

Особенности фторирования поверхности золота Au(111) с использованием молекул фторфуллеренов

С. И. Орешкин⁺*, М. Н. Петухов[×], Д. А. Музыченко⁺, В. И. Панов⁺, В. О. Суров⁺, А. В. Самородский⁺,
А. И. Орешкин⁺¹⁾

⁺ Физический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

* Государственный астрономический институт им. П. К. Штернберга МГУ, 119234 Москва, Россия

[×] ICB, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne, 21078 Dijon, France

Поступила в редакцию 26 ноября 2023 г.

После переработки 25 декабря 2023 г.

Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

Продemonстрирована возможность использования молекул фторфуллерена C₆₀F₄₈ в качестве источника фтора в реакциях с участием золота Au(111). Методами сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что молекулы C₆₀F₄₈ теряют часть атомов фтора с течением времени, образуя молекулы со стехиометрическим составом, близким к конфигурации фторфуллерена C₆₀F₃₆, что подтверждено измерениями рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Взаимодействие фтора с поверхностью Au(111) происходит только под островками, сформированными молекулами фторфуллерена, потерявшими часть атомов фтора. Было показано, что молекула C₆₀F₁₈ не реагирует с поверхностью Au(111). При субмонослойном покрытии поверхности золота фторфуллереном C₆₀F₁₈, “herringbone” (22 × √3) реконструкция, характерная для чистой поверхности Au(111), остается неизменной как в области, свободной от сформировавшихся островков фторфуллерена, так и под ними, а молекулы C₆₀F₁₈ сохраняют свою начальную конфигурацию с течением времени.

DOI: 10.31857/S1234567824030091, EDN: spxomd

1. Введение. Растущий интерес к изучению фторсодержащих материалов вызван недавним прогрессом в создании фторид-ионных аккумуляторных батарей с высокой объемной плотностью энергии [1, 2], где CuF₂ является потенциальным претендентом на роль катодного материала. Более того, несмотря на тот факт, что адсорбированные атомы галогенов на поверхности металлов являются хорошо изученной системой [3–7], для детального понимания механизма адсорбции фтора требуются дополнительные исследования. Данное обстоятельство вызвано сложностью приготовления источника фтора. Было лишь несколько попыток его практической реализации.

В работе [8] исследовались пленки фторидов металлов, полученные путем взаимодействия XeF₂ с поверхностями поликристаллических ванадия, железа и меди при комнатной температуре. Основным недостатком этого метода связан с очень высокой концентрацией атомов фтора (минимальная экспозиция по XeF₂ составила 20 Л). В работах [9] и [10] описан

источник фтора на основе CaF₂. В качестве электродов в этих работах использовались различные материалы: Pt, C, Au и Mo. При давлении в вакуумной системе ~ 3 × 10⁻⁷ Торр наилучшие результаты были получены при использовании анодов из C и Mo. В работе [11] было обнаружено, что использование пластин Au и оптимизация для работы в сверхвысоком вакууме позволяет производить молекулярный поток F₂, свободный от загрязнений, при сохранении базового давления в системе 8 × 10⁻¹¹ Торр. Такой источник применялся для исследования процесса травления поверхности Si(100)-(2 × 1) фтором [12]. В [13] предложена новая конструкция источника фтора. Осаждение атомов F осуществлялось из электрохимической ячейки, модифицированной заменой Au-электродов на углеродные, чтобы избежать загрязнения, вызванные атомами Au, к которому чувствительна поверхность Si(111)-(7 × 7). Химические соединения фтора с металлами представляют большой интерес из-за возможности использования их необычных свойств в оптоэлектронике, электрооптике и в новых интересных областях физики (расщеп-

¹⁾e-mail: oreshkin@spmlab.phys.msu.ru

ление Рашбы, квантовый аномальный эффект Холла) [14, 15].

В работе [16] молекулы $C_{60}F_{18}$, осажденные на Au(111), исследовались методами сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого гелия. Показано, что при низкой температуре отдельные молекулы $C_{60}F_{18}$ могут иметь различную ориентацию, но при этом атомы фтора всегда направлены в сторону подложки. В работе [17] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с разрешением по энергии возбуждения исследована ориентация молекул $C_{60}F_{18}$, обладающих высоким дипольным моментом, на поверхности монокристалла Au(111). Анализ экспериментальных данных позволил определить ориентацию молекул относительно подложки, при этом ось симметрии молекулы наклонена на угол $\varphi = 45^\circ \pm 5^\circ$ относительно нормали к поверхности. Использование молекул фторфуллеренов в качестве источника фтора впервые рассматривалось в работах [18–21]. В работе [22] с помощью сканирующей туннельной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии изучены фундаментальные процессы, происходящие при комнатной температуре при приближении молекулы фторфуллерепа к поверхности металла. Авторы продемонстрировали, что целостность $C_{60}F_{48}$ на поверхности зависит от взаимодействия с конкретным металлом. В то время как на Au(111) молекула сохраняет свою химическую структуру, на более реакционноспособных поверхностях, таких как Cu(111) и Ni(111), молекулы, взаимодействующие с чистой металлической поверхностью, теряют атомы галогена и трансформируются в C_{60} . Как видно, фторирование поверхности Au(111) требует более детального изучения. Для использования молекул фторфуллеренов в качестве источника фтора необходимо учитывать, по крайней мере, два важных обстоятельства. Прежде всего, это энергия адсорбции атомов фтора на металлических поверхностях. Подробная информация представлена в [23]. Согласно результатам этой работы, энергия адсорбции атома фтора на поверхности Au(111) составляет -3.0 эВ на один атом. Во вторых, принципиальную важность имеет энергия связи атома фтора в углеродном каркасе в зависимости от числа n добавленных атомов фтора [24]. Для молекулы $C_{60}F_{18}$ энергия связи атома фтора составляет -2.15 эВ/ат. или даже ниже (-2.8 эВ/ат.). Для молекулы $C_{60}F_{48}$ это значение может быть либо -1.5 эВ/ат., либо -1.1 эВ/ат. Таким образом, из теоретических данных можно сделать вывод, что использование молекулы $C_{60}F_{48}$ в качестве источника

фтора на поверхности Au(111) выглядит более предпочтительным. Некоторая погрешность в приведенных численных значениях для энергии связи атома фтора с углеродным остовом может быть обусловлена применяемым авторами алгоритмом расчета, где к начальной конфигурации CF_2 последовательно добавлялась пара атомов фтора. Для экспериментальной проверки этих данных в рамках нашей работы были использованы молекулы $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{48}$ для изучения возможной химической реакции фтора на поверхности Au(111) и целостности молекул фторфуллеренов.

2. Экспериментальная процедура. Измерения методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и СТМ проводились на двух разных экспериментальных установках, но при одних и тех же экспериментальных условиях. Все СТМ измерения проводились в сверхвысоком вакууме (СВВ) (с базовым давлением в системе 4×10^{-11} мбар) на установке СТМ (Omicron Nanotechnology) при комнатной температуре с использованием зондов, изготовленных из проволоки вольфрама методом электрохимического травления. Все представленные в работе СТМ изображения были получены в режиме постоянного тока. Во всех проведенных экспериментах туннельное напряжение V_t прикладывалось к образцу, а зонд СТМ был виртуально заземлен. Обработка изображений проводилась с помощью Nanotec WSxM [25]. Монокристалл Au(111) был эпитаксиально выращен на подложке слюды и очищен в условиях СВВ повторными циклами ионной (Ar^+) бомбардировки при 1 кэВ и отжига при 823 К в течение 2–3 ч. Осаждение молекул $C_{60}F_{18}$ проводилось из ячейки Кнудсена на чистую поверхность Au(111) при комнатной температуре и давлении в СВВ системе 1.8×10^{-10} Торр. Во всех экспериментах использовалась скорость осаждения 0.03 МС/мин. Здесь 1 МС (монослой) определяется как количество молекул, образующих плотноупакованный слой фторфуллерепа на поверхности Au(111).

Эксперимент РФЭС проводился в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением 1×10^{-10} Торр, оснащенной полусферическим анализатором Omicron EA 125 и источником рентгеновского излучения XR705 VG Microtech с двойным анодом, при комнатной температуре. В измерениях методом РФЭС использовалась линия мягкого характеристического рентгеновского излучения Al K_{α} . Во всех РФЭС-измерениях угол выхода электронов, попадающих в анализатор, был равен 30 градусов. Шкала энергии РФЭС была откалибрована по положению пика Au $4f_{7/2}$ (84.0 эВ). Для обработки

спектров РФЭС использовалось программное обеспечение CasaXPS [26]. Вакуумная камера, в которой проводились РФЭС измерения, была дополнительно оснащена сканирующим туннельным микроскопом. Калибровка источника фторфуллеренов проводилась по СТМ изображениям.

3. Основные результаты и их обсуждение.

3.1. $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111). Степень покрытия поверхности Au(111) молекулами $C_{60}F_{18}$ была выбрана равной 0.5 МС. Непрерывные СТМ измерения поверхности Au(111) с нанесенными на нее молекулами $C_{60}F_{18}$ в течение 330 ч не выявили каких-либо изменений в морфологии поверхности. Типичное СТМ изображение представлено на рис. 1. От-

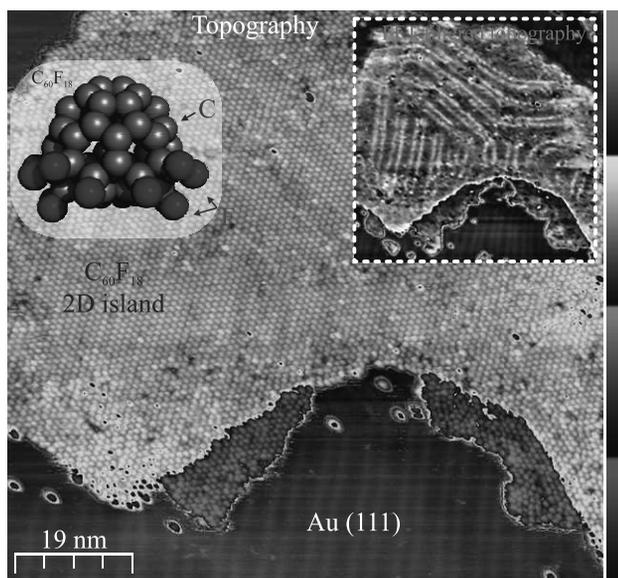


Рис. 1. (Цветной онлайн) Топографическое СТМ-изображение субмонослойного покрытия поверхности Au(111) молекулами фторфуллерена $C_{60}F_{18}$; $U_t = -1.8$ В; $I_t = 16$ пА; 95 нм \times 95 нм; На вставке в правом верхнем углу показано это же изображение после фильтрации с использованием быстрого преобразования Фурье с целью визуализации $22 \times \sqrt{3}$ реконструкции золота Au(111). Общий вид молекулы $C_{60}F_{18}$ показан на вставке в верхнем левом углу

четливо выделяется $22 \times \sqrt{3}$ реконструкция поверхности Au(111), которая также явно прослеживается под островком, состоящим из молекул $C_{60}F_{18}$. Таким образом, можно сделать вывод, что поверхность Au(111) не подвержена воздействию фтора и, молекула $C_{60}F_{18}$ сохраняет свою целостность. Вставка к рис. 1 показывает топографическое СТМ изображение, из которого методом быстрого преобразования Фурье были удалены высокочастотные компоненты, отвечающие за гофрировку структуры фторфулле-

рена с целью визуализировать $22 \times \sqrt{3}$ реконструкцию золота Au(111). Все молекулы $C_{60}F_{18}$ имеют симметричную форму, что возможно только в том случае, если молекулы $C_{60}F_{18}$ ориентированы атомами фтора к поверхности золота. Почти все молекулы имеют одинаковую высоту на СТМ изображении, за исключением некоторых молекул, высота профиля которых на 0.5 ангстрем выше, что соответствует различию в ориентации молекулы фторфуллерена [16].

3.2. $C_{60}F_{48}$ на поверхности Au(111). На рисунке 2 показано СТМ-изображение фторфуллерена на

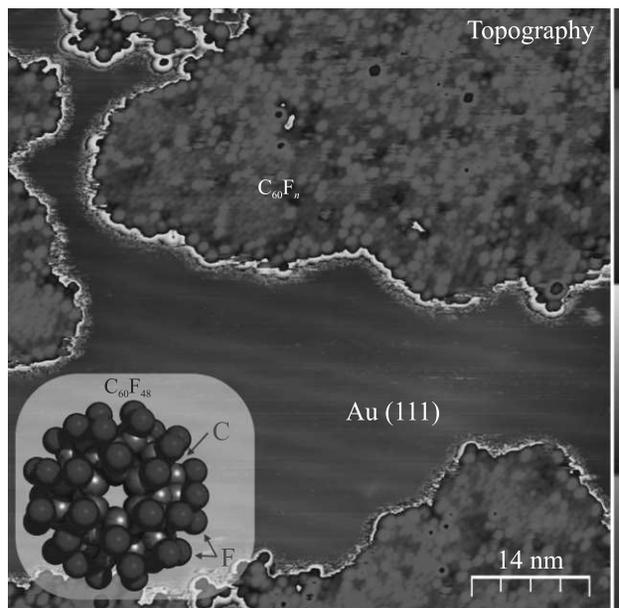


Рис. 2. (Цветной онлайн) Топографическое СТМ изображение субмонослойного покрытия поверхности Au(111) молекулами фторфуллерена $C_{60}F_{48}$, полученное через 72 ч после напыления; $U_t = 2.2$ В; $I_t = 14$ пА; 50 нм \times 50 нм; наличие рефлексов различной интенсивности свидетельствует о распаде начальных молекул с образованием $C_{60}F_n$ ($n < 48$). На вставке показан общий вид молекулы $C_{60}F_{48}$

поверхности Au(111) (0.5 МС), полученное через 72 ч после осаждения молекул $C_{60}F_{48}$. Хорошо различима чистая реконструированная поверхность Au(111) с молекулярным островком на ней. Следует отметить отсутствие $22 \times \sqrt{3}$ реконструкции под островком в этом случае. Из-за равномерного распределения фтора на углеродном остоле, молекулы $C_{60}F_{48}$ на СТМ изображениях должны иметь симметричную форму, даже потеряв незначительное количество атомов фтора, например до конфигурации $C_{60}F_{46}$. Часть таких молекул все еще наблюдается на СТМ изображении. Появление пятен различной контраст-

ности позволило констатировать существенный распад молекул $C_{60}F_{48}$ с образованием молекул фторфуллерена с другим стехиометрическим составом. Хотя потеря атомов фтора молекулами $C_{60}F_{48}$ четко различима, мы не наблюдали какого-либо присутствия атомов фтора на поверхности Au(111), не занятой молекулярными островками, на которой по-прежнему наблюдалась $22 \times \sqrt{3}$ реконструкция. Наиболее вероятным объяснением этого факта является образование фторида золота AuF, который можно наблюдать только в газообразной фазе [27, 28].

Мы не наблюдаем $22 \times \sqrt{3}$ реконструкцию под молекулярным островком, как это было для молекул $C_{60}F_{18}$ на Au(111) при комнатной температуре. Следовательно, происходит некоторая поверхностная трансформация под островком, состоящим из молекул фторфуллерена. Возможно происходит встраивание атомов фтора в поверхностный слой золота, или происходит снятие исходной реконструкции поверхности Au(111) за счет физсорбции атомов фтора. Похожая ситуация была описана в [29], где авторы смогли наблюдать, что покинувшие фторфуллерен атомы F мигрируют под молекулярный островок в системе $C_{60}F_{48}$ /графен/SiC.

Для проверки данной гипотезы были проведены РФЭС-измерения для системы $C_{60}F_{48}$ -Au(111). Чистую поверхность золота обычно используют для задания энергетической шкалы фотоэлектронных спектров фторфуллеренов [30]. В случае многослойного осаждения (3 МС) спектр F 1s исследуемой молекулы имеет только один пик при энергии связи $E_B(F\ 1s) = 687.3\text{ эВ}$ (полная ширина на половине высоты: $\text{FWHM} = 1.75\text{ эВ}$) (рис. 3). Такое же значение энергии связи было получено для $C_{60}F_{36}$ на поверхности золота [30]. Во всех РФЭС-измерениях угол выхода электронов, попадающих в анализатор, был равен 30 градусов. В связи с этим, фотоэлектроны, эмитированные из приповерхностной области, покрытой островками фторфуллерена, сильно ослабляются, поскольку их неупругий средний свободный пробег не превышает 6 Å, что меньше размера молекулы фторфуллерена. Поэтому на спектре F 1s не наблюдается низкоэнергетическая составляющая в области энергий 682–685 эВ, ответственная за образование фторида металла. Разрушение исходной реконструкции поверхности Au(111), наблюдаемой в СТМ экспериментах, указывает на формирование буферного слоя, который вызван десорбцией атомов фтора с адсорбированных на поверхности Au(111) молекул $C_{60}F_{48}$. Образование газообразного фтора маловероятно из-за существенной разницы между энергией диссоциации – 1.63 эВ/атом ([31])

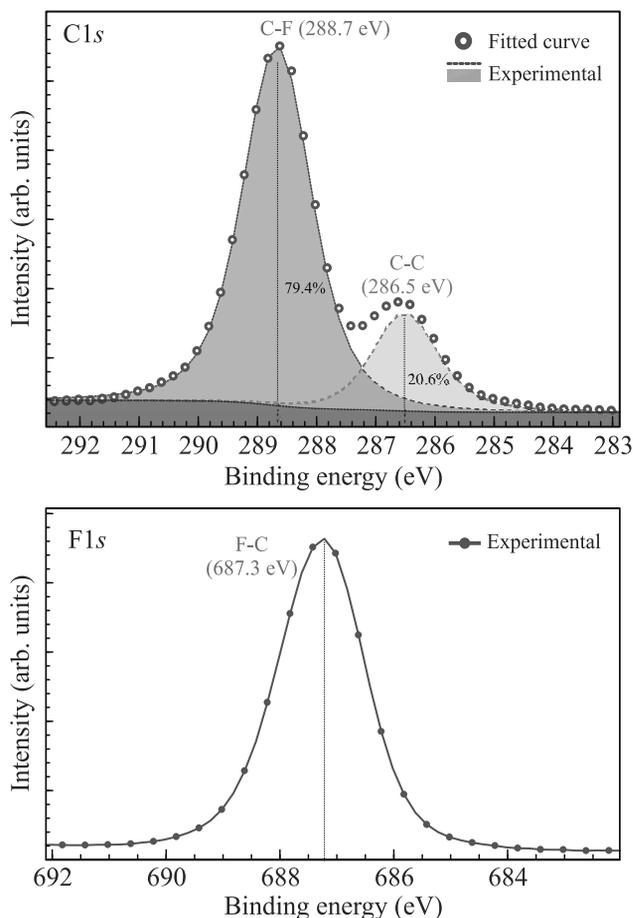


Рис. 3. (Цветной онлайн) РФЭС спектры F 1s и C 1s молекул $C_{60}F_{48}$ на поверхности Au(111); степень покрытия 3 МС

и энергией адсорбции атома фтора на поверхности Au(111) – 3.00 эВ/атом ([23]). В спектре C 1s молекулы $C_{60}F_{48}$ наблюдаются два пика, соответствующие связям C-C между атомами углерода (атомы C без присоединенного F) и связям C-F между углеродом и фтором (атомы C, связанные с F), при 286.5 и 288.7 эВ соответственно (рис. 3). Полученная энергия связи $E_B(C-F) = 288.7\text{ эВ}$ аналогична значениям, найденным для $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ в работе [30]. Энергия связи компоненты спектра C-C равна $E_B(C-C) = 286.5\text{ эВ}$, что выше, чем $E_B(C-C) = 286.3\text{ эВ}$, полученная для $C_{60}F_{36}$. Имеется тенденция к увеличению энергии связи C-C с увеличением количества атомов фтора на углеродном остове ($E_B(C-C) = 286.3\text{ эВ}$ для $C_{60}F_{36}$ и $E_B(C-C) = 285.7\text{ эВ}$ для $C_{60}F_{18}$). Относительная площадь двух компонент спектра C 1s на рис. 3 позволяет определить стехиометрию нанесенных молекул $C_{60}F_n$ по формуле:

$$n = \frac{60 \times I(C - F)}{I(C - C) + I(C - F)},$$

где $I(\text{C-C})$ и $I(\text{C-F})$ – интенсивности компонент спектра. Интенсивности пиков фотоэлектронной эмиссии для связей С-С и С-Ф, полученные аппроксимацией пиков спектра С 1s на рис. 3, дают стехиометрию $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ с экспериментальной точностью 2%. Важно отметить, что слабо различимый пик Au 4f смещается на 0.1 эВ в сторону большей энергии связи по отношению к чистой поверхности, что однако не выходит за пределы ошибки эксперимента. Таким образом, изменение работы выхода, в пределах погрешности, не наблюдается. Форма спектров при субмонослойном покрытии поверхности Au(111) молекулами $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ (СТМ-изображение на рис. 2) непосредственно после нанесения фторфуллеренов соответствует форме спектров при многослойном покрытии. Однако энергия связи исходного пика F 1s находится на уровне $E_B(\text{F}1s) = 686.9$ эВ (FWHM = 1.74 эВ), а спектр С 1s имеет две компоненты при $E_B(\text{C-C}) = 286.2$ эВ и $E_B(\text{C-F}) = 288.3$ эВ (рис. 4), что несколько ниже, чем в случае многослойного покрытия. Эти значения очень близки к энергиям связи, полученным в [32] и немного выше, чем энергии, определенные для субмонослоя $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ на Au(111) в [22]. Оценка стехиометрии молекулы по приведенной формуле дает $\text{C}_{60}\text{F}_{45\pm 1}$, что явно ниже, чем в случае многослойного покрытия. Спектр С 1s нестабилен во времени, как это видно на рис. 4. Положения пиков, ответственных за формирование С-С и С-Ф связей, через 46 ч смещаются в сторону более низкой энергии связи (285.8 и 288.0 эВ, соответственно), и в спектре появляется пик с высокой энергией связи $E_B(\text{C-F}) = 289.9$ эВ (рис. 4, спектр С 1s), что указывает на сложный химический процесс с течением времени. Суммируя интенсивности двух пиков С-Ф при энергиях связи 289.9 эВ и 288.0 эВ, относящиеся к связям углерод-фтор, расчетная стехиометрия составляет $\text{C}_{60}\text{F}_{40\pm 1}$. Эта стехиометрия молекул, очевидно, усреднена с учетом изменения кажущейся высоты молекул на СТМ-изображении (рис. 2). При этом спектр F 1s через 46 часов не меняет свою форму, а смещается в сторону меньшей энергии связи $E_B(\text{F}1s) = 686.7$ эВ (FWHM = 1.83 эВ) (рис. 4). Такое смещение пика F 1s по энергии на 0.2 эВ со временем также свидетельствует об уменьшении содержания фтора в осаждаемых молекулах. В спектре F 1s не наблюдается низкоэнергетической составляющей при 682 ÷ 685 эВ, ответственной за образование фторида металла, как это наблюдалось в случае субмонослойной адсорбции $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ на Cu(111), Ni(111) [22], Ag(111) [33] и Cu(001) [19]. На рисунке 5 показано СТМ-изображение высокого разрешения области, занятой молекулами фторфуллерена,

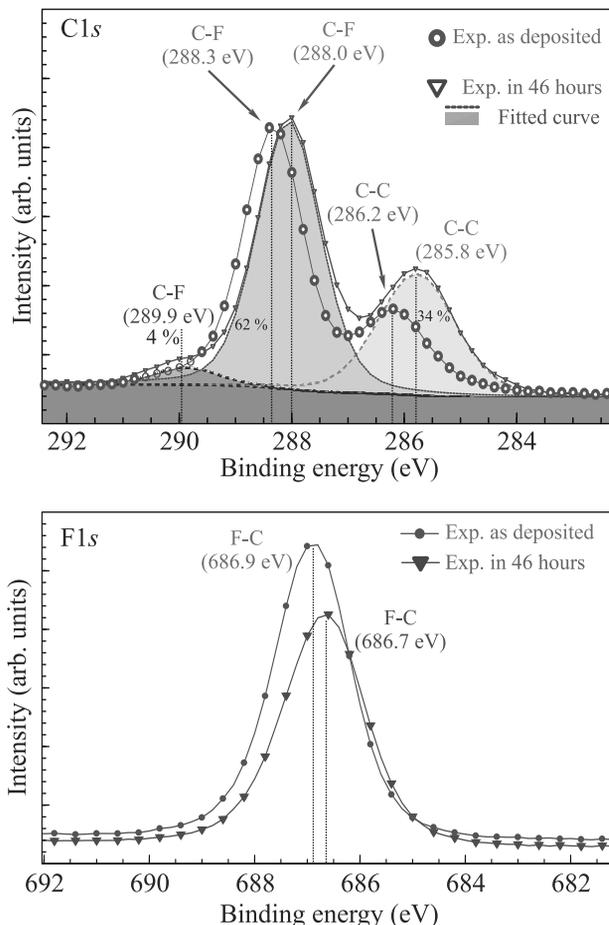


Рис. 4. (Цветной онлайн) РФЭС спектры F 1s и C 1s молекул на поверхности Au(111) при субмонослойном покрытии; непосредственно после напыления (красный) и спустя 46 ч (зеленый)

уже потерявшими значительную часть атомов фтора. Визуальное сравнение этого СТМ изображения с СТМ изображениями, полученными в работе [34], где авторы исследовали сверхструктуру, образованную молекулами $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ на поверхности Au(111), позволяет заключить, что наблюдаемое в нашей работе СТМ изображение имеет особенности СТМ изображения, характерные для фторфуллерена $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$. Таким образом, полученные результаты СТМ подтвердили существование молекул фторфуллерена со стехиометрическим составом, близким к $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, что находится в хорошем соответствии с полученными результатами РФЭС, которые выявили существование молекул $\text{C}_{60}\text{F}_{40\pm 1}$ через 46 часов после нанесения. Для демонстрации фазовых переходов в молекулярной пленке был проведен отжиг поверхности Au(111) с нанесенными на нее молекулами $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ до температуры 150° С в течение 60 мин (рис. 6). По-

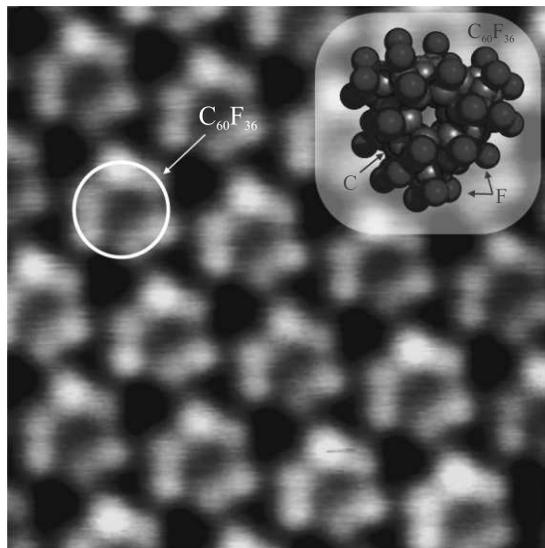


Рис. 5. (Цветной онлайн) Топографическое СТМ изображение высокого разрешения молекул $C_{60}F_{48}$, потерявших значительную часть атомов фтора; $U_t = 2.0$ В, $I_t = 15$ пА; $5 \text{ нм} \times 5 \text{ нм}$; Окружностью на СТМ изображении выделена одна молекула фторфуллерена. На вставке показан общий вид молекулы $C_{60}F_{36}$

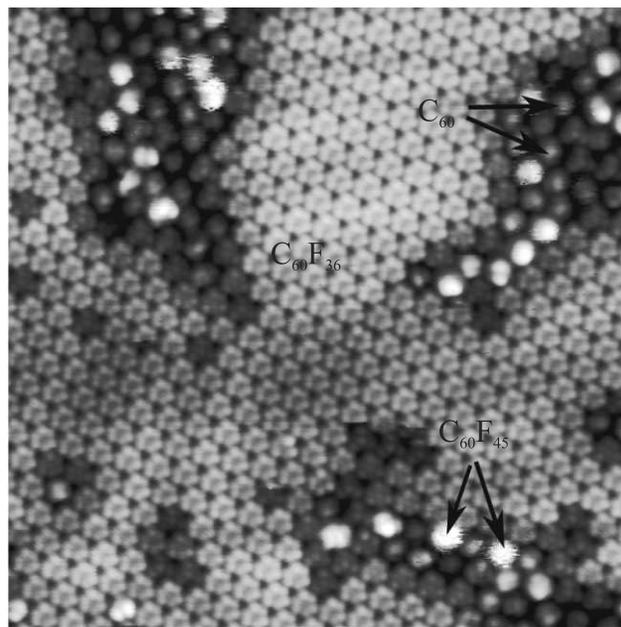


Рис. 6. (Цветной онлайн) Топографическое СТМ изображение поверхности Au(111) – $C_{60}F_{48}$ после отжига в течение 60 мин при температуре $T = 150^\circ\text{C}$; $U_t = 2.0$ В, $I_t = 15$ пА; $24 \times 24 \text{ нм}$; Детальные пояснения к обозначениям на рисунке см. в тексте

сле отжига практически все молекулы внутри исходного молекулярного острова теряют часть атомов фтора, образуя большую область с упорядочен-

ными молекулами, близкими по стехиометрическому составу к $C_{60}F_{36}$ (на рис. 6 обозначены как $C_{60}F_{36}$). Остаточная концентрация молекул фторфуллерена на поверхности Au(111), потерявших лишь малую часть атомов фтора, незначительна (наиболее яркие пятна на (рис. 6)). Согласно проведенным РФЭС измерениям для субмонослойного покрытия поверхности Au(111) фуллереном $C_{60}F_{48}$, мы обозначили эти молекулы на СТМ изображении как $C_{60}F_{45}$. Круглые рефлексы с наименьшей интенсивностью на СТМ-изображении, скорее всего, отвечают за молекулы фторфуллерена, близкие по своему стехиометрическому составу к C_{60} (обозначены на рис. 6 как C_{60}). Утверждать об окончательном распаде молекул фторфуллерена на атомы фтора и C_{60} было бы некорректно, так как энергия компоненты в спектре РФЭС, ответственной за образование С-С связи, была определена равной 285.1 эВ после нагрева поверхности Au(111)- $C_{60}F_{48}$ до температуры 195°C . Для молекулы C_{60} эта энергия должна быть равной 284.7 эВ [30].

4. Заключение. Изучена адсорбция молекул фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111). Установлено, что при комнатной температуре молекула $C_{60}F_{18}$ стабильна, и не теряет атомы фтора. Поверхность золота остается неизменной (с четко выраженной “herringbone” реконструкцией) даже под островками, состоящими из молекул $C_{60}F_{18}$. Любое взаимодействие атомов F с Au нарушило бы наблюдаемую реконструкцию. Поэтому можно утверждать, что взаимодействия атомов фтора с поверхностью Au(111) не происходит, если в качестве источника фтора использовать молекулы $C_{60}F_{18}$. Этот экспериментальный факт находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами [23, 24]. Использование молекул $C_{60}F_{48}$ в качестве источника фтора позволяет наблюдать распад фторфуллерена при субмонослойном покрытии поверхности уже при комнатной температуре. Молекулы $C_{60}F_{48}$ теряют часть атомов фтора с течением времени, образуя молекулы со стехиометрическим составом, близким к конфигурации $C_{60}F_{36}$, что подтверждается РФЭС измерениями. Снятие исходной реконструкции поверхности Au(111) происходит только под островками, сформированными молекулами фторфуллерена, потерявшими часть атомов фтора. Показано, что в приведенном случае для фторирования поверхности Au(111) в качестве источника фтора можно использовать фторфуллерен $C_{60}F_{48}$.

А. И. Орешкин искренне благодарен Р. З. Бахтину за плодотворные дискуссии и предоставление образцов фторфуллеренов.

5. Финансирование работы. Работа была финансово поддержана Российским научным фондом. Проект # 22-22-00571.

6. Конфликт интересов. У авторов нет конфликта интересов.

1. H. Nakano, T. Matsunaga, T. Mori, K. Nakanishi, Y. Morita, K. Ide, K. Okazaki, Y. Orikasa, T. Minato, K. Yamamoto, Z. Ogumi, and Y. Uchimoto, *Chem. Mater.* **33**(1), 459 (2021).
2. D. Zhang, T. Yoshinari, K. Yamamoto, Y. Kitaguchi, A. Ochi, K. Nakanishi, H. Miki, S. Nakanishi, H. Iba, T. Watanabe, T. Uchiyama, Y. Orikasa, K. Amezawa, and Y. Uchimoto, *ACS Appl. Energy Mater.* **4**(4), 3352 (2021).
3. B. V. Andryushechkin, V. V. Cherkez, T. V. Pavlova, G. M. Zhidomirov, and K. N. Eltsov, *Surf. Sci.* **608**, 135 (2013).
4. V. V. Cherkez, V. V. Zheltov, C. Didiot, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, D. Malterre, B. V. Andryushechkin, G. M. Zhidomirov, and K. N. Eltsov, *Phys. Rev. B* **93**, 045432 (2016).
5. J. Orts, R. Gómez, J. Feliu, A. Aldaz, and J. Clavilier, *The Journal of Physical Chemistry* **100**(6), 2334 (1996).
6. J. Orts, R. Gómez, J. Feliu, A. Aldaz, and J. Clavilier, *Langmuir* **13**(11), 3016 (1997).
7. B. V. Andryushechkin, V. V. Cherkez, V. M. Shevlyuga, and K. N. Eltsov, *Physics of Wave Phenomena* **18**(3), 172 (2010).
8. S. R. Qiu, and J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. B* **63**(11), 115409 (2001).
9. E. Bechtold, *Appl. Surf. Sci.* **7**, 231 (1981).
10. J. W. Coburn, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, 372 (1971).
11. K. S. Nakayama, T. Sakurai, and J. H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**(5), 2606 (2000).
12. K. S. Nakayama and J. H. Weaver, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3210 (1999).
13. Y. Fujikawa, S. Kuwano, K. S. Nakayama, T. Nagao, J. T. Sadowski, R. Z. Bakhtizin, T. Sakurai, Y. Asari, J. Nara, and T. Ohno, *The Journal of Chemical Physics* **129**, 234710 (2008).
14. Y. Hu, Y. Guo, Y. Wang, Z. Chen, X. Sun, J. Feng, T. M. Lu, E. Wertz, and J. Shi, *J. Mater. Res.* **32**, 3992 (2017).
15. X. Huang, L. Yan, Y. Zhou, Y. Wang, H. Z. Song, and L. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 525 (2021).
16. K. Bairagi, A. Bellec, R. G. Chumakov, K. A. Menshikov, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, V. Repain, A. M. Lebedev, L. P. Sukhanov, N. Yu. Svechnikov, and V. G. Stankevich, *Surf. Sci.* **641**, 248 (2015).
17. V. K. Makarov, R. G. Chumakov, A. M. Lebedev, and V. G. Stankevich, *Crystallography Reports* **67**(6), 969 (2022).
18. A. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. I. Oreshkin, V. I. Panov, R. Z. Bakhtizin, and M. N. Petukhov, *The Journal of Physical Chemistry C* **122**(42), 24454 (2018).
19. M. N. Petukhov, A. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, and S. I. Oreshkin, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**(1), 347 (2020).
20. A. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. I. Oreshkin, V. A. Yakovlev, P. Murugan, S. S. Chandrasekaran, V. Kumar, and R. Z. Bakhtizin, *Nano Res.* **11**, 2069 (2018).
21. A. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. I. Oreshkin, V. I. Panov, R. Z. Bakhtizin, and M. N. Petukhov, *JETP Lett.* **111**, 357 (2020).
22. R. Palacios-Rivera, D. C. Malaspina, N. Tessler, O. Solomeshch, J. Faraudo, E. Barrena, and C. Ocal, *Nanoscale Adv.* **2**, 4529 (2020).
23. A. Migani and F. Illas, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11894 (2006).
24. G. van Lier, M. Cases, C. P. Ewels, R. Taylor, and P. Geerlings, *J. Org. Chem.* **70**(5), 1565 (2005).
25. I. Horcas, R. Fernández, J. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
26. N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, and J. Baltrusaitis, *Applied Surface Science Advances* **5**, 100112 (2021).
27. F. Mohr, *Gold Bulletin* **37**, 164 (2004).
28. C. J. Evans and M. C. Gerry, *Journal of the American Chemical Society* **122**(7), 1560 (2000).
29. S. L. Wong, H. Huang, Y. Wang, L. Cao, D. Qi, I. Santoso, W. Chen, and A. Thyse Shen Wee, *ACS Nano* **5**, 7662 (2011).
30. V. M. Mikoushkin, V. V. Shnitov, V. V. Bryzgalov, Yu. S. Gordeev, O. V. Boltalina, I. V. Goldt, S. L. Molodtsov, and D. V. Vyalikh, *Tech. Phys. Lett.* **35**, 256 (2009).
31. J. J. DeCorpo, R. P. Steiger, J. L. Franklin, and J. L. Margrave, *The Journal of Chemical Physics* **53**(3), 936 (1970).
32. R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito et al. (Collaboration), *J. Phys. Chem. A* **102**, 552 (1998).
33. E. Barrena, R. Palacios-Rivera, A. Babuji, L. Schio, M. Tormen, L. Floreano, and C. Ocal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**(4), 2349 (2022).
34. T. K. Shimizu, J. Jung, T. Otani, Y. K. Han, M. Kawai, and Y. Kim, *ACS Nano* **6**(3), 2679 (2012).