

УДК 538.975:544.171.44

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ $C_{60}F_{18}$ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

© 2019 г. А. В. Горячевский<sup>1, \*</sup>, Л. П. Суханов<sup>1, 2, \*\*</sup>, А. М. Лебедев<sup>1</sup>,  
К. А. Меньшиков<sup>1</sup>, Н. Ю. Свечников<sup>1</sup>, Р. Г. Чумаков<sup>1</sup>, В. Г. Станкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Московская область, Россия

\*E-mail: goryachevsky94@gmail.com

\*\*E-mail: sukhanov1955@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2018 г.

После доработки 15.02.2019 г.

Принята к публикации 17.03.2019 г.

Работа посвящена изучению адсорбции молекул фторида фуллерена  $C_{60}F_{18}$ , обладающих высоким дипольным моментом, на графеноподобной поверхности с целью исследования возможности создания переходных слоев с заданными физико-химическими характеристиками и управления их свойствами. С помощью атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов впервые обнаружена островковая структура тонких пленок полярных молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности высокоориентированного пиролитического графита. Установлены химическая стабильность молекул фтор-фуллерена в адсорбированной пленке, островковый рост пленки по механизму Вольмера–Вебера вплоть до больших степеней покрытия. Определен характер взаимодействия молекул адсорбата с подложкой, а также сделаны выводы о влиянии коллективных электростатических эффектов на структуру монослоя, полную энергию системы и сдвиг основных электронных уровней.

**Ключевые слова:** фторид фуллерена, островковая структура, дипольные молекулы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, самоорганизация, квантовая химия, молекулярная орбиталь.

**DOI:** 10.1134/S0207352819100123

### ВВЕДЕНИЕ

Органическая молекулярная электроника, которая предполагает использование молекул и молекулярных ансамблей в качестве как пассивных, так и активных электронных устройств, представляет собой новый класс электронных материалов [1–3] для различных применений, в том числе в качестве фотодиодов [4], пленочных транзисторов [5] и солнечных батарей [6, 7]. Во всех этих органических полупроводниках процесс переноса заряда через переходные слои разнородных материалов является ключевым для их оптимальной работы. Понимание и управление этими процессами в переходных слоях органических полупроводников с металлами, полупроводниками и изоляторами оказали огромное влияние на технологию полупроводниковых приборов.

В последнее время получение изолированного графена [8] и его производных вызвали интенсивные исследования возможности использования двумерных углеродных наноматериалов в качестве основы переходного слоя из-за их необыч-

ных свойств, таких как сверхвысокая удельная площадь поверхности ( $2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), исключительная подвижность носителей заряда ( $2 \times 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), высокая теплопроводность ( $\sim 5000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и высокий коэффициент оптического пропускания ( $\sim 97.7\%$ ) [9–14]. Для управления свойствами переходных слоев на основе графена активно применяют как химическую модификацию поверхности (химические связи, замещение, интеркаляция) [15, 16], так и электростатические воздействия (внешние и внутренние электрические поля) [17].

В этой связи представляется интересным и перспективным применение высокостабильной (вплоть до температур  $350^\circ\text{C}$ ) молекулы фторированного фуллерена  $C_{60}F_{18}$  размером около 1 нм, особенностью которой является асимметрия структуры (рис. 1), когда все 18 атомов фтора присоединены к нижней части углеродного каркаса молекулы, и, как следствие, возникает высокий электрический дипольный момент от 10 до 11 Д

[18]. Последнее позволяет надеяться, что использование этой молекулы может существенно изменить электронные свойства молекулярно-металлических переходных слоев не только из-за химических связей, но и благодаря наличию больших электрических дипольных моментов.

Используемый в настоящей работе высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) состоит из графеновых плоскостей и при скалывании образует стабильные на воздухе атомарно-гладкие поверхности значительной протяженности, что делает этот материал подходящим для изучения адсорбции молекул и кластеров. Адсорбция и самоорганизация молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности ВОПГ была исследована методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Эти методы наиболее чувствительны и эффективны для анализа поверхностных взаимодействий, что в сочетании с низкой реакционной способностью базисной плоскости ВОПГ [19] позволяет проводить исследования без учета влияния адсорбированных атмосферных газов [20, 21].

### ОБРАЗЦЫ И ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И РАСЧЕТНОЙ МЕТОДИК

Пленки  $C_{60}F_{18}$  напыляли из порошка с помощью оригинальной ячейки Кнудсена [22] из нержавеющей стали в сверхвысоком вакууме ( $\sim 10^{-9}$  мбар) при температуре испарения  $T = 150^\circ\text{C}$  и времени испарения от десятка секунд до нескольких часов для получения образцов разной толщины. Предварительное обезгаживание ячейки с порошком осуществляли с помощью вакуумного прогрева до  $120^\circ\text{C}$  в течение 12–15 ч для десорбции молекул воды. Порошок  $C_{60}F_{18}$  синтезирован на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова с помощью оригинальной методики [23]. Он является изомерно чистым материалом (чистота выше 90%) с небольшими включениями  $C_{60}$ ,  $C_{60}F_{17}CF_3$  и  $C_{60}F_{18}O$  [24]. В качестве подложки использовали пластины ВОПГ с мозаичностью  $3.5^\circ\text{--}5^\circ$  размером  $8 \times 8$  мм. Поверхность скалывали известным методом – удаляли верхний слой графита скотчем [8].

Измерения методом АСМ проводили на платформе NTEGRA (производство NT-MDT, Россия). Рельеф поверхности адсорбата был получен в атмосфере при комнатной температуре в полуконтактном режиме измерения (tapping mode). Такая схема измерения нивелирует влияние адсорбированных газов и воды и позволяет получать в ряде случаев атомарное разрешение [20, 21]. Разрешение платформы NTEGRA в поперечном направлении составляло 10 нм, а в вертикальном – 0.1 нм. РФЭС-измерения электронной структуры

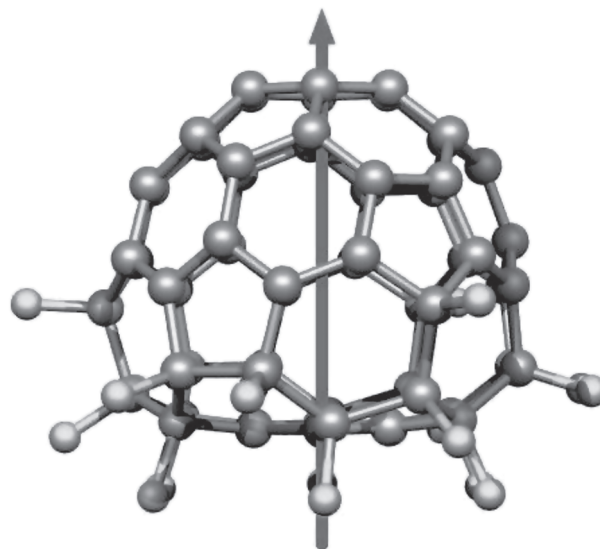


Рис. 1. Структура молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Серым цветом показаны атомы углерода, светлым – атомы фтора, стрелкой – направление электрического дипольного момента.

пленки  $C_{60}F_{18}$  на подложке из ВОПГ и порошка  $C_{60}F_{18}$  выполняли на спектрометре ESCA VG MICROLAB МК-II (VG Scientific) ( $AlK_{\alpha}$ -излучение,  $h\nu = 1486.6$  эВ, разрешение  $\sim 0.2$  эВ).

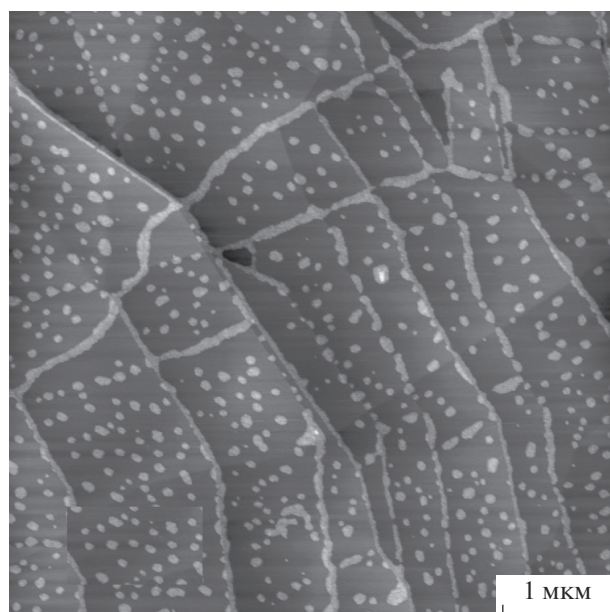
Измерения проводили при мощности рентгеновской трубки 24 Вт, энергии пропускания анализатора 26 эВ для основных уровней  $C1s$  и  $F1s$  и 69 эВ для валентной зоны. Глубина выхода фотоэлектронов в углеродных структурах, оцененная по [25, 26], составляет  $\lambda \approx 3\text{--}5$  нм, в зависимости от кинетической энергии  $E_k$  фотоэлектронов, т.е. при полной глубине исследуемого слоя  $3\lambda \approx 9\text{--}15$  нм. При измерении спектров порошка применяли нейтрализатор для снятия наведенного заряда.

Моделирование межмолекулярного взаимодействия проводили методом Меллера–Плессе второго порядка (МП2) [27, 28] с помощью программного комплекса GAUSSIAN03 [29], в котором использован базисный набор Попла [30] 6-311++G\*\*. Поверхности высшей занятой и низшей вакантной орбитали молекулярного комплекса строили методом Хартри–Фока по программе GaussView [31] при постоянном значении плотности вероятности 0.025.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### *Исследования с Помощью Атомно-Силовой Микроскопии*

На рис. 2 показано типичное АСМ-изображение образца  $C_{60}F_{18}$  на ВОПГ после 40 с напыления. Как видно, вся поверхность подложки пред-



**Рис. 2.** АСМ-изображение поверхности  $C_{60}F_{18}$ /ВОПГ (область размером  $5 \times 5$  мкм). Время напыления 40 с.

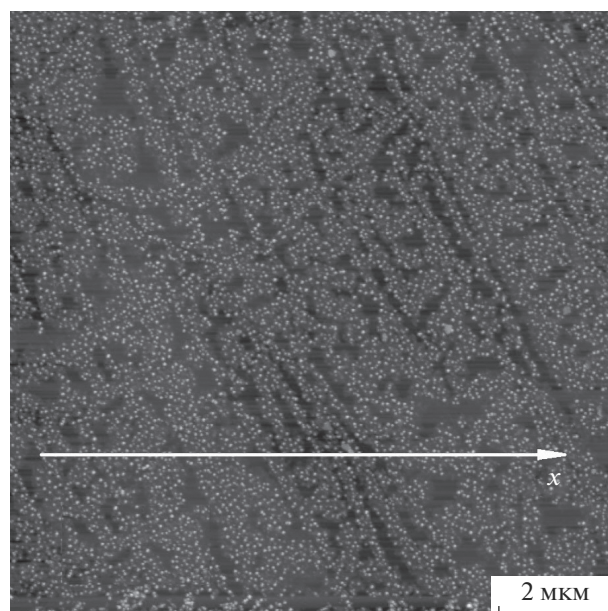
ставляет собой террасы ВОПГ, соответствующие его мозаичной структуре и покрытые островками молекул  $C_{60}F_{18}$ . С ростом времени напыления на краях ступеней образовывались редкие островки, которые затем превращались в полосы сплошной пленки на границах террас. Последнее согласуется с известным фактом, что на краю ступени ВОПГ имеются локализованные дефекты с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми [32].

Суммарная степень заселенности поверхности (рис. 2) оценивается в  $\sim 20\%$ . Характерный размер отдельного островка и ширина цепочки молекул около 100 нм, а высота — около 3 нм, что с учетом размера одной молекулы ( $\sim 1$  нм [23]) составляет 2–3 монослоя. Все наблюдаемые островки характеризуются малым разбросом поперечных размеров и далеко отстоят друг от друга.

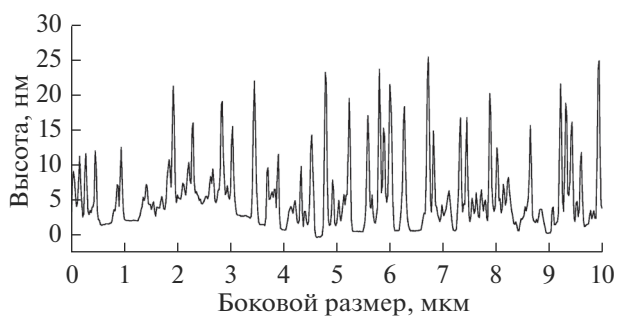
На рис. 3 показаны АСМ-изображение толстой островковой пленки  $C_{60}F_{18}$  на ВОПГ, полученной при больших временах напыления ( $\sim 10$  ч), и профиль островков. Важно отметить, что островковый характер пленки сохраняется при высокой общей степени заселенности около 90%. Как следует из анализа профиля поверхности, часть островков слипается своими основаниями с сохранением общего островкового характера поверхности. Средние поперечные размеры островка увеличиваются от 40 до 100 нм, а их высота достигает 25 нм ( $\sim 25$  монослоев).

Итак, в широком интервале покрытий наблюдался исключительно островковый характер адсорбированных пленок  $C_{60}F_{18}$  на ВОПГ (меха-

(a)



(б)



**Рис. 3.** Толстая островковая пленка  $C_{60}F_{18}$  на ВОПГ: а — АСМ-изображение области размером  $10 \times 10$  мкм; б — профиль, измеренный вдоль оси абсцисс на рис. (а).

низм Вольмера–Вебера [33]), что может быть обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием молекул, обладающих высоким электрическим моментом, и более слабым их взаимодействием с подложкой.

#### *Исследование с Помощью РФЭС*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были измерены спектры валентной зоны толстой (рис. 3) островковой пленки  $C_{60}F_{18}$ /ВОПГ и порошка  $C_{60}F_{18}$ , а также спектры  $C1s$  и  $F1s$  той же пленки, порошка и чистого ВОПГ для сравнения.

На рис. 4 показаны нормированные на максимум спектры валентной зоны порошка  $C_{60}F_{18}$  и пленки  $C_{60}F_{18}$ /ВОПГ с указанием основных зон

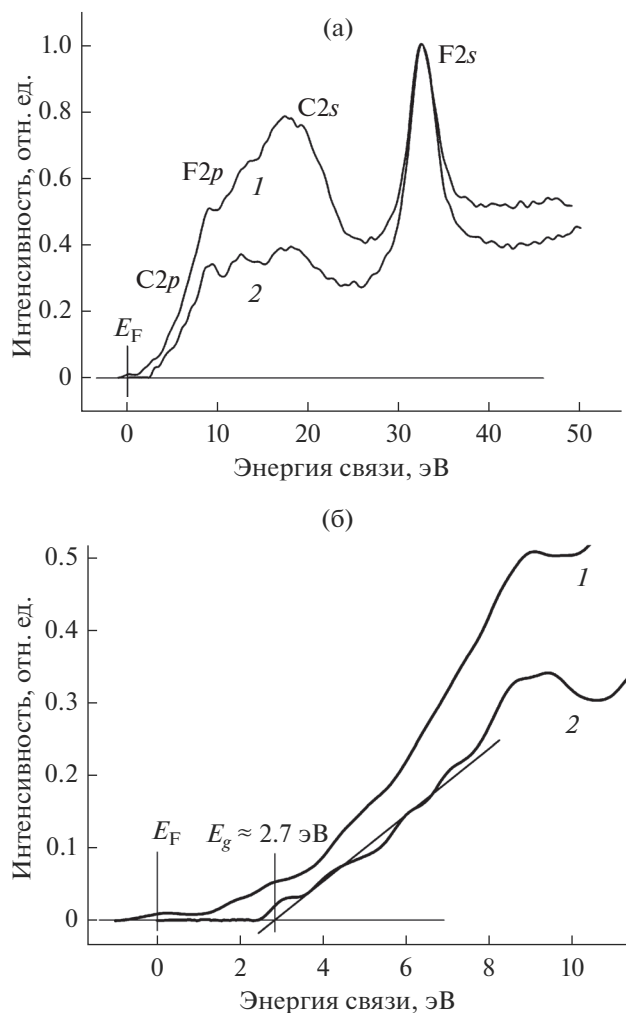


Рис. 4. Нормированные на максимум пика F2s спектры валентной зоны пленки C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/ВОПГ (1) и порошка C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> (2) (а). Фрагмент спектров для края валентной зоны вблизи уровня Ферми (б).

C2p, F2p, C2s, F2s (рис. 4а) и фрагмент данного спектра для края валентной зоны вблизи уровня Ферми E<sub>F</sub> (рис. 4б). Приведенные спектры свидетельствуют о диэлектрических свойствах порошка C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>. Оценка величины запрещенной зоны по касательной к краю валентной зоны дала величину E<sub>g</sub> ≈ 2.7 эВ, что близко к значению для молекулярного кристалла 2.6 эВ [34]. В то же время пленка C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/ВОПГ демонстрирует некоторую плотность состояний на уровне Ферми, которая соответствует полуметаллической природе чистой графитовой подложки и свидетельствует об островковой структуре пленки, обнаруженной в описанных выше АСМ-экспериментах.

Отметим, что использование большой энергии фотонов hν = 1486.6 эВ для измерения спектров валентной зоны, с одной стороны, не позволяет точно определить особенности электронной

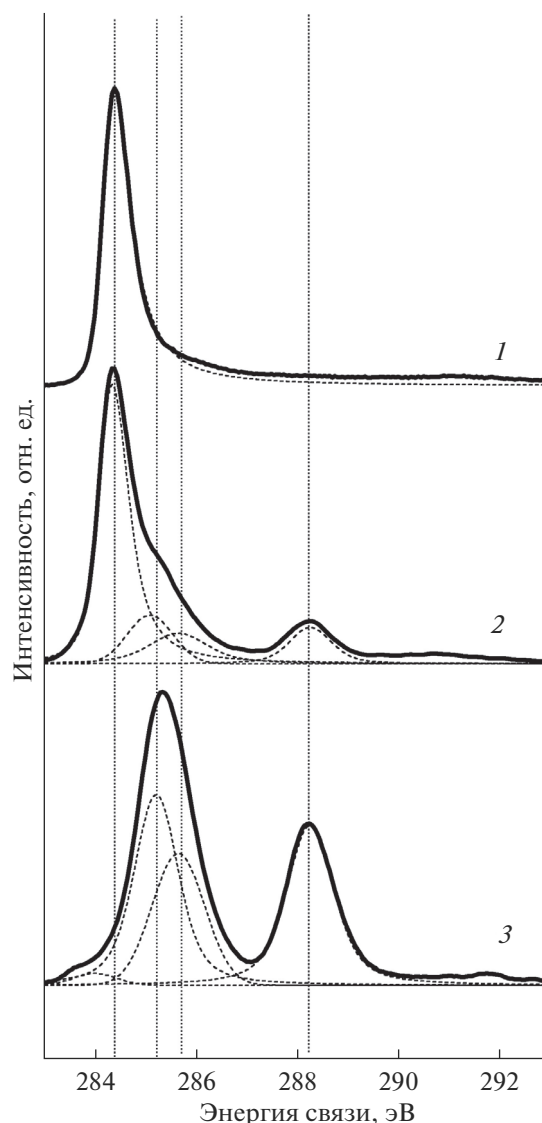


Рис. 5. Спектры C1s чистого ВОПГ (1), пленки C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/ВОПГ (2) и порошка C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> (3). Пунктирными линиями показано разложение на компоненты.

структуры из-за малых сечений фотоионизации указанных зон. Однако, с другой стороны, большая глубина выхода рентгеновских фотоэлектронов исключает влияние возможных поверхностных загрязнений.

На рис. 5 представлены спектры остовой линии углерода C1s чистого ВОПГ (кривая 1), пленки C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/ВОПГ (кривая 2) и порошка C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> (кривая 3). Спектр ВОПГ характеризуется узким пиком с максимумом при энергии 284.4 эВ. Он имеет асимметричную форму со стороны больших значений энергии связи, что связано с квазиметаллической природой графита [35]. Также наблюдается широкая полоса при энергии около 291.3 эВ, относящаяся к π-плазмонам.

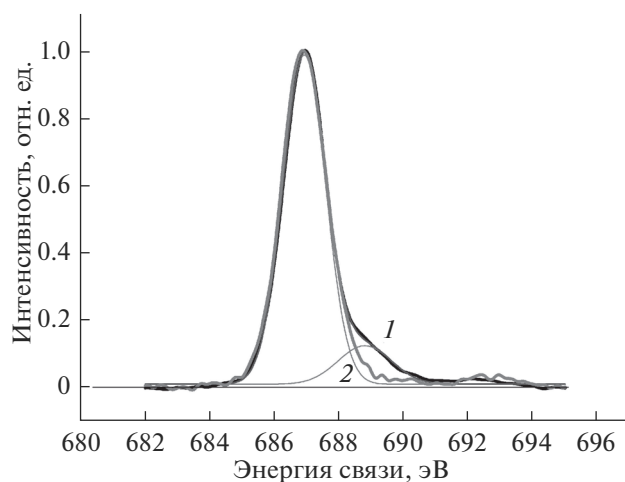


Рис. 6. Нормированные спектры F1s пленки  $C_{60}F_{18}$ /ВОПГ (1) и порошка  $C_{60}F_{18}$  (2).

На рис. 5 (кривая 3) показан спектр C1s порошка  $C_{60}F_{18}$ . Проведенное разложение выявило три основные компоненты спектра: пики 285.3 и 285.8 эВ относятся к  $sp^2$ - и  $sp^2$ - $sp^3$ -гофрированным углеродным пятиугольным и шестиугольным структурам каркаса молекулы, а отдельно стоящий пик 288.3 эВ относится к ее C–F-связям (рис. 1). Спектр толстой пленки  $C_{60}F_{18}$  на ВОПГ показан на рис. 5 (кривая 2). Его разложение на отдельные компоненты выявило четыре основных пика, положение которых в пределах погрешностей совпадает с пиками ВОПГ и порошка  $C_{60}F_{18}$ . Это свидетельствует о двух обстоятель-

ствах. Во-первых, молекула в результате адсорбции не разрушается. А во-вторых, ввиду присутствия пика ВОПГ подтверждается островковая структура пленки  $C_{60}F_{18}$ /ВОПГ даже при высоте островов 25 монослоев.

На рис. 6 показаны нормированные на максимум спектры остоной линии фтора F1s для пленки  $C_{60}F_{18}$ /ВОПГ и порошка  $C_{60}F_{18}$ . Полуширины обеих линий и их позиции практически совпадают. Это свидетельствует об отсутствии хемосорбции молекул  $C_{60}F_{18}$  на ВОПГ. Разложение спектра на составляющие показало, что помимо основного пика пленки с максимумом при энергии 686.9 эВ, практически совпадающим с пиком порошка, в ее спектре присутствует дополнительный пик при энергии связи 688.9 эВ. Доля таких состояний с большим положительным сдвигом (+2 эВ) составляет ~8%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергетический сдвиг остоных состояний F1s может быть в принципе объяснен двумя возможными механизмами: химическим сдвигом и проявлением электростатических эффектов в переходном слое [36]. Для выяснения возможности образования химических связей [37] атомов фтора молекулы  $C_{60}F_{18}$  с подложкой ВОПГ было проведено квантово-механическое моделирование. В качестве кластера, моделирующего один фторный фрагмент молекулы  $C_{60}F_{18}$ , взаимодействующий с подложкой, была выбрана молекула  $CH_3F$ , а в качестве модельной системы для поверхности ВОПГ – молекула бензола  $C_6H_6$  (рис. 7).

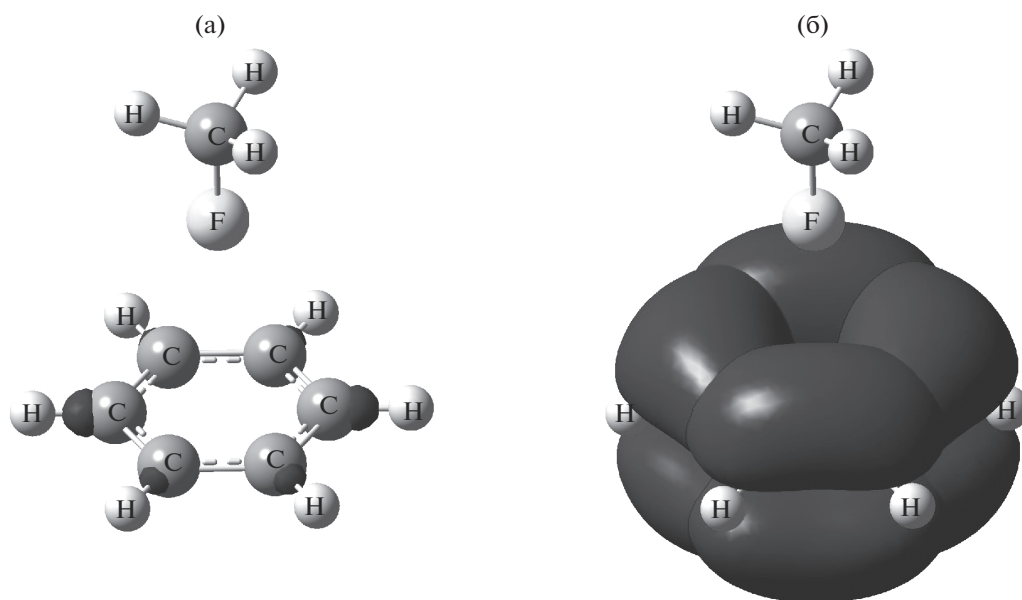


Рис. 7. Структура кластерной модели  $H_3CF-C_6H_6$  и форма НВМО (а) и ВЗМО (б).

В квантово-механическом расчете наиболее последовательным и точным методом учета корреляционных эффектов оказался метод МП2, позволяющий включить дополнительный стабилизирующий дисперсионный вклад в энергию межмолекулярных взаимодействий. Поэтому с помощью этого метода был найден минимум потенциальной энергии, равный  $-0.024$  эВ, что соответствует температуре 278 К. Практика подобных расчетов показывает, что глубина этого минимума недооценена в пределах самой величины из-за неполного учета корреляционных эффектов в методе МП2. В конфигурации минимума потенциальной энергии равновесное межмолекулярное расстояние между атомом фтора и атомом углерода бензольного кольца оказалось равным  $3.41 \text{ \AA}$ .

Проведен анализ заселенностей по Малликену [27], выполненный после расчета методом Хартри–Фока электронной структуры модельной системы  $\text{H}_3\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_6$  в конфигурации минимума энергии. Были рассчитаны поверхности низшей вакантной (НВМО) (рис. 7а) и высшей занятой молекулярных орбиталей (ВЗМО) (рис. 7б) системы  $\text{H}_3\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_6$ . Как видно из рисунков, НВМО комплекса  $\text{H}_3\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_6$  (рис. 7а) характеризуется слабой заселенностью в случае атомов углерода бензольного кольца. ВЗМО комплекса  $\text{H}_3\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_6$ , состоящая в основном из  $\pi$ -орбиталей бензольного кольца, является несвязывающей относительно структурных фрагментов взаимодействующих молекул (рис. 7б). Узловая плоскость, т.е. плоскость нулей волновой функции, проходит между структурными фрагментами молекул параллельно плоскости бензольного кольца (рис. 7б). Перекрытие электронной плотности атомов фтора и углерода бензольного кольца отсутствует, т.е. химическая связь между фтором молекулы и углеродом подложки не образуется. Рассчитанный перенос заряда с молекулы  $\text{H}_3\text{CF}$  на молекулу бензола составляет 0.04 заряда электрона – ничтожно малую величину.

Следует заметить, что связи С–F в реальной молекуле  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  ориентированы под углом к оси  $z$  (рис. 1) в отличие от кластерной модели, однако при учете ориентационных взаимодействий это не изменит вывод об отсутствии хемосорбции между молекулой и поверхностью ВОПГ.

Таким образом, формирование монослоев молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на ВОПГ происходит по механизму физической адсорбции за счет поляризационного механизма ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулы с подложкой. Об этом говорят результаты расчетов электрического дипольного момента комплекса  $\text{H}_3\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_6$ . Его величина, равная 2.54 Д, на 0.27 Д превышает сумму дипольных моментов составляющих его молекул.

Согласно проведенным модельным расчетам, энергия связи F1s электрона в составе указанного выше комплекса уменьшается на 0.3 эВ по сравнению с ее значением в составе свободной молекулы. В рентгеновском фотоэлектронном спектре F1s пленки  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ , осажденной на поверхности ВОПГ, наоборот, имеется доля состояний с большим положительным сдвигом энергии связи на 2 эВ (рис. 6). Это расхождение наряду с совокупностью описанных результатов квантово-химического моделирования адсорбции  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на поверхности ВОПГ подтверждает тот факт, что происхождение дополнительного пика F1s в спектре (рис. 6) нельзя объяснить образованием химических связей между атомами фтора молекулы и углерода подложки.

В связи с невозможностью образования химических связей молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  с поверхностью ВОПГ рассмотрим указанный выше второй возможный вариант появления дополнительного пика в спектре F1s (рис. 6), обусловленный проявлением коллективных электростатических эффектов дипольных молекул. В [36, 38] было показано, что упорядоченный молекулярный слой дипольных молекул терфенил-4-метантиола с центральной 2,5-пиримидиновой группой (электрический дипольный момент  $\sim 1$  Д) на поверхности Au(111) приводит к изменению полной электростатической энергии системы, что проявляется в изменении энергии связи остовного уровня S1s на  $\sim 0.8$  эВ. Поэтому в рассматриваемом случае адсорбция молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  с дипольными моментами, направленными от поверхности ВОПГ, будет приводить к увеличению энергии связи остовных уровней. Величина сдвига энергии связи уровней обратно пропорциональна расстоянию от соответствующих атомов до подложки из-за экранировки ее электронами. Вследствие этого ближайшие к подложке атомы фтора молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  будут испытывать максимальный электростатический сдвиг уровней F1s, что и наблюдается в эксперименте. Однако необходимо отметить, что данный сдвиг будут испытывать только те атомы фтора, которые находятся вблизи поверхности подложки. Последнее обстоятельство может качественно объяснить малую долю таких сдвинутых состояний из-за многослойной структуры островков.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование адсорбции полярных молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на поверхности ВОПГ, установлен механизм роста пленки, определен характер взаимодействия молекул с подложкой, а также сделаны выводы о влиянии коллективных электростатических эффектов на полную энергию системы и сдвиг остовных уровней.

Методом АСМ были получены изображения поверхности образцов и оценен поперечный размер и высота отдельных островков. В зависимости от времени напыления максимальная высота островков изменялась от ~2 до 25 нм (~25 монослоев), а их средние поперечные размеры — от 40 до 100 нм. Островковая структура пленки сохраняется вплоть до больших степеней покрытия.

По данным РФЭС была установлена химическая стабильность молекул в адсорбированной пленке. Спектры валентной зоны и  $C1s$  подтверждают сделанные выводы об островковом характере пленки, растущей по механизму Вольмера–Вебера, когда энергия взаимодействия молекул с подложкой много меньше межмолекулярного взаимодействия.

Несмотря на отсутствие химического взаимодействия молекул  $C_{60}F_{18}$  с углеродной подложкой, что подтверждается экспериментальными данными и квантово-химическими расчетами модельной системы, в спектрах  $F1s$  наблюдается сдвиг основного состояния на значительную величину +2 эВ. Этот факт может свидетельствовать о проявлении коллективного электростатического эффекта молекул, обладающих электрическими дипольными моментами, который приводит к сдвигу основного состояния атомов фтора, ближайших к подложке.

Проведенные исследования могут способствовать дальнейшему развитию органической микроэлектроники путем создания структур наноразмерного масштаба с контролируемым пространственным рельефом структуры переходных слоев.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность проф. Л.Н. Сидорову и д.ф.-м.н. А.А. Горюнкову (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление порошка  $C_{60}F_{18}$ , а также К.И. Маслакову, Ю.В. Грищенко, И.О. Майбороде и М.Л. Занавескину (НИЦ “Курчатовский институт”) за содействие в проведении измерений.

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ от 25 октября 2018 г. № 2683).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aviram A., Ratner M. *Molecular Electronics: Science and Technology*. New York: New York Academy of Sciences, 1998. 372 p.
2. Heath J.R., Ratner M.A. // *Physics Today*. 2003. V. 56. P. 43.
3. Cuniberti G., Fagas G., Richter K. *Introducing Molecular Electronics*. Berlin: Springer, 2005. 518 p.

4. Tang C.W., VanSlyke S.A. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. P. 183.
5. Horowitz G. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. P. 365.
6. Hagfeldt A., Gratzel M. // *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 269.
7. Green M.A., Hishikawa Y., Dunlop E.D. et al. // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2018. V. 26. № 1. P. 3.
8. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // *Science*. 2004. V. 306. P. 666.
9. Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N. et al. // *Science*. 2008. V. 320. P. 1308.
10. Huang X., Qi X., Boey F., Zhang H. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 666.
11. Johns J.E., Hersam M.C. // *Accounts Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 77.
12. Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E.Y. // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 491.
13. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906.
14. Khan M., Tahir M. N., Adil S. F. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 18753.
15. Dedkov Yu., Voloshina E. // *J. Electron Spectr. Related Phenomena*. 2017. V. 219. P. 77.
16. Chronopoulos D., Bakandritsos A., Pykal M. et al. // *Appl. Mater. Today*. 2017. V. 9. P. 60.
17. Bala Kumar S., Guo J. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 222101.
18. Суханов Л.П., Чумаков П.Г., Горячевский А.В. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 8. С. 30.
19. Freedman A. // *Diamond Related Mater.* 1995. V. 4. P. 216.
20. Wastl D.S., Weymouth A.J., Giessibl F.J. // *ACS NANO*. 2014. V. 8. № 5. P. 5233–5239.
21. Wastl D.S., Weymouth A.J., Giessibl F.J. // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. P. 245415.
22. Патент 2471705 (РФ). Способ осаждения мономолекулярных пленок фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  на подложку, устройство ввода подложки в вакуум и устройство для испарения фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  / НИЦ “Курчатовский институт”. Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Меньшиков К.А., Лебедев А.М. // № 2011124164/05; заявл. 16.06.2011; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1.
23. Goldt I.V., Boltalina O.V., Sidorov L.N. et al. // *Solid State Sci.* 2002. V. 4. № 11–12. P. 1395.
24. Rau J.V., Nunziantese Cesaro S., Boltalina O.V. et al. // *Vibr. Spectr.* 2004. V. 34. P. 137.
25. Tanuma S., Powell D.J., Penn D.R. // *Surf. Interface Anal.* 1994. V. 21. № 3. P. 165.
26. Ferrari A.M., Lopes da Silva J.D., Botelho do Rego A.M. // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 7241.
27. Фудзинага С. *Метод молекулярных орбиталей*. М.: Мир, 1983. 461 с.
28. Каплан И.Г. *Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 394 с.

29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSS-  
IAN03, Revision B.03, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA,  
2003.
30. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSS-  
IAN98, Revision A.3, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA,  
1998.
31. Dennington R.D.II, Keith T.A., Millam J.M. et al.  
GaussView, Version 5.0.8, Gaussian Inc., Wallingford,  
CT, 2009.
32. Kobayashi K. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 1757.
33. Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A. et al. Surface Sci-  
ence: An Introduction. Heidelberg—New York: Spring-  
er, 2003. 452 p.
34. Popov A.A., Senyavin V.M., Korepanov V.I. et al. // Phys.  
Rev. B. 2009. V. 79. P. 045413.
35. Huefner S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and  
Applications. Berlin: Springer, 1996. 530 p.
36. Taucher T.C., Hehn I., Hofmann O.T. et al. // J. Phys.  
Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3428.
37. Sato Y., Itoh K., Hagiwara R. et al. // Carbon. 2004.  
V. 42. P. 3243.
38. Abu-Husein T., Schuster S., Egger D.A. et al. // Adv.  
Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 3943.

## Experimental Observation of Island-Type Films of $C_{60}F_{18}$ Polar Molecules on the Surface of Highly Oriented Pyrolytic Graphite

A. V. Goryachevskiy, L. P. Sukhanov, A. M. Lebedev, K. A. Menshikov, N. Yu. Svechnikov,  
R. G. Chumakov, V. G. Stankevich

The paper is devoted to the study of the adsorption of  $C_{60}F_{18}$  fullerene fluoride molecules with high dipole moment on a graphene-like surface in order to investigate the possibility of creating interfaces with given physical and chemical characteristics and controlling their properties. Using atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemical calculations, the island structure of thin films of  $C_{60}F_{18}$  polar molecules on the surface of highly oriented pyrolytic graphite has been first found. The chemical stability of fluorinated fullerene molecules in the adsorbed film and the island growth of the film according to the Volmer–Weber mechanism up to large degrees of coverage have been established. The nature of the interaction between adsorbate molecules and the substrate has been determined. The influence of collective electrostatic effects on the structure of the monolayer, the total energy of the system, and the shift of the core electronic levels has been concluded.

**Keywords:** fullerene fluoride, island-type structure, dipole molecules, X-ray photoelectron spectroscopy, self-assembly, quantum chemistry, molecular orbital.