе системы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/Ge(111) было подтверждено качественное подобие расчетных спектров экспериментальным. Энергия адсорбции молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> составила  $22.8$  эВ, в пересчете на одну связь Ge—F —  $1.9$  эВ. В случае спроецированной плотности электронных состояний на уровне F2p наблюдалось размытие характерных пиков. Из вышеперечисленного сделан вывод о хемосорбции C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности чистого монокристалла.

В случае системы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/GeO<sub>2</sub>/Ge(111) энергия адсорбции в пересчете на отдельную связь Ge—F составила  $0.74$  эВ, на кривой спроецированной плотности электронных состояний на уровне F2p наблюдались только два четких пика. На основе полученных результатов предсказана возможность физической адсорбции молекул фторида фуллерена в системе C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/GeO<sub>2</sub>/Ge(111).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (соглашение № 075-15-2021-1351). Расчеты проводили с использованием вычислительного оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт” (<http://ckp.nrcki.ru/>).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Ред. Фирменс Л. и др. М.: Мир, 1981. 468 с.
2. Feibelman P.J., Eastman D.E. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. № 12. P. 4932.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.4932>
3. Preobrajenski A., Generalov A., Öhrwall G., Tchapyguine M., Tarawneh H., Appelfeller S., Frampton E., Walsh N. // J. Synchrotron Radiat. 2023. V. 30. P. 831.  
<https://doi.org/10.1107/S1600577523003429>
4. Eidhagen J., Larsson A., Preobrajenski A., Delblanc A., Lundgren E., Pan J. // J. Electrochem. Soc. 2023. V. 170. № 2. P. 021506.  
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/acba4b>
5. Hryniewicz T., Rokosz K., Sandim H.R.Z. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 263. P. 704.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.060>
6. Wang Z., Carrière C., Seyeux A., Zanna S., Mercier D., Marcus P. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 576. P. 151836.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151836>
7. Xiao X., Chang K., Xu K., Lou M., Wang L., Xue Q. // J. Mater. Sci. Technol. 2022. V. 167. P. 494.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.05.042>
8. Лебедев А.М., Суханов Л.П., Бржезинская М., Меньшиков К.А., Свечников Н.Ю., Чумаков Р.Г., Станкевич В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 30.  
<https://doi.org/10.7868/s0207352817080042>
9. Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Nikonov S.Yu., Solonitsyna A.P., Marchenko D.E. // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. Вып. 5. С. 506.  
<https://doi.org/10.21883/ftp.2018.05.45850.39>
10. Лебедев А.М., Меньшиков К.А., Назин В.Г., Станкевич В.Г., Цетлин М.Б., Чумаков Р.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 10. С. 44.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096021100125>
11. Larsen A.H., Mortensen J.J., Blomqvist J. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 273002.  
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa680e>
12. Mortensen J.J., Larsen A.H., Kuisma M. et al. // J. Chem. Phys. 2024. V. 160. Iss. 9. P. 092503.  
<https://doi.org/10.1063/5.0182685>
13. Larsen A.H., Vanin M., Mortensen J.J., Thygesen K.S., Jacobsen K.W. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 80. P. 195112.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.195112>
14. Gandus G., Valli A., Passerone D., Stadler R. // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. Iss. 19. P. 194103.  
<https://doi.org/10.1063/5.0021821>
15. Maniopolou A., Davidson E.R.M., Grau-Crespo R., Walsh A., Bush I.J., Catlow C.R.A., Woodley S.M. // Comput. Phys. Commun. 2012. V. 183. Iss. 8. P. 1696.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.03.009>
16. Bairagi K., Bellec A., Chumakov R.G. et al. // Surf. Sci. 2015. V. 641. P. 248.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.05.020>

## Interpretation of X-Ray Photoelectron Spectra of Ge(111), GeO<sub>2</sub>/Ge(111), C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/Ge(111) Samples using Quantum Chemical Calculations

E. A. Shramkov<sup>1, \*</sup>, A. A. Andreev<sup>1</sup>, R. G. Chumakov<sup>1</sup>, V. G. Stankevich<sup>1</sup>, L. P. Sukhanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123098 Russia

\*e-mail: Egor@Shramkov.ru

The valence band of photoelectron spectra of complex samples (multicomponent samples, samples with oxide films, molecules adsorbed on the surface) has a complex structure, which complicates the interpretation of the contributions of various sample components to the spectral structure. A method is considered for interpretation of valence band spectra as a result of calculating the density of electronic states for a physical volume using quantum chemistry — an atomic model that most fully characterizes the sample under study. The optimal position of atoms in a given physical volume of the computational model was found using the iterative Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno numerical optimization method taking into account the spatial distribution of the potential obtained from quantum chemical calculation. The calculation was performed using code written in Python using the ASE and GPAW libraries (atomic simulation environment and grid-based projector-augmented wave) on the equipment of a supercomputer computing cluster. The data obtained by calculation were compared with the measured photoelectron spectra of various systems, such as Ge(111), GeO<sub>2</sub>/Ge(111), C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/Ge(111), and C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/GeO<sub>2</sub>/Ge(111). The analysis made it possible to determine the contributions of various atoms and bonds to the final photoelectron spectrum, estimate the thicknesses of individual layers, and determine the types of bonds between molecules and the substrate.

**Keywords:** X-ray photoelectron spectroscopy, synchrotron radiation, grid-based projector-augmented wave, germanium, germanium oxide, fullerene fluoride, valence band.