

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЛОПАТІНА ЯРОСЛАВА ЮРІЇВНА

УДК 539.22, 539.233, 539.61

ДИСЕРТАЦІЯ

**ДОСЛІДЖЕННЯ САМООРГАНІЗАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ
НА АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХНЯХ**

01.04.04 – фізична електроніка
Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Я.Ю. Лопатіна

Науковий керівник
Марченко Олександр Анатолійович
доктор фізико-математичних наук
член-кореспондент НАН України

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Лопатіна Я.Ю. Дослідження самоорганізації органічних молекул на атомно-гладких поверхнях. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка. – Інститут фізики НАН України, Київ, 2019.

Метою роботи є встановлення закономірностей самоорганізації моношарових плівок довголанцюжкових аліфатичних молекул та їх похідних, тіолів та ароматичних сполук на атомно-гладких поверхнях. Головна увага приділена дослідженню структури моношарових плівок залежно від внутрішньої структури молекул, функціональних груп та типу підкладки. Структура моношарів досліджувалась методом сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) на інтерфейсі рідина-тверде тіло. Атомно-гладкі поверхні графіту та Au(111) використовувались як підкладки.

Виявлено поліморфізм в моношарах *n*-гексаконтану ($C_{60}H_{122}$) на поверхні Au(111). Молекули утворюють два типи смектичного пакування – прямокутне (стабільне) і косокутне (метастабільне). Перехід з метастабільного стану в стабільний відбувається з часом через утворення проміжної нематичної фази.

При адсорбції на графіті виявлено ефект колективної перебудови упорядкованого моношару $C_{60}H_{122}$. Висунуто припущення, що перебудова моношару – послідовний у часі процес, який починається з моменту утворення зародка з іншим напрямом.

Досліджено фрагментацію другого шару $C_{60}H_{122}$ на підкладках графіту та Au(111). Встановлено, що поверхня графіту визначає орієнтацію і розмір кластерів другого шару, тоді як поверхня Au(111) задає тільки орієнтацію молекул у кластерах. Утворення кластерів та ефект впливу підкладки пояснюється несумірністю періодів потенціального рельєфу першого і другого моношарів *n*-алкану. Сам факт спостереження другого

шару методом СТМ вказує на аномально високу провідність бішарів довгих *n*-алканів, що ставить фундаментальне питання про механізми транспорту заряду через діелектрик.

Досліджено самоорганізацію похідних алкілоксибензену. Встановлено, що при адсорбції на графіт структура моношарів цих молекул суттєво залежить від положення та типу функціональної групи. Висунуто припущення про відмінність адсорбційних властивостей моношарів досліджуваних молекул. В моношарі 2-аміно-1-додецилокси-5-нітробензену виявлено ефект перебудови, який супроводжується зсувом латерально протяжного масиву моношару («плаваючий» моношар).

Досліджено хемосорбовані плівки алкан-, діамантан- та арілпропантіолів на Au(111).

Для похідних алкантіолу встановлено, що молекули з гідроксильною функціональною групою (11-меркаптоундеканолю) формують характерну гексагональну структуру ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Для молекул з карбоксильною групою (11-меркаптодеканова кислота) та дитіолів (1,9-нонандитіол, 1,4-бутандитіол) виявлено рядкову структуру. Відмінність в структурах пояснено асоціацією молекул через взаємодію периферійних –COOH або –SH груп відповідно.

Виявлено, що в моношарах 1,9-нонандитіолу утворення рядкової структури залежить від технології приготування, зокрема від тривалості витримки поверхні Au(111) в розчині. Ефект може бути використаним в технологіях, які базуються на органометалічних інтерфейсах.

У роботі вперше методом СТМ досліджено моношари діамантантіолів (C₁₄H₂₀-SH) на Au(111). Встановлено, що структура та стабільність плівок залежить від положення SH-групи на каркасі молекули. У моношарі діамантан-1-тіолу виявлено поліморфізм.

В моношарових плівках 3-арілпропантіолів-1 (3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіолу і 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіолу) на поверхні Au(111)

встановлено, що характер адсорбції (фіз/хімадсорбція) визначається розміром ароматичного ядра молекули.

У роботі був проведений пошук молекул, які б могли виконувати роль платформ для фотохромних молекул. В моношарах триоктил-триазатриангулену на Au(111) виявлено два типи пакування. Спостережений поліморфізм пояснено балансом взаємодії π -електронних систем між молекулами і підкладкою. В моношарах сабфталоціаніну виявлено ближній порядок. Відсутність дальнього порядку спричинена несумірністю моношару з підкладкою.

Проведено STM/СТС дослідження вакуумно напорошених об'ємних плівок рубрену на Au(111). Встановлено, що переважним напрямком росту плівки є напрямок $\langle 112 \rangle$. Зроблено висновок, що реконструйована поверхня золота спричиняє орієнтаційну дію на ріст плівок рубрену.

Ключові слова: сканувальна тунельна мікроскопія, органічні моношарові плівки, *n*-алкани, *n*-алкантіоли, діамантантіоли, алкілоксібензени, нітроаналін, ароматичні сполуки.

SUMMARY

Lopatina Ya. Yu. Self-organization of Organic Molecules on Atomically-Flat Surfaces. – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences (PhD), specialty 01.04.04 – physical electronics. – Institute of Physics of NAS of Ukraine. – Kyiv, 2019.

The purpose of this work is to establish the regularities of self-organization of monolayer films of long-chain aliphatic molecules and their derivatives, thiols and aromatic compounds, on atomically-flat surfaces. Main attention is focused on the study of the structure of monolayer films depending on the internal molecular structure, functionalization and type of substrate. The structure of monolayers has been investigated by scanning tunneling microscopy (STM) on liquid-solid interface. Atomically-flat surfaces of graphite and Au(111) were used as substrates.

Polymorphism was revealed in n-hexacontane ($C_{60}H_{122}$) monolayers on Au(111) surface. The molecules form two types of smectic packing – rectangular (stable) and oblique (metastable). The transition from metastable state to the stable one occurs over time due to the formation of an intermediate nematic phase.

The effect of molecular reorientation was revealed in the ordered $C_{60}H_{122}$ monolayer on graphite. It has been suggested that observed rotation of a monolayer is consistent in time process which starts from the formation of a domain with different direction.

The fragmentation of the second layer of $C_{60}H_{122}$ was investigated on graphite and Au(111) substrates. It was found that the graphite surface determines the orientation and size of the clusters in second layer, whereas Au (111) defines only the orientation of the molecules in the clusters. The formation of clusters and the effect of the substrate influence are explained by incommensurability of the periods of potential relief of the first and second n-alkane monolayers. The very fact of the second layer observation by STM indicates an abnormally high conductivity of the long-n-alkane bilayers, which raises the fundamental question concerning mechanisms of charge transport through the dielectric.

Self-organization of alkyloxybenzene derivatives has been investigated on graphite surface. It was established that structure of monolayers significantly depends on the position and type of the functional group. It has been suggested that the adsorption properties of monolayers are different. In the monolayer of 2-amino-1-dodecyloxy-5-nitrobenzene, the effect of rearrangement was observed, which was accompanied by a shift of the laterally long monolayer array ("floating" monolayer).

Chemisorbed monolayers of alkane-, diamantane- and arylpropan-thiol were investigated on Au(111).

It has been established that the 11-mercaptoundecanol molecules (-OH) form typical hexagonal $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure. For the molecules with a

carboxyl group (11-mercaptodecanoic acid) and dithiols (1,9-nonanedithiol, 1,4-butanedithiol) row structure was observed. The structure difference is explained by the association of molecules through the interaction of $-COOH$ or $-SH$ groups respectively.

It was found that formation of a row structure in monolayers of 1,9-nonanedithiol depends on the technology of preparation. The effect can be used in technologies based on organometallic interfaces.

Monolayers of diamantane thiols ($C_{14}H_{20}-SH$) on Au (111) were investigated by STM method for the first time. It was found that the structure and stability of films depends on position of SH group on molecule cage. Polymorphism was detected in the monolayer of diamantane-1-thiol.

It has been found that the nature of adsorption (phys- or chemisorption) of 3-arylpropanthiol-1 (3-naphthalen-1-propane-1-thiol and 3-phenanthrene-9-yl propane-1-thiol) is determined by size of aromatic system of the molecule.

The search of molecules which can be used as molecular platforms for photochromic molecules was performed. Two types of packaging have been identified in the trioctyl-triazatriangulen monolayers on Au (111). The observed polymorphism is the result of the balance between π -electron interaction within monolayer and substrate. In the monolayers of subphthalocyanine a short-range order is revealed. The lack of long-range order is caused by incompatibility between monolayer and substrate.

STM/STS study of vacuum-evaporated rubrene thin films on Au (111) was performed. It was established that the reconstructed gold surface causes an orientation effect on the growth of the rubren films.

Keywords: scanning tunneling microscopy, organic monolayer films, n -alkanes, n -alkanethiols, thiolated diamondoids, alkyloxybenzenes, nitrobenzene, aromatic compounds.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets. Self-organization of long-chain aliphatic molecules and their derivatives on atomically flat surfaces // Ukr. J. Phys. – 2015. – Vol.60, №2. – P. 153-159.
2. Н.В. Черненко, Д.А. Оранский, А.И. Сененко, Я.Ю. Лопатина, А.А. Марченко, О.А. Варзацкий. Синтез новых анкерно-линкерных соединений 3-арилпропантиолов-1 и их адсорбционные и электрохимические свойства // Укр. хім. журн. – 2015. - Т.81, №7. - С.46-52.
3. Structure, morphology and photoluminescence of vacuum deposited rubrene thin layers. R. Fedorovych, T. Gavrilko, Ya. Lopatina, A. Marchenko, V. Nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, J. Baran // Ukr. J. Phys. – 2016. – Vol.61, №6. – P. 547 -555.
4. Гідрофілізація поверхні Au(111), функціоналізованої алкантіолами. Снегір С.В., Куценко В.Є., Лопатина Я.Ю., Муха Ю.П., Єременко Г.М., Марченко О.А // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т.7, №2. – С.167-174.
5. Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles. V.Y. Kutsenko, Y.Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O.A. Marchenko, O. Pluchery, S.V. Snegir // Nanotechnology. – 2017. – 28 (23). – P.235603.
6. Ya.Yu. Lopatina, A.A. Marchenko. Adsorption of hexacontane on atomically-flat surfaces of graphite and Au(111) // Thin Solid Films. – 2018. – V.665. – P.164-167.
7. Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, V.V. Cherepanov. STM-investigation of adsorption of bilayer films of *n*-alkanes on highly oriented pyrolytic graphite // International conference “Modern Problems of Surface Chemistry” (May 20-21, 2014, Kyiv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.137.

8. *Лопатіна Я.Ю., Куценко В.Є., Снегір С.В., Марченко О.А.* СТМ-дослідження адсорбції *n*-алкантіолів на поверхні Au(111) // Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення, перспективи» (24-25 жовтня, 2014, Луцьк, Україна). – С.164-165.

9. *Lopatina Ya.Yu., Senenko A.I., Kutsenko V.Ye., Marchenko O.A.* STM-study of self-assembled organic monolayers on atomically flat surfaces // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2015 (August 26-29, 2015, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.7.

10. *Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko, O.A. Marchenko.* Adsorption of Long-Chain Compounds on Atomically Flat Surfaces // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology (September 21-25, 2015, Kyiv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.73.

11. *R. Fedorovych, T. Gavrillko, Ya. Lopatina, A. Marchenko, V. Nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, J. Baran.* Structure, morphology and photoluminescence of vacuum deposited rubrene thin layers // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals (September 27 - October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine). – Book of abstracts. – P.264.

12. *Я.Ю. Лопатіна, А.І. Сененко, В.Є. Куценко, О.А. Марченко, Н.Б. Сененко.* Хемосорбція органічних молекул на атомно-гладкій поверхні Au(111) // Збірник наукових праць за матеріалами VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки» (8-11 грудня, 2015, Полтава, Україна). – С.95-96.

13. *Ya. Lopatina, E. Lacaze, D. Sysoev, T. Huhn, O. Kapitanchuk, S. Snegir, A. Marchenko.* Organic TATA platform for freestanding functional molecules on Au(111) surface // The Jubilee 10-th International conference

Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-10), May 23-27, 2016, Ternopil, Ukraine. – Book of abstracts. – P.80.

14. *Lopatina Ya.Yu.*, Kutsenko V.Ye., Kapitanchuk O.L, Snegir S.V., Marchenko O.A. Hydrophilicity of Au(111) surface modified by alkanethiols: from molecule to material // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 (August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.10.

15. *Ya.Yu. Lopatina*, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko. STM-investigation of monolayer of long chain n -alkanes ($n \geq 50$) on atomically flat surfaces // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2017 (August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine). – Book of abstracts. - P.21.

16. *Ya.Yu. Lopatina*, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Marchenko. Bilayer films of n -alkanes: STM-study in liquid/solid interface // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2017 (August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine). – Book of abstracts. – P.22.

17. *Lopatina Ya.Yu.*, Zhuk T.S., Fokin A.A., Marchenko A.A. Rotational polymorphism in monolayers of diamondoids // VI International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – Book of abstracts. – P.754.

18. *Lopatina Ya.Yu.*, Marchenko A.A. Dynamics in self-assembled monolayers of paracetamol derivative on graphite // VI International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – Book of abstracts. – P.755.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. СТМ-ДОСЛІДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ПЛІВОК НА ІНТЕРФЕЙСІ РІДИНА – ТВЕРДЕ ТІЛО.....	20
1.1. Сканувальна тунельна мікроскопія	21
1.1.1. Невакуумні СТМ-дослідження.....	22
1.1.2. Підкладка графіту	23
1.1.3. Поверхня Au(111).....	25
1.2. Структура самоорганізованих надтонких ОП.....	27
1.2.1. Моношарові плівки довголанцюжкових <i>n</i> -алканів	27
1.2.2. Фізадсорбція функціоналізованих аліфатичних сполук	29
1.2.3. Хемосорбція похідних <i>n</i> -алканів.....	30
1.2.4. Хемосорбовані плівки діамондоїдів.....	32
1.2.5. Адсорбція ароматичних молекул	34
1.2.5.1. Молекулярні платформи	34
1.3. Висновки	36
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	38
2.1. СТМ-система	38
2.2. Режим роботи СТМ.....	39
2.3. Приготування вістер	41
2.4. Приготування підкладок.....	41
2.5. Нанесення плівок на підкладку	43
2.6. Висновки	44

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ НАДТОНКИХ ПЛІВОК АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК	46
3.1. Моношарові плівки $C_{60}H_{122}$ на Au(111)	46
3.2. Моношари $C_{60}H_{122}$ на графіті	52
3.2.1. Ротація моношару	58
3.3. Кластери другого шару $C_{60}H_{122}$	60
3.4. Висновки	67
РОЗДІЛ 4. АДСОРБЦІЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК	69
4.1. Самоупорядкування похідних алкілоксибензену	70
4.2. Вплив функціональної групи на структуру пакування	74
4.3. «Зіпперо-подібна» трансформація в моношарі M1	75
4.4. Висновки	80
РОЗДІЛ 5. ХЕМОСОРБОВАНІ ПЛІВКИ ТІОЛІВ.....	81
5.1. Структура плівок довголанцюжкових алкантіолів.....	81
5.1.1. Адсорбція <i>n</i> -алкантіолів, функціоналізованих гідроксильною та карбоксильною групами.	82
5.1.2. Дослідження моношарових плівок дитіолів на Au(111).....	87
5.2. Хемосорбція діамантан-тіолів на Au(111).....	90
5.2.1. Структура моношару діамантан-4-тіолу.	91
5.2.2. Структура моношару діамантан-1-тіолу	92
5.3. Висновки	96
РОЗДІЛ 6. АДСОРБЦІЯ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК	98
6.1. Модельні експерименти з π -електронвмісними адсорбатами.....	98
6.1.1. Хемосорбція ароматичних тіолів на Au(111).....	100

6.2. Адсорбція молекулярних платформ на поверхні Au(111).....	103
6.2.1. Структура моношарів похідної триазатриангулену	103
6.2.2. Адсорбція сабфталофіаніну	106
6.3. Плівки рубрену на Au(111)	109
6.4. Висновки	113
ВИСНОВКИ.....	114
ПОДЯКИ	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	118
ДОДАТОК А.....	132

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АСМ – атомно-силовий мікроскоп, атомно-силова мікроскопія (метод);

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

ВОПГ – високоорієнтований піролітичний графіт;

ОП – органічна плівка;

СЗЗ – система зворотнього зв'язку;

СТМ – сканувальний тунельний мікроскоп, сканувальна тунельна мікроскопія (метод);

СТС – сканувальна тунельна спектроскопія;

1AD – адамантан тіол (назва молекули);

1Dia– діамантан-1-тіол (назва молекули)

4Dia – діамантан-4-тіол (назва молекули)

BDT – 1,4-бутандитіол (назва молекули);

C_n – скорочене позначення молекул гомологічного ряду нормальних парафінів C_nH_{2n+2} (C₆₀H₁₂₂ → C₆₀);

I_t – тунельний струм;

U_t – напруга на тунельному зазорі;

M1 – 2-аміно-1-додецилокси-5-нітробензен (назва молекули);

M2 – 2-аміно-1-гексадецилокси-4-нітробензен (назва молекули);

M3 – *n*-(4-(гексадецилокси)феніл)ацетамід (назва молекули)

MUA – 11-меркаптодеканова кислота (назва молекули);

MUOH – 11-меркаптоундеканол (назва молекули);

NDT – 1,9-нонандитіол (назва молекули);

SubPC – сабфталоціанін (назва молекули);

T1- 3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіол (назва молекули);

T2 – 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіол (назва молекули);

TATA-C8 – триоктил-триазатриангулен (назва молекули).

ВСТУП

Актуальність теми дисертації. Надтонкі органічні плівки (ОП) широко використовуються у молекулярній електроніці та для модифікації поверхонь твердих тіл. Фізичні властивості таких плівок в значній мірі визначаються ступенем їх впорядкованості. Характер росту плівок в свою чергу залежить від структури перших моношарів, яка визначається балансом двох взаємодій – міжмолекулярною (молекула-молекула) та адгезійною (молекула-підкладка). Тому для створення наноструктур з наперед заданими властивостями і параметрами важливим є вивчення закономірностей самоорганізації органічних молекул на атомно-гладких поверхнях, чому і присвячена ця робота.

Не зважаючи на велику кількість експериментальних та теоретичних досліджень, питання епітаксialного росту ОП залишається актуальним. Це пов'язано зі складністю та різноманіттям органічних сполук, а також з невинним синтезом нових цільових молекул. Актуальність роботи підкреслюється і вибором молекул, зокрема представників гомологічного ряду *n*-алканів. Алкани різних довжин входять у склад багатьох класів органічних речовин. З іншого боку, завдяки простоті їх будови вони є зручними модельними об'єктами для вивчення механізмів адсорбції та кристалоутворення. Порівняльні дослідження адсорбції функціоналізованих алканів (алкілоксибензенів) дозволяють встановити вплив розташування та типу термінальних груп на структуру відповідних моношарів. Тіоли широко використовуються для модифікації поверхонь твердих тіл та “bottom-up” технологіях. За рахунок головної групи –SH молекули хімічно зв'язуються з поверхнею, а властивості моношару визначаються фрагментами молекул з відкритого напівпростору. Ароматичні молекули з розгалуженою π -електронною системою (триазатриангулени, сабфталоціаніни) становлять інтерес як «молекулярні платформи» для анкорінгу молекул з ефектом перемикування, зокрема фоточутливих.

Мета та задачі дослідження. *Метою* дослідження є встановлення закономірностей самоорганізації моношарових органічних плівок на атомно-гладких поверхнях графіту та Au(111). *Об'єкти* дослідження – моношарові плівки довголанцюжкових аліфатичних молекул (n-алкану $C_{60}H_{122}$ і похідних алкілоксибензену), плівки тіолів (алкан- та діамантан-тіолів), а також ароматичних сполук (триазатриангулену та сабфталоціаніну). *Предмет* дослідження – механізми самоупорядкування молекул та структура моношарів цих речовин. *Методи дослідження* – сканувальна тунельна мікроскопія та сканувальна тунельна спектроскопія. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- розробити методику отримання надтонких плівок сполук, що досліджувались на атомно-гладких поверхнях графіту та Au(111) в умовах проведення експерименту на інтерфейсі рідина–тверде тіло;
- методом сканувальної тунельної мікроскопії встановити структури отриманих моношарів;
- проаналізувати вплив технології приготування та параметрів сканування на структуру і властивості моношарів;
- визначити закономірності самовпорядкування (по можливості).

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що у роботі вперше:

1) Встановлено, що на поверхні Au(111) молекули $C_{60}H_{122}$ при тих самих умовах можуть утворювати два типи смектичного пакування – прямокутне і косокутне. Косокутне пакування відповідає метастабільному стану, прямокутне – стабільному. Перехід з метастабільного стану в стабільний відбувається з плином часу через утворення проміжної нематичної фази.

2) Виявлено ефект колективної переорієнтації молекул в упорядкованому моношарі $C_{60}H_{122}$ на графіті. Процес переорієнтації

починається з моменту утворення зародку з іншим напрямком. Ключову роль в формуванні зародків відіграють дефекти.

3) В моношарах 2-аміно-1-додецил-5-нітробензену адсорбованих на поверхні графіту виявлено ефект переміщення латерально протяжного масиву молекул.

4) Для молекул *n*-алкантіолів з карбоксильною групою (11-меркаптодеканова кислота) та дитіолів (1,9-нонандитіол, 1,4-бутандитіол) виявлено ефект спарювання молекул у моношарі. Асоціація молекул відбувається за рахунок взаємодії кінцевих $-COOH$ або $-SH$ груп.

5) Встановлено, що процес утворення дисульфідних зв'язків у моношарах дитіолів залежить від технології приготування, зокрема від тривалості витримки поверхні Au(111) в розчині. Ефект може бути використаним в технологіях, основаних на адсорбційних властивостях органометалічних інтерфейсів.

6) В моношарах діамантан-тіолів ($C_{14}H_{20}-SH$), адсорбованих на поверхні Au(111), виявлено вплив положення SH -групи в молекулі на структуру моношару. В моношарах діамантан-1-тіолу виявлено поліморфізм та динамічну структуру.

7) В моношарах триоктил-триазатриангулену на Au(111) виявлено поліморфізм, який проявляється в двох типах пакувань. Існування двох структур є результатом конкуренції взаємодії π -електронної системи молекул і взаємодії між молекулами і підкладкою. Зроблено припущення, що на формування структур впливає фактор ймовірності.

Практичне значення отриманих результатів. Результати, описані у роботі, доповнюють уявлення про механізми самоорганізації двовимірних структур.

Результати досліджень довголанцюжкових *n*-алканів та похідних алкілоксибензенів можуть бути використані для створення буферних діелектричних моношарів. Результати, отримані при вивченні хемосорбції алкан- та діамантантіолів, можуть використовуватись при розробках

технологій, оснований на органометалічних інтерфейсах. Результати, отримані для триазатриангулену та сабфталоціаніну, можуть використовуватись при розробці молекулярних платформ, зокрема для молекул з ефектами перемикання.

Особистий внесок здобувача

У всіх роботах експериментальні СТМ/СТС дослідження виконані здобувачем. Автор приймала участь у інтерпретації результатів та написанні тексту статей.

У роботі [1*] автором зроблено літературний огляд, отримано та проаналізовано СТМ-зображення моношару тіолізованої *n*-додеканової кислоти на грані золота (111). У роботі [2*] автором проведено та описано СТМ-дослідження адсорбованих моношарів 3-арілпропантіолів-1. У роботі [3*] автором проведено СТМ/СТМ дослідження клиноподібних плівок рубрену, напорошених на грані золота (111). У роботі [4*] автором отримано та проаналізовано результати СТМ-досліджень структури моношарів алкантіолів. У роботі [5*] автором проведено СТМ-дослідження структури моношарів дитіолів залежно від технології приготування зразків. У роботі [6*] автором проведено порівняльне дослідження адсорбції моношарів *n*-алкану $C_{60}H_{122}$ на графіті та грані золота (111).

У тезах [7*-18*] здобувачем особисто отримано, оформлено та представлено на конференціях результати досліджень.

Апробація результатів дисертації

Викладені у дисертації основні результати було представлено на Всеукраїнських та міжнародних конференціях: International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry”, Kyiv, Ukraine, May 20-21, 2014; III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», Луцьк, Україна, 24-25 жовтня, 2014; International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), Lviv, Ukraine,

August 26-29, 2015; Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology, Kyiv, Ukraine, September 21-25, 2015; XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine, September 27 – October 4, 2015; VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», Полтава, Україна, 8-11 грудня, 2015; The Jubilee 10-th International Conference: Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-10), Ternopil, Ukraine, May 23-27, 2016; International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), Lviv, Ukraine, August 24-27, 2016; V International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), Chernivtsi, Ukraine, August 23-26, 2017; International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), Kyiv, Ukraine, August 26-30, 2018.

Публікації. Основні результати роботи викладено у 18 наукових публікаціях, з них 6 - у спеціалізованих наукових журналах, 12 - в матеріалах і тезах конференцій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами:

Робота виконувалась у відділі фізичної електроніки Інституту Фізики НАН України. Дослідження, що складають зміст дисертації, виконувались в рамках наступних тем:

- «Спектроскопія металоорганічних наноструктур, отриманих методом STED-нанолітографії» (2014, номер державної реєстрації 0114U005331)
- «Поєднані нано-об'єкти на основі молекул з перемиканням та наночастинок золота» (2015-2016, програма «Дніпро», номер #34846NB)
- «Взаємодія металевих наночастинок з біоорганічними молекулами та їх застосування у біосенсорах» (роки 2013-2017, співробітництва по Європейському контракту FP7 з назвою ILSES, реєстраційний номер: PIRSES-GA-2013-612620)

- «Розробка системи вимірювання трибологічних характеристик надтонких плівок» (2017-2019, номер державної реєстрації 0117U005074)
- «Розроблення і дослідження двовимірних наноструктур із керованими властивостями на основі надтонких органічних плівок» (2015-2019, номер державної реєстрації 0115U003677)
- «Високоєфективна модифікація поверхонь металу екологічно-безпечними сполуками для надання нових функціональних властивостей» (2017-2020, номер державної реєстрації 0117U003854)
- «Двовимірні органічні наноструктури з керованими трибологічними і змочувальними властивостями» (2018, номер державної реєстрації 0118U006125)

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел і одного додатку. Загальний обсяг дисертації складає 135 сторінку, з них 103 сторінки основного тексту, 14 сторінок займає список використаних джерел, що складається з 170 найменувань. Дисертація містить 74 рисунки та одну таблицю.

РОЗДІЛ 1

СТМ-ДОСЛІДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ПЛІВОК НА ІНТЕРФЕЙСІ РІДИНА – ТВЕРДЕ ТІЛО

Підвищений інтерес до упорядкованих органічних плівок (ОП) пов'язаний з проблемою створення поверхонь та інтерфейсів з наперед заданими властивостями. Базисні елементи на основі ОП, такі як рідкокристалічні комірки дисплеїв, органічні світлодіоди та транзистори широко використовуються в сучасній молекулярній електроніці [1–7]. Наступний стрибок в електронних технологіях буде пов'язаний зі створенням інтегральних схем на гнучких органічних підкладках, що радикально змінить світ електронне приладобудування в цілому.

ОП інтенсивно досліджуються низкою прямих і непрямих методів. До непрямих відносяться спектроскопічні та дифракційні методи – рентгеноструктурний аналіз (XRD), дифракція повільних електронів (LEED), рентгенівська фотоелектронна дифракція (XPD), спектроскопія інфрачервоного (IR, FTIR, IRRAS), рентгенівського діапазону (EXAFS, NEXAFS), раманівська спектроскопія. За допомогою цих методів було отримано інформацію про структуру пакування ОП. Природа міжмолекулярної і адгезійної взаємодії, хімічний склад і електронні властивості адсорбованих молекул досліджуються методами електронної спектроскопії (Оже-спектроскопія, рентгенівська та ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія) [8–12].

До прямих методів відносяться оптична, електронна, автоелектронна і польова іонна мікроскопії [11]. Однак, роздільна здатність цих методів обмежена. Так, для оптичної мікроскопії вона не перевищує сотень нанометрів, а для електронної – одиниці десятки нанометрів.

Особливе місце серед прямих методів займає сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ), яка дозволяє отримувати інформацію про структуру, рельєф та локальні фізичні характеристики поверхні у прямому просторі з субнанометровим розділенням [13,14]. Суттєвою перевагою методу СТМ є

можливість проводити дослідження у вакуумі, рідині та атмосферних умовах. Однак, слід враховувати, що отримувана в СТМ топографія поверхні по своїй суті являє собою мапу постійної прозорості бар'єру і може відрізнятися від рельєфу в звичному розумінні. Тому для полегшення інтерпретації СТМ-зображень слід також брати до уваги інформацію, яку надають непрямі методи досліджень, а також теоретичні методи, зокрема DFT та метод молекулярної динаміки [15,16].

1.1. Сканувальна тунельна мікроскопія

Принцип дії СТМ ґрунтується на тунелюванні – квантово-механічному явищі, коли частинки долають потенціальні бар'єри з висотою більшою, ніж їх повна енергія. Під час сканування електрони тунелюють через бар'єр, утворений поверхнею електропровідного зразка і металевим зондом [14,17,18]. На границі поділу метал-вакуум електрони знаходяться поблизу потенціального бар'єру, висота якого відповідає роботі виходу ϕ . Під дією різниці потенціалів між вістрям і зразком протікає тунельний струм I_t . Основний внесок в тунельний струм роблять електрони з енергією, близькою до енергії Фермі E_f .

Тунельний струм I_t головним чином протікає через атом вістря, який є найближчим до поверхні. Експоненціальна залежність від ширини тунельного зазору (ширини бар'єру) s обумовлює високу чутливість методу СТМ при дослідженні топографії провідних поверхонь [17]:

$$I_t \sim \exp(-A\phi^{\frac{1}{2}}s)$$

Розрахунки показують, що при збільшенні ширини тунельного зазору на $\sim 1 \text{ \AA}$ тунельний струм зменшується приблизно на порядок. Також СТМ дозволяє виявити області різного складу, оскільки неоднорідності роботи виходу поверхні призводять до викривлення картини рельєфу.

1.1.1. Невакуумні СТМ-дослідження

При дослідженні хімічно нестабільних поверхонь використовуються надвисоковакуумні СТМ, які забезпечують чистоту умов проведення експерименту. Вакуумні методики використовуються і для дослідження надтонких ОП, зокрема, плівок алканів [19–21], тіолів [22–24], ароматичних сполук [25,26]. Суттєвим недоліком вакуумних СТМ вимірювань є надзвичайна складність і витратність експериментів. Крім того, представники деяких класів органічних молекул не можуть бути нанесені на підкладку у вакуумних умовах через їх термічну нестійкість.

Альтернативою вакуумним дослідженням ОП стали СТМ-системи, адаптовані до рідинного інтерфейсу.

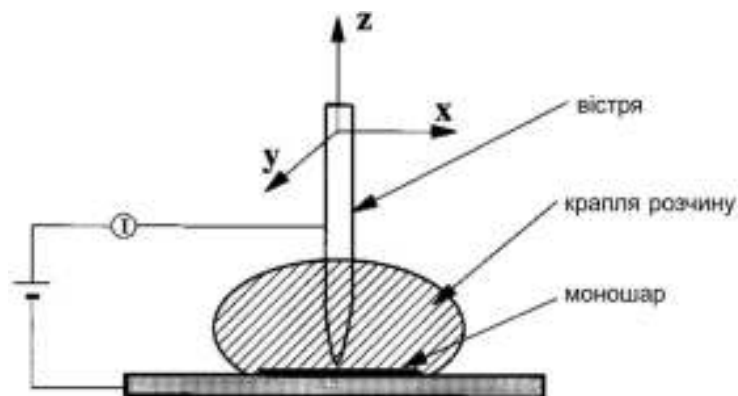


Рис. 1.1. СТМ-вимірювання на інтерфейсі рідина – тверде тіло [27].

При СТМ-дослідженнях у рідині молекули осаджуються на підкладку з розчину, який виступає в ролі тунельного середовища і захищає інтерфейс від дії атмосферних впливів (рис. 1.1). Перехід до невакуумних умов підвищує оперативність і зменшує вартість експериментів. Наявність рідинного середовища дозволяє створити «квазівакуумні» умови, а в окремих випадках проводити дослідження з біологічними об'єктами в середовищі, наближеному до середовища їх існування. У той же час, переваги рідинної методики обмежуються низкою вимог до адсорбатів, розчинників та підкладок.

Розчинники повинні відповідати таким вимогам: (1) хімічна інертність відносно адсорбату, підкладки і вістря; (2) достатня для

утворення моношару розчинність адсорбату; (3) низька спорідненість до підкладки (для виключення співадсорбції молекул розчинника); (4) стійкість до дисоціації в електричному полі тунельного проміжку; (5) мінімальна в'язкість (низький гідроопір при скануванні); (6) низька швидкість випаровування.

В якості розчинників для органічних адсорбатів традиційно використовуються рідкі *n*-алкани (декан $C_{10}H_{22}$, тетрадекан $C_{14}H_{30}$, гексан C_6H_{14}), етанол, три хлор-бензол, фенілоктан.

Підкладки для не вакуумних СТМ-досліджень повинні (1) мати достатню провідність (ширина забороненої зони не повинна перевищувати 0,4-0,5 еВ); (2) бути атомно-гладкими або бездефектними на необхідних масштабах; (3) забезпечувати достатню рухливість молекул для самоорганізації у моношарі.

Однією з проблем при СТМ-дослідженнях є проблема інтерпретації отриманих зображень. За цих обставин необхідно враховувати особливості поверхонь підкладок, основні з яких розглянуті нижче.

1.1.2. Підкладка графіту

Кристал високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ) складається із гексагонально упакованих паралельних атомних площин, зв'язаних між собою слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією.

На поверхні графіту атоми не еквівалентні за рахунок зсуву сусідні шарів. Три з шести атомів мають сусідів у нижчому шарі (позначені А на рис. 1.2,а), а інші (В-атоми) розташовані проти центрів гексагонів другого шару. Нееквівалентність оточення атомів призводить до нееквівалентності електронних властивостей, що проявляється на СТМ-зображеннях. Залежно від параметрів сканування ми бачимо або один тип атомів, або інший (рис. 1.2,б-в). Це пояснюється тим, що внесок А-атомів в локальну густину станів поблизу рівня Фермі менший, ніж у В-атомів.

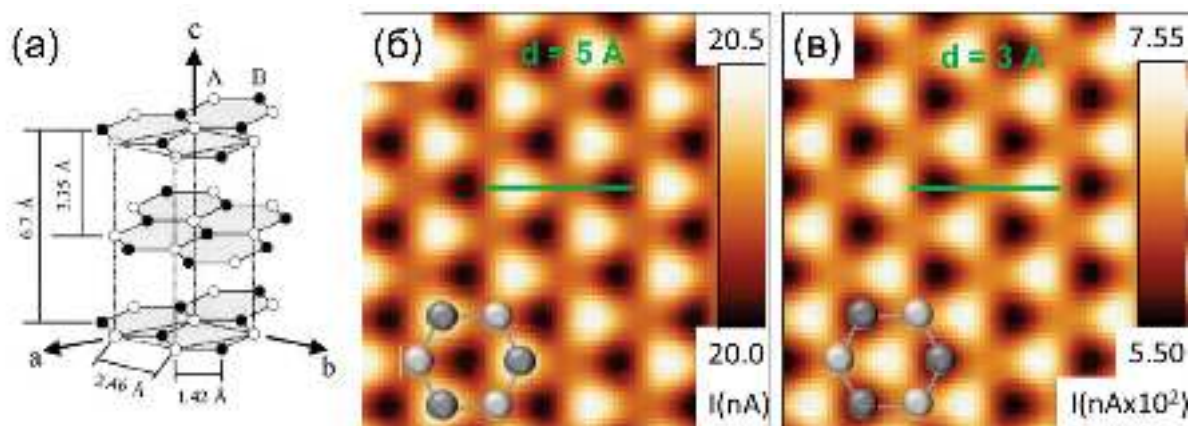


Рис. 1.2. (а) – Схематичне зображення структури кристалу графіту (типу АВАВ) з двома нееквівалентними атомами [28]. (б) і (в) – СТМ-зображення поверхні графіту (0001) при відстані між вістрям і поверхнею 5 Å і 3 Å відповідно (режим постійної висоти). А-атоми позначені світлосірими кружками, В-атоми – темними кружками [29].

На СТМ-зображеннях поверхні графіту виникають так звані, *муарові картини*. Такі картини спостерігаються при накладанні ґраток з близькими періодами. Класичні муари на графіті мають вигляд гексагонально розташованих яскравих плям (рис. 1.2,а). Вони спостерігаються на тих ділянках, де поверхневий і другий шар розорієнтовані на деякий кут.

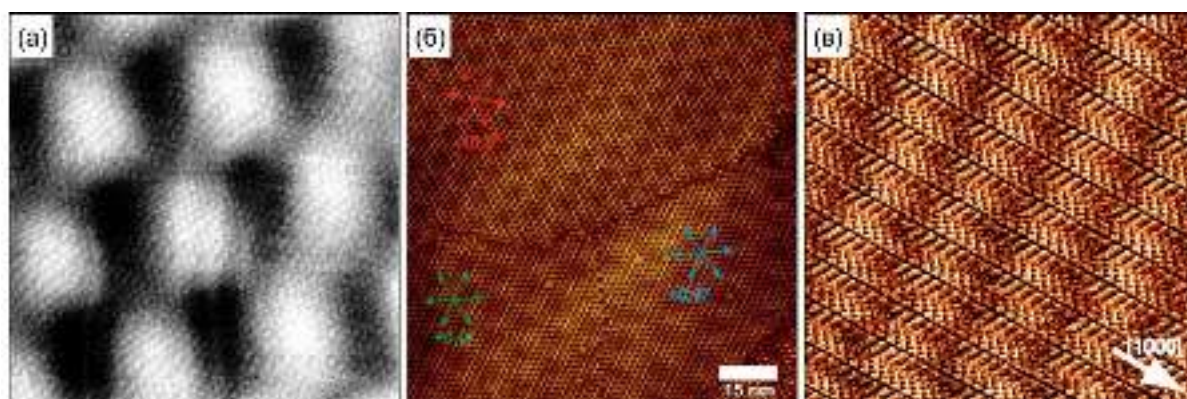


Рис. 1.3. Муарові картини в результаті суперпозиції ґраток (а) – двох шарів графіту [30], (б) – графіту і моношару тримезової кислоти (ТМА) [31] та (в) – графіту і моношару 1-октанолу [32].

Модуляція контрасту виникає і при неузгодженості періодів підкладки та адсорбованого моношару (рис. 1.3,в,г). Не зважаючи на те, що муарові картини ускладнюють інтерпретацію зображень, дослідження їх

динаміки та періоду дозволяють отримати інформацію про стабільність адсорбованого моношару та розташування молекул на підкладці. Крім того авторами [33,34] запропоновано СТМ-метод визначення наноскопічних деформацій поверхонь.

Доменні стінки виглядають як яскраві ланцюжки, тому можуть помилково трактуватись як протяжні біологічні молекули (зокрема, ДНК). Підвищення СТМ-контрасту зумовлене присутністю розірваних валентних зв'язків [35,36].

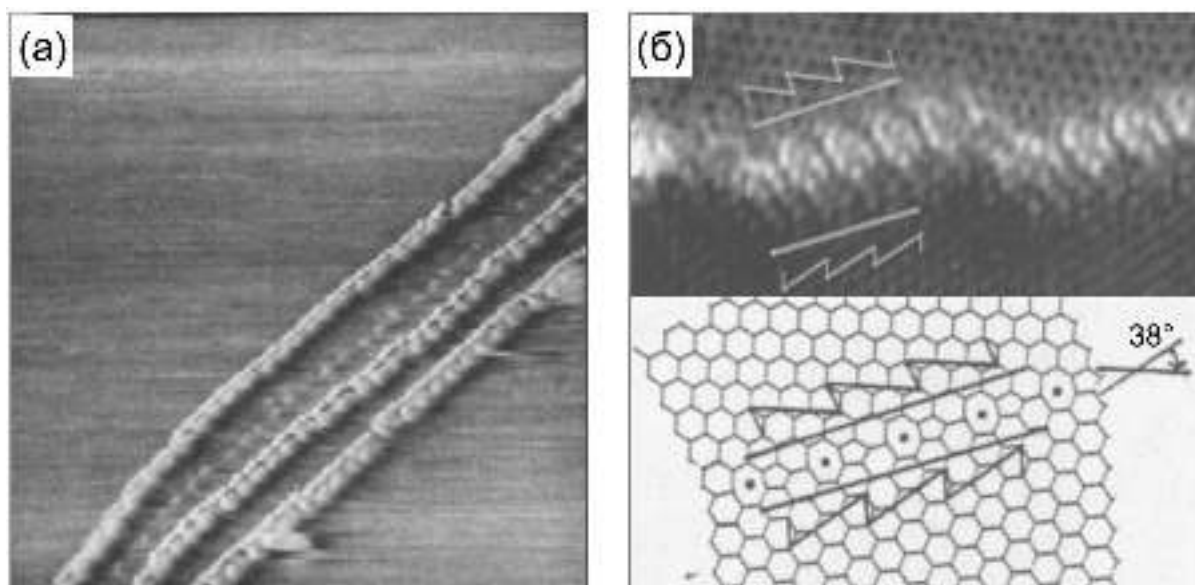


Рис. 1.4. (а) – Доменні стінки на поверхні графіту [35]. (б) – СТМ-зображення границі двох доменів, розорієнтованих на 38° (вставка – схематична модель) [36].

Поверхня графіту широко використовується як модельна підкладка для СТМ-досліджень надтонких ОП. Єдиною металевою підкладкою, що відповідає вимогам невакуумних СТМ-вимірювань, є поверхня Au(111).

1.1.3. Поверхня Au(111)

Особливістю поверхні золота є явище реконструкції грані (111).

Причина явища полягає в тому, що атоми вільної поверхні позбавлені сусідів з одного боку, в результаті чого електронна густина шару збіднена у порівнянні з об'ємною. Так виникають сили міжатомного притягання, які і є рушійними силами реконструкції.

Реконструкція поверхні Au(111) призводить до ущільнення атомів вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$. При цьому на 22 атоми нижнього шару припадає 23 атоми поверхневого шару, які вздовж напрямку $\langle 112 \rangle$ утворюють поверхневу структуру $23 \times \sqrt{3}$ (вставка на рис. 1.5,б). Вважається, що параліній, що спостерігається в СТМ відповідає перехідним зонам між областями з гранецентровим та гексагональним пакуванням. У цих областях атоми виступають з поверхні приблизно на $0,2 \text{ \AA}$. Зміна кристалографічного напрямку на еквівалентний призводить до формування так званої «ялинкової» структури (*«herringbone-structure»*) [37,38] (рис. 1.5).

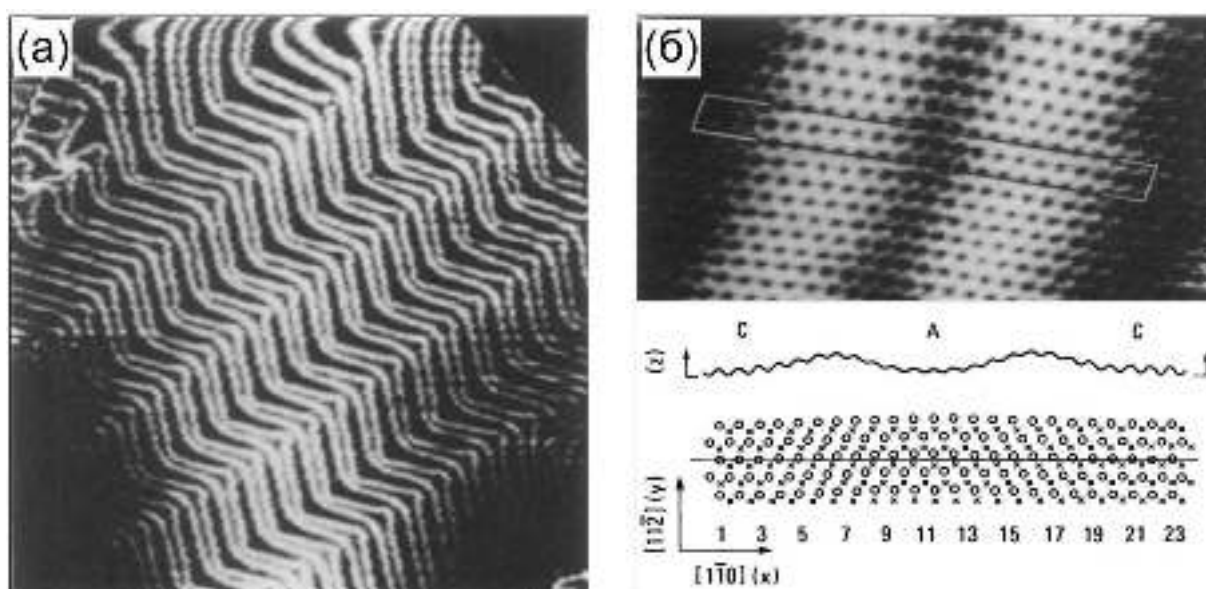


Рис. 1.5. СТМ-зображення реконструйованої поверхні Au(111) (а) – великого масштабу ($100 \times 100 \text{ нм}^2$) та (б) – з атомним розділенням ($8 \times 4 \text{ нм}^2$) [38]. Вставка – модель реконструйованої поверхні Au(111). Хрестиками позначені атоми золота другого шару, кружками – першого [37].

Структура реконструкції Au(111) нестійка до кисню, вологи та хімічно активних адсорбатів, тому сам факт «ялинкової» структури Au(111) свідчить про чистоту поверхні.

Далі розглянемо результати наведених в літературі СТМ-досліджень адсорбції молекул, близьких до об'єктів дослідження дисертації.

1.2. Структура самоорганізованих надтонких ОП

Розуміння факторів, що впливають на структуру і адсорбцію органічних молекул важливі для створення поверхонь з бажаними властивостями.

1.2.1. Моношарові плівки довголанцюжкових *n*-алканів

Нормальні алкани – це аліфатичні сполуки з насиченими вуглеводними зв'язками та нерозгалуженою структурою. До гомологічного ряду *n*-алканів належать лінійні молекули $n - C_nH_{2n+2}$, де *n* – кількість атомів карбону. Довжиною ланцюга прийнято вважати відстань між кінцевими атомами карбону. Інтерес до механізмів та закономірностей адсорбції *n*-алканів пов'язаний з тим, що молекули цього класу важливі як з практичної так і з фундаментальної точок зору. Завдяки простоті будови вони виступають в ролі зручного модельного об'єкта для вивчення механізмів адсорбції та кристалоутворення [39–41]. З іншого боку, молекули алканів є складовими численних органічних сполук [26,42–51].

Серія опублікованих робіт по алканам була зумовлена важливістю цих сполук в різних галузях. Для підвищення розчинності технологічно важливих органічних речовин, по периферії ароматичних ядер молекул приєднують аліфатичні радикали. Така модифікація впливає на структуру, властивості ОП і кінетику адсорбції [26,43,44,46–48,50]. У роботах [21,52] з алканом C₄₄ шляхом дегідратації отримували нанострічки (*nanoribbons*).

Дослідження проводились з алканами різних довжин на різних типах підкладок, з різними умовами нанесення і в різних розчинниках. Переважна більшість робіт мала фрагментарний характер. Взагалі, за допомогою СТМ адсорбція алканів в невакуумних умовах вивчалась в інтервалі довжин від 1,4 нм (декан, *n* = 10) до 6,5 нм (пентаконтан, *n* = 50). Коротко зупинимось на основних результатах.

Було встановлено, що пакування алканів на графіті відповідає моделі Грожека [53]. Згідно з цією моделлю CH₂-групи молекул розташовуються

над центрами гексагонів підкладки, а площина атомів вуглецю ланцюга (площина карбонового «скелету») паралельна поверхні графіту (рис. 1.5,б). Проте, в літературі описані і факти відхилення від моделі Грожека. Так, в роботах [15,54] наводяться приклади перпендикулярної орієнтації (рис. 1.6,а) і навіть чергування паралельної і перпендикулярної орієнтації скелету.

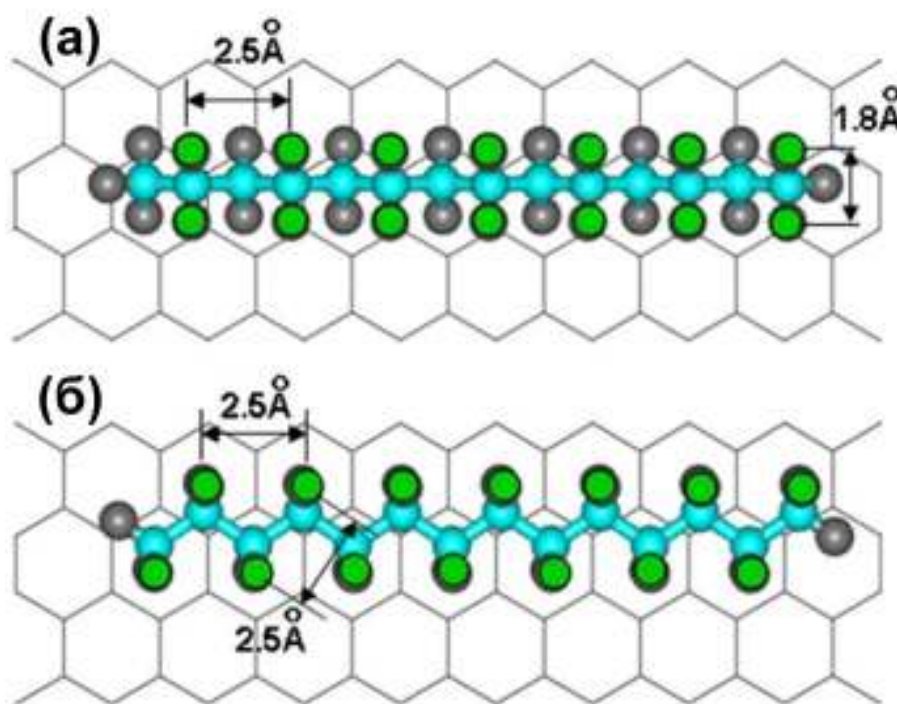


Рис. 1.6. Можливі розташування молекул алкану на графіті: алкільних ланцюг (а) – перпендикулярно або (б) – паралельно до підкладки [54].

Також встановлено, що *n*-алкани утворюють високоупорядковані моношари, молекули в яких групуються в ламелі [20,54–60] з кутом нахилу головних осей до борозенок між ламелями 90° (так зване «прямокутне» пакування). В результаті узагальнення великої кількості робіт було сформульовано твердження про те, що структура пакування алканів при $n > 14$ не залежить від довжини молекули і для всіх номерів n залишається прямокутною.

На відміну від графіту, на підкладці Au(111) спостерігався немонотонний характер адсорбції. Для алканів з $n = 12-17$ [61,62] та $n = 14-38$ [63] виявлено ефект чергування пакувань залежно від парності n . Так,

для непарних n кут між молекулами і напрямком борозенок становив 90° , а для парних – 90° або 60° («косокутне» пакування). У роботі [63] для n від 14 до 38 встановили, що молекули з $n < 22$ формують косокутну структуру, при $22 \leq n \leq 36$ косокутна і прямокутна чергуються, а для $n \geq 38$ переважно спостерігалась прямокутна упаковка. Пояснюється, що структура пакування визначається міжмолекулярною та адгезійною взаємодіями. Так, коли взаємодія між молекулами сильніша, ніж з підкладкою, формується косокутні ламелі, у іншому випадку – прямокутні.

У ряді робіт [64–66] по дослідженню алканів з парним n від 10 до 50 також спостерігалось чергування структур, проте прямокутне відповідало тільки молекулам C16, C30–C32, C46–C48 (так звані «магічні довжини»). Моношари алканів з $n = 18$ –26 були розупорядкованими (інтервал нестабільності). При інших n пакування було косокутним. Чергування пакувань і «інтервал нестабільності» автори пояснили несумірністю періодів алкільного ланцюга та Au(111).

Також було встановлено, що адгезійна взаємодія n -алканів у моношарі домінує над міжмолекулярною. Конкуренція цих двох взаємодій є визначальною при самоупорядкуванні [67].

1.2.2. Фізадсорбція функціоналізованих аліфатичних сполук

Фізадсорбовані плівки, до яких належать і моношари алканів, привабливі з точки зору модифікації поверхневих властивостей, зокрема трибологічних, змочувальних, а також для структурування поверхні (*patterning*) [68,69].

У ряді робіт алкани розглядались як буферні моношари для адсорбції молекул, у яких спорідненість до підкладок менша, ніж у алканів [70,71].

На моношарах C36 і C44, адсорбованих на Au(111), вирощували анізотропні нанострижні паладіюму, довжина яких визначалась довжиною молекули [72]. Отже, алкани надають можливість регулювати довжину вирощених нанооб'єктів на буферному шарі зміною довжини ланцюжка.

Функціональні групи, приєднані до молекул алканів, збагачують спектр властивостей поверхні. В цьому контексті важливо знати як впливає тип функціональної групи на структуру моношару.

Дослідження проводились для різних груп, зокрема -Cl, -Br, -I, -SH, -NH₂, -OH, -COOH. Автори [73,74] показали, що по зміні СТМ-контрасту можливо визначати положення функціональних груп у молекулах.

Різні функціональні групи по-різному впливають на процес тунелювання електронів, підсилюючи чи послаблюючи СТМ-контраст [74–76].

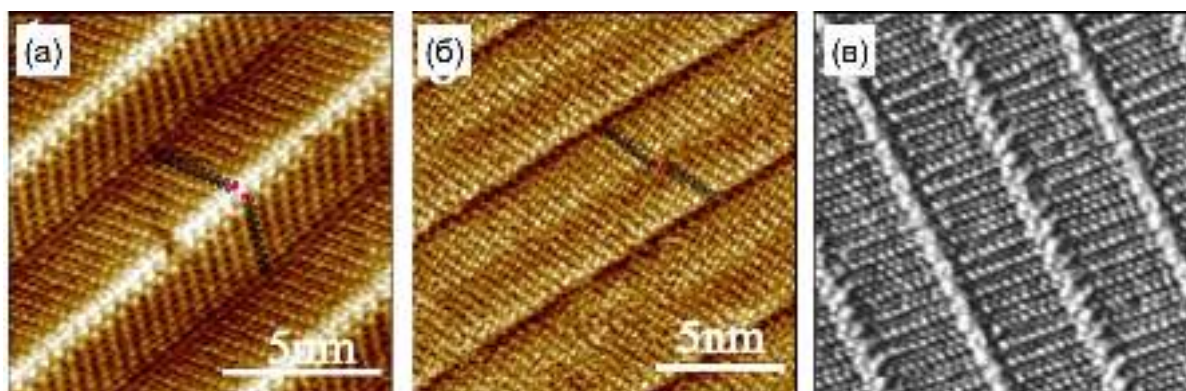


Рис. 1.7. СТМ зображення моношарів функціоналізованих алканів. (а) – C₁₉H₃₉SH; (б) – C₁₉H₃₉OH (взяті з [77]) (в) – C₁₇H₃₅COOH [78].

Авторами [32,56,79,80,73,74,77] встановлено, що молекули нормальних спиртів (n-C_nH_{2n+1}OH) з $n = 8, 10, 12, 14, 18, 19, 22, 24, 26, 30$ на графіті формують ламелевидну структуру, як і алкани. В моношарах спиртів головні осі молекул утворюють кут 60° з напрямками ламелей за рахунок взаємодії гідроксильних груп. Для органічних кислот характерним є утворення димерної структури [78,81,82] за рахунок взаємодії COOH-груп (рис. 1.8,в). Питання впливу водневих зв'язків на упорядкування було досліджено в роботах [83,84].

1.2.3. Хемосорбція похідних *n*-алканів

Хемосорбовані плівки використовують для модифікації твердих тіл з метою керування змочувальними, адсорбційними та трибо логічними

властивостями. Класичним прикладом такої модифікації є моношари алкантіолів на поверхні Au(111).

Молекули класу алкантіолів складаються з головної SH-групи, алкільного ланцюга та «активної» термінальної групи (рис. 1.8). Головна група хімічно приєднується до атомів підкладки. Термінальна група визначає властивості моношару [85,10]. Залежно від групи можна змінювати спорідненість до води (гідрофобні -CH₃, -CF₃), металів, протеїнів. Термінальна група SH (дитіоли) дозволяє адсорбувати молекули та іони металів [86–88], наночастинки [89–93]. Моношари тіолів також застосовуються як буферний шар для інших цільових молекул [94–96]

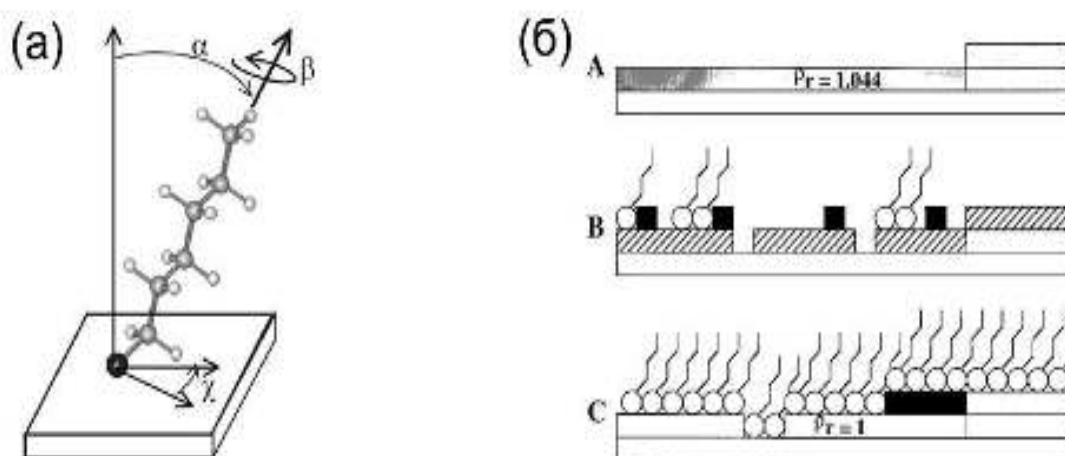


Рис. 1.8. (а) – Структура молекул *n*-алкантіолів та їх розташування на поверхні [97]. (б) – Формування пітів на Au(111) [23].

На Au(111) молекули *n*-алканів формують гексагональну структуру ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. При певних умовах на цій структурі може з'являтися прямокутна надструктура $c(4 \times 2)$ (рис. 1.9,а). Походження надструктури має кілька пояснень. Перше пояснення формування надструктури ґрунтується на конформації алкільних ланцюжків молекул, а саме зміною кута нахилу β сусідніх молекул в межах елементарної комірки (рис. 1.9,б).

Згідно другій гіпотезі молекули в комірці займають різні адсорбційні місця. На рис. 1.9,в за світлий контраст відповідають молекули, що адсорбувались між двома атомами золота, за темний – між трьома атомами підкладки.

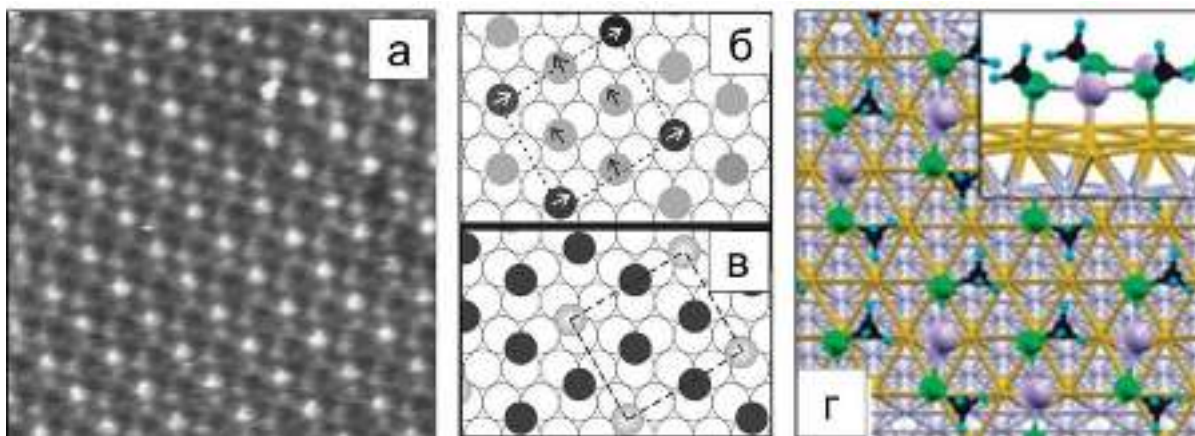


Рис. 1.9. (а) – СТМ-зображення надструктури $c(4 \times 2)$. Моделі: (б) – конформація ланцюгів сусідніх молекул; (в) – різні адсорбційні місця [97]; (г) – утворення RS-Au-RS комплексів (адатоми позначені ліловим кольором) [10].

Ряд робіт присвячено дослідженню впливу адатомів золота на формування надструктури [98,99]. При цьому утворюється комплекс RS-Au-RS. Одна з запропонованих моделей зображена на рисунку 1.10,г

Впорядковані шари *n*-алкантіолів формуються за рахунок балансу між двома основними взаємодіями: хімічний зв'язок S-Au та зв'язок між алкільними ланцюжками. При переході від стрижнеподібних молекул до каркасних додається ще один фактор впливу на упорядкування – геометрія молекули. Так, каркасні тіоли розглядаються як альтернатива алкантіолам через те, що вони компактні, симетричні та мають менше ступенів свободи [100,101]. Представниками таких молекул є, наприклад, борорганічні каркасні молекули (карборани, борани/тригідродоборани) та діамондоїди.

Оскільки останні є об'єтом досліджень цієї роботи, розглянемо їх більш детально.

1.2.4. Хемосорбовані плівки діамондоїдів

Діамондоїди – це вуглецеві молекули з алмазоподібною структурою (рис. 1.6). Молекули цього класу становлять інтерес як молекулярні блоки

для більш складних систем [102], росту нанодотів [103], у молекулярній електроніці [104–107] та нанолітографії [108].

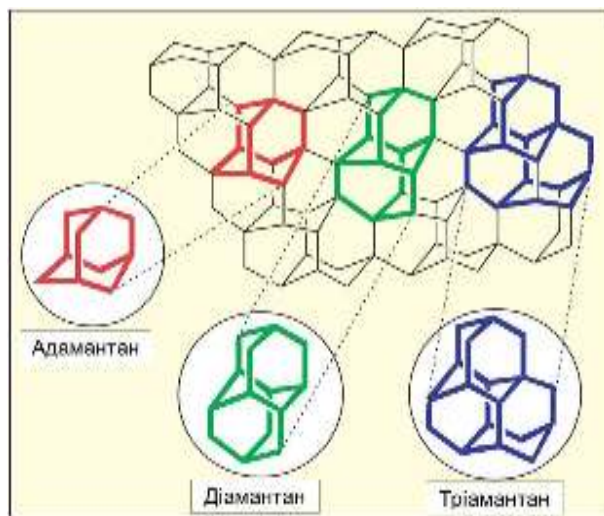


Рис. 1.10. Гомологічний ряд діамондоїдів [109].

Для реалізації тих чи інших властивостей молекули діамондоїдів функціоналізують хімічноактивними групами, які забезпечують хімічний зв'язок молекул з технологічно важливими поверхнями, зокрема Au і Ag [110–112]. Різними авторами досліджено вплив функціоналізації на оптичні, електричні [113,114] та адсорбційні [115,116] властивості діамондоїдів.

СТМ-дослідження. Методом СТМ встановлено структуру пакування лише для адамантан-тіолів [117–123], діамантан-дисульфідів [124,125], триподів [126] та комплексу діамантан-С60 [127].

Молекули 1-адамантантіолу (1AD) формують гексагональну структуру. Поява доменів пояснюється поворотом молекул відносно підкладки Au(111),

Ряд робіт присвячено явищу «витіснення» молекул 1AD молекулами алкантіолів, що може використовуватись у нанолітографії [108]. Так, авторами [117–120] виявлено, що при нанесенні *n*-алкантіолів ($n = 10, 12$) на моношар 1AD з часом поверхня залишається вкритою переважно алкантіолами. Ефект заміщення автори пояснюють меншою енергією адсорбції 1AD (1) та слабшою міжмолекулярною взаємодією за рахунок

більшої відстані між молекулами; (2) неоптимальним кутом нахилу S-Au зв'язку та (3) відштовхуванням «нижніх» гідрогенів від підкладки. Механізм заміщення не отримав повного пояснення, проте автори припускають, що молекули алкантіолів адсорбуються у дефектах моношару 1AD. Залежно від положення SH-групи на каркасі адамантану механізм десорбції може змінюватись [122].

1.2.5. Адсорбція ароматичних молекул

Відомо, що π -електронна взаємодія суттєво впливає на структури плівок. Так, попередні дослідження ароматичних тіолів [128–130] вказують на додатковий вплив π - π -взаємодії, що призводить до поліморфізму у плівках.

1.2.5.1. Молекулярні платформи

Однією з важливих проблем сучасних нанотехнологій є створення поверхонь з зовні керованими властивостями, зокрема оптичними, електронними та іншими. В цьому контексті широко використовуються надтонкі упорядковані плівки речовин, молекули яких мають внутрішні ступені свободи [131–134]. Під дією зовнішніх факторів (опромінення, електричного поля та ін.) молекули таких плівок можуть змінювати свою конформацію і, відповідно, властивості поверхні. Однак, такий спосіб контролю, особливо у випадку надтонких плівок, недостатньо ефективний, оскільки конформаційні переходи слабо впливають на структуру електронної системи молекул.

Більш сильний ефект досягається при нанесенні молекул з ефектами перемикання. У цьому випадку під дією зовнішніх факторів ковалентний зв'язок у молекулі може розриватись або відновлюватись (так званий «відкритий» і «закритий» стан). Під час такого перемикання структура електронної системи молекули стрибком змінюється за рахунок зміни топології хімічних зв'язків в цілому. Яскравим прикладом є фотохромні молекули [131,134,135]. Однак при нанесенні фотохромів на поверхню

властивість перемикання блокується сильною взаємодією з підкладкою. Для зменшення впливу підкладки традиційно використовуються анкерно-лінкерні ланцюги на основі алкантіолів (активна група-SH) або органосиланів ($\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ -група) [133,136,137]. В таких моношарах фотохромні ядра молекул досить сильно взаємодіють між собою, що ускладнює процес перемикання. Для усунення цієї проблеми цільові молекули наносять разом із буферними молекулами (тіолами, триподними молекулами) [126,138].

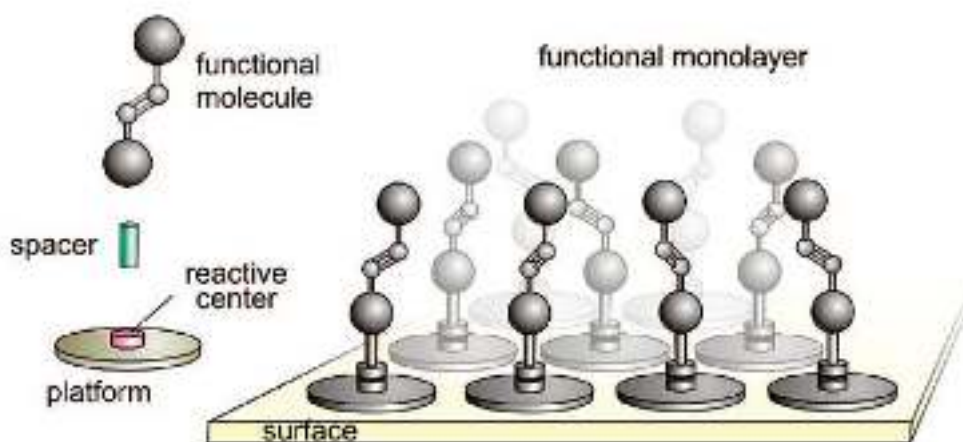


Рис. 1.11. Схематичне зображення функціоналізації поверхні молекулами інтересу з використанням платформ [139].

Авторами [139] запропоновано альтернативний підхід. Він полягає у використанні «молекули-платформи», яка легко адсорбується на поверхні підкладки, а цільові молекули приєднуються до таких платформ (рис. 1.7). Ця концепція також може бути застосована на підкладках, для яких хімічний зв'язок лінкерів не можливо здійснити, наприклад на графіті. На відміну від активних груп алкантіолів та органосиланів на золоті, зв'язок платформ з поверхнею здійснюється за рахунок взаємодії π -електронної системи платформи з підкладкою. Основані на концепції молекулярних платформ технології до теперішнього часу не доведені до практичного використання, тому дослідження в цьому напрямку є актуальними. Одним з прикладів молекул-платформ є молекули ТАТА [140–143]. Саме дослідженням цих молекул присвячено один з розділів цієї роботи.

1.3. Висновки

Залежно від характеру взаємодії між молекулами і підкладкою, ОП можуть бути фізадсорбованими або хемосорбованими. В плівках першого типу адсорбція відбувається за рахунок слабкої ван-дер-ваальсової взаємодії, другого – за рахунок утворення хімічного зв'язку. Очевидно, що при хемосорбції утворюються більш стійкі моношари, проте, обидва види ОП мають свою сферу застосування.

Незважаючи на численні дослідження як фізадсорбованих, так і хемосорбованих ОП залишаються невирішеними ряд питань:

1. Відмінність адсорбційної поведінки *n*-алканів на графіті і золоті була пояснена різницею періодів сумірності алкільного ланцюга з підкладкою (1,9 нм на Au(111) проти 12,3 нм на графіті). На основі проведених досліджень в літературі було сформульовано твердження про те, що характер пакування довгих алканів ($n > 50$) повинен відповідати встановленим закономірностям. Однак з наближенням довжини молекули до періоду сумірності алкільного ланцюга з підкладкою графіту ($T = 12,3$ нм) можна очікувати, що адсорбційна поведінка «довгих» алканів буде відрізнятись. Саме на дослідженнях адсорбції довголанцюжкових алканів була присвячена суттєва частина цієї роботи (розділ 3).

2. Для створення наноструктурованих поверхонь із заданими властивостями важливо розуміння впливу типу та положення функціональної групи на структуру моношару і його стабільність. В цьому контексті в роботі проводились порівняльні дослідження адсорбції похідних алкілоксибензену (розділ 4) та похідних алкантиолу (розділ 5.1). Ці адсорбати цікаві з модельної точки зору і мають перспективи використання в сучасних технологіях.

3. Попередні СТМ-дослідження моношарів 1-адамантиолу та 2-адамантиолу вказують на те, що розташування мекраптогрупи на карбоновому каркасі впливає на пакування молекул у моношарі. Оскільки СТМ-дослідження гомологічного ряду діамондоїдів знаходиться на

початковому етапі, частина роботи була присвячена моношаровим плівкам діамантанів (розділ 5.2).

4. З огляду на те, що концепція молекулярних платформ до теперішнього часу не доведена до практичного використання, частина роботи присвячена саме цьому питанню (розділ 6).

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

СТМ-дослідження надтонких ОП проводились на лабораторно модифікованих комерційних СТМ-системах «Solver Pro M» (виробництво фірми «NT-MDT») і MultiMode 8 (виробництво Bruker). Обидві системи були адаптовані до вимірювань у рідині та на повітрі.

2.1. СТМ-система

Розглянемо принцип функціонування СТМ-системи (рис. 2.1).

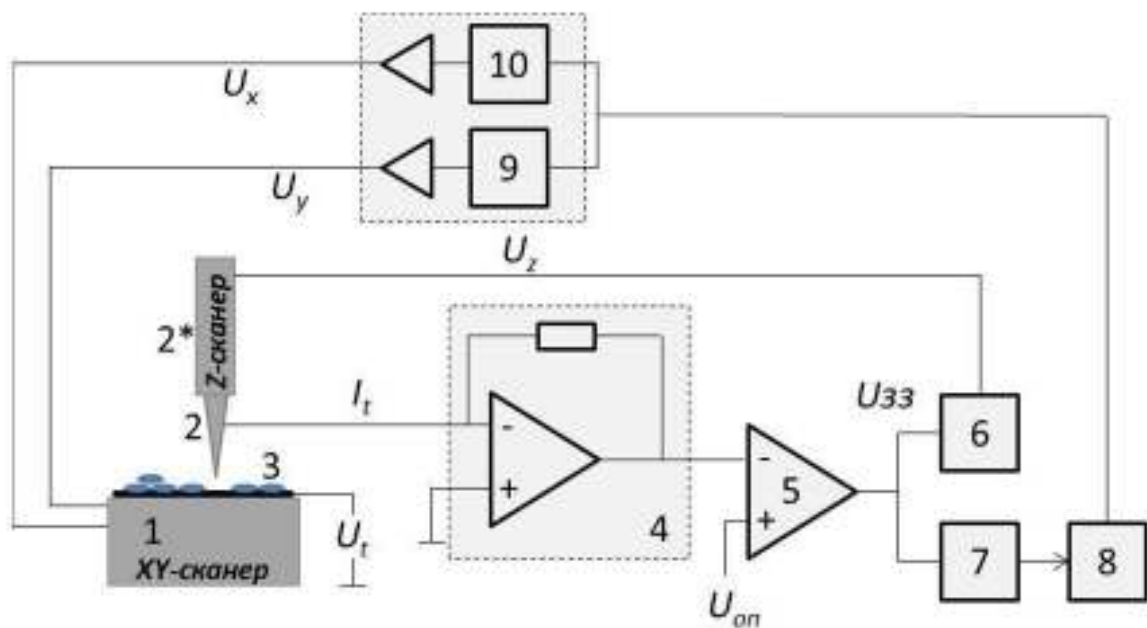


Рис. 2.1. Принципова схема СТМ. 1 – п'єзосканер, 2 – вістря, 3 – зразок, 4 – вхідний підсилювач, 5 – компаратор напруг, 6 – блок підсилювачів і фільтрів, 7 – аналогово-цифровий перетворювач, 8 – персональний комп'ютер, 9, 10 – цифро-аналогові перетворювачі сигналів розгортки «x» і «y».

Прикріплений до п'єзоманіпулятора 1 зразок 3 за допомогою системи грубого підводу наближається до вістря 2, яке зафіксоване на нерухомій основі 2*. Грубе наближення відбувається до моменту виникнення тунельного струму I_t у ланцюзі «вістря-зразок». Тунельний струм I_t подається на вхід операційного підсилювача 4, вихідний сигнал U_4

якого пропорційний тунельному струму. Цей сигнал подається на вхід компаратора 5, де порівнюється з опорною напругою $U_{оп}$, яка визначає встановлений для вимірювання тунельний струм (задається програмно). Вихідний сигнал компаратора 5 (сигнал неузгодження) подається на п'єзоелемент Z через блок підсилювачів і фільтрів 6. Інформація про рельєф міститься в сигналі виходу підсилювача 5 і передається через аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) 7 на комп'ютер 8. Сигнали строкової і кадрової розгортки генеруються комп'ютером 8 в цифровому форматі і передаються на X- і Y- п'єзоелементи через відповідні цифро-аналогові перетворювачі (ЦАП) 9 і 10.

Вся система сканування в цілому розміщується на віброізоляційній розв'язці з електронною системою придушення акустичних завад. Власна частота базису розв'язки лежить в інтервалі 0.5-2 Гц. Процес сканування поверхні починається з моменту появи тунельного струму.

При СТМ-дослідженнях на інтерфейсі рідина-тверде тіло вістря занурюється безпосередньо у краплю розчину, яка покриває підкладку і не контактує із стінками комірки (рис. 1.1). Це забезпечує «квазівакуумні» умови і достатню для СТМ-вимірювань чистоту інтерфейсу. Товщина шару рідини складає $\sim 50-100$ мкм.

2.2. Режими роботи СТМ

Два основних режими роботи СТМ - постійного струму та постійної висоти (рис. 2.2).

У режимі постійного струму система зворотного зв'язку (СЗЗ) контролює ширину проміжку між вістрям і поверхнею (s), і стабілізує тунельний струм ($I_t = \text{const}$). Зміна s призводить до деформації п'єзоелемента, тому інформація про рельєф міститься у керуючій напрузі $U(X,Y)$.

У режимі постійної висоти (рис. 2.2,б) вістря рухається у площині, паралельній поверхні підкладки ($s = \text{const}$). Інформація про рельєф поверхні міститься в сигналі тунельного струму. Цей режим дозволяє

здійснювати сканування при високих швидкостях, що суттєво зменшує вплив температурного дрейфу. Проте, внаслідок нелінійної залежності струму тунельного проміжку від висоти, відбувається викривлення Z-координати. Також, при великих швидкостях сканування є небезпека пошкодження вістря внаслідок прямого механічного контакту з нерівностями поверхні.

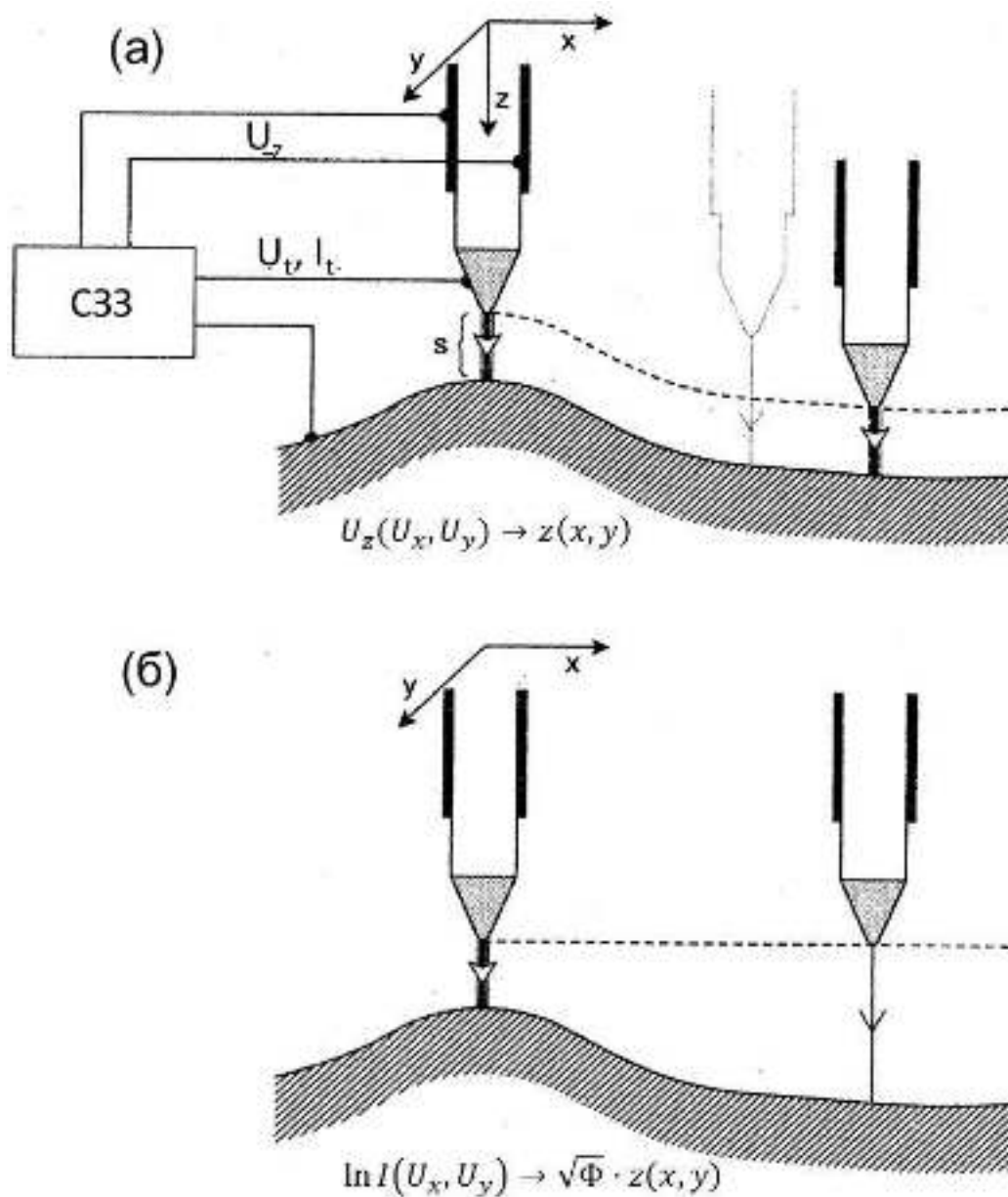


Рис. 2.2. (а) – Режим сталого струму. (б) – Режим сталої висоти [18].

Сканувальна тунельна спектроскопія

Режим роботи СТМ, що використовується для визначення локальної густини електронних станів (LDOS) та ширини забороненої зони. Метод

базується на залежності тунельного струму від числа станів, що утворюють тунельний контакт провідників в інтервалі енергій від 0 до eU_t , що розраховуються до рівня Фермі (U_t – напруга у тунельному проміжку).

Цей режим використовувався в роботі для дослідження локальних вольт-амперних характеристик плівок рубрену. ВАХ вимірювались при розімкненому зворотньому зв'язку і заблокованому скануванні. Величини U_t та I_t змінювались у межах ± 10 В та ± 10 нА відповідно.

2.3. Приготування вістер

Вимозі щодо відсутності особливостей у густині станів матеріалу вістря відповідають такі матеріали, як вольфрам, платина та платиново-іридієві сплави. В невакуумних умовах (рідина, повітря) традиційно використовують хімічно інертний сплав Pt-Ir, 20:80%.

Приготування вістер проводилось безпосередньо перед вимірюванням з платиново-іридієвого дроту (Pt-Ir, 80%:20%, діаметр 0,250 мм, поставка фірми «Good Fellow»). Вістря мали високу жорсткість і дозволяли проводити дослідження при швидкостях сканування до 3000 нм/с, а також забезпечували отримання молекулярного та інтрамолекулярного розділення моношарів. Якість вістер перевірялась на тестовій підкладці графіту.

2.4. Приготування підкладок

Завдяки слабкій Ван-дер-ваальсовій взаємодії між атомними шарами, *атомно-гладка поверхня графіту* може бути отримана шляхом відриву декількох поверхневих шарів за допомогою клейкої стрічки.

СТМ-зображення приготованої у такий спосіб поверхні виявляли атомно-гладкі тераси протяжністю ~ 100 нм (рис. 2.3). Висота сходинки кратна $\sim 0,34$ нм, що відповідає відстані між сусідніми шарами в монокристалі графіту.

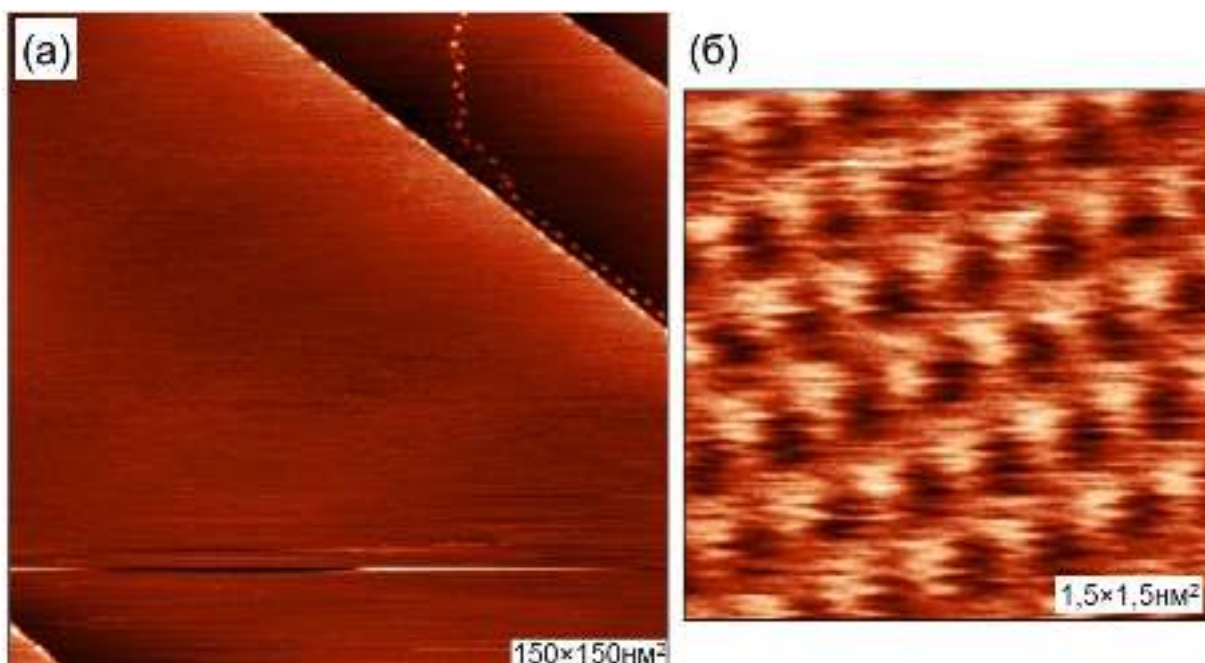


Рис. 2.3. СТМ-зображення атомно-гладкої поверхні ВОПГ (а) великого масштабу ($I_t = 64$ пА, $U_t = 322$ мВ) та (б) атомарного розділення ($I_t = 196$ пА, $U_t = 366$ мВ).

Атомно-гладка поверхня золота

Використовувались комерційні плівки золота товщиною ~ 200 нм, напорошені на слюду. Після напорошення на пластини слюди плівки золота мають зернисту структуру. Атомно-гладкі поверхні готувались за технологією, описаною у [144]. Невакуумне відпалення проводилось у полум'ї газового пальника (пропан/бутан) безпосередньо перед нанесенням ОП. Підкладка поступово прогрівалася від 50°C до 150°C протягом 90 секунд, після чого вводилась в зону полум'я з температурою $\sim 350^\circ\text{C}$ на 2-3 секунди. СТМ-зображення приготовлених у такий спосіб підкладок виявляли лінії реконструкції поверхні Au(111), що свідчить про високу хімічну чистоту поверхні.

Після відпалювання поверхня Au(111) являє собою сукупність трикутних атомно-гладких терас, розділених сходинок (рис. 2.4,б). Напрямки сходинок паралельні до основних кристалографічних напрямків грані (111). Протяжність терас досягає сотень нанометрів, а висота

сходинок кратна $\sim 2,4 \text{ \AA}$, що відповідає відстаням між атомними площинами Au(111).

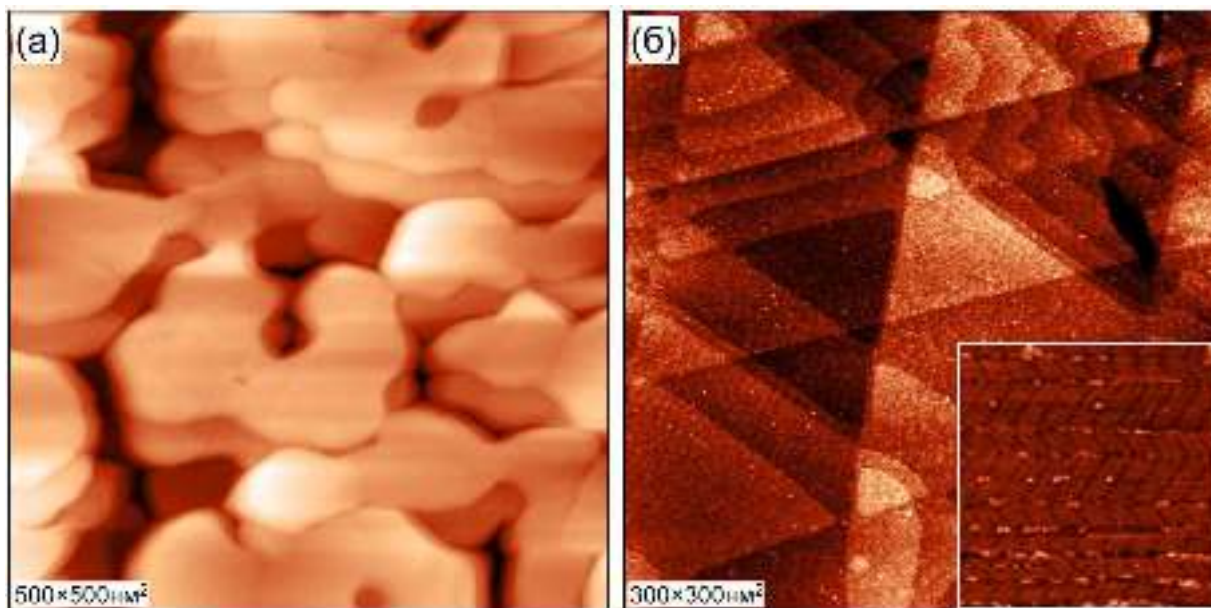


Рис. 2.4. Морфологія плівки на різних етапах процедури відпалювання. Вставка – лінії реконструкції Au(111) ($U_t = 250 \text{ мВ}$, $I_t = 200 \text{ пА}$, $75 \times 75 \text{ нм}^2$).

2.5. Нанесення плівок на підкладку

Фізадсорбовані плівки аліфатичних сполук, їх похідних та ароматичних сполук наносились на свіжовиготовлені підкладки шляхом осадження з розчину. Для отримання моношару концентрація розчину речовини, що досліджувалась нижча за поріг вимірювання. Тому, для забезпечення відтворюваності процедур нанесення використовувалась *лабораторна міра концентрації*. Процедура виготовлення розчину полягала у наступному:

1) Надлишкова кількість порошку молекул розчинялась у відповідному розчиннику. В результаті утворювався насичений розчин, так званий, вихідний розчин.

2) Для подальшого зменшення концентрації до вихідного розчину додатково додавався розчинник.

У роботі *n*-тетрадекан ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, Aldrich), *n*-гексадекан ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, Aldrich), фенілоктан ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}$, Aldrich), етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 1,2,4-

трихлоробензен ($C_6H_6Cl_3$, Aldrich), *N,N*-диметилформамід (DMF) використовувались як розчинники. Чистота була не менше 99,5%.

Моношари алкан- та діамантантіолів отримувались шляхом занурення свіжовиготовленої підкладки Au(111) у розчин відповідної речовини в етанолі. Ароматичні тіоли наносились з розчину в тетрадекані.

Клиновидні плівки рубрену наносились методом термічного вакуумного напорошення.

У цій роботі СТМ-зображення отримувались у режимі постійного струму без будь-яких процедур фільтрації, за винятком віднімання середнього нахилу площини сканування для покращення наочності.

Характерні параметри сканування $U_t = 100\text{--}600$ мВ, $I_t = 3\text{--}300$ пА, і швидкість сканування 0,1-0,4 мкм/сек. Для отримання оптимального контрасту, зменшення шумів параметри сканування (U_t , I_t) підбирались окремо для кожного зразка.

Чистка вістер проводилася шляхом подачі імпульсів напруги $U_t = \pm 3\text{--}5$ В впродовж 1-100 мсек.

Температурний дрейф при скануванні не перевищував 1 нм/хв.

Похибка при вимірюванні відстаней у площині (*X-Y*) не перевищувала 5%.

Для отримання і обробки результатів в роботі використовувалось програмне забезпечення *Nova* (версія 1.0.26.1443).

Структури молекул змодельовані у хімічному редакторі *Acdlabs12.0*.

2.6. Висновки

1) Проведено адаптацію СТМ до вимірювань у рідині (розчинники *n*-тетрадекан ($n\text{-}C_{14}H_{30}$), *n*-гексадекан ($n\text{-}C_{16}H_{34}$), фенілоктан ($C_{14}H_{22}$), етанол (C_2H_5OH), 1,2,4-трихлоробензен ($C_6H_6Cl_3$), *N,N*-диметилформамід (DMF).

2) Розроблено і апробовано методику нанесення надтонких плівок сполук, що досліджувались на атомно-гладких поверхнях графіту та Au(111).

3) Експериментально знайдено параметри сканування, при яких забезпечується неруйнівний режим вимірювань для плівок кожної з речовин, що досліджувались.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ НАДТОНКИХ ПЛІВОК АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК

Метою цього розділу є порівняльні дослідження структур моношарових плівок *n*-алкану $C_{60}H_{122}$ (далі – **C60**), адсорбованого на атомно-гладких поверхнях Au(111) та графіту. Довжина молекул становить ~7,7 нм (рис. 3.1).

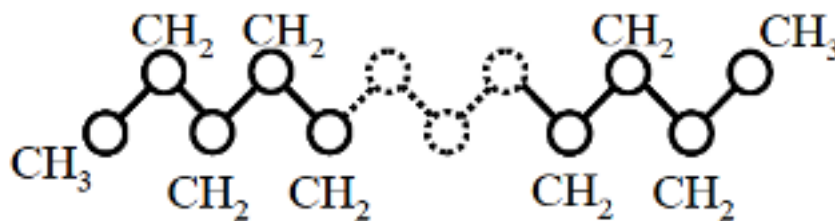


Рис. 3.1. Структура молекули $C_{60}H_{122}$ (**C60**).

Моношари **C60** отримувались шляхом нанесення розчину молекул в тетрадекані ($C_{14}H_{30}$). Для встановлення впливу підкладки на процес самоорганізації експерименти проводились на двох підкладках – Au(111) та ВОПГ.

Наведені у цьому розділі результати було опубліковано у статті [145] та тезах [146–148]

3.1. Моношарові плівки $C_{60}H_{122}$ на Au(111)

Атомно-гладка поверхня Au(111) отримувалась шляхом відпалу золотої підкладки. Порошок **C60** розчинявся в *n*-тетрадекані (Aldrich) у концентрації, достатній для формування моношару (*лабораторна концентрація*). Краплина розчину наносилась при кімнатній температурі. СТМ-зображення отримувались у режимі постійного струму (50-200 пА) та напругах 200-700 мВ для різних зразків.

СТМ-зображення крупного масштабу (рис. 3.2) виявляють ламелевидну структуру моношару **C60** на атомно гладких ділянках підкладки Au(111). Спостерігаються моноатомні сходинок поверхні золота

(висота 2,4 Å), що підтверджується аналізом Z-перерізів (рис. 3.2, вставка). Чорні плями являють собою заглиблення на поверхні підкладки. Оскільки їх глибина кратна висоті моноатомної сходинки Au(111), ми асоціюємо їх з вакансіями у плівці золота.

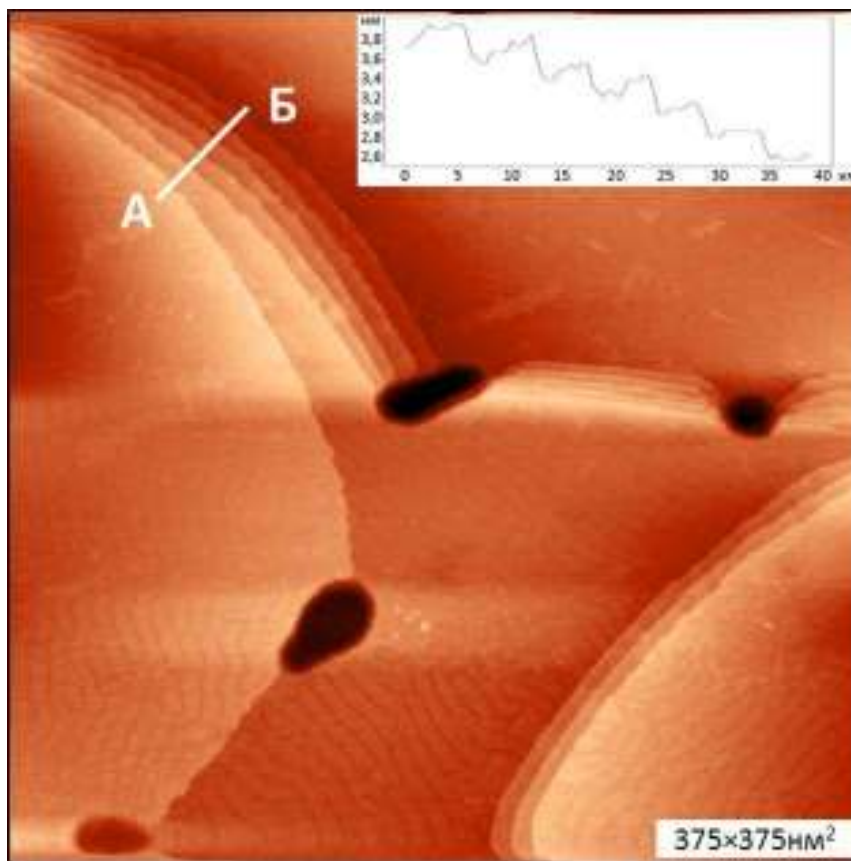


Рис. 3.2. СТМ-зображення моношару **C60** на Au(111). Параметри сканування $I_t = 200$ пА, $U_t = 236$ мВ.

Моношар **C60** на Au(111) має ламелеподібне пакування (рис. 3.3), при чому спостерігаються ламелі двох типів.

В ламелях першого типу ((1) на рис. 3.3,б) ширина ламелі співпадає з довжиною молекул ($l = 7,7$ нм). Це означає, що головні вісі молекул в таких ламелях перпендикулярні до борозенок між ламелями (прямокутне пакування). Ламелі другого типу мають ширину меншу, ніж довжина молекули ((2) на рис. 3.3,в) і становить $\sim 6,8$ нм. По ширині ламелі a і довжині молекул l , можна знайти кут нахилу осей молекул до напрямку ламелі: $\beta = \arcsin \frac{a}{l}$. У конкретному випадку $\beta \approx 60^\circ$, що відповідає косокутному пакуванню.

Характерно, що прямокутне і косокутне пакування можуть співіснувати в межах однієї ламелі. Це спричиняє зміну напрямку ламелі, призводячи до зигзагоподібного пакування (девіація ламелей).

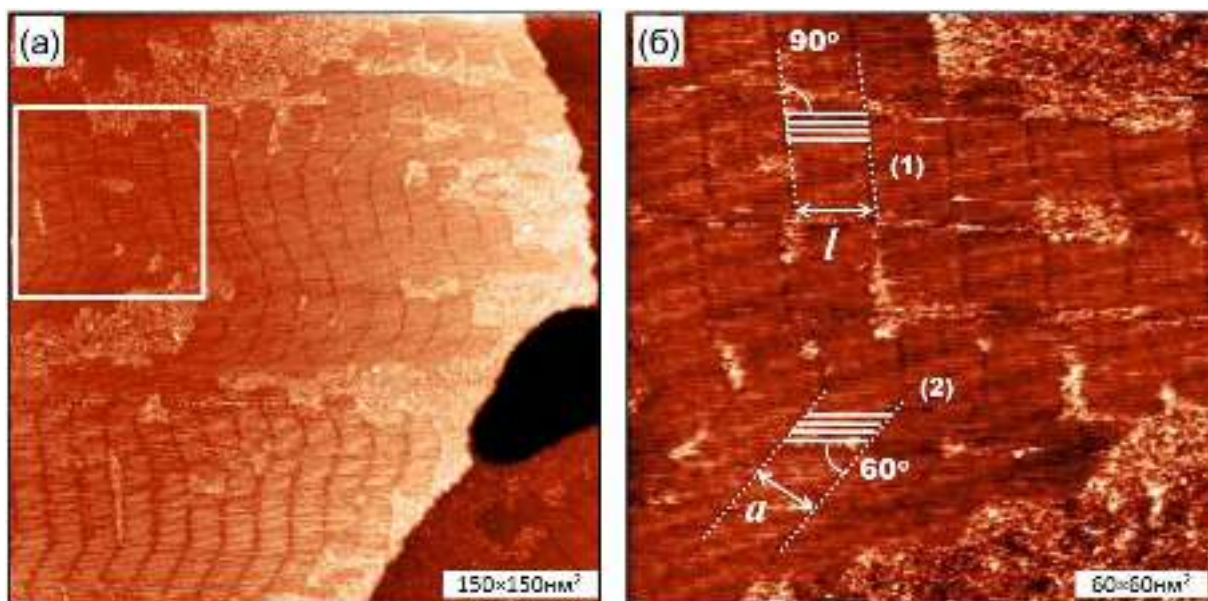


Рис. 3.3. Співіснування двох типів пакувань в моношарі **C60** на Au(111). Параметри сканування $I_t = 200$ пА, $U_t = 236$ мВ.

Розрахунки енергії моношару стрижнеподібних молекул на поверхні вказують на немонотонний характер залежності енергії від кута β [149]. Головний мінімум енергії припадає на $\beta = 90^\circ$, що відповідає прямокутному пакуванню. Локальний мінімум спостерігається для $\beta = 60^\circ$ (косокутне пакування). З цього витікає, що прямокутне пакування відповідає стабільному стану плівки, а косокутне – метастабільному. Таким чином, для моношару **C60** спостерігається співіснування двох фаз – стабільної та метастабільної. Ці стани розділені енергетичним бар'єром. Очевидно, що при подоланні цього бар'єру шляхом додаткового підігріву зразка (або розчину, з якого наноситься адсорбат) косокутне пакування повинне трансформуватись в стабільну прямокутну структуру. Дійсно, наші експерименти підтверджують, що при нанесенні плівок з гарячих розчинів ($t^\circ > 60^\circ\text{C}$) пакування моношару переважно прямокутне, за виключенням відхилень, спричинених

дефектами підкладки (дислокації невідповідності, відсутність реконструкції, забруднення та інші).

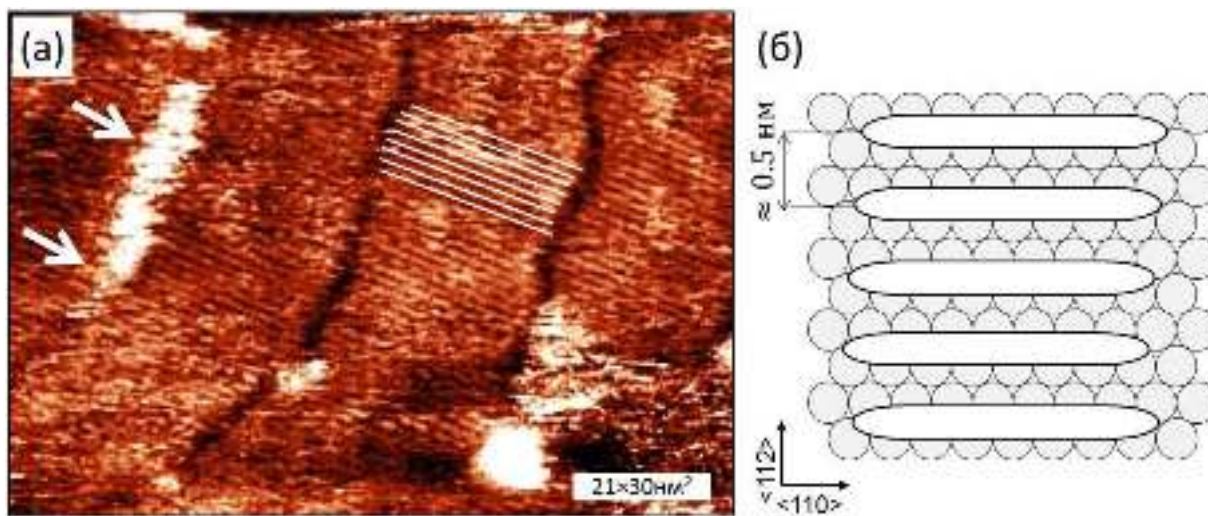


Рис. 3.4. (а) - СТМ-зображення **C60** з молекулярним розділенням. Параметри сканування $I_t = 210$ пА, $U_t = 266$ мВ. (б) – Модель пакування молекул **C60** на Au(111) [145].

СТМ-зображення з молекулярним розділенням дозволяє встановити міжмолекулярні відстані, а також виявляє деякі аномалії пакування. На рис. 3.4 видно ділянку з упорядкованим моношаром (центральна частина) і розупорядковані області (правий нижній кут). Відрізками позначені окремі молекули **C60**. Відстань між головними осями молекулами становить ~ 5 Å, що відповідає відстані між двома другими адсорбційними борозенками поверхні Au(111). Це означає, що плівка сумірна з підкладкою у напрямку $\langle 112 \rangle$ (епітаксія). Довжина відміченого стрижня відповідає довжині молекули з похибкою $\sim 5\%$.

Як видно, сусідні молекули в ламелях можуть бути зсунуті одна відносно одної у різних напрямках. Відхилення від прямокутного пакування свідчить про те, що плівка не знаходиться в стані абсолютного мінімуму енергії, а відповідає деякому метастабільному стану. За рахунок взаємного зсуву сусідніх молекул борозенки між ламелями являють собою місця переважної адсорбції, в яких можуть осаджуватись як самі молекули **C60**, так і супутні домішки або молекули розчинника. Виділена стрілками

на рис. 3.4 область з підвищеним СТМ-контрастом відповідає адсорбованому на борозенці кластеру, склад якого не вдалося встановити.

Особливістю моношарів *n*-алканів є їх «тунельна прозорість», що надає можливість одночасно спостерігати як структуру моношару, так і ознаки підкладки. В результаті СТМ-зображення являють собою суперпозицію ліній реконструкції підкладки та структури плівки (рис. 3.5), що спостерігається протягом десятків годин після нанесення плівки при різних параметрах сканування. Саме ця особливість СТМ-контрасту дозволяє визначити орієнтацію нанесеного моношару по відношенню до підкладки. Відомо, що лінії реконструкції паралельні кристалографічному напрямку $\langle 112 \rangle$. У той же час кут між напрямком ламелей та лініями реконструкції легко визначається з СТМ-зображень. Як видно на рис. 3.5 він становить 30° і вказує на те, що головні вісі молекул паралельні напрямку $\langle 101 \rangle$ або $\langle 011 \rangle$.

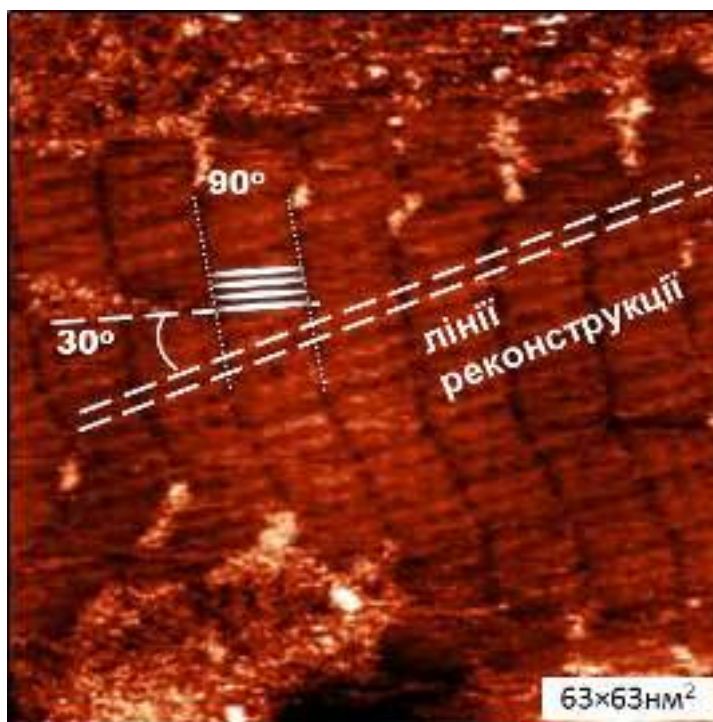


Рис. 3.5. Суперпозиція моношару та ліній реконструкцій. Параметри сканування: $I_t = 200$ пА, $U_t = 236$ мВ.

Статистика наших спостережень показує, що на атомно-гладкій, але нереконструйованій поверхні Au(111) упорядкування **C60** не

спостерігається. Це підтверджується і попередніми дослідженнями адсорбції *n*-алканів ($n < 60$) [34-37]. Ключову роль реконструкції поверхні Au(111) в процесі самоорганізації можна пояснити двома принципово важливими факторами.

Відомо, що однією з необхідних умов упорядкування адсорбату є наявність кристалографічних напрямків на поверхні. Однак наші СТМ-дослідження підкладок, які не пройшли процедуру відпалу (або режим відпалу був недостатнім), не виявляють ознак впорядкування атомів першого шару. Приклад такої поверхні наведено на рис. 3.6. Як видно, форма терас відрізняється від трикутної, самі краї сходинок не прямолінійні і до того ж нестабільні в процесі сканування. На такій нереконструйованій поверхні атоми першого шару знаходяться у «квазі-рідкому» стані. Після процедури відпалу поверхня переходить у стан твердого кристалу з відповідною симетрією, що супроводжується створенням орієнтаційного поля підкладки, яке і визначає структуру нанесеного моношару.

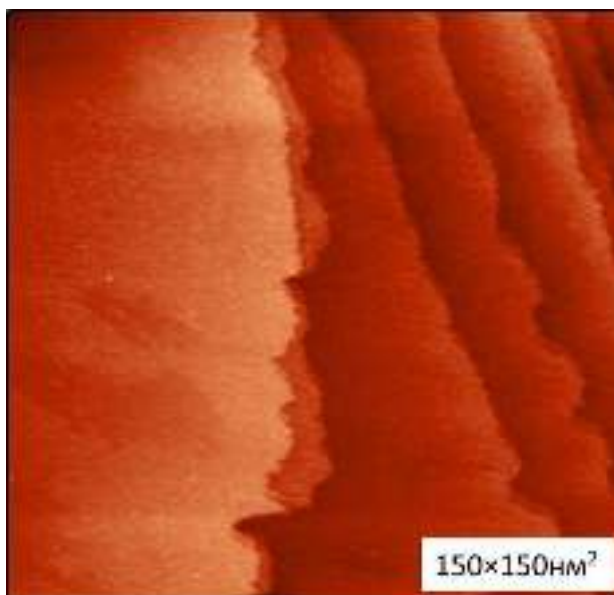


Рис. 3.6. Нереконструйована поверхня Au(111) (неповний відпал підкладки).

Другий фактор обумовлений зміною геометрії поверхні в процесі реконструкції. Аналіз СТМ-зображень показує, що головна вісь

адсорбованої молекули не може бути перпендикулярною до напрямку $\langle 112 \rangle$, тобто кристалографічний напрямок $\langle 110 \rangle$ виявляється забороненим для адсорбції *n*-алканів. Нееквівалентність напрямку $\langle 110 \rangle$ напрямкам $\langle 101 \rangle$ і $\langle 011 \rangle$ пояснюється зміною геометрії поверхні Au(111) у результаті реконструкції. Так, на нереконструйованій поверхні відстань між двома сусідніми адсорбційними борозенками вздовж трьох основних кристалографічних напрямків складає 0,5 нм. Ця відстань не співпадає з рівноважною відстанню в об'ємному кристалі *n*-алканів (0,48 нм). У процесі реконструкції відбувається стискання комірки вздовж напрямків $\langle 121 \rangle$ та $\langle 211 \rangle$ (рис. 3.7). При цьому відстань між адсорбційними борозенками в цих напрямках зменшується до 0,48 нм, тоді як вздовж напрямку $\langle 112 \rangle$ вона залишається незмінною. Це призводить до порушення епітаксiального відношення між адсорбованим моношаром і підкладкою вздовж напрямку $\langle 112 \rangle$.

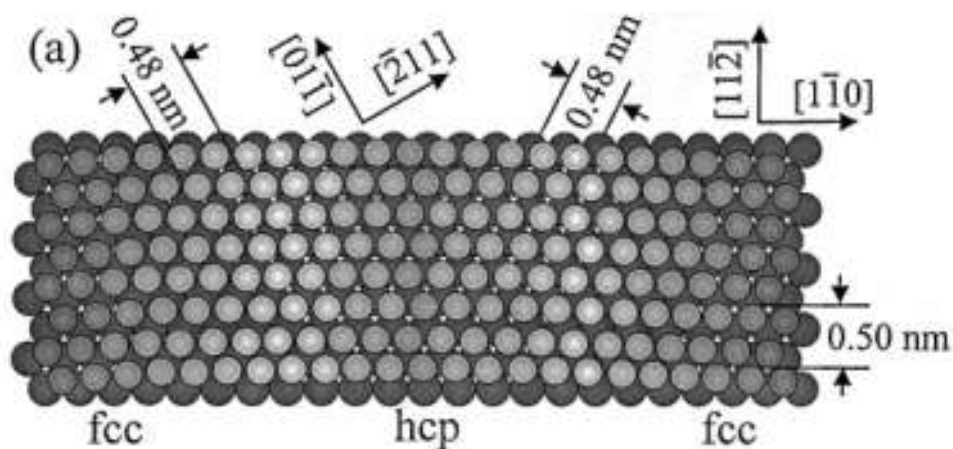


Рис. 3.7. Деформація комірки Au(111) при реконструкції поверхні [63].

Отже, отримані нами результати з **C60** ще раз підтверджують, що реконструкція поверхні Au(111) є необхідною умовою самоорганізації *n*-алканів.

3.2. Моношари C₆₀H₁₂₂ на графіті

Атомно-гладка поверхня графіту отримувалась шляхом механічного сколювання кристалу ВОПГ. Краплина розчину порошку **C60** в *n*-

тетрадекані (Aldrich) наносилась при кімнатній температурі. STM-зображення записувались у режимі постійного струму 27-200 пА та напрузі 200-700 мВ для різних зразків.

Типове STM-зображення моношару **C60** виявляє характерну для *n*-алканів ламелеподібну структуру (рис. 3.8). Виміряна ширини ламелей співпадає з довжиною молекули **C60**, що свідчить про прямокутне пакування молекул в кожній ламелі.

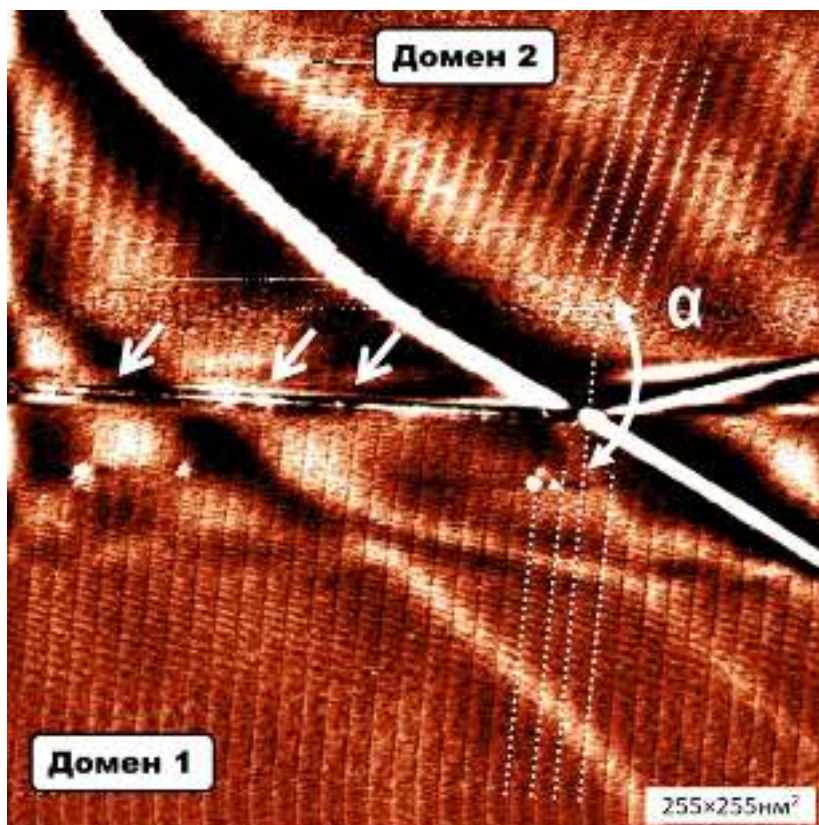


Рис. 3.8. Крупномасштабне STM-зображення моношару **C60** на графіті. Параметри сканування $I_t = 40$ пА, $U_t = 510$ мВ.

Звертає на себе увагу те, що кут α між напрямками ламелей у доменах 1 і 2 відрізняється від очікуваного кута 120° (кут між еквівалентними кристалографічними напрямками графіту) і становить $\sim 170^\circ$. Це можна пояснити тим, що ділянка сканування представлена двома розорієнтованими монокристалічними доменами. В межах кожного домену спостерігаються області з підвищеною яскравістю, що зумовлено гофрируванням першого атомного шару графітової підкладки. Границя

розділу між доменами також має підвищений СТМ-контраст, що типово для міждоменних стінок на поверхні графіту [35,36]. Підсилення СТМ-контрасту зумовлено присутністю обірваних валентних зв'язків з аномальною електронною густиною, а також заповненими зв'язками з відмінними від 120° валетними кутами. В межах домена 1 в середній частині растру вздовж напрямку швидкої розгортки (білі стрілки) спостерігається область з підвищеною яскравістю, яку теж можна інтерпретувати як доменну стінку, але між доменами з однаковим кристалографічним напрямком.

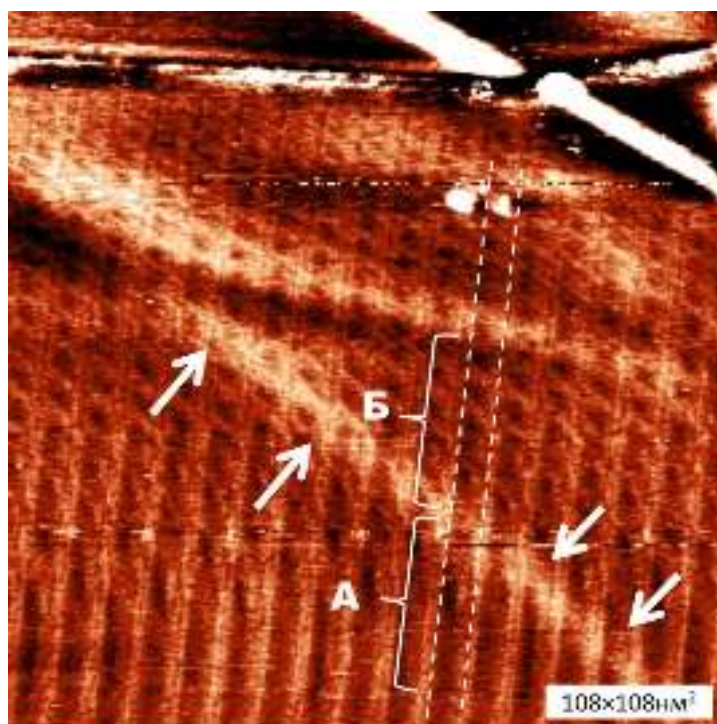


Рис. 3.9. Збільшене СТМ-зображення фрагменту ділянки, показаної на рис. 3.8. Параметри сканування $I_t = 69$ пА, $U_t = 510$ мВ [145].

Збільшене СТМ-зображення ділянки на рис. 3.9 виявляє аномалії СТМ-контрасту в межах однієї ламелі (виділена пунктирними лініями). Як видно, на фрагменті ламелі А не спостерігаються модуляції СТМ-контрасту, тоді як на фрагменті Б чергуються області з підвищеним і пониженим контрастом, що характерне і для ламелей, розташованих праворуч і ліворуч. Це обумовлено формуванням так званих «муарових» картин, які виникають при суперпозиції ґраток з близькими періодами. У

нашому випадку одна з ґраток утворюється атомами поверхневого шару графіту (2,46 Å), друга – CH_2 -групами молекул адсорбованого моношару (2,51 Å). Очевидно, що субангстремна деформація або зсув кожної з ґраток може призводити до змін результуючої муарової картини у мезоскопічному масштабі. Так на рис. 3.9 фрагмент А і Б розділений «гофром» на поверхні графіту (показано стрілками). Наявність гофру зумовлює деформацію обох ґраток, суперпозиція яких відповідає за формування муарового STM-контрасту.

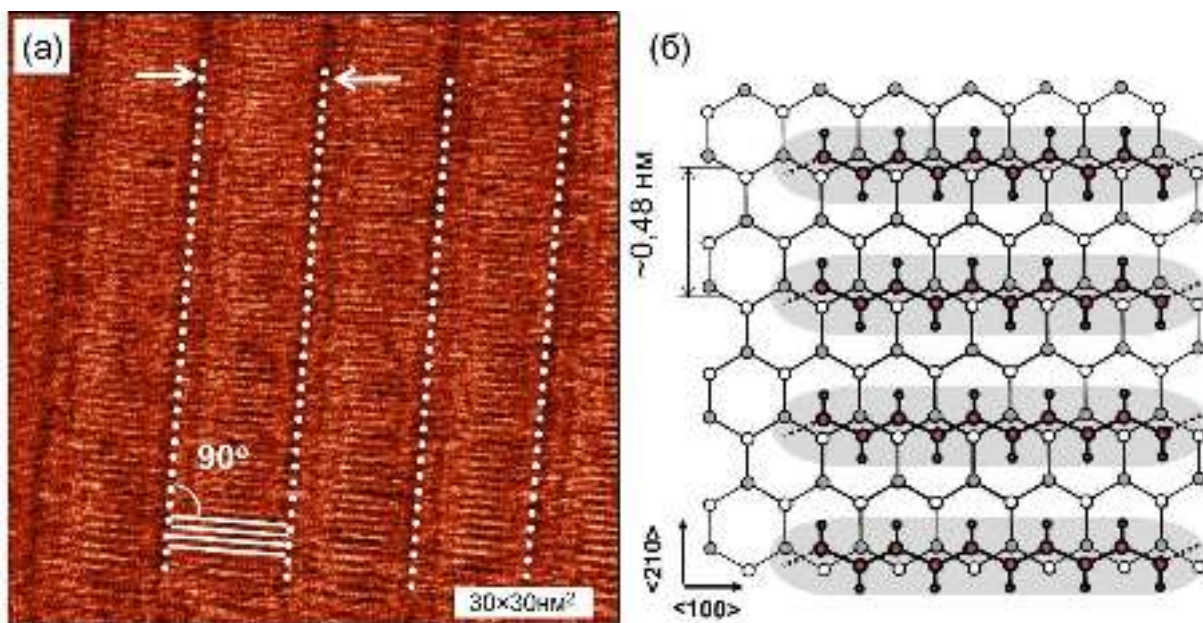


Рис. 3.10. (а) – STM-зображення моношару **C60** на графіті. Пунктирні лінії – борозенки між ламелями. Білими відрізками показані молекули **C60**. Параметри сканування: $I_t = 30$ пА, $U_t = 255$ мВ. (б) – Модель пакування [145].

При зменшенні масштабу проявляється внутрішня структура ламелей. Молекули **C60** схематично показані білими відрізками.

Немонотонна зміна яскравості CH_2 -груп вздовж напрямку головних осей молекул обумовлена неспівпадінням періоду алкільного ланцюга (2,51 Å) та періоду потенціального рельєфу поверхні графіту у напрямку $\langle 100 \rangle$ (2,46 Å, несумірний моношар). Взаємна орієнтація моношару по відношенню до підкладки визначалась в експериментах, в яких при певних

режимах сканування одночасно спостерігалася структура підкладки і структуру нанесеного моношару. Відсутність довгоперіодних модуляцій вздовж ламелей свідчить про сумірність моношару з підкладкою в цьому напрямку.

Зосереджуючись на розділені окремої молекули, можна бачити, що на СТМ-зображенні вона являє собою періодичне розташування рівновіддалених плямок з підвищеною яскравістю. Кожна плямка відповідає окремій CH_2 -групі. Оцінка кількості CH_2 -груп показує, що їх вдвічі менше, ніж загальна кількість у молекулі **C60** (30 замість 60). Таким чином, на СТМ-зображенні спостерігається кожна друга група $-\text{CH}_2$. Це пов'язане з тим, що парні і непарні CH_2 -групи мають різне атомне оточення з боку підкладки. Добре відомо, що поверхня графіту складається з двох типів атомів вуглецю: α - і β -, які відрізняються положенням по відношенню до атомів другого шару (рис. 3.10,б). Відповідно до моделі пакування *n*-алканів на графіті, запропонованою Грожеком [53], площина вуглецевого скелету молекул паралельні підкладці, а головні осі паралельні напрямку $\langle 100 \rangle$. З рис. 3.10,б видно, що при такому розташуванні половина CH_2 -груп знаходяться поблизу α -атомів, а друга половина – біля β -атомів підкладки. Оскільки СТМ-контраст чутливий до атомного оточення, парні і непарні алкільні групи мають різну яскравість. Таким чином, при сталих параметрах сканування на СТМ-зображенні будуть відображатись або парні, або непарні CH_2 -групи.

СТМ-контраст борозенок між ламелями. Наші спостереження показують, що СТМ-контраст борозенок між ламелями може суттєво змінюватись при одних і тих же параметрах сканування. Це може бути пояснено двома причинами: 1) зміна геометрії вістря; 2) зміна відстані δ між CH_3 -групами молекул в сусідніх ламелях.

Зміна геометрії вістря може відбуватись як за рахунок дифузії атомів самого вістря, так і за рахунок «налипання» досліджуваних молекул, молекул розчинника чи сторонніх домішок. Так на рис. 3.11 ми

спостерігаємо інверсію СТМ-контрасту борозенок після проходження вістрям області неоднорідності (показана стрілкою).

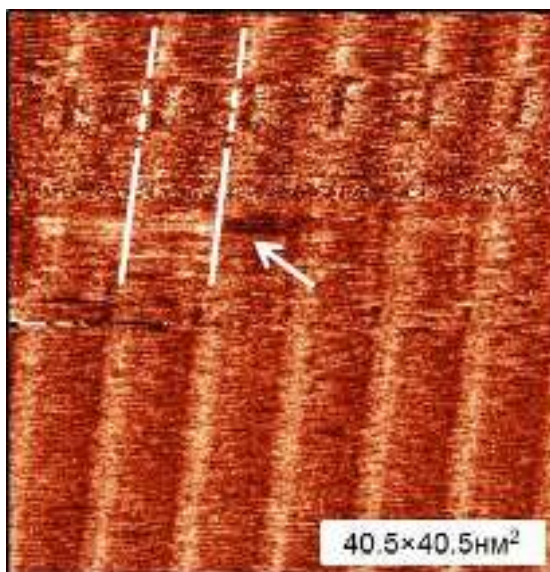


Рис. 3.11. Приклад спонтанної зміни СТМ-контрасту борозенок між ламелями, Параметри сканування $I_t = 32$ пА, $U_t = 263$ мВ.

На рис. 3.12. представлено два послідовних СТМ-зображення однієї і тієї ж ділянки моношару **C60**. Виділений кружком дефект відтворюється на кожному СТМ-зображенні. Видно, що на першому зображенні границі між ламелями мають темний СТМ-контраст, а на наступному – яскравий.

У той же час на рис. 3.12,а контраст борозенок у верхній частині растру темніший, ніж у нижній. Це можна пояснити наступною причиною. Відомо, що стабільний моношар утворюється у результаті балансу латеральної (молекула-молекула) і адгезійної (молекула-підкладка) взаємодій. За такої умови максимальна стабільність (глобальний мінімум в системі моношар-підкладка) досягається при умові, що кожна молекула знаходиться у мінімумі потенціального рельєфу підкладки, а відстань δ між сусідніми молекулами однієї адсорбційної борозенки (між кінцевими CH_3 -групами) відповідає рівноважній відстані в об'ємному кристалі. Однак, завдяки геометричному фактору, реальний стан моношару не відповідає глобальному мінімуму, оскільки в дійсності відстань δ відрізняється від рівноважної чи в більшу, чи в меншу сторону. Це може

призводити до того, що впорядкований моношар на окремих ділянках може бути стиснутим, або розтягнутим, що і призводить до зміни контрасту борозенки між ламелями.

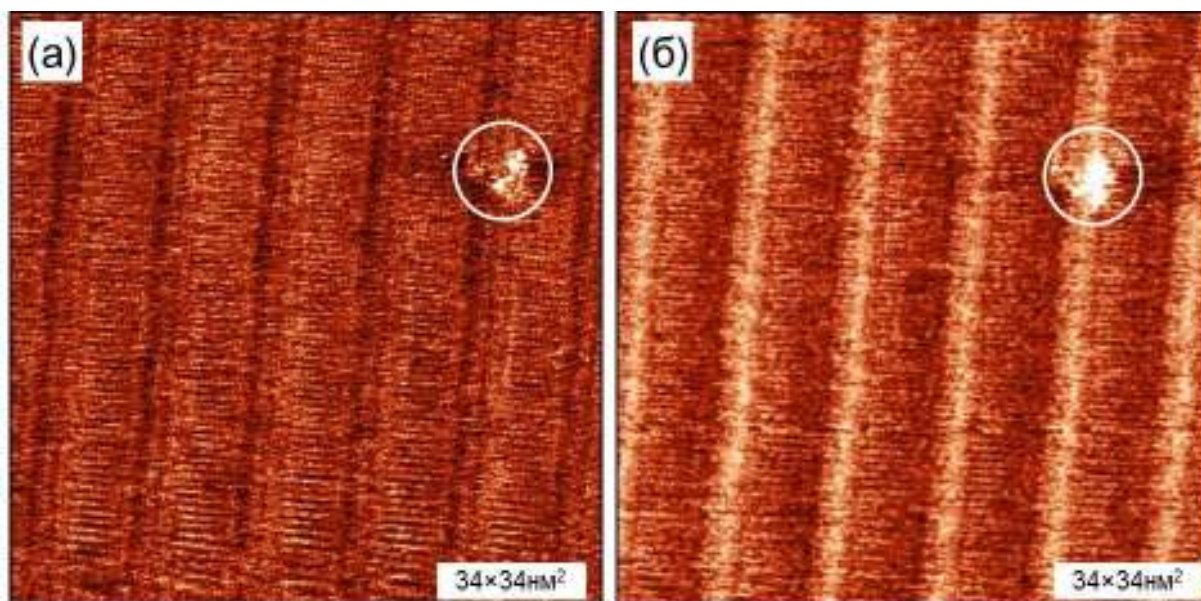


Рис. 3.12. Послідовні СТМ-зображення однієї і тієї ж ділянки. Зміна контрасту борозенок відбувається в межах всього растру сканування. Параметри сканування (а) - $I_t = 30$ пА, $U_t = 255$ мВ; (б) - $I_t = 32$ пА, $U_t = 263$ мВ.

3.2.1. Ротація моношару

СТМ дозволяє досліджувати в реальному часі кінетику процесів у плівці шляхом циклічного сканування однієї і тієї ж області. На рис. 3.13 представлено два послідовних СТМ-зображення ділянки, про що свідчить відтворення характерних дефектів поверхні графіту.

На першому зображенні у домені 1 ламелі направлені під кутом $\sim 30^\circ$ до сходинок, тоді як на наступному зображенні напрямок ламелей перпендикулярний до неї. Таким чином, за час сканування ми спостерігаємо переорієнтацію адсорбованого моношару. Переорієнтація моношару може бути зумовлена вістря́м (“tip-induced”). На наш погляд, цей процес є послідовним у часі колективним процесом, який стартує з утворення зародку у вигляді пари або більше молекул з іншою орієнтацією.

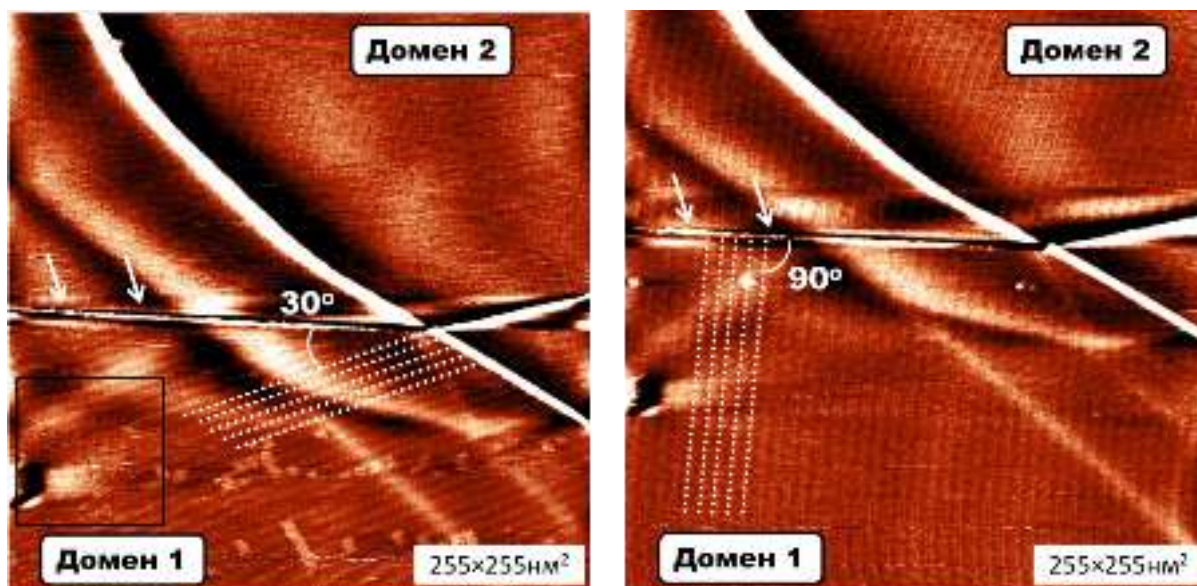


Рис. 3.13. Ротація моношару C60. Параметри сканування $I_t = 98$ пА, $U_t = 500$ мВ. Параметри сканування $I_t = 54$ пА, $U_t = 510$ мВ [145].

В конкретному випадку такий зародок було сформовано поблизу дефекту у вигляді заглиблення, відміченого стрілкою (рис. 3.14).

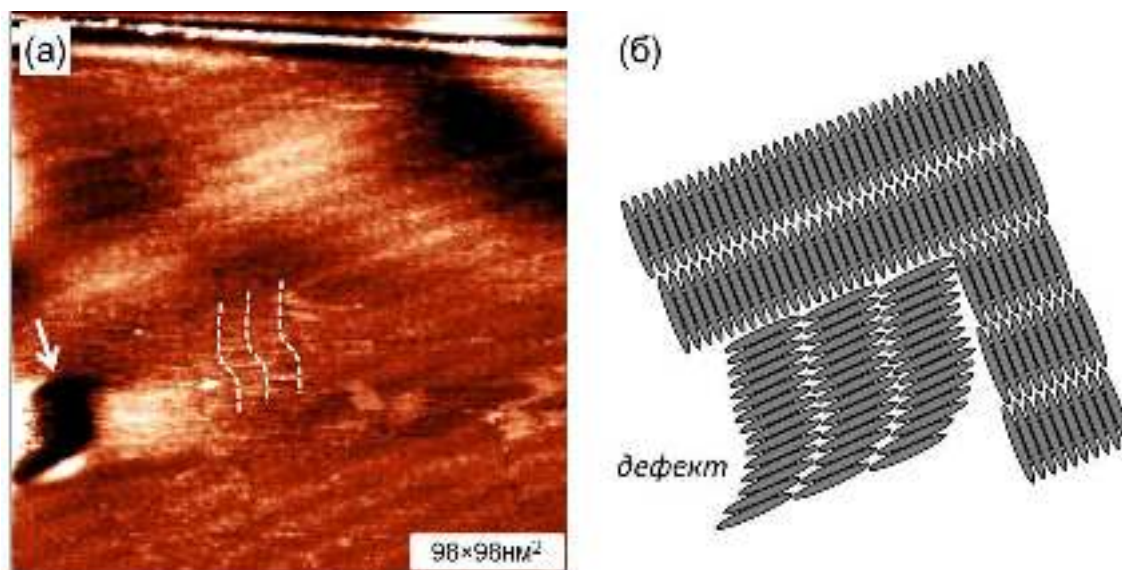


Рис. 3.14. (а) – Початкова стадія формування зародку з аномальною орієнтацією поблизу дефекту (відмічено пунктиром). Параметри сканування $I_t = 98$ пА, $U_t = 500$ мВ [145]. (б) – Схематична модель.

Можна припустити, що процес утворення зародків відбувається під дією орієнтаційного поля, яке є суперпозицією поля вістря і локального поля дефекту. Статистика наших досліджень показує, що переорієнтація

молекул не може відбуватися у відсутності дефектів, оскільки молекули у щільноупакованому моношарі знаходяться в умовах просторового обмеження.

3.3. Кластери другого шару $C_{60}H_{122}$

Однією з важливих задач сучасної наноелектроніки є отримання надтонких високоупорядкованих діелектричних плівок нанесених на напівпровідникову або металічну підкладку. Складність отримання таких плівок пов'язана з труднощами їх дослідження на нанорівні за допомогою традиційних методів мікроскопії. Так електронна і сканувальна тунельна мікроскопія придатні для провідних об'єктів, але вони не можуть бути використані для дослідження об'ємних плівок діелектриків із-за їх недостатньої провідності. У той же час СТМ може забезпечувати молекулярне і субмолекулярне розділення плівок, товщина яких не перевищує моношару.

У цьому випадку СТМ-контраст забезпечується не провідністю самих молекул, а є результатом тунелювання в системі «вістря – адсорбат – підкладка» в цілому. Органічна молекула в тунельному проміжку виступає в ролі об'єкта, який збурює процес тунелювання, що і відображається в СТМ-контрасті [150]. Саме тому при дослідженні моношарових плівок вимоги до провідності самих молекул не є критичними.

Не зважаючи на відносно низьку провідність, при певних умовах сканування нам вдалося візуалізувати бішарові плівки *n*-алканів. Цей результат ставить фундаментальне питання про механізми транспорту заряду через об'ємний діелектрик. З другого боку, він важливий з точки зору розширення можливостей СТМ для контролю початкових стадій росту кристалів діелектриків.

На графімі. СТМ-зображення на рис. 3.15 демонструє ламелеподібну структуру першого моношару, вкриту нанооб'єктами з підвищеною яскравістю. Кожен об'єкт має форму близьку до

прямокутника зі сторонами a і b . Звертає на себе увагу те, що ширина всіх кластерів a однакова і близька до 5,2 нм, а довжина b кратна довжині молекули **C60**. В залежності від довжини кластери можуть бути «одинарними», «подвійними» і більше (показано стрілками). Із-за кратності розмірів ми називаємо їх «магічними кластерами». Схожі кластери були описані у роботі [144] для алканів C48 і C50.

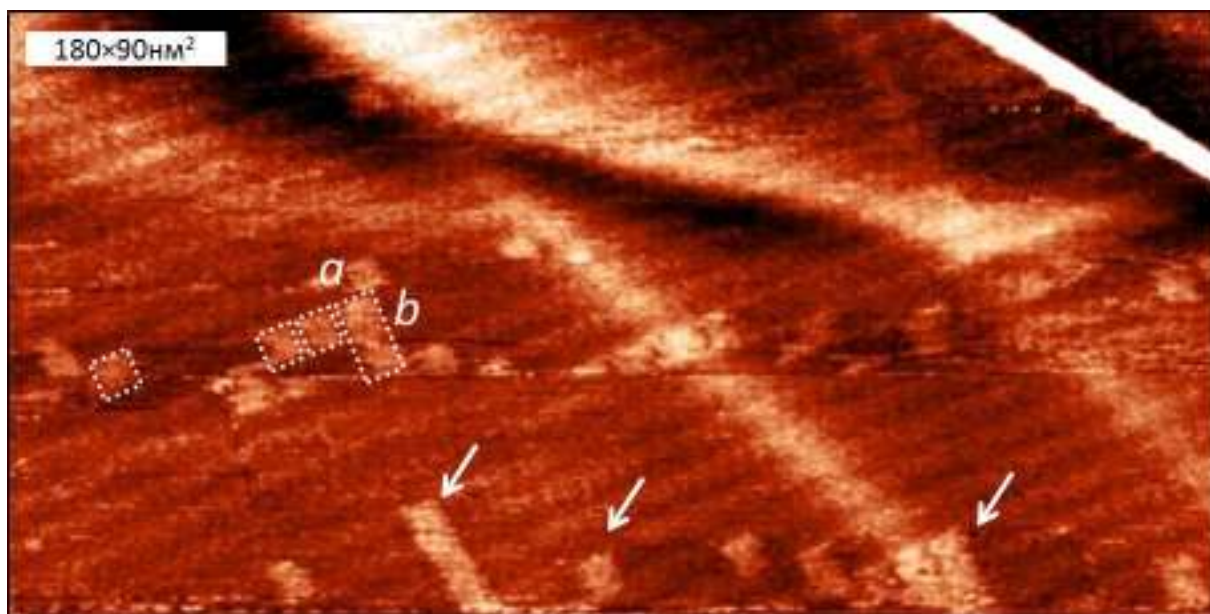


Рис. 3.15. Формування кластерів **C60** у другому шарі. Параметри сканування: $I_t = 98$ пА, $U_t = 500$ мВ.

Підвищений СТМ-контраст і рухливість кластерів свідчить про те, що вони адсорбовані на поверхні першого шару. Характерно, що для всіх кластерів орієнтація по відношенню до першого шару однакова – сторона b перпендикулярна до борозенок між ламелями, а сторона a паралельна їм (рис. 3.16,а). Це свідчить про епітаксiальний характер адсорбції кластерів. Кластери утворюють скупчення, що ще раз непрямым чином свідчить про їх рухливість на поверхні і взаємодію між собою.

Ми експериментально встановили, що для отримання кластерів та їх СТМ-візуалізації необхідне виконання двох умов:

1) розчин, з якого осаджується плівка, повинен бути пересиченим. Це досягалось шляхом випаровування нанесеного на підкладку розчину протягом декількох годин після приготування зразка;

2) умови тунельного проміжку повинні забезпечувати неруйнівний режим сканування, що досягалось при мінімально можливих струмах (< 100 пА) і величинах напруг в інтервалі $300\div 500$ мВ. Ці параметри не є абсолютними, оскільки можуть змінюватись залежно від форми вістря або умов тунелювання.

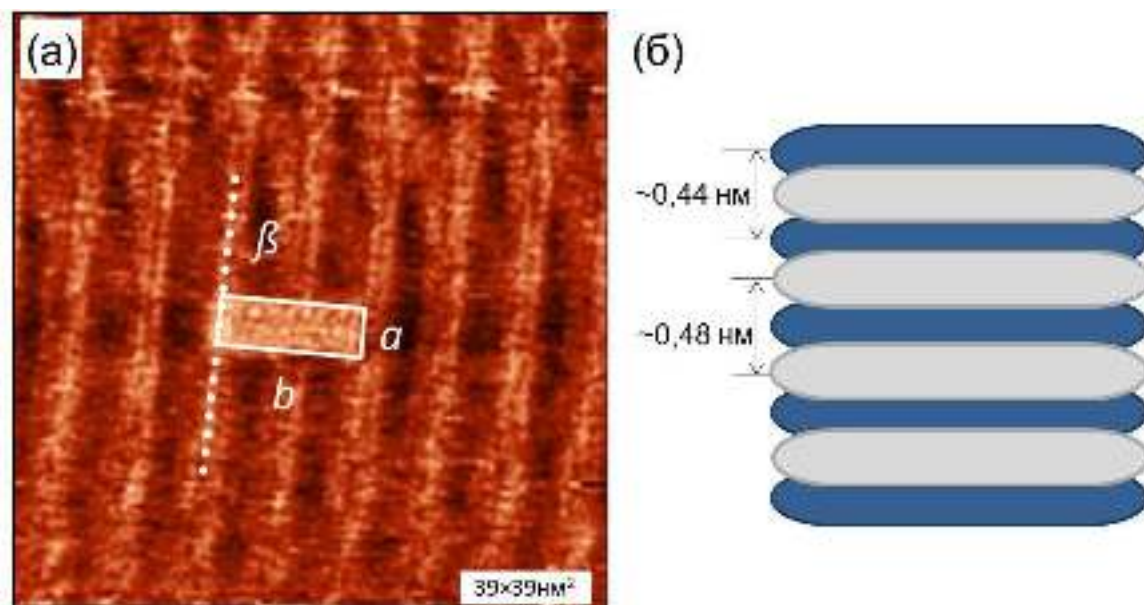


Рис. 3.16. (а) – СТМ-зображення кластера **C60**. Параметри сканування $I_t = 69$ пА, $U_t = 510$ мВ. (б) – Схема розташування молекул другого шару (сірі) відносно першого (сині).

Нами було встановлено, що орієнтація молекул в кластерах співпадає з орієнтацією молекул в першому шарі, що продемонстровано на моделі рис. 3.16,б. Сам факт існування магічних кластерів свідчить про порушення трансляційної симетрії при формуванні кристалу *n*-алканів, що суперечить класичній кристалографії.

Фрагментація другого шару зумовлена дією підкладки. Відомо, що в об'ємному кристалі рівноважна відстань між осями *n*-алканів дорівнює $r_0 = 0,48$ нм, а при адсорбції на графіті ця відстань $r_M^{BOПГ}$ зменшується до $0,44$ нм. Це призводить до несумірності періодів потенціального рельєфу першого ($r_M^{BOПГ}$) і другого (r_0) шару, і як наслідок до формування дислокацій (рис. 3.17). По суті, ці дислокації і є границями між кластерами.

Період невідповідності першого і другого моношару можна розрахувати за формулою [65]: $T_{\text{вопг}} = \frac{r^{\text{вопг}} r_0}{|r^{\text{вопг}} - r_0|} \approx 5,2 \text{ нм}$, що відповідає ширині кластерів a .

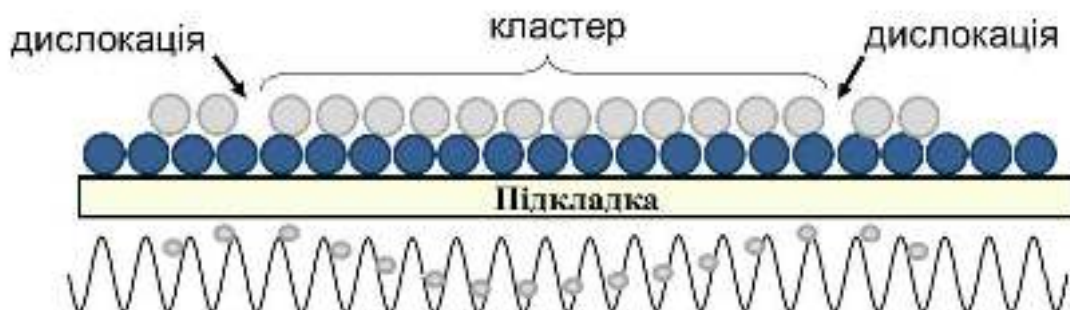


Рис. 3.17. Схематична модель, яка пояснює ффрагментацію другого шару [144]. Молекули першого шару позначені синім, другого – сірим.

З метою вивчення впливу параметрів сканування на стабільність кластерів, ми зосередились на експериментах з усамітненим кластером. На рис. 3.18 представлені СТМ-зображення ділянки плівки, отримані при різних параметрах сканування. Той ффакт, що сканування здійснюється на одній і тій же ділянці підтверджується наявністю дефекту у вигляді яскравої плями (позначена стрілкою).

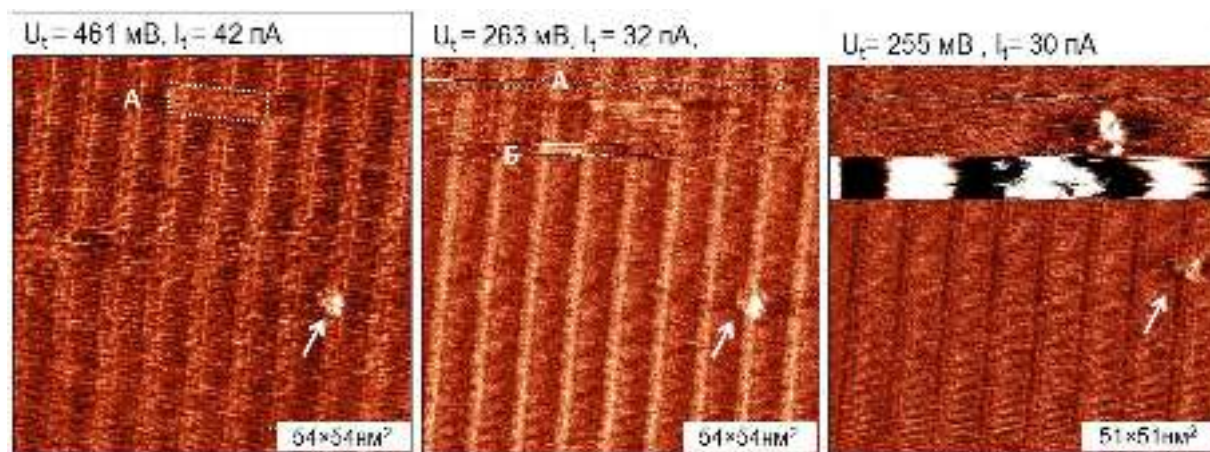


Рис. 3.18. СТМ-маніпуляції усамітненим кластером шляхом зміни параметрів сканування.

На першому зображенні (рис. 3.18,а) ми спостерігаємо подвійний кластер **С60** (виділений пунктиром). При незмінних параметрах сканування зображення кластера, як і позначеного дефекту, добре

відтворювались. Зменшення напруги призводить до відриву молекул від кластера А (фрагментації) та формування зародку нового одинарного кластеру Б (рис. 3.18,б). Подальше зменшення напруги призвело до повної руйнації кластеру, в результаті чого сформувався згусток невизначеної форми (рис. 3.18,в).

Зауважимо, що довжина утвореного зародку Б відповідає довжині молекули **C60**, а ширина становить ~ 1 нм. Таким чином, можна оцінити кількість молекул у зародку, яка становить 2-3. По суті, цей результат являє собою приклад маніпуляції окремими молекулами **C60**. Загально відомо, що окрім тунельної напруги і струму в тунельному проміжку важливим параметром, який впливає на СТМ-маніпуляцію нанооб'єктами, є напрямок швидкої розгортки. Поступове збільшення кута напрямку Ох-розгортки показало, що при наближенні до 90° фрагментація кластеру була неможлива. Це свідчить про різку анізотропію системи «кластер – підкладка», яка обумовлена взаємною орієнтацією молекул у кластері і моношарі. Цей результат дозволяє передбачити, що поверхня графіту, модифікована моношаром *n*-алканів, може мати різко анізотропні трибологічні, адсорбційні та дифузійні властивості.

Повертаючись до маніпуляцій з кластером А зауважимо, що після відриву від нього молекул (рис. 3.18,б) нижня границя кластеру розмивається, тоді як ліва, права і верхня границі залишаються чіткими. Це означає, що молекули на розмитій границі слабкіше зв'язані з першим шаром, оскільки вони не знаходяться в мінімумах потенціального рельєфу. Таким чином, коли кількість молекул у кластері не відповідає «магічному» числу (у нашому випадку 12), стабільність кластера в цілому зменшується. Такі кластери не зберігають цілності при тих же параметрах сканування.

На Au(111). Для встановлення впливу підкладки на формування другого шару були проведені дослідження адсорбції **C60** на реконструйованій поверхні Au(111). Формування другого шару нам

вдавалось спостерігати тільки на ділянках з упорядкованим першим шаром.

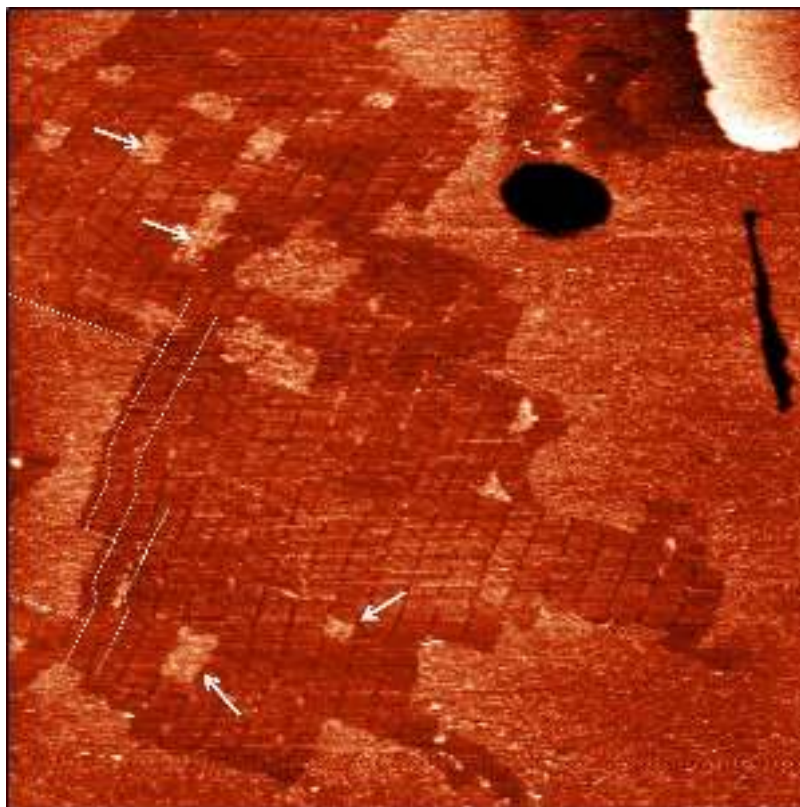


Рис. 3.19. СТМ-зображення плівки **C60** на Au(111). Параметри сканування: $I_t = 205$ пА, $U_t = 236$ мВ, 210×210 нм².

В центральній частині рис. 3.19 видно упорядковану ділянку, яка являє вже описану суперпозицію ламелевидної структури **C60** та ліній реконструкції підкладки. По краях СТМ-зображення плівка неупорядкована. На ламелеподібних структурах спостерігаються утворення з підвищеним СТМ-контрастом, подібні до кластерів другого шару на графіті (показані стрілками). Довжина b відповідає довжині молекул **C60** і становить $\sim 7,7$ нм, але на відміну від кластерів на графіті ширина може змінюватись від 10 нм до 30 нм. Отже, на поверхні Au(111) такої ж яскраво вираженої фрагментації другого шару **C60** не відбувається. Це можна пояснити відмінностями геометрії підкладок, яка призводить до порушення відношень сумірності між плівкою і поверхнею. Нагадаємо, що на графіті перший шар зазнає латерального стиснення, що призводить до різниці міжмолекулярної відстані у першому і другому шарі. На поверхні

Au(111) відстань між адсорбційними місцями r_M^{Au} становить $\sim 0,49$ нм, що є близькою до рівноважної відстані між молекулами у кристалах алканів ($r_o = 0,48$ нм). В такому випадку період відповідності між r_M^{Au} і r_o перевищує десятки нанометрів.

Узагальнюючи порівняльні дослідження кластероутворення у другому шарі, можна підсумувати, що підкладка графіту задає як орієнтацію, так і розмір кластерів другого шару, тоді як підкладка Au(111), головним чином, впливає тільки на їх орієнтацію.

Повернемось до розупорядкованих областей на рис. 3.19. В першу чергу постає питання про належність цих областей до першого чи другого шару. Спостереження динаміки вказує на те, що вони формуються на поверхні першого шару. Так, серія послідовних СТМ-зображень, знятих з інтервалами 5 хв, 20 хв та 15 годин (рис. 3.20), свідчить про те, що ріст плівки другого шару починається з кластерів (рис. 3.20, а), з яких шляхом приєднання молекул формуються латерально протяжні острівці (рис. 3.20,б-г).

Звертає на себе увагу те, що границя острівців має форму ламаної з ланками, паралельними до борозенок між ламелями першого шару, або перпендикулярними до них. Це означає, що принаймні орієнтація периферійних молекул острівців співпадає з орієнтацією молекул першого шару. Регулярна форма границь, яка визначається орієнтаційним полем першого шару, дозволяє припустити, що молекули в середині острівців теж упорядковані, але із-за їх підвищеної рухливості СТМ не дозволяє отримати молекулярне розділення.

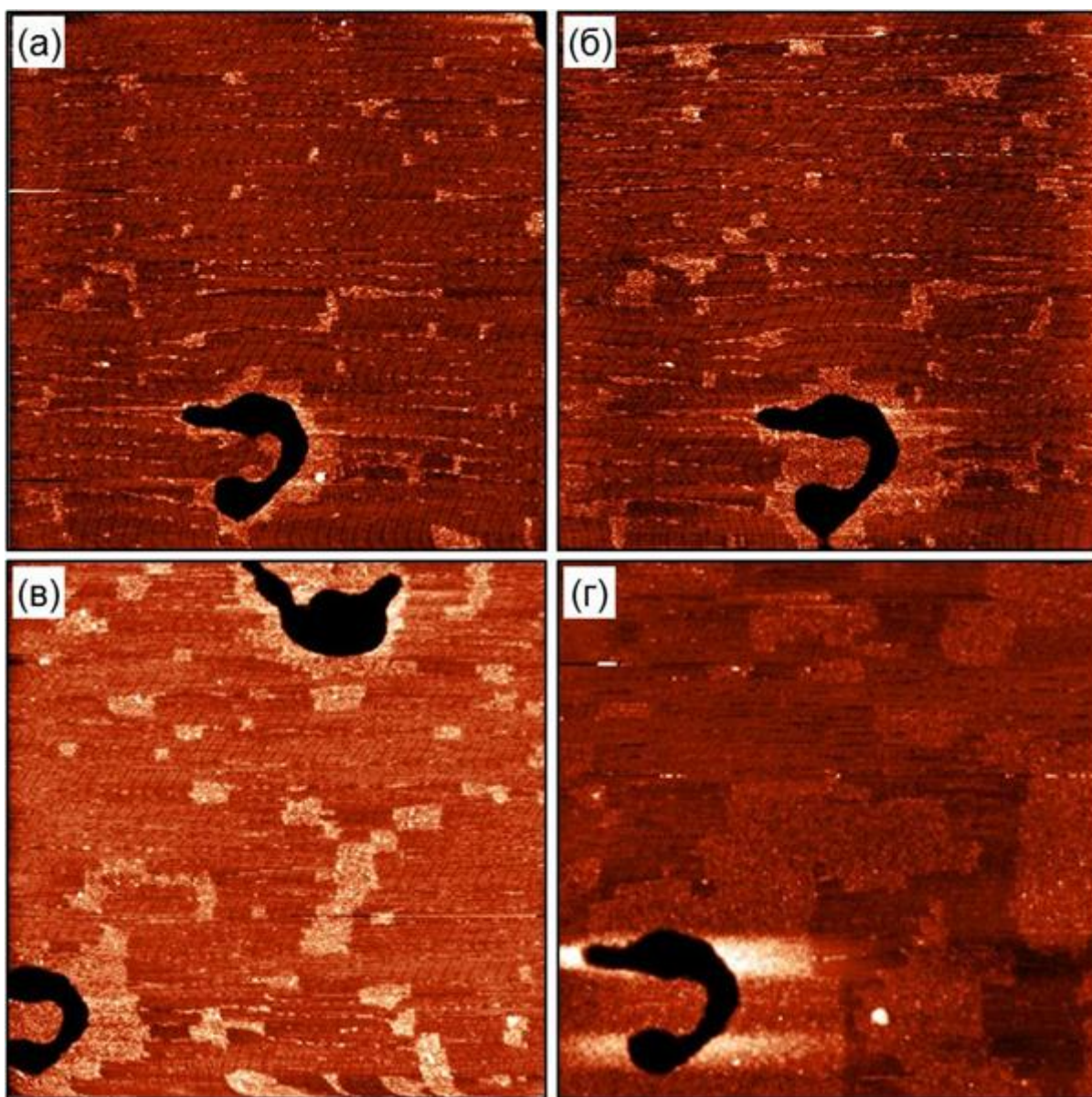


Рис. 3.20. Кінетика росту плівки **C60**. Послідовні СТМ-зображення однієї і тієї ж ділянки інтервал часу між (а) і (б) 5 хв, між (б) і (в) 20 хв, між (в) і (г) – 15 год. ($I_t = 200$ пА, $U_t = 236$ мВ).

3.4. Висновки

У цьому розділі методом СТМ були досліджені плівки довголанцюжкового алкану $C_{60}H_{122}$ на атомно-гладких поверхнях графіту та Au(111).

- 1) Встановлено, що на поверхні Au(111) молекули **C60** при тих самих умовах можуть утворювати два типи смектичного пакування – прямокутне і косокутне. Косокутне пакування відповідає метастабільному стану, прямокутне – стабільному. Перехід зі

метастабільного стану в стабільний відбувається з плином часу через утворення проміжної нематичної фази.

- 2) Виявлено ефект колективної переорієнтації молекул в упорядкованому моношарі **C60** на графіті. Процес переорієнтації починається з моменту утворення зародку з іншим напрямком. Ключову роль в формуванні зародків відіграють дефекти.
- 3) Виявлено аномально високу провідність бішарів довгих *n*-алканів, що ставить фундаментальне питання про механізми транспорту заряду через діелектрик (можливо, резонансне тунелювання)
- 4) Виявлено ефект впливу типу підкладки на ріст другого шару **C60**. Встановлено, що підкладка графіту задає орієнтацію і розмір кластерів другого шару, а підкладка Au(111) визначає тільки орієнтацію.

РОЗДІЛ 4

АДСОРБЦІЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК

Метою цього розділу є вивчення впливу функціональної групи на структуру моношарів похідних алкілоксибензену. Для дослідження були обрані: 2-аміно-1-додецилокси-5-нітробензен (**M1**), 2-аміно-1-гексадецилокси-4-нітробензен (**M2**) та *n*-(4-(гексадециоксі)феніл)ацетамід (**M3**). Функціональні групи приєднані до бензольного кільця (товстий контур на рис. 4.1). В **M3** у пара-положенні розміщена ацетамідна група. Молекули **M1** і **M2** містять аміногрупу в ортоположенні та нітрогрупу у мета- та пара-положеннях відповідно. З метою з'ясування впливу довжини алкильного ланцюга на структуру моношарів кількість атомів карбону в молекулах відрізняється: молекула **M1** містить 12 атомів карбону, **M2** і **M3** – 16.

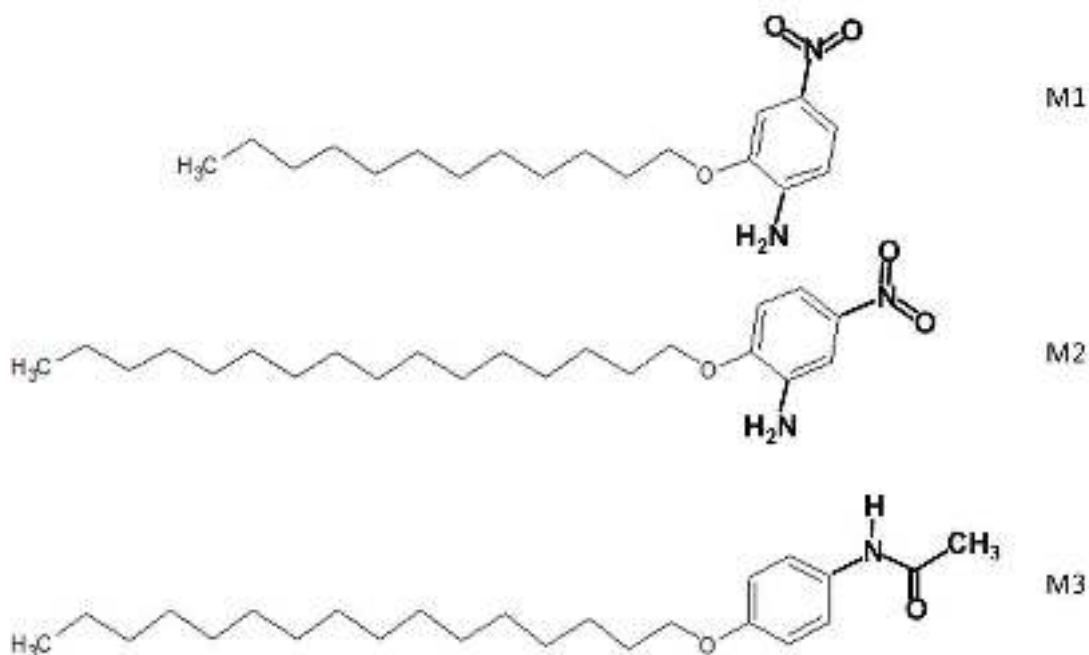


Рис. 4.1. Структурні формули молекул і їх позначення. Функціональні групи позначені товстим контуром.

Молекули були синтезовані у Національному центрі наукових досліджень Франції (CNRS, Париж). Моношари осаджувались з розчинів

відповідного адсорбату в етанолі (C_2H_5OH), *n*-тетрадекані ($C_{14}H_{30}$), *n*-гексадекані ($C_{16}H_{34}$) та фенілоктані ($C_{14}H_{22}$) при температурі $\approx 60^\circ$.

4.1. Самоупорядкування похідних алкілоксибензену

При адсорбції на поверхні графіту з етанолу молекули **M1**, **M2** і **M3** формують високовпорядковані моношари. На рис. 4.2 представлені типові СТМ-зображення моношарів **M1**, **M2** і **M3**, які виявляють схожу структуру паралельних світлих смуг, розділених темними борозенками. Зменшення масштабу виявляє явідмінності у структурі пакування.



Рис. 4.2. Типові СТМ-зображення моношарів **M1**, **M2** та **M3** на графіті. Площа сканування $75 \times 75 \text{ нм}^2$.

Моношар 2-аміно-1-гексадецилокси-4-нітробензену.

СТМ-зображення з молекулярним розділенням (рис. 4.3,а) виявляють структуру темних борозенок, яка складається з стрижнеподібних фрагментів молекул (показано стрілкою). Виміряна довжина цих фрагментів становить $\approx 1,4 \text{ нм}$ і відповідає довжині C_{12} , тому ми асоціюємо їх з алкільними хвостами **M1**. Яскравий контраст вздовж ламелей сформований ароматичними ядрами молекул.

Модуляція СТМ-контрасту вздовж темних борозенок вказує на те, що алкільні хвости молекул формують несумірну з підкладкою структуру [32]. Відстань між ними становить $\approx 0,41 \text{ нм}$ і менша, ніж у моношарі *n*-алканів на графіті ($r_m^{\text{БОПГ}} \approx 0,44 \text{ нм}$). У такому випадку алкільні ланцюги адсорбовані поза мінімумами потенціального рельєфу підкладки і, як наслідок, їх взаємодія з підкладкою ослаблена.

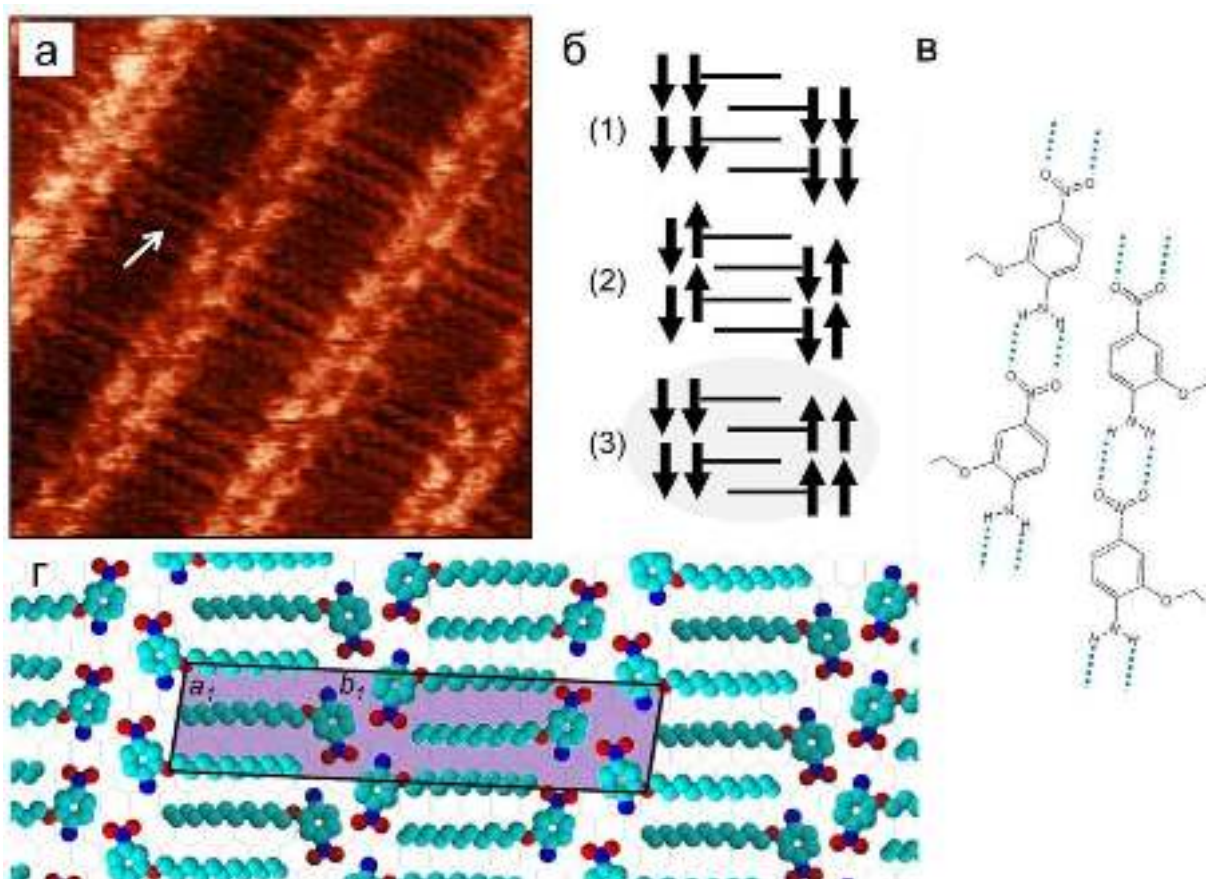


Рис. 4.3. (а) – СТМ-зображення моношару **M1**. ($U_t = 322$ мВ, $I_t = 73$ пА, 9×9 нм²). (б) – Варіанти пакування сусідніх молекул (стрілками показаний напрямок локального дипольного моменту). (в) – Мережа водневих зв'язків. (г) – Модель пакування молекул **M1**. Розміри елементарної комірки: $a_1 = 0.8 \pm 0.04$ нм, $b_1 = 5.4 \pm 0.3$ нм.

Зміна яскравості світлих смуг також може бути пов'язана з відмінностями пакування функціональних груп молекул. Залежно від напрямку локального дипольного моменту сусідніх молекул можливі три структури: (1) один напрямок, (2) чергування в межах смуги та (3) чергування у рядах (рис. 4.3,б). Для уточнення ці структури були змодельовані методом реактивної молекулярної динаміки (*Reaxff* [16,151,152]). Найбільш енергетично вигідною виявилась структура 3. При цьому структура моношару визначається водневими зв'язками між функціональними групами [153] та ван-дер-ваальсовою взаємодією між алкільними хвостами молекул.

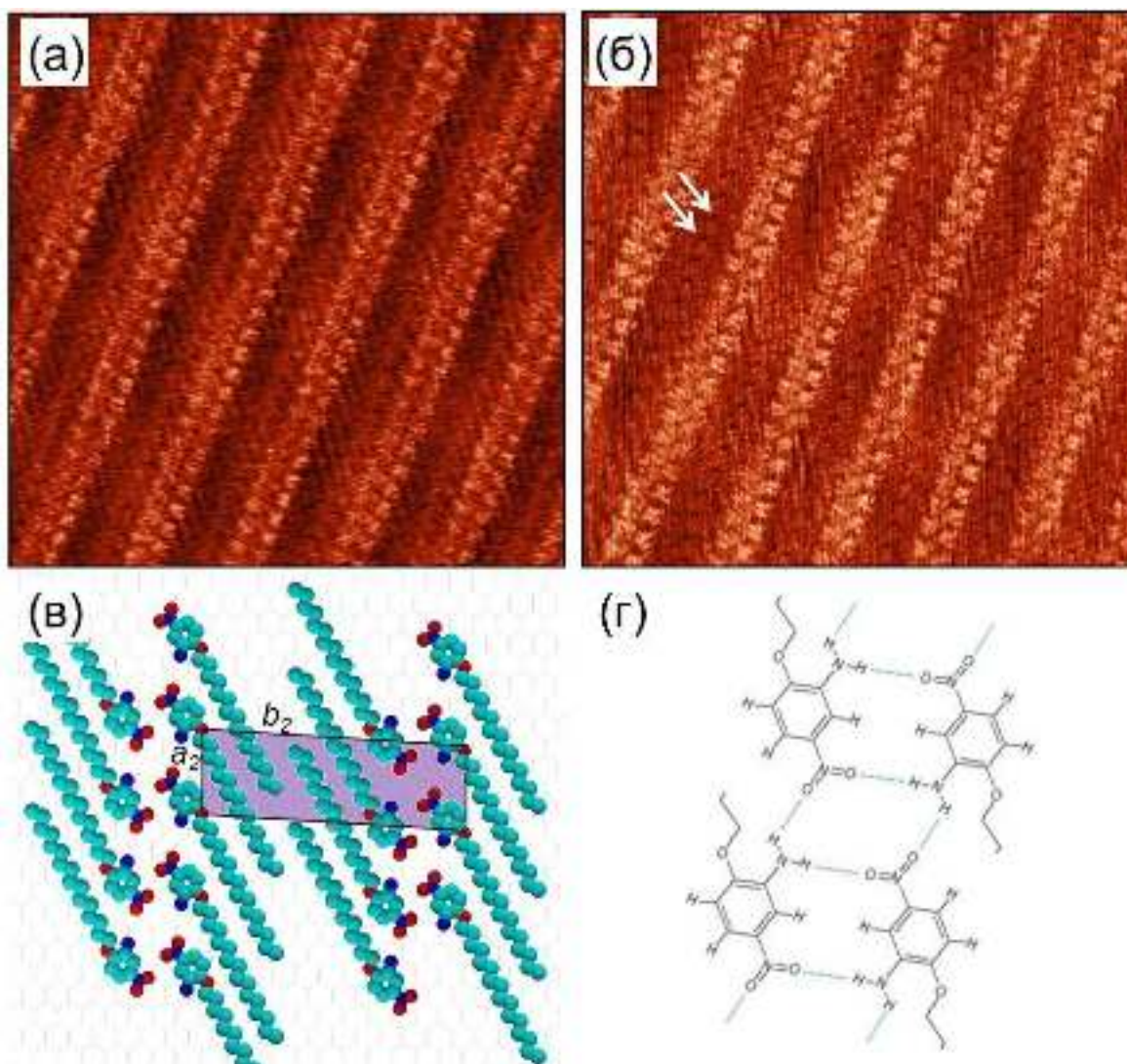


Рис. 4.4. СТМ-зображення моношару молекул **M2** при різних напрямках сканування (а) – горизонтальна розгортка, (б) – вертикальна. Параметри сканування $U_t = 323$ мВ, $I_t = 79$ пА, 18×18 нм². (в) – Модель пакування молекул в моношарі. Вектори елементарної комірки $a_2 = 0.8 \pm 0.04$ нм, $b_2 = 3.6 \pm 0.3$ нм. (г) – Мережа водневих зв'язків.

Моношар 2-аміно-1-гексадецилокси-4-нітробензену. В моношарі **M2** темний контраст також сформований алкільними хвостами молекул, проте відстань між світлими рядами не відповідає довжині алкільного фрагмента C16. При зміні напрямку сканування (рис. 4.4,б) СТМ виявляє темні заглиблення по середині борозенок (показані стрілками). Ми асоціюємо їх з проміжками між кінцевими CH₃-групами сусідніх молекул. Запропонована модель пакування зображена на рис. 4.4,в. Згідно цій

моделі, на відміну від моношару **M1**, алкільні хвости молекул у борозенках не чергуються. Таку відмінність у пакуванні молекул **M1** і **M2** ми пов'язуємо зі зміною розташування групи NO_2 . При зміні положення нітрогрупи змінюється мережа водневих зв'язків, які визначають структуру моношару.

Моношар n -(4-(гексадециоксі)феніл)ацетаміду.

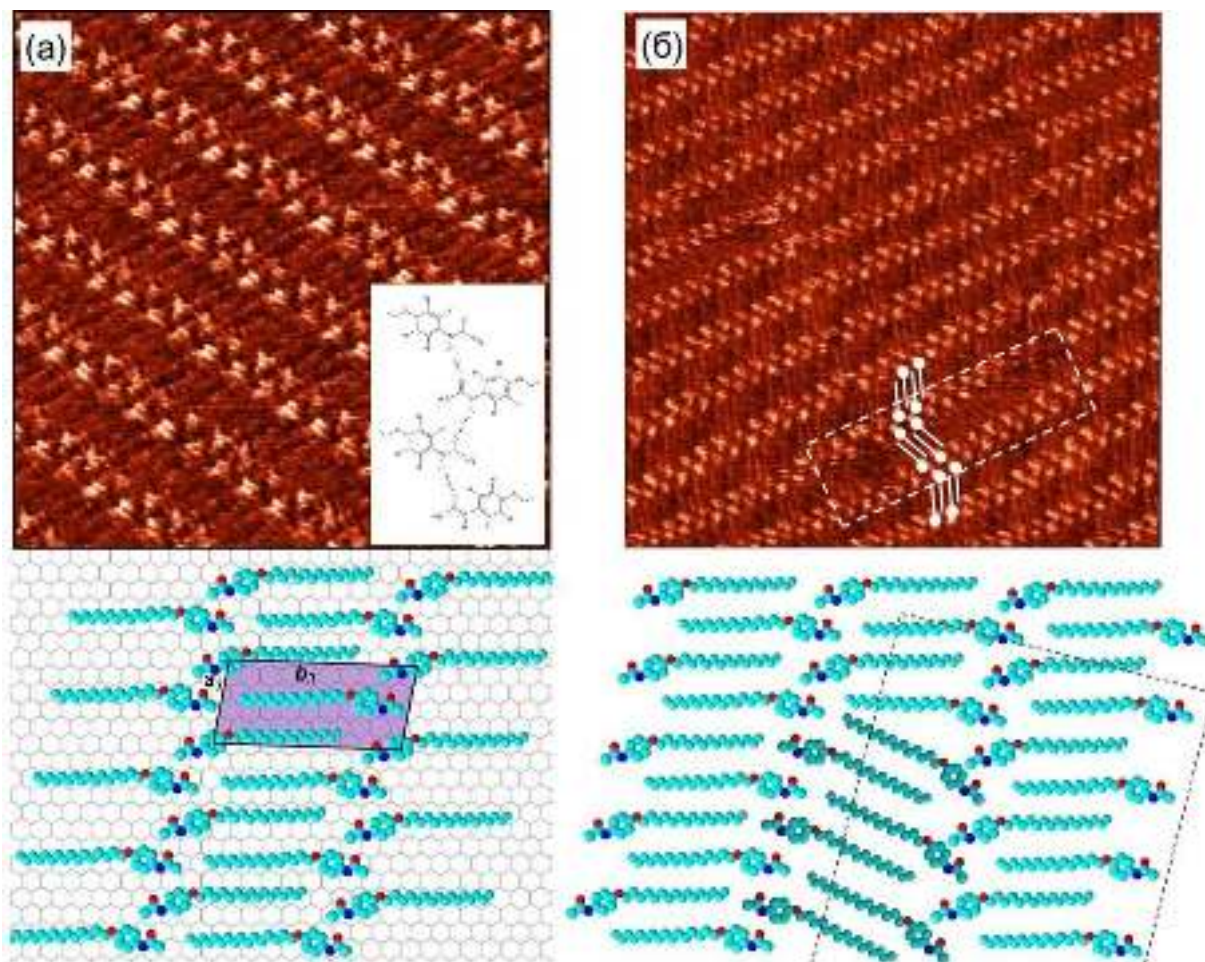


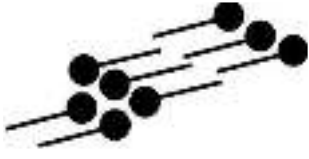
Рис. 4.5. СТМ-зображення моношару **M3** при нанесенні з (а) етанолу ($U_t = 323$ мВ, $I_t = 79$ пА, 18×18 нм²). (б) – фенілоктану ($U_t = 336$ мВ, $I_t = 63$ пА, 30×30 нм²). Вставки: Пакування молекул **M3**. Елементарна комірка $a_3 = 0.9 \pm 0.04$ нм, $b_3 = 2.7 \pm 0.3$ нм.

При нанесення з розчинів у C14, C16 та етанолі пакування молекул **M3** не відрізнялось і (рис. 4.5,а, знизу). Подібна структура була отримана для схожої молекули, але з коротшим алкільним ланцюжком (C14 замість C16) [154].

При нанесенні з фенілоктану спостерігались дефекти пакування у вигляді доменів з іншим напрямком алкільних ланцюжків (позначені на рис. 4.5,б). Відмінності пакування ми пов'язуємо із впливом розчинника [155].

4.2. Вплив функціональної групи на структуру пакування

У таблиці 1 наведено параметри моношарів молекул **M1**, **M2** і **M3**. a_i та b_i співпадають з векторам елементарних комірок, c_i – відстань між світлими смугами (ширина темних борозенок), α – кут між напрямком світлих смуг та алкільних хвостів молекул.

	Структура пакування	a_i , нм	b_i , нм	c_i , нм	α_i
M1		0,8	5,4	1,7	84°
M2		0,8	3,6	2,5	35°
M3		0,9	2,7	1,35	75°

Таблиця 1. Основні параметри моношарів **M1**, **M2**, **M3**.

Ширина темних борозенок в моношарах **M1** і **M2** на поверхні графіту відрізняються становить ~ 1.7 нм та ~ 2.5 нм відповідно. Враховуючи структуру пакування **M1**, збільшення алкільного ланцюга від C12 до C16 призводить до наближення до значення c_2 . Проте головна відмінність отриманих моношарів полягає в пакуванні алкільних фрагментів молекул. Як було показано в розділі 3, ріст другого шару ОП визначається структурою першого шару, тому можна припустити, що адсорбційні властивості моношарів **M1** і **M2** теж відрізняються.

Пакування молекул з ацетамідною групою схоже з **M1**, проте кути між алкільними хвостами та рядами, утвореними ароматичними частинами молекул, відрізняються ($\alpha_1 \approx 84^\circ$ та $\alpha_3 \approx 75^\circ$ відповідно). Додатковий фактор впливу на періодичність полягає у зміні довжини алкільного ланцюга молекул.

Отже, змінюючи функціональні групи та/або їх положення на бензольному кільці можна контролювано змінювати структури пакування молекул у моношарі і, відповідно, їх властивості.

4.3. «Зіпперо-подібна» трансформація в моношарі M1

Дослідження динаміки в моношарах **M1** здійснювалось шляхом неперервного сканування однієї і тієї ж ділянки плівки. Для з'ясування впливу розчинника на стабільність моношару використовувались два розчинника – етанол і тетрадекан (C_{14}). Нанесення плівок здійснювалось як при кімнатній, так і підвищеній температурі. Експериментально було показано, що структура пакування моношарів не залежить від типу розчинника і співпадає з описаною вище структурою (рис. 4.3).

На представленому на рис. 4.6,а СТМ-зображенні моношар **M1** складається з двох доменів. Кут між напрямками рядів в доменах становить 120° і відповідає кристалографічним напрямкам підкладки. Звертає на себе увагу роздвоєння ряду у центральній частині растру (показано стрілкою). Довжина цієї ділянки ≈ 33 нм, проте на наступному зображенні (рис. 4.6,б) розгалуження зникає, а моношар перетворюється в суцільний.

Ми вважаємо, що одинарні ряди можуть з'являтися на границі доменів, які почали формуватись з різних зародків (латеральний ріст доменів призводить до формування доменної стінки). Проте така структура є нестабільною і, за рахунок домінування міжмолекулярної взаємодії над адгезійною формується подвійний ряд (рис. 4.6).

По суті, спостережний дефект являє собою систему кінків (знизу на рис. 4.6), які можуть рухатись по поверхні майже безбар'єрно. Рух одного

рядка призводить до переміщення латерально протяжного масиву. Таким чином, присутність дефекту призводить до радикальних змін в мезоскопічному масштабі.

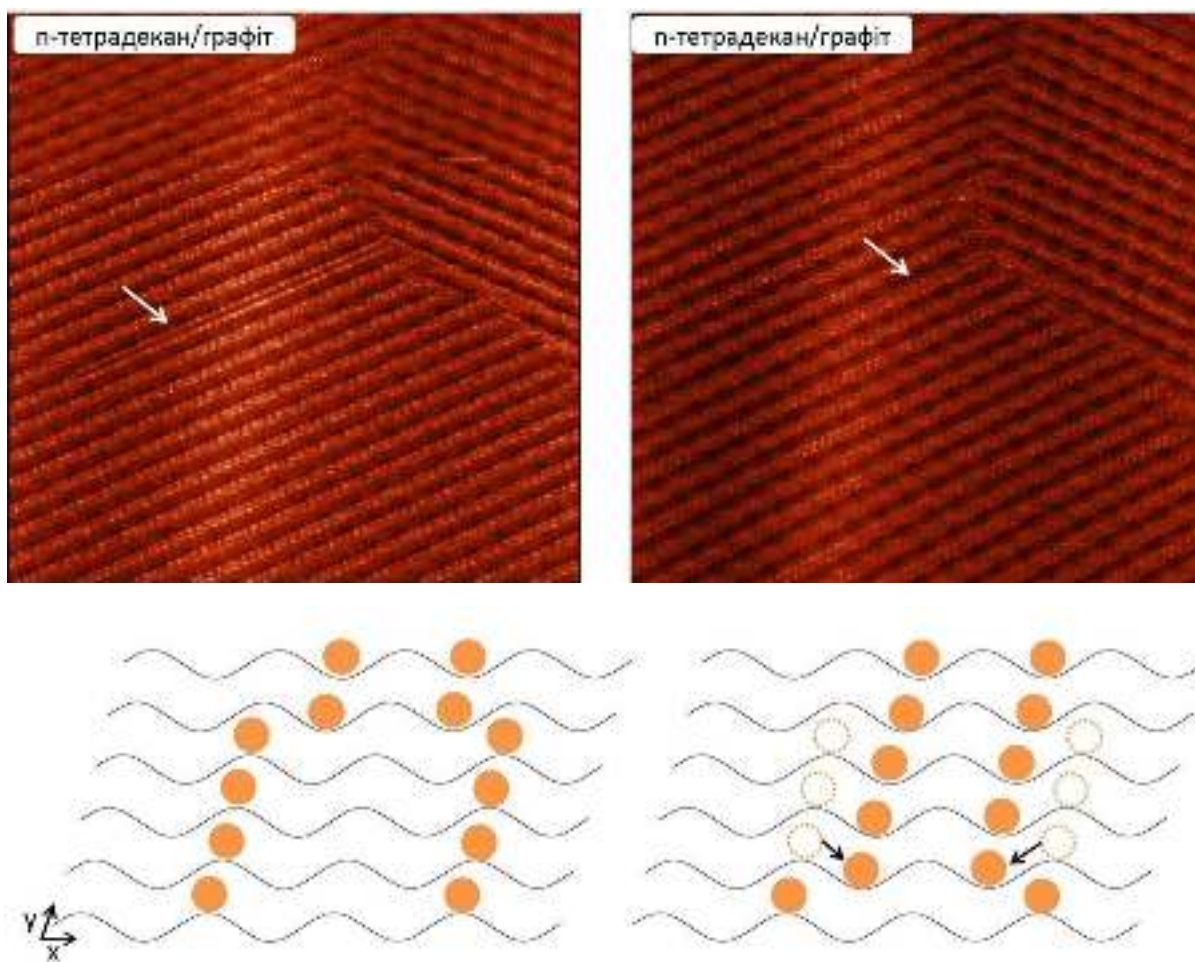


Рис. 4.6. Послідовні СТМ-зображення моношару **M1** на інтерфейсі тетрадекан/графіт. ($U_t = 316$ мВ, $I_t = 79$ пА, 60×60 нм²). Знизу: Схематична модель, яка демонструє механізм зшивання моношару. Помаранчевими кругами позначені ароматичні ядра молекули **M1**.

Тут потрібно враховувати, що у кожному з доменів молекули сильно зв'язані між собою, тому відбувається не проста переорієнтація молекул біля доменної стінки, а «зшивання» двох доменів (аналогічно до «застібки-блискавки»). Переорієнтація цілого ансамблю молекул призводить до зміни потенціальної енергії всього моношару, що може призвести до змін у макромасштабі. У наших спостереженнях це призвело до зміни форми доменної стінки на рис. 4.6.

У моношарі, нанесеному з етанолу, спостерігався зворотній ефект. При скануванні ділянки з паралельними рядами димерів молекул відбулось розгалуження ряду з подальшим розривом моношару (рис. 4.7,а). Ймовірно цей процес був спричинений дією вістря. При цьому поворот однієї молекули (показано на рис. 4.8, 5 пс) призвів до зміщення наступних молекул цього ряду.

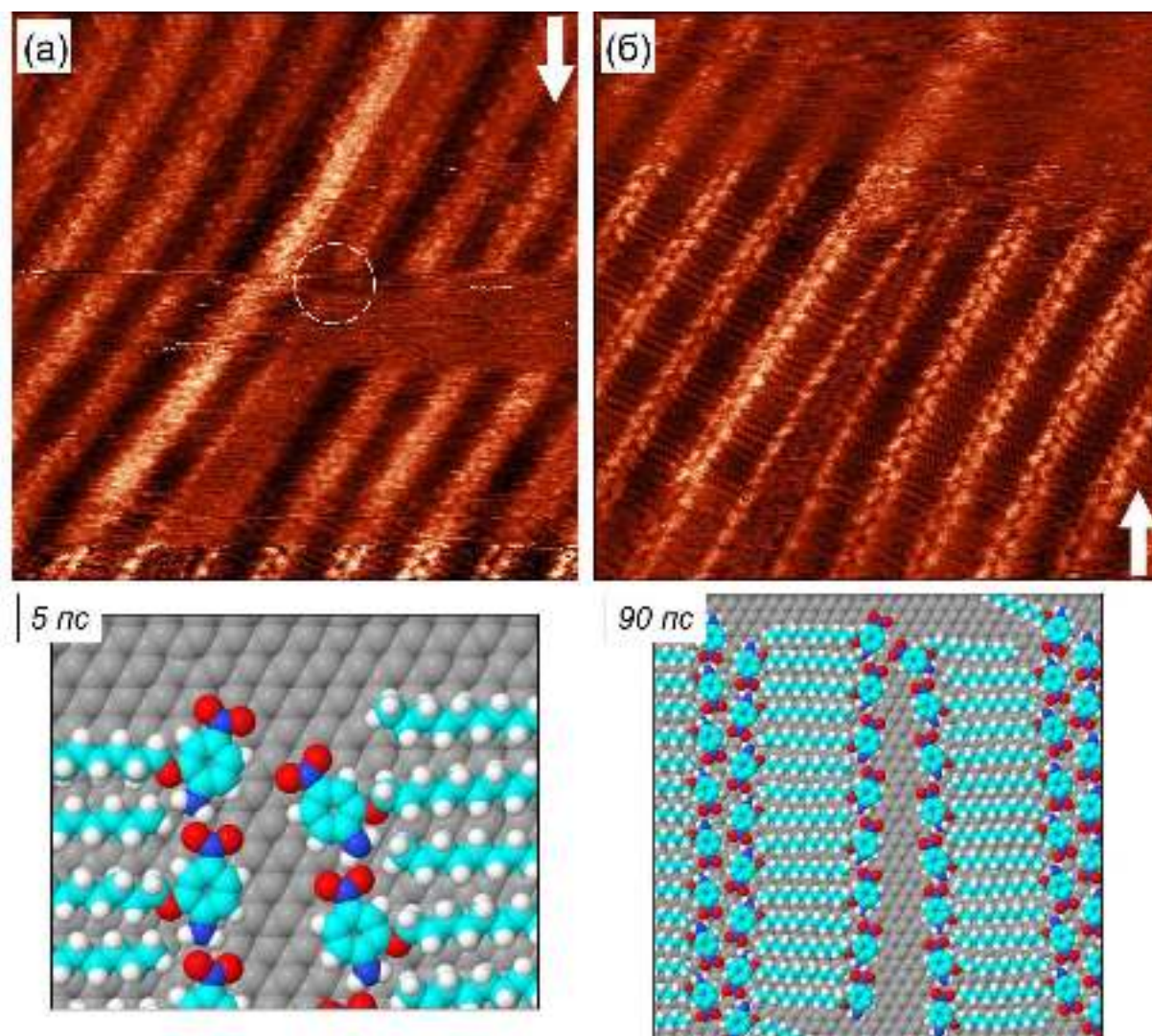


Рис. 4.7. (а) і (б) – Послідовні СТМ-зображення місця розриву моношару **M1** ($U_t = 322$ мВ, $I_t = 73$ пА, 21×21 нм²). Стрілки – напрямок сканування. Кружком позначене місце розриву. Знизу: Клиноподібне розходження двох острівців (модельовання методом молекулярної динаміки).

В обох частинах плівки напрямок рядів відхиляється від початкового напрямку у суцільному моношарі, завдяки чому розрив має клиноподібну

форму. Збереження структури пакування свідчить про зсув (поворот) латерально протяжного масиву.

Звертає на себе увагу подальше розходження рядів. У випадку, коли молекули зміщуються на сусіднє адсорбційне місце, відстань між рядами має лишатись постійною (як у випадку, схематично показаному на рис. 4.8), проте відстань між ними досягає $\approx 2,5$ нм у межах сканованої області. Це свідчить про подальше розходження моношару.

Вплив розчинника на стабільність моношару M1.

Під час сканування можливе деформація вістря, або його забруднення (за рахунок десорбції молекул з підкладки, механічний контакт вістря з підкладкою чи плівкою), що змінює умови тунелювання і призводить до зміни контрасту отриманих зображень.

Для оперативного очищення вістря використовувався «режим пульсації», при якому напруга у тунельному проміжку стрибком підвищувалась до 1-5 В на короткий час (1-10 мс). Високі напруги спричиняють десорбцію молекул з вістря або з плівки. Але такий режим іноді призводив до руйнування плівки.

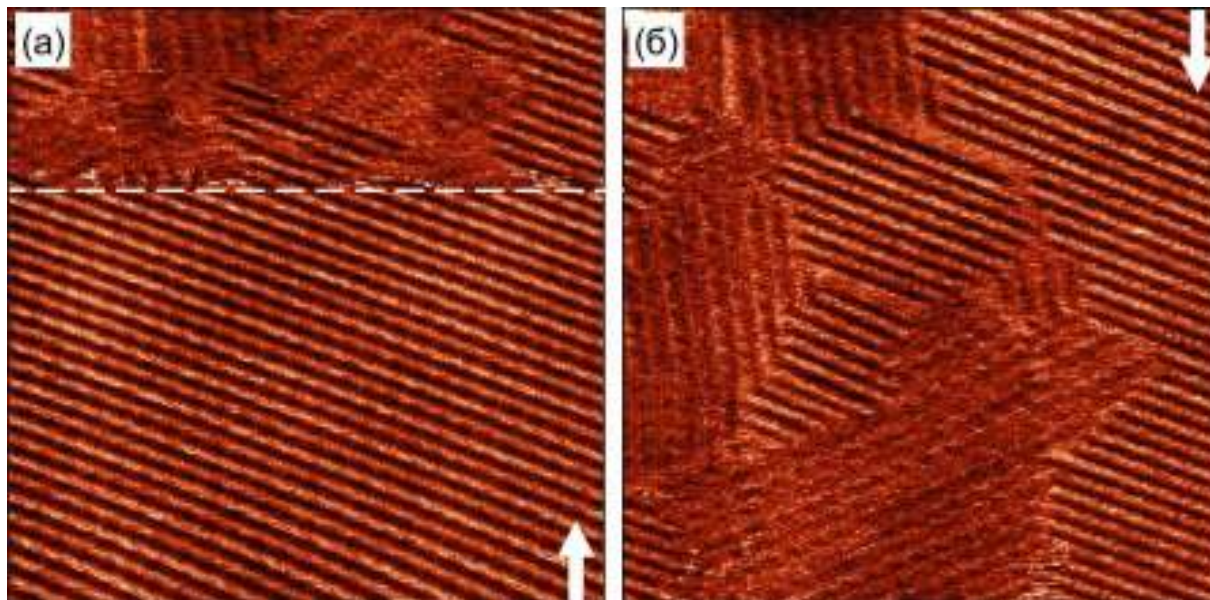


Рис. 4.8. Послідовні СТМ-зображення моношару **M1** ($U_t = 322$ мВ, $I_t = 73$ пА, 81×81 нм²). Біла пунктирна лінія – строка, вздовж якої здійснювалась пульсація. Білі стрілки показують напрямок сканування.

Наші експерименти показали, що вплив «пульсації» на моношар **М1** залежить від типу розчинника. Так, при нанесенні з етанолу СТМ-зображення виявляли часткову перебудову щільно упакованого моношару після пульсації ($U_t = 3$ В, $t = 10$ мс, рис. 4.8). Взаємна орієнтація молекул в отриманих у такий спосіб доменах співпадала з описаною вище.

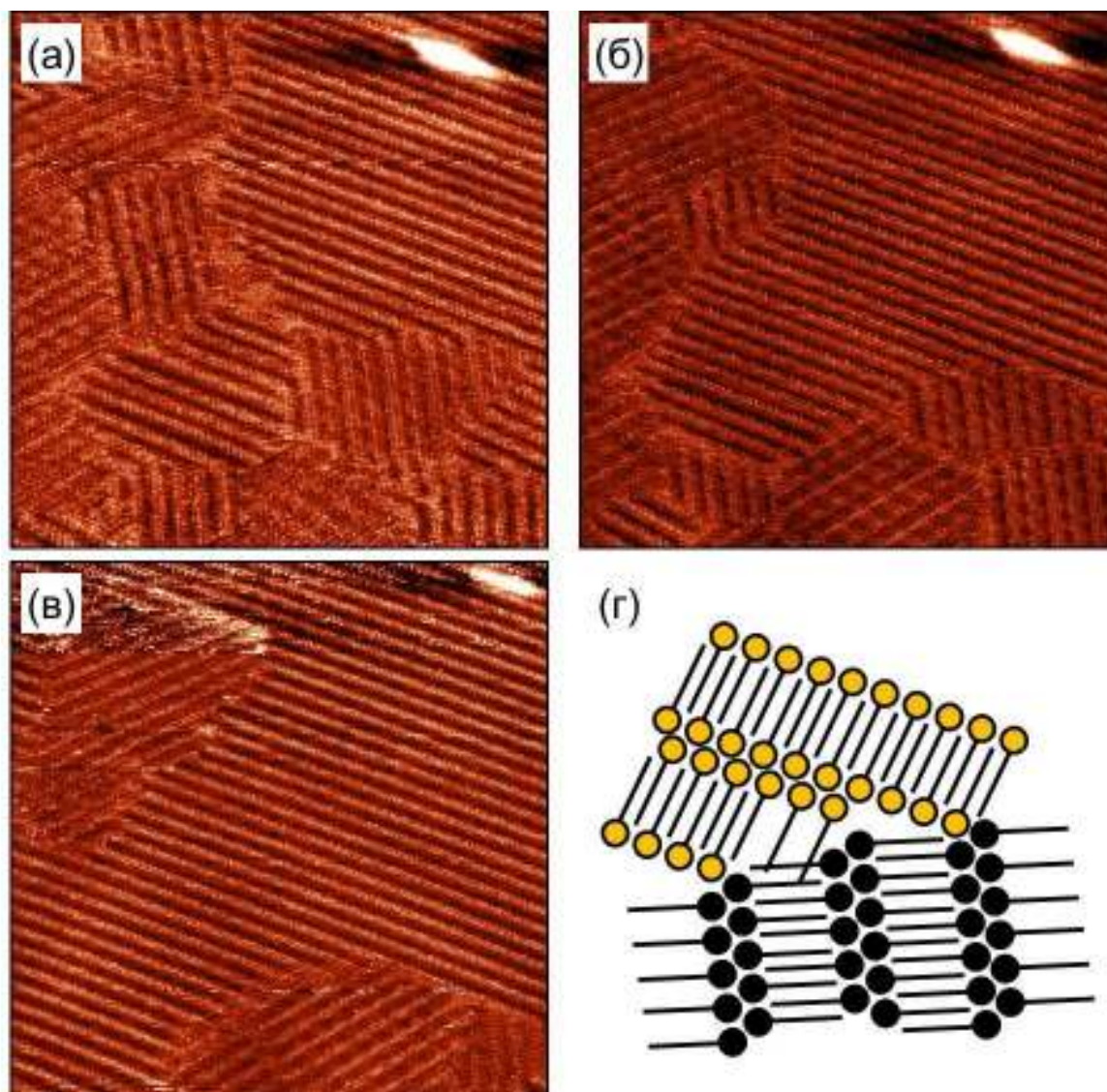


Рис. 4.9. (а)-(в) Серія СТМ-зображень, зареєстрованих через інтервали у 10 хвилин. ($U_t = 318$ мВ, $I_t = 81$ пА, 75×75 нм²) (г) – Структура моношару на межі двох доменів.

Відомо, що ОП чутливі до параметрів сканування, зокрема до тунельної напруги. У нашому випадку неоднорідне поле в зазорі призводило до переорієнтації однієї молекули, що запускало «естафетний механізм» переорієнтації сусідніх молекул незважаючи на те, що в щільно

упакованому моношарі вони знаходяться в умовах просторового оточення. Напрямок ламелей у новоутворених доменах становить кут 120° з початковим напрямком. Проте латеральні розміри та форма цих доменів довільна.

Подальші експерименти виявили, що з часом молекули займають переважаючу в моношарі орієнтацію (рис. 4.9). Для плівок нанесених з розчину в *n*-тетрадекані переорієнтація при пульсації не спостерігалась. Ми пов'язуємо це з «консервуючою» (екрануючою) властивістю C14.

4.4. Висновки

У розділі було досліджено адсорбцію похідних алкілоксибензену залежно від типу та розташування функціональної групи.

- 1) Отримано моношари молекул **M1**, **M2** та **M3** на поверхні графіту. Виявлено, що структури моношарів визначаються взаємодією функціональних груп (водневі зв'язки) та алкільних хвостів молекул (ван-дер-ваальсова взаємодія).
- 2) Для моношарів **M1** і **M2** встановлено, що зміна положення нітрогрупи (пара $\leftrightarrow$ мета) кардинально змінює пакування алкільних хвостів молекул у моношарі. Зроблено припущення, що це впливатиме і на адсорбційні властивості моношарів.
- 3) Виявлено переміщення латерально-протяжного масиву молекул при зшиванні моношару **M1** («зіпер-подібна» трансформація).
- 4) Встановлено вплив типу розчинника на стабільність моношару **M1**.

РОЗДІЛ 5

ХЕМОСОРБОВАНІ ПЛІВКИ ТІОЛІВ

Досліджені у розділі хімічно активні адсорбати можна умовно розділити на дві групи: довголанцюжкові алкантіоли $\text{SH}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}$ та похідні діамантану Dia-m-SH (рис. 5.1)

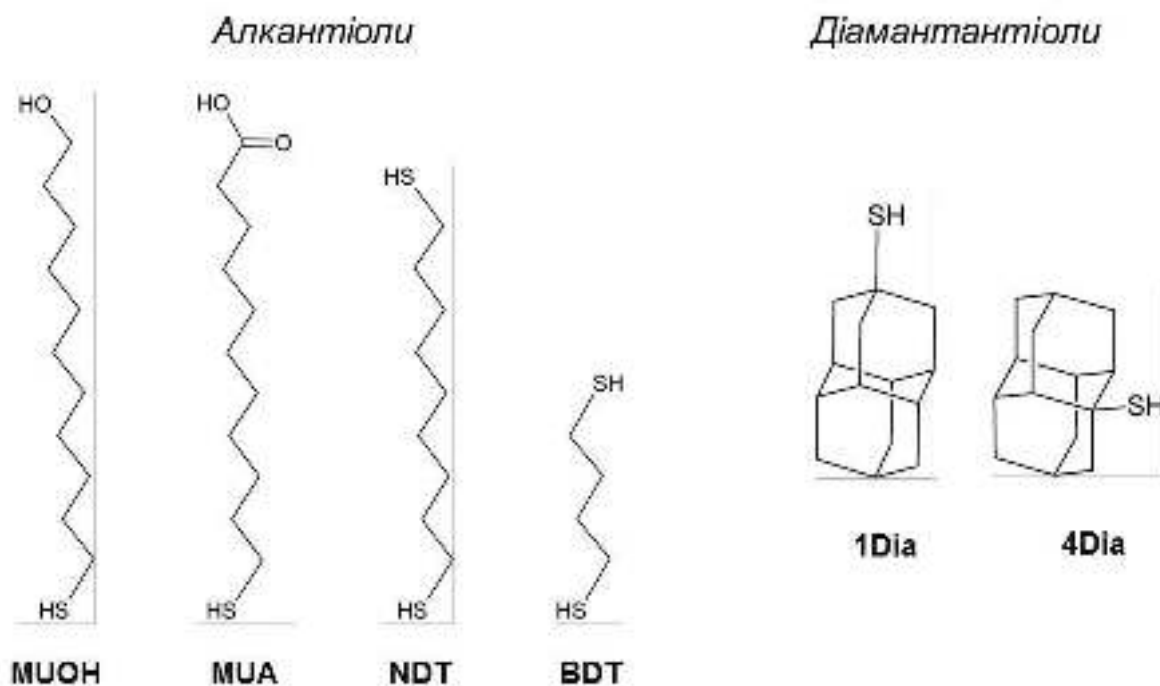


Рис. 5.1. Структурні формули молекул і їх умовні позначення.

Атомно-гладка поверхня $\text{Au}(111)$ отримувалась по методиці, описаній в розділі 2. Плівки наносились шляхом занурення підкладок у розчин відповідних молекул в етанолі ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) при кімнатній температурі. СТМ-зображення записувались у режимі постійного струму при 50-200 пА та напрузі 200-1000 мВ для різних зразків.

Отримані результати опубліковані у [156] та [157–161].

5.1. Структура плівок довголанцюжкових алкантіолів

Молекули алкантіолів складаються з вуглецевого скелету $-(\text{CH}_2)_n-$, головної меркаптогрупи $-\text{SH}$ і термінальної групи $-\text{R}$. З метою встановлення впливу типу термінальної групи на структуру плівок було обрано 11-меркаптоундеканол (**MUOH**, рис. 5.1), 11-меркаптодеканова

кислота (**MUA**, рис. 5.1) та 1,9-нонандитіол (**NDT**, рис. 5.1). Порівняльні дослідження дитіолів **NDT** і 1,4-бутандитіолу (**BDT**, рис. 5.1) були проведені для встановлення впливу довжини алкільного ланцюга на структуру моношару.

5.1.1. Адсорбція *n*-алкантіолів, функціоналізованих гідроксильною та карбоксильною групами.

Моношар 11-меркаптоундеканола ($R = OH$) на $Au(111)$. СТМ-зображення поверхні $Au(111)$, модифікованої молекулами **MUOH**, виявляють мережу заглиблень у вигляді темних плям, так званих «пітів» (рис. 5.2).

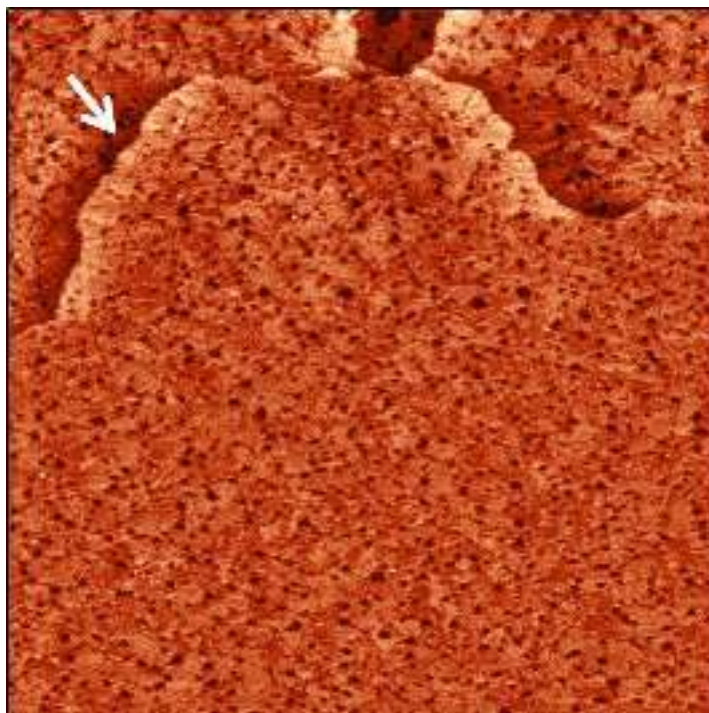


Рис. 5.2. СТМ-зображення моношару **MUOH** на поверхні $Au(111)$ ($195 \times 195 \text{ nm}^2$). Параметри сканування: $I_t = 100 \text{ pA}$, $U_t = 300 \text{ mV}$. Стрілкою показано край сходинок $Au(111)$.

Подібні структури характерні при адсорбції на поверхні золота тіолвмісних сполук і в літературі отримали назву «леопардові» або “pit-like structure” [23]. Оскільки глибина пітів співпадає з висотою моноатомної сходинок золота ($\sim 2,4 \text{ Å}$) на грані (111), їх інтерпретують як вакансії в першому шарі підкладки. Поява пітів є наслідком хімічного травлення

першого шару золота при взаємодії з нею *SH*-групи молекули з подальшим утворенням хімічного зв'язку *S-Au*.

На СТМ-зображеннях з молекулярним розділенням спостерігаються домени двох типів (А і Б на рис. 5.3). В доменах А структура пакування гексагональна, в доменах Б – прямокутна.

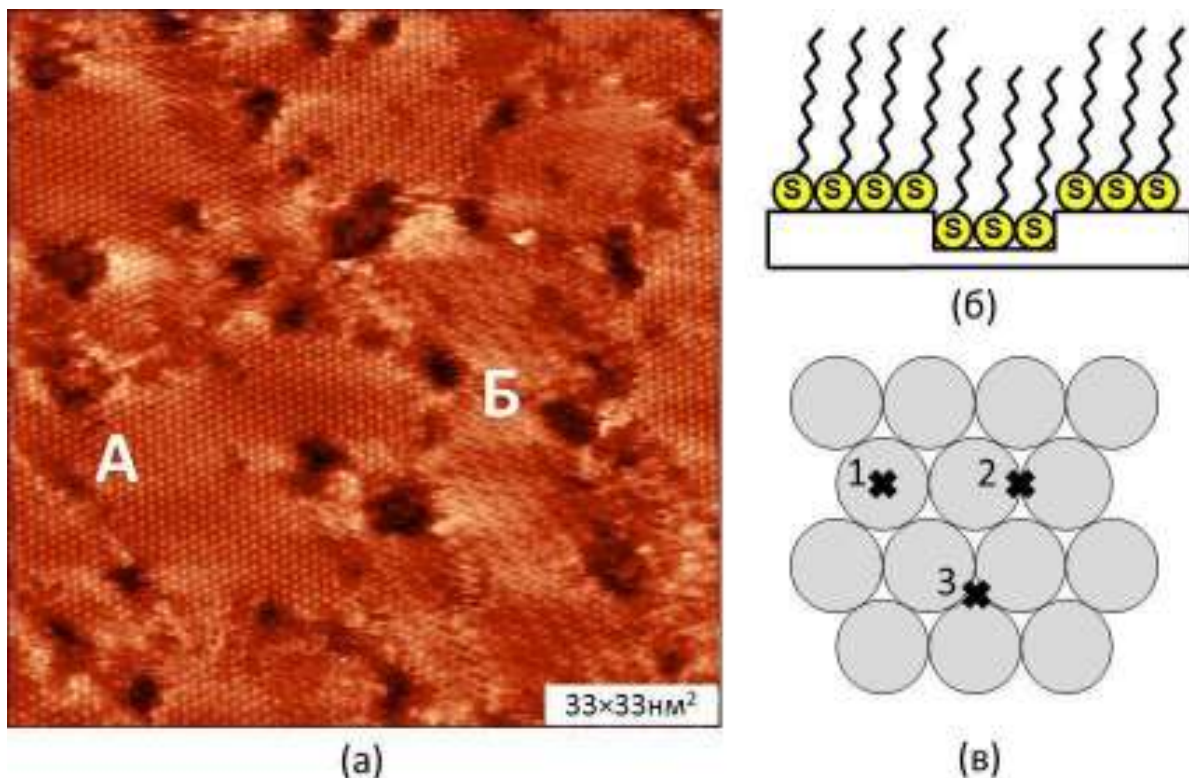


Рис. 5.3. (а) – СТМ-зображення моношару **MUOH** на Au(111). Параметри сканування: $I_t = 81$ пА, $U_t = 350$ мВ. (б) – Схематичне зображення «щіткової структури». (в) – Три типи адсорбційних місць тіолів на Au(111).

На СТМ-зображеннях з нанометровим масштабом розпізнається молекулярна структура моношару у вигляді регулярного розташування світлих плям (рис. 5.4,а). Латеральний розмір кожної плями близький до ван-дер-ваальсового діаметру молекули в поперечному до головної вісі перерізі, що вказує на вертикальну геометрію адсорбції (так звана «щіткова» структура) (рис. 5.3,б). В такій структурі атом *S* знаходиться у контакті з підкладкою, а головна вісь молекули перпендикулярна до поверхні або відхилена від її нормалі на $\sim 30^\circ$ [162]. При цьому

периферійна термінальна група знаходиться з боку відкритого напівпростору. Латеральна відстань між молекулами дорівнює $0,5 \pm 0,03$ нм і близька до відстані між двома другими сусідніми $\langle 110 \rangle$ -борозенками на поверхні Au(111), що вказує на сумірність моношару з поверхнею вздовж трьох еквівалентних напрямків $\langle 112 \rangle$, $\langle 121 \rangle$ і $\langle 211 \rangle$. Відсутність довгоперіодних модуляцій СТМ-контрасту в межах упорядкованих доменів свідчить про те, що молекули займають еквівалентні адсорбційні місця.

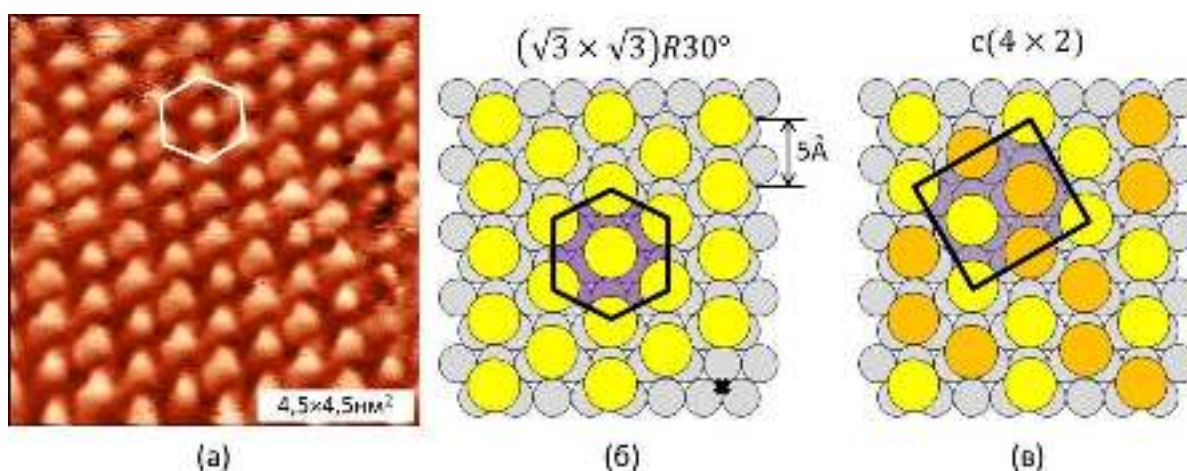


Рис. 5.4. (а) – СТМ-зображення домену А (на рис. 5.3) з молекулярним розділенням [156]. Моделі пакування **MUOH**: (б) – гексагональна структура; (в) – прямокутна надструктура $c(4 \times 2)$. Червоними кружками позначені місця адсорбції головних груп молекул, світлі – адсорбційні місця молекул, які зазнають конформації. Сірі кружки – атоми золота.

Відомо, що на поверхні Au(111) молекули тіолів можуть адсорбуватись в одне з трьох адсорбційних місць: 1) вершина атому золота (“top”); 2) між двома атомами (“bridge”); 3) заглиблення між трьома атомами золота (“three-fold hollow”) (рис. 5.3,в). СТМ не дозволяє встановити яка з трьох можливостей реалізується, однак незалежно від типу адсорбційного місця базисні вектори ґратки пакування моношару будуть співпадати. На основі вимірювань відстаней і взаємної орієнтації моношару до підкладки було встановлено, що пакування головних груп молекул відповідає гексагональній структурі $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (рис. 5.4,б).

Такий тип пакування алкантіолів є найбільш щільним – одна молекула на три атоми підкладки золота (площа на молекулу становить $0,216 \text{ нм}^2$). Однак, як видно з рис. 5.4,б, на фоні гексагональної структури спостерігається прямокутна структура $c(4 \times 2)$ з базисними векторами $a \approx 2 \text{ нм}$, $b \approx 1 \text{ нм}$. Ми інтерпретуємо її як надструктуру, яка виникає за рахунок конформацій алкільних ланцюгів чотирьох молекул в елементарній комірці пакування. В наведених моделях (рис. 5.4,б,в) адсорбційні місця відповідають положенню між трьома атомами золота.

Моношар 11-меркаптодеканової кислоти. З метою вивчення впливу термінальної групи на структуру моношару було досліджено адсорбцію молекул з карбоксильною функціональною групою – 11-меркаптодеканову кислоту [MUA] (рис. 5.1, б). Ця молекула складається з алкільного ланцюга $-(\text{CH}_2)_{10}-$ з термінальними групами $-\text{SH}$ та $-\text{COOH}$.

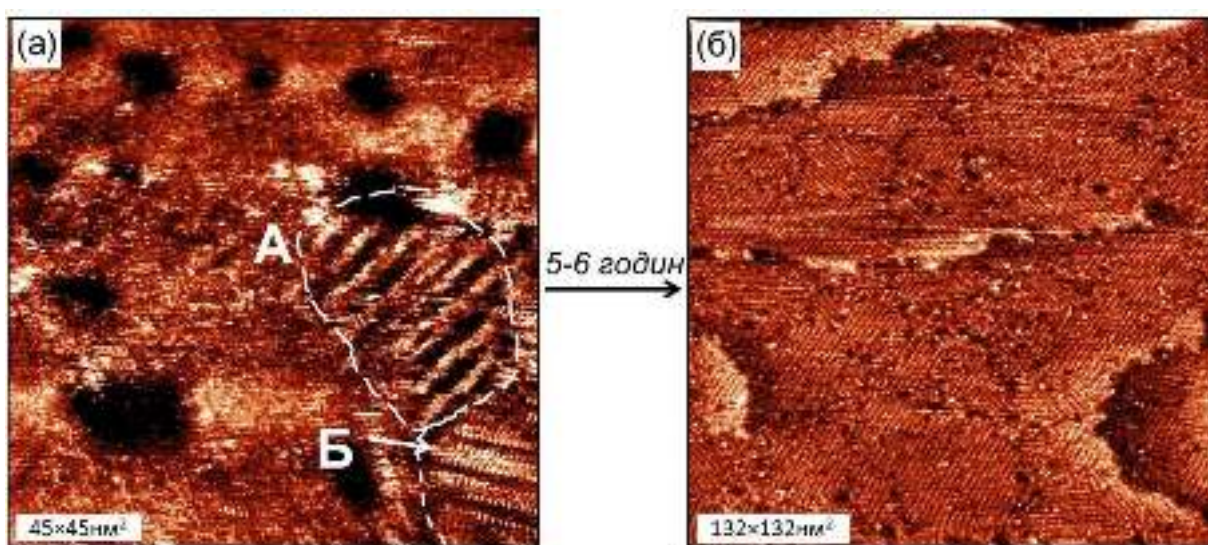


Рис. 5.5. (а) – СТМ-зображення початкової стадії упорядкування моношару **MUA** на золоті. Параметри сканування: $I_t = 123 \text{ пА}$, $U_t = 1 \text{ В}$. (б) – Структура плівки через 5-6 годин після нанесення. Параметри сканування: $I_t = 123 \text{ пА}$, $U_t = 1 \text{ В}$.

Довготривалі СТМ-спостереження плівок **MUA** показали, що ступінь упорядкування збільшується з часом. На початкових стадіях (1-2 години після нанесення) СТМ виявляв співіснування вже описаної «леопардової» структури (верхня частина рис. 5.5,а) з ламелеподібними структурами

(права нижня частина). Характерно, що в упорядкованих доменах спостерігаються ламелі двох типів – тип А і Б (відмічені стрілкою на рис. 5.5,а). Поперечний розмір ламелей Б (18,9 Å) близький до довжини молекули, а в ламелях А він менший (15 Å), що свідчить про різну геометрію адсорбції в цих доменах. Зауважимо, що в ламелях Б СТМ-контраст CH_2 -груп алкільного ланцюга приблизно однаковий. Це свідчить про те, що в цих доменах головні вісі молекул паралельні до підкладки (горизонтальна геометрія адсорбції). Менший поперечний розмір ламелей в домені А ми пояснюємо тим, що ці ламелі утворюються не поодинокими молекулами, а молекулами, асоційованими у пари (передфаза димеризації). В кожній з таких пар молекули нахилені до підкладки, що підтверджується і зміною СТМ-контрасту вздовж головних осей молекул. Подальші спостереження (5-6 годин після нанесення) показали, що кінцевою фазою моношару є структура типу А (рис. 5.5,б).

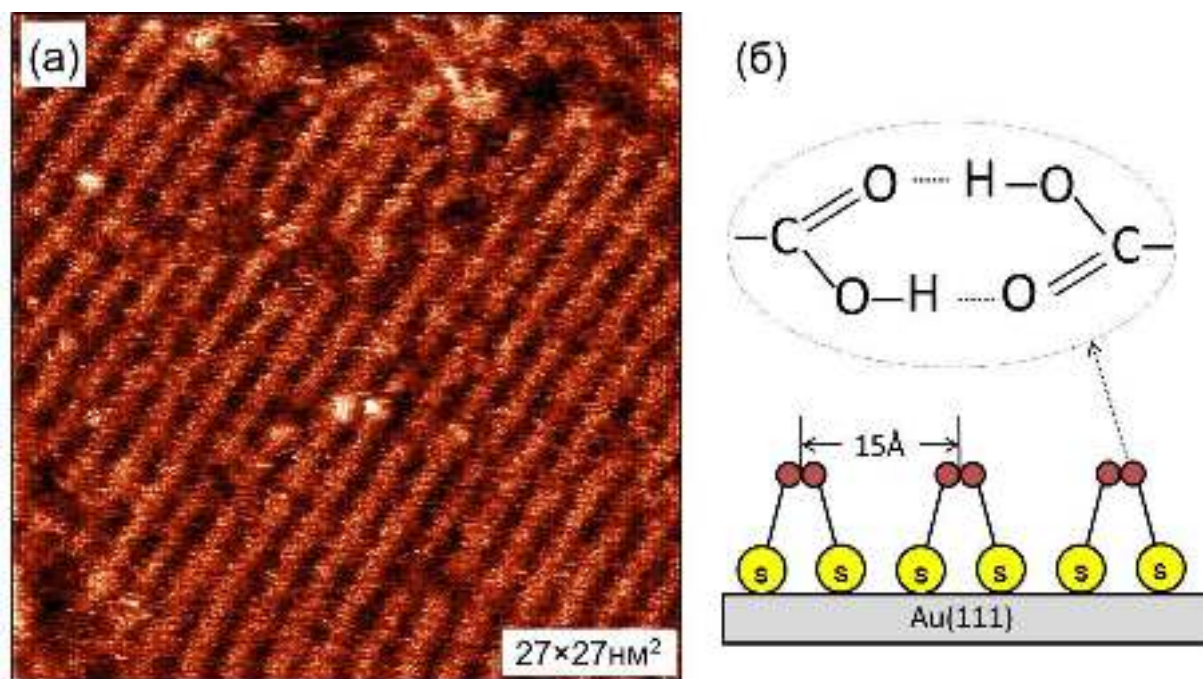


Рис. 5.6. (а) – Рядкова структура моношару **MUA**. Параметри сканування: $I_t = 81$ пА, $U_t = 350$ мВ. (б) – Схематичне зображення взаємодії карбоксильних термінальних груп молекул.

СТМ-зображення з більшим розділенням дозволяє встановити структуру моношару (рис. 5.6). На відміну від гексагонально упакованих

моношарів **MUOH**, з міжмолекулярною відстанню $\sim 5 \text{ \AA}$, молекули **MUA** утворюють рядкову структуру з періодом $\sim 15 \text{ \AA}$.

Це можна пояснити асоціацією молекул в пари (димеризація). Відомо, що карбоксильні групи $-\text{COOH}$ можуть взаємодіяти між собою шляхом формування водневого зв'язку. Ми вважаємо, що виявлена нами рядкова структура є результатом асоціації через таку взаємодію (схематично взаємодія термінальних груп показана на рис. 5.6,б). У такому випадку видні в СТМ ряди відповідають рядам димерів. Найбільш ймовірною моделлю пакування ми вважаємо показану на рис. 5.6,б. В цій моделі головні групи молекул **MUA** адсорбуються в кожен третій адсорбційну борозенку вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$.

5.1.2. Дослідження моношарових плівок дитіолів на Au(111)

Експерименти з подвійним тіолом **NDT** (рис. 5.1) продиктовані широким використанням цих молекул при створенні органометалічних інтерфейсів, в яких електронні системи контактуючих металів відокремлюються діелектричним алкільним ланцюгом [90,93]. В цьому контексті функціоналізована дитіолом поверхня Au(111) є хімічноактивною і може використовуватись як підкладка, до якої можна хімічно прив'язувати металічні наночастинки (НЧ). При цьому контакт між поверхнею і НЧ здійснюється за рахунок периферійних *SH*-груп молекул, а алкільний ланцюг являє собою діелектричний місток.

Моношари дитіолів наносились шляхом занурення чистої підкладки в розчин **NDT** в етанолі. На модифіковану у такий спосіб поверхню наносились НЧ золота. Кількість осаджених НЧ контролювалась за допомогою АСМ (рис. 5.7). Нами було встановлено, що адсорбційні властивості суттєво залежать від технології приготування поверхні, головним чином, від тривалості експозиції у розчині **NDT**. Експерименти по нанесенню виконувались з підкладками, які відрізнялись тривалістю витримки. На першому АСМ-зображенні (рис. 5.7,а) представлено результат нанесення НЧ на підкладку, витриману у розчині **NDT** протягом

1 хв. Світлі плями на зображенні відповідають окремим НЧ. Як видно, покриття однорідне з середньою поверхневою густиною ~ 384 НЧ/мкм². Якщо використовувалась підкладка з тривалістю експозиції 40 хв, середня поверхнева густина осаджених НЧ при тих же самих умовах зменшувалась майже на два порядки (~ 8 НЧ/мкм², рис. 5.8,б).

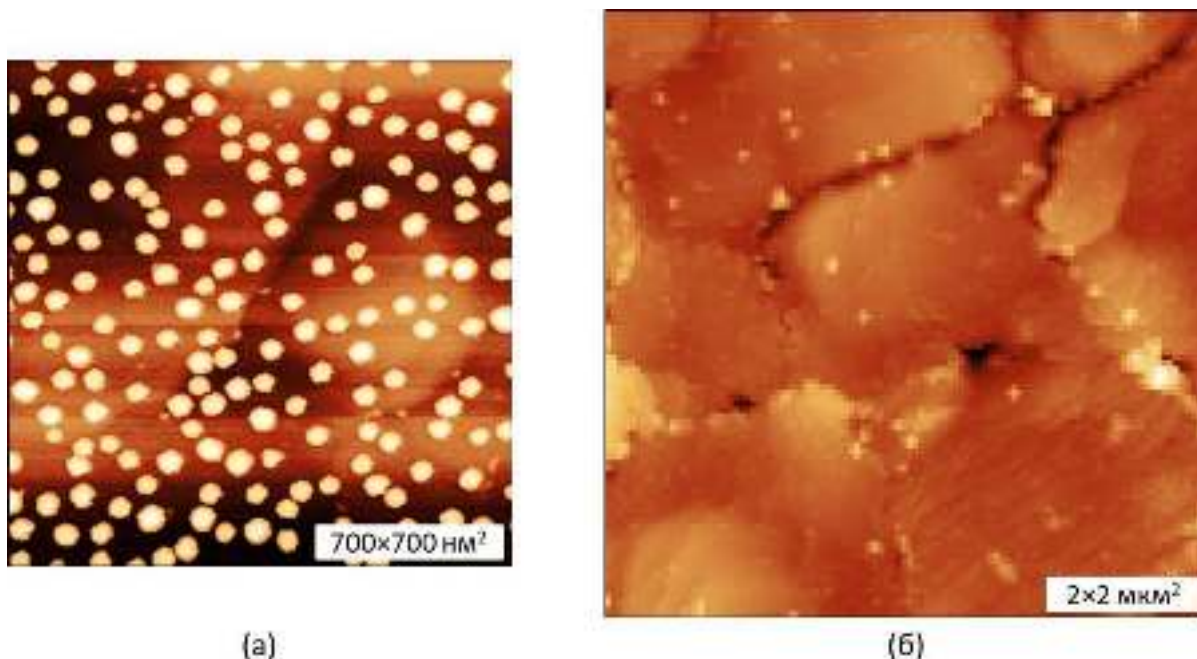


Рис. 5.7. АСМ-зображення золотих НЧ, зв'язаних з поверхнею Au(111). (а) – 1 хв експозиції в розчині **NDT**, (б) – 40 хв [156].

З метою з'ясування такої відмінності адсорбційних властивостей підкладок нами були проведено СТМ-дослідження моношарів **NDT** на ранніх і пізніх стадіях упорядкування. В перші хвилини після нанесення спостерігалась характерна леопардова структура, яка з часом трансформувалась в рядкову структуру (рис. 5.8), подібну до структури описаних вище моношарів **MUA**. Враховуючи періодичність рядкової структури (~ 15 Å), можна припустити, що в моношарах **NDT** відбувається асоціація молекул по такому ж самому механізму. Відмінність полягає тільки в тому, що асоціація молекул в пари здійснюється за рахунок взаємодії виступаючих над поверхнею *SH*-груп. З літератури відомо, що у присутності молекулярного кисню меркаптогрупи можуть утворювати дисульфідний зв'язок $-S-S-$ (рис. 5.8,б) [163]. Оскільки розчин містить в

собі розчинений молекулярний кисень, то формування дисульфідних зв'язків може відбуватись. Ми вважаємо, що саме такий механізм реалізується в моношарах **NDT**. При цьому на початкових стадіях упорядкування (короткотривала експозиція) *SH*-групи на поверхні вільні і мають високу спорідненість до НЧ золота. З плином часу (тривалість експозиції 40-50 хв) вільні *SH*-групи утворюють дисульфідні містки з сусідніми молекулами і поверхня втрачає здатність прив'язувати НЧ (рис. 5.9).

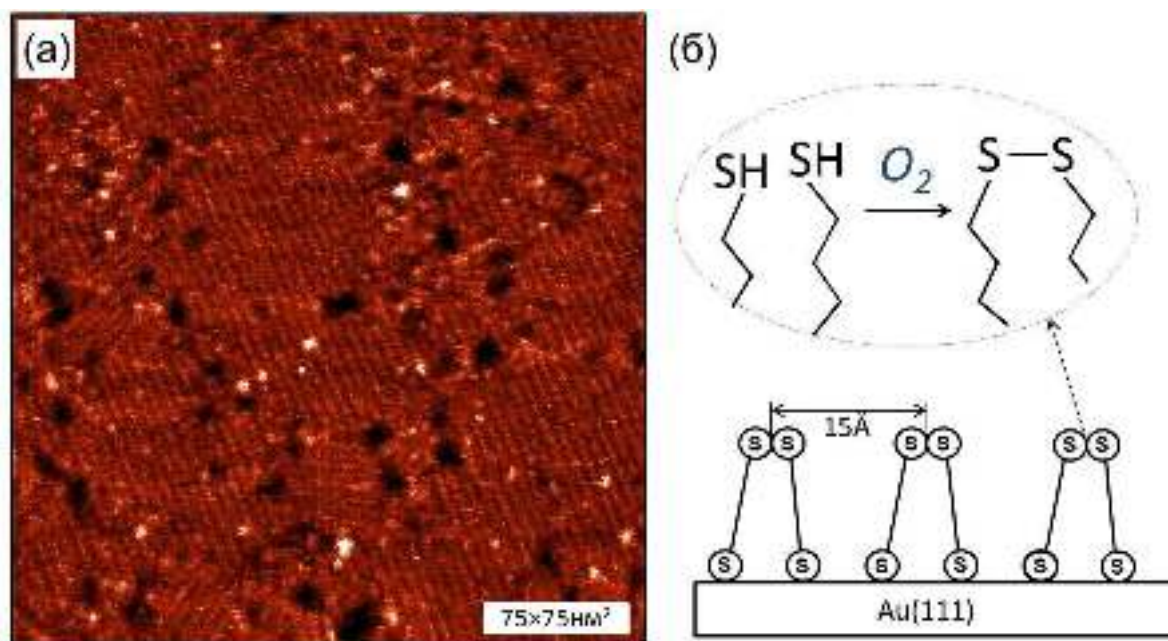


Рис. 5.8. (а) – СТМ-зображення моношару **NDT**. Параметри сканування: $I_t = 128$ пА, $U_t = 374$ мВ. (б) – Схематичне зображення взаємодії меркаптогруп молекул шляхом утворення дисульфідного містка.

Наявність поодиноких НЧ золота на рис. 5.7,б можна пояснити тим, що в окремих місцях *SH*-групи залишились вільними (рис. 5.9). Крім цього, більшість зв'язаних НЧ локалізовані біля дефектів поверхні (сходинки).

Моношар 1,4-бутандитіолу. Для встановлення впливу довжини алкільного ланцюга дитіолу на структуру моношару кількість CH_2 -груп молекули була зменшена з 9 до 4 (рис. 5.1. **BDT**). На СТМ-зображеннях моношару **BDT** спостерігаються домени з ознаками впорядкування. Більша

частина поверхні розупорядкована. Домени мають рядкову структуру, подібну до **NDT** та **MUA**. Молекулярні ряди в доменах зорієнтовані по відношенню до підкладки, як і в моношарах **NDT** (рис. 5.8). Низький ступінь впорядкованості можна пояснити недостатньою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією між короткими алкільними ланцюгами сусідніх молекул. Крім того, короткі алкандитіолі можуть формувати ковалентний зв'язок обома кінцевими групами. Такі хімічно зв'язані з поверхнею молекули являють собою дефекти, які заважають формуванню латерально протяжних упорядкованих доменів.

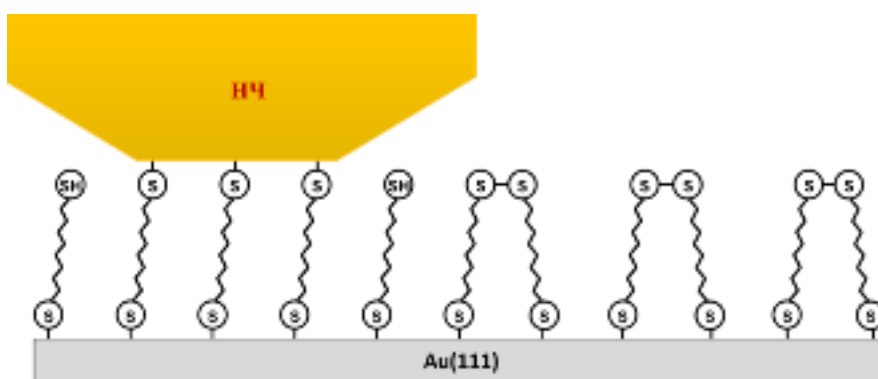


Рис. 5.9. Схематичне представлення хемосорбції золотих НЧ на моношарі дитіолу.

5.2. Хемосорбція діамантан-тіолів на Au(111)

В цьому підрозділі представлені результати дослідження плівок двох похідних діамантан тіолу: діамантан-4-тіол (**4Dia**) та діамантан-1-тіол (**1Dia**) [164].

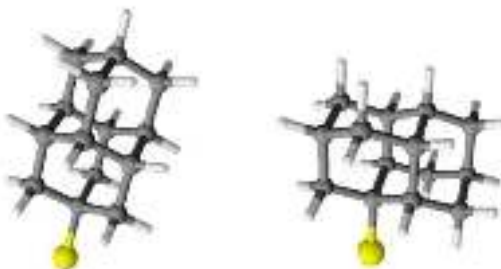


Рис. 5.10. Структура діамантан-4- та діамантан-1-тіолу.

Положення SH-груп на вуглеводному каркасі змінює симетрію молекул (C_{3v} та C_s для **4Dia** та **1Dia** відповідно) і впливає на орієнтацію

молекул у моношарі. Так методом NEXAFS спектроскопії [115] було встановлено, що для молекул **4Dia** кут між S–C зв'язком та поверхнею Au(111) становить приблизно 30°, тоді як для **1Dia** цей зв'язок співпадає з нормаллю до поверхні. Можна сподіватись, що ці відмінності впливатимуть на структуру плівок.

5.2.1. Структура моношару діамантан-4-тіолу.

СТМ-зображення великого масштабу виявляють тераси Au(111), вкриті моношаром **4Dia** (рис. 5.11,а). Типова для тіолвмісних сполук «леопардова структура» (див. розділ 5.1) свідчить про хімічний зв'язок молекул з підкладкою.

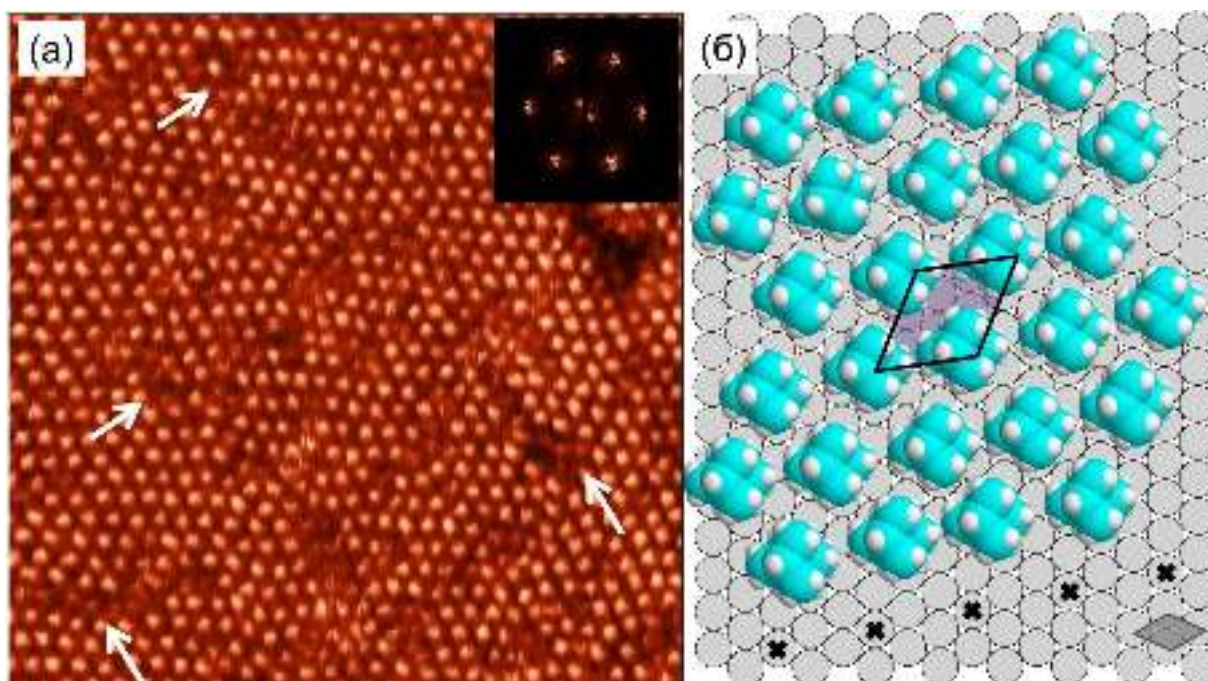


Рис. 5.11. (а) – СТМ-зображення моношару **4Dia**. Параметри сканування: $I_t = 26$ пА, $U_t = 266$ мВ, 22.5×22.5 нм². (вставка – Фур'є-перетворення). (б) – Схематична модель пакування на поверхні Au(111). Фіолетовий паралелограм – елементарна комірка структури $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$. Чорними хрестиками позначені адсорбційні місця на Au.

На СТМ-зображення з високим розділенням спостерігається мережа гексагонально розташованих світлих плям, кожному з яких ми асоціюємо з окремою молекулою **4Dia** (рис. 5.11,б). Відстань між молекулами

становить ~ 0.77 нм і відповідає сумірній з підкладкою структурі $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ (рис. 5.11,в). Звертають на себе увагу області з пониженим СТМ-контрастом (показані стрілками). Оскільки фур'є-аналіз не виявляє доменної структури (вставка), зміну контрасту можна пояснити обертанням молекул навколо S-Au зв'язку. Різний нахил молекул також підтверджується відхиленням від прямолінійності у рядках молекул. Схематична модель пакування **4Dia** представлена на рис. 5.11,б.

Варто зазначити, що в умовах наших експериментів інші структури для моношару **4Dia** не спостерігались.

5.2.2. Структура моношару діамантан-1-тіолу

Для моношару **1Dia** СТМ виявляє доменну структуру (рис. 5.12,а), що вказує на упорядкованість молекул в межах кожного домену.

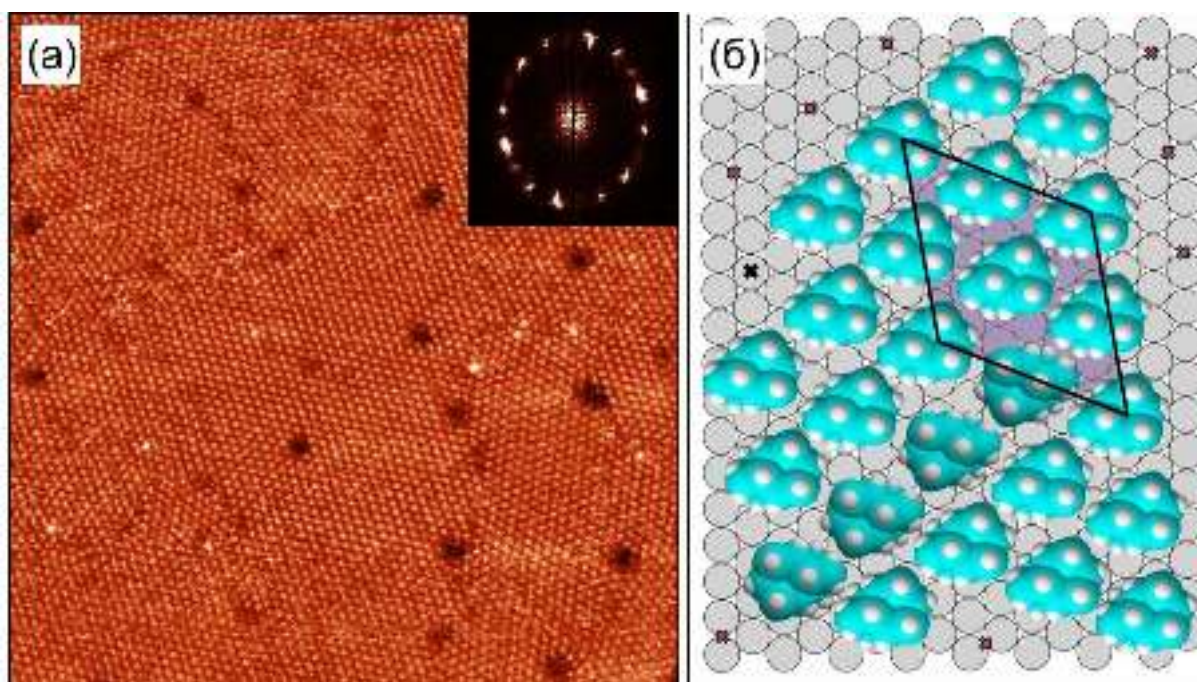


Рис. 5.12. (а) – СТМ-зображення моношару **1Dia** на поверхні Au(111). Вставка – Фур'є образ. (б) – Схематична модель пакування. Різні кольори хрестиків вказують на різні адсорбційні місця. Параметри сканування: $I_t = 37$ пА, $U_t = 367$ мВ, 51×51 нм².

Кути між доменами не відповідають кристалографії поверхні Au(111) ($18-25^\circ$), тому епітаксіальне співвідношення з підкладкою в межах

кожного домену відрізняється. Молекули формують гексагональну структуру з міжмолекулярною відстанню ~ 0.81 нм. Найбільш ймовірною є комірка $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R8^\circ$ (рис. 5.12,б).

Поліморфізм в моношарі 1-діамантан-тіолу. Наші дослідження показали, що крім описаної вище гексагональної структури, молекули **1Dia** можуть формувати більш щільні пакування.

На рис. 5.13,а представлено СТМ-зображення моношару **1Dia** на сходинок поверхні Au(111) у якому співіснують три структури (позначені А, Б і В). Домену А відповідає вище описана структура $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R8^\circ$.

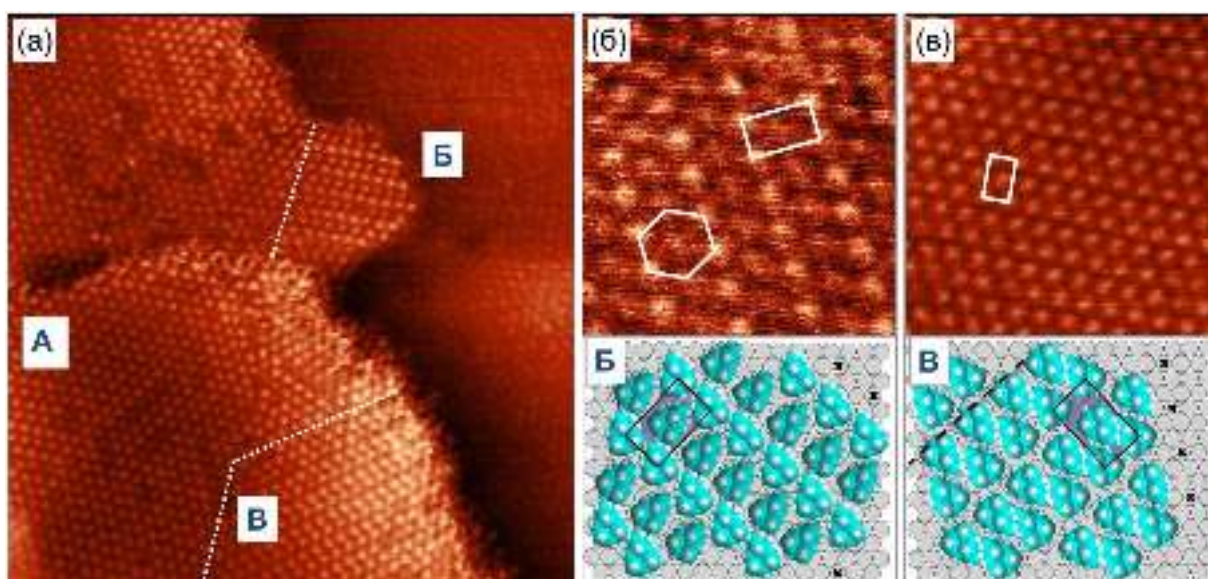


Рис. 5.13. (а) – СТМ-зображення ділянки моношару з різними доменами. ($I_t = 37$ пА, $U_t = 367$ мВ, 36×36 нм²). (б) – СТМ-зображення домену Б ($I_t = 69$ пА, $U_t = 309$ мВ, 7×7 нм²). (в) – Домен В ($I_t = 37$ пА, $U_t = 367$ мВ, 9.75×9.75 нм²). Вставки знизу: структури доменів типу Б і В відповідно.

Збільшене СТМ-зображення домена Б виявляє періодичне розташування світлих та темних плям, кожна з яких відповідає окремим молекулам **1Dia**. Відстань між найближчими сусідніми молекулами першого порядку становить 0.77 ± 0.05 нм, а другого – 1.32 ± 0.08 нм. Виміряні параметри відповідають структурі $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$, яка раніше була описана для **4Dia**. Оскільки структури Б і В спостерігались на краях сходинок Au(111), можна припустити, що в цих доменах моношар **1Dia**

стиснутий. Нееквівалентність оточення молекул призводить до різниці СТМ-контрасту та формування прямокутної надструктури ($\sqrt{3} \times 1$) структури ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R19^\circ$ (рис. 5.13,б).

Особливість домену В у наявності темних борозенок між парними рядами молекул. Оскільки виміри міжмолекулярної відстані вказують на ті ж самі адсорбційні місця, що і у домені Б, то спостережуваний СТМ-контраст можна пояснити різницею у взаємній орієнтації каркасу молекул (рис. 5.13,в). Подвійні ряди у домені В можна також вважати надструктурою.

Динаміка у моношарі 1-діамантан-тіолу.

Послідовні СТМ-зображення на рис. 5.14 виявили переорієнтацію молекул у моношарі **1Dia**. Просканована ділянка містить три окремі тераси Au(111) і процеси на одній з них, наприклад, на терасі І, не повинні впливати на процеси в сусідніх терасах ІІ і ІІІ (затінені області на рис. 5.14).

Вздовж всієї області ІІ молекули формують гексагональну структуру ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R8^\circ$ (домен А). Ми вважаємо, що переорієнтація молекул в цій області почалась після контакту вістря з моношаром (місце контакту позначено стрілкою на рис. 5.14, 1), що спричинило поворот молекули (чи групи молекул) навколо S-Au зв'язку. Оскільки початкова структура щільно упакована, це призвело до обертання сусідніх молекул по механізму «доміно» та формування «квіткоподібної» структури (виділена область на рис. 5.14, 2). У результаті, спричинена вістря переорієнтація молекул призвела до утворення доменів з різними структурами – домени Б і В описанні вище, та домену Г з динамічною «квіткоподібною» структурою (рис. 5.14, 4).

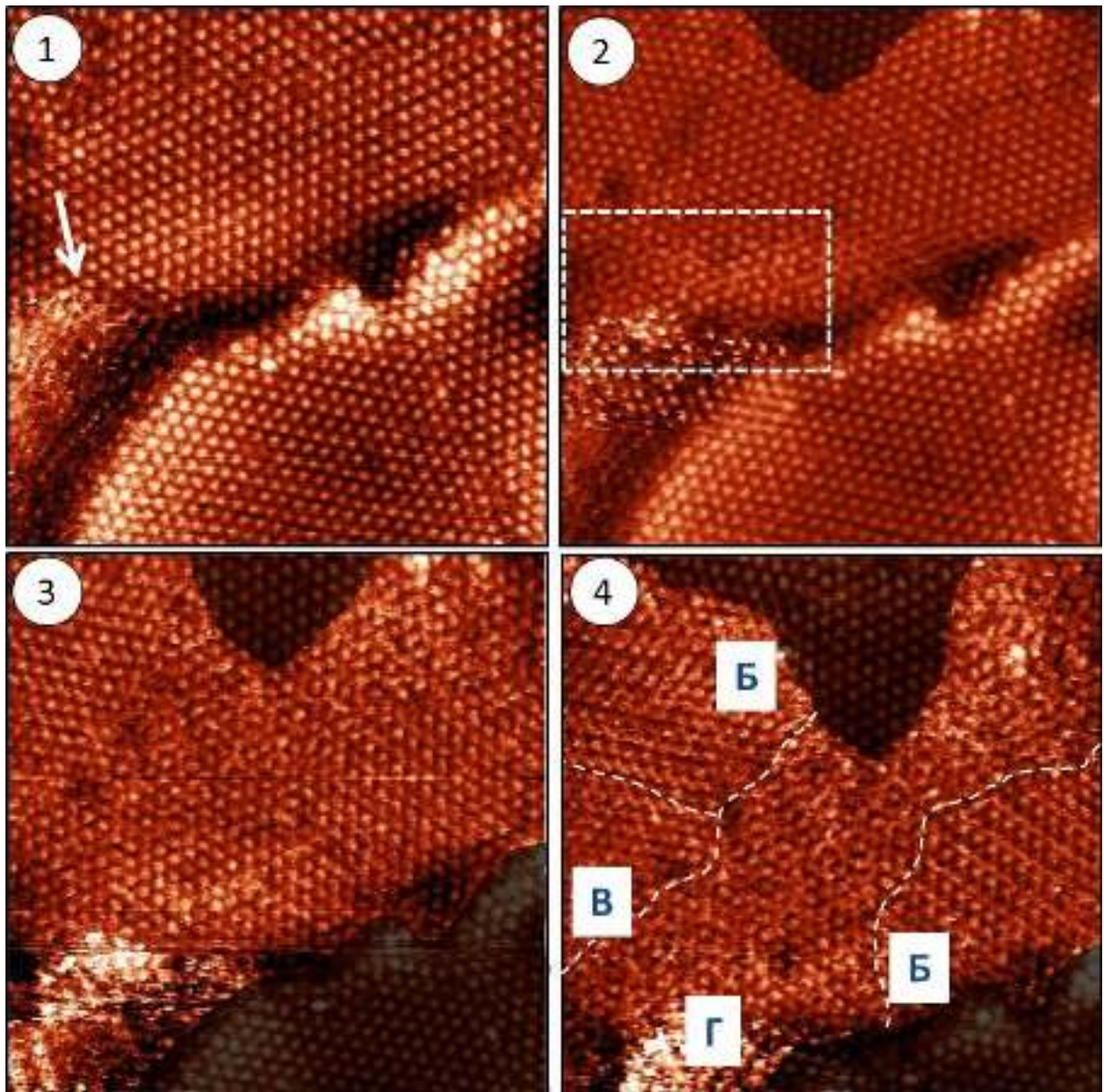


Рис. 5.14. Серія послідовних СТМ-зображень ділянки моношару **1Dia**. Затінені області – сусідні нижче лежачі тераси. Параметри сканування $I_t = 79$ пА, $U_t = 301$ мВ, 27×27 нм².

Збільшене СТМ зображення ділянки (рис. 5.14,2) вказує на ротаційний поліморфізм у моношарі **1Dia** (рис. 5.14,4).

Стабільність моношару.

Дослідження тих самих зразків **1Dia** через 3-4 доби після приготування виявляли стабільну доменну структуру.

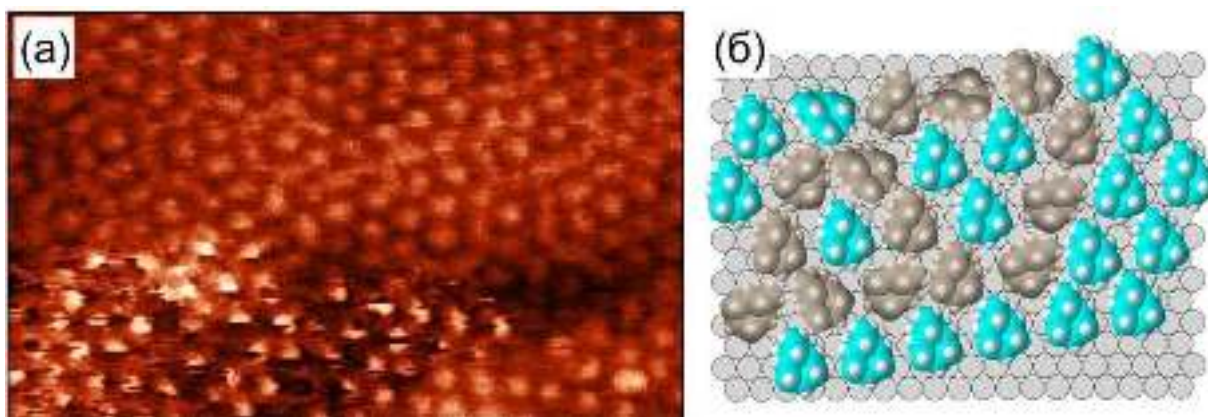


Рис. 5.15. (а) – СТМ-зображення «квіткової» структури (збільшена частина 5.15,2). (б) – Схематична модель формування динамічної структури. Сірим зафарбовано молекули, які приймають різні ротамерні стани.

5.3. Висновки

У розділі методом СТМ було досліджено хімадсорбцію молекул тіолів на поверхні Au(111) та залежність структури моношарів від типу функціональної групи.

1) Встановлено, що молекули 11-меркаптоундеканола (функціональна група $-OH$) формують структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, промодульовану прямокутною надструктурою $c(4 \times 2)$. Гексагональна структура відповідає адсорбційним місцям $-SH$ груп молекул на поверхні Au(111).

2) Для молекул з карбоксильною групою (11-меркаптодеканова кислота) та дитіолів (1,9-нонандитіол, 1,4-бутандитіол) виявлено ефект спарювання молекул у моношарі. Асоціація молекул зумовлена взаємодією $-COOH$ або $-SH$ груп.

3) Встановлено, що ступінь упорядкованості моношарів дитіолів спадає з довжиною алкільного ланцюга молекул. Більш низький ступінь упорядкованості моношарів молекул з меншою довжиною алкільного ланцюга пояснюється ослабленням міжмолекулярної ван-дер-ваальсової взаємодії, а також наявністю дефектів у вигляді окремих хімічно адсорбованих молекул.

4) Встановлено, що хімічна активність моношарів дитіолів залежить від технології приготування, зокрема від тривалості витримки поверхні Au(111) в розчині. Це може бути використане в технологіях оснований на адсорбційних властивостях органометалічних інтерфейсів.

5) Встановлено, що положення меркаптогрупи на карбоновому каркасі діамантану впливає на пакування молекул у моношарі. У плівці діамантан-4-тіолу виявлено гексагональну структуру $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R8^\circ$ з базисним вектором більшим, ніж для структури $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$, яка спостерігалась для діамантан-1-тіолу. Зменшення міжмолекулярної відстані діамантан-4-тіолу (стиснення моношару) призводило до формування прямокутної та рядкової надструктур структури $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$.

6) Виявлено перебудову моношару діамантан-1-тіолу за рахунок додаткових ротаційних ступеней свободи в зв'язку C-S-Au.

РОЗДІЛ 6. АДСОРБЦІЯ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК

У розділі досліджено можливість створення систем «молекула-платформа» на атомно-гладких поверхнях Au(111) і графіту для фотохромних молекул діарилетенів. У якості платформ розглядались молекули триоктил-триазатриангулен (TATA-C8) та сабфталоціанін (SubPC) (рис. 6.2).

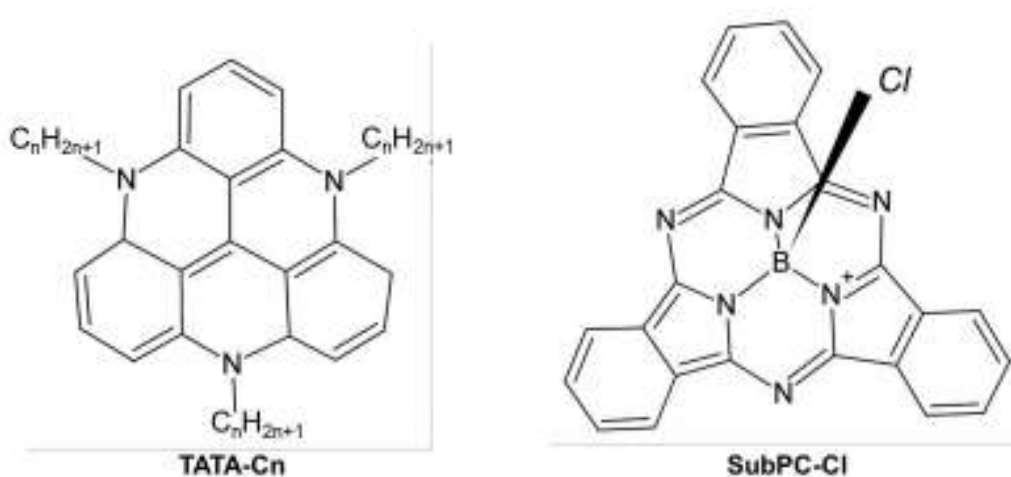


Рис. 6.1. Структура молекул триазатриангулену (TATA-C8) і сабфталоціаніну (SubPC-Cl).

На першому етапі були проведені модельні експерименти, які виявили високу спорідненість π -електронної системи до атомно-гладких підкладок графіту і Au(111).

Результати опубліковано у [165,166] та [167,168]

6.1. Модельні експерименти з π -електронвмісними адсорбатами

Були обрані представники молекул рідких кристалів, зокрема 4-п-октил-4-ціанобіфеніл (8CB) (вставка на рис. 6.2,б). Моношар отримувався шляхом розтікання краплі рідкого кристалу по поверхні підкладки графіту.

Типове СТМ-зображення виявляє структуру світлих смуг, розділеними темними борозенками (рис. 6.2,а). Оскільки відстань між сусідніми смугами приблизно дорівнює розмірам молекули (~ 1,9 нм), кожену смугу ми асоціюємо з рядком молекул (ламеллю). Підвищений

контраст кожної другої світлої смуги свідчить про нееквівалентність пакування в сусідніх молекулярних рядках.

СТМ-зображення на рис. 6.2,б виявляє внутрішню структуру пакування. Світлий контраст вздовж ламелей ми пов'язуємо з ароматичними ядрами молекул, а стрижнеподібні утворення в борозенках – з алкільними хвостами C8 (показано стрілкою). Аналіз відстаней між молекулами в ламелях свідчить про те, що площини бензольних кілець молекул паралельні до підкладки.

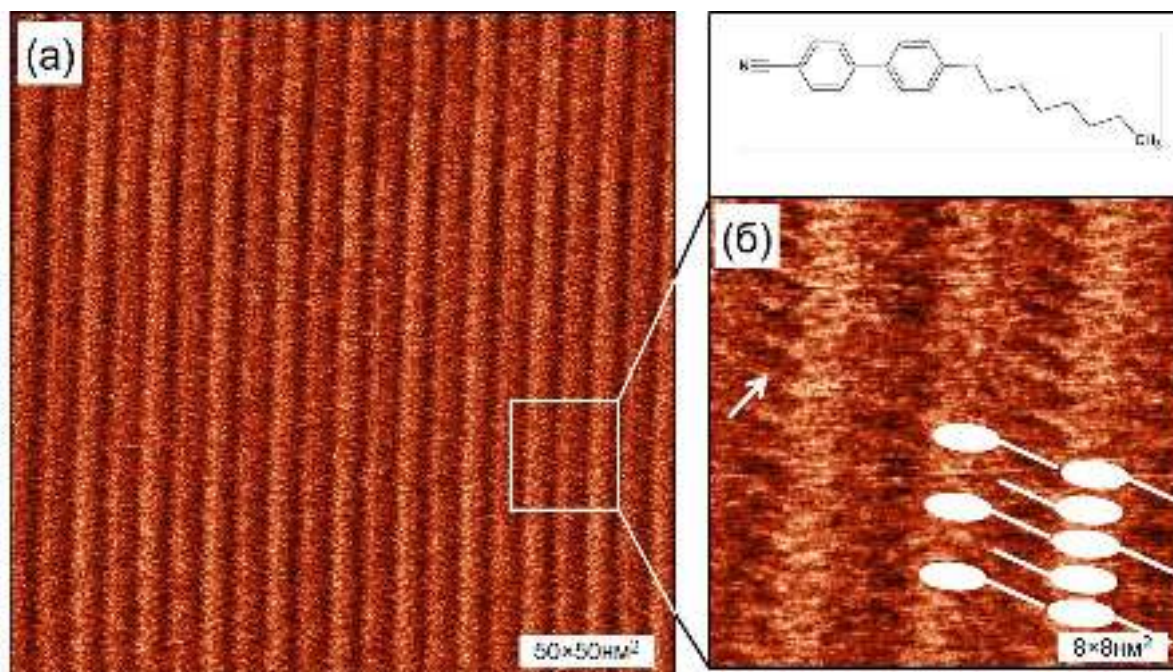


Рис. 6.2. (а) – СТМ-зображення моношару молекул **8СВ** на графіті ($U_t = 374$ мВ, $I_t = 31$ пА). (б) – СТМ-зображення зменшеного масштабу ($U_t = 279$ мВ, $I_t = 17$ пА). Вставка – структурна формула молекули.

Якісно схожі результати були отримані і при адсорбції молекул **8СВ** на поверхні Au(111). Проведені СТМ-дослідження показали, що зв'язок молекул з підкладкою головним чином здійснюється за рахунок взаємодії π -електронних систем молекул, а алкільні ланцюги відповідають за стабілізацію плівки в латеральному напрямку. Цей висновок підтверджується і даними літератури [26].

Однак, не завжди в адгезії молекул π -електронна система грає домінуючу роль. Наші подальші експерименти показали, що в окремих

випадках характер адсорбції визначається конкуренцією взаємодій ароматичного ядра молекули і периферійних складових молекули з підкладкою. В цьому контексті були проведені порівняльні дослідження адсорбції молекул 3-арілпропан-1-тіолів на Au(111) [165].

6.1.1. Хемосорбція ароматичних тіолів на Au(111)

3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіол (**T1**) і 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіол (**T2**) це дві структурно схожі молекули, які відрізняються кількістю бензольних кілець (рис. 6.3). Можна очікувати, що при переході від молекули **T1** до **T2** взаємодія з підкладкою π -електронної системи буде збільшена за рахунок приєднання третього бензольного кільця, при незмінній взаємодії термінальної групи. Моношари наносились з розчину в тетрадекані при кімнатній температурі.

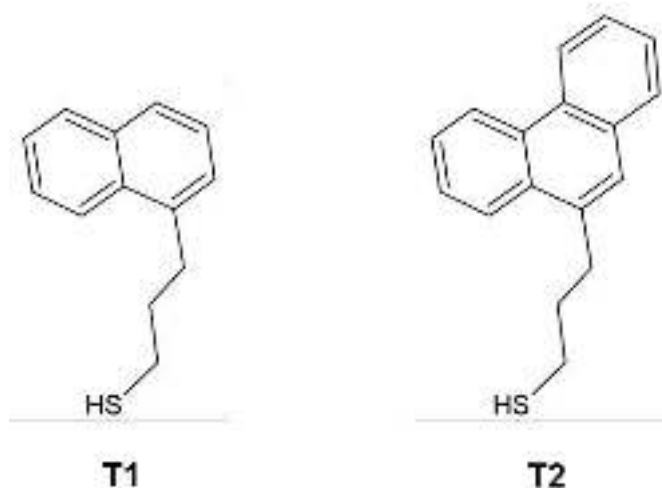


Рис. 6.3. Структура молекул 3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіолу (**T1**) і 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіолу (**T2**).

Структура плівок T1

СТМ-зображення виявляють плівку молекул **T1** з низьким ступенем впорядкування. Спостерігаються дефекти двох типів – розупорядковані області та піти («леопардова» структура) (на рис. 6.4,а показані кружком та стрілками відповідно). Леопардова структура є характерною для тіолвмісних сполук. Наявність пітів свідчить про хімічну адсорбцію

молекул **T1** на поверхні Au(111), при якій меркаптогрупа зв'язана з підкладкою *S-Au*-зв'язком.

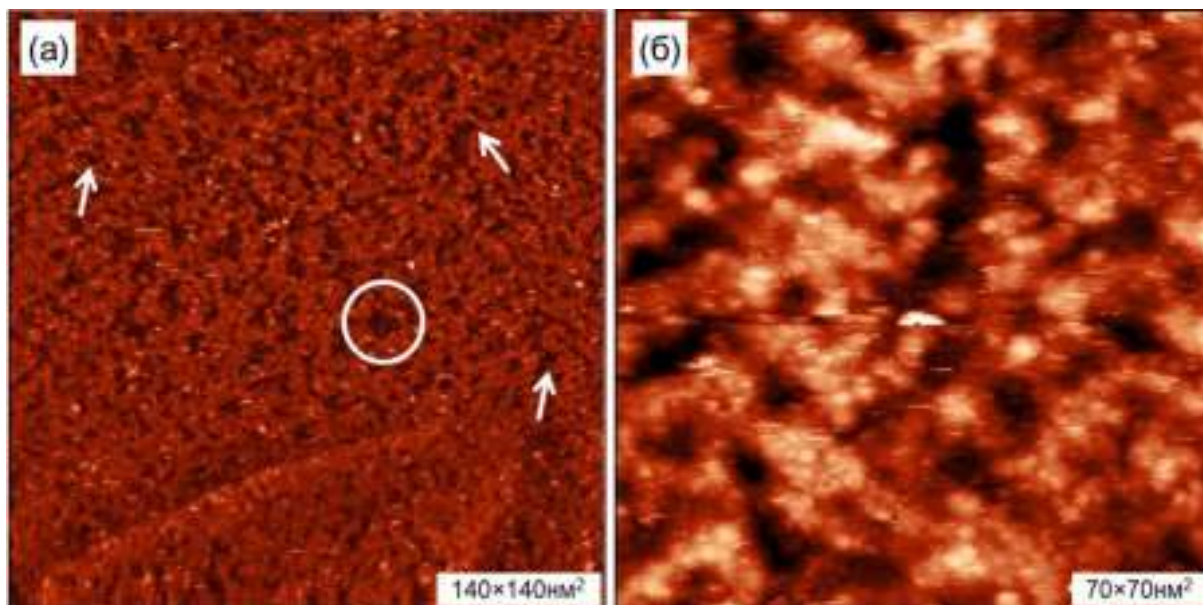


Рис. 6.4. СТМ-зображення моношарів молекули **T1** (а) – великого та (б) – зменшеного масштабу. Параметри сканування $U_t = 518$ мВ, $I_t = 98$ пА і $U_t = 769$ мВ, $I_t = 86$ пА відповідно.

СТМ-розділення ароматичних частин молекул **T1** нам досягти не вдалось. Однак, виходячи з того, що алкільні ланцюги зв'язані з підкладкою, ми припускаємо, що ароматичні ядра молекул знаходяться з боку відкритого напівпростору (вертикальна геометрія адсорбції). Відсутність впорядкування ароматичних фрагментів молекул можна пояснити двома факторами:

1) необхідною умовою для упорядкування є достатня рухливість на поверхні, але в нашому випадку вона знижена жорстким зв'язком молекул з підкладкою;

2) достатньо сильна взаємодія π -електронних систем молекул призводить до формування невпорядкованих молекулярних агрегатів (рис. 6.4,б) з розмірами ~ 20 нм, кожен з яких може відповідати асоціації ароматичних фрагментів декількох молекул (плями з підвищеною яскравістю).

Структура плівок T2

На відміну від **T1**, при адсорбції молекул **T2** не було виявлено ознак хімічного зв'язку *SH*-групи з підкладкою (відсутність пітів). На STM-зображеннях крупного масштабу спостерігались трикутні тераси Au(111), вкриті моношаром **T2** з низьким ступенем впорядкування (рис. 6.5). Відсутність пітів вказує на те, що адсорбція молекул **T2** відбувається переважно за рахунок взаємодії ароматичної π -системи молекул з підкладкою.

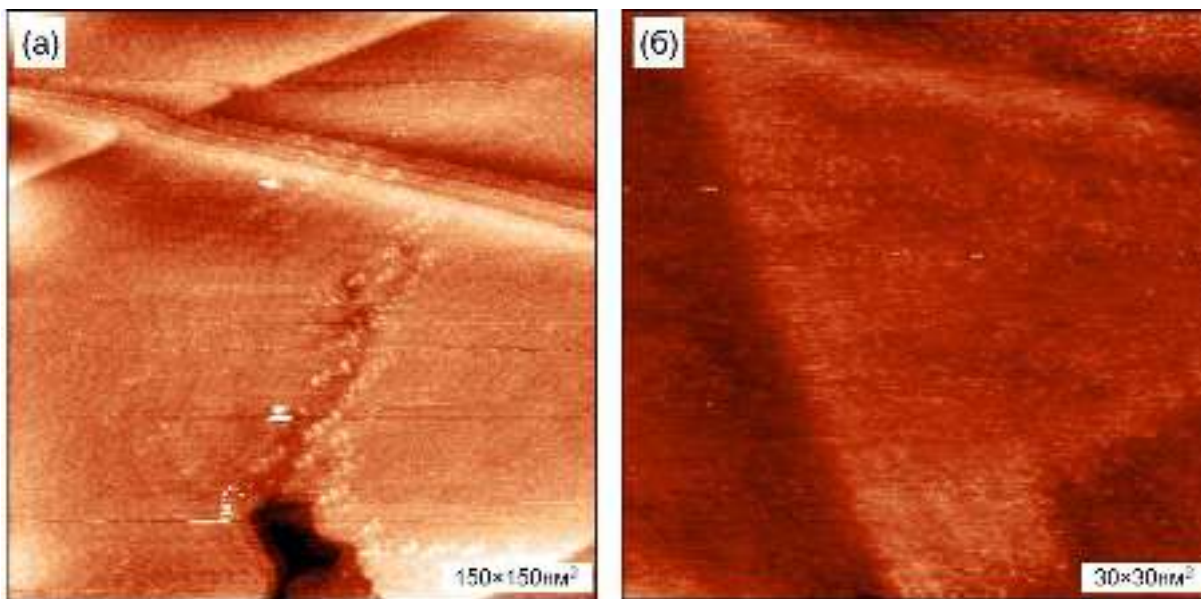


Рис. 6.5. STM-зображення моношарів молекули **T2** в (а) – крупному і (б) – зменшеному масштабі. Параметри сканування $U_t = 400$ мВ, $I_t = 200$ пА.

Таким чином, ми встановили, що збільшення кількості бензольних кілець (перехід від нафталіну до фенантрена) призводить до зміни характеру адсорбції з хімічної до фізичної.

Слід зауважити, що описані вище результати якісно відрізняються від отриманих для молекул нафталін тіолу, які складаються з двох бензольних кілець і *SH*-групи (алкільний лінкерний ланцюг відсутній) (рис. 6.6). Як було показано в [169], ці молекули формують високо упорядковані поліморфні моношари. Відсутність впорядкування для **T1** і **T2** можна пояснити наявністю алкільного ланцюга, який привносить

додаткові внутрішні ступені свободи молекул, і тим самим збільшує роль фактору ймовірності у процес самоорганізації.

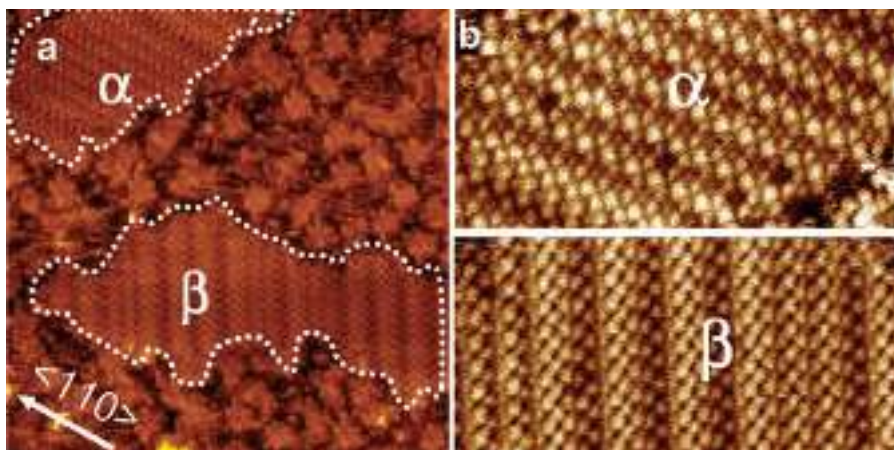


Рис. 6.6. СТМ-зображення моношару нафталін тіолу. (Взято з [169])

6.2. Адсорбція молекулярних платформ на поверхні Au(111)

6.2.1. Структура моношарів похідної триазатриангулену

Молекули триоктил-триазатриангулену (**TATA-C8**) мають гетероциклічну структуру з розвинутою катіонною π -електронною системою. Алкільні ланцюжки $-(CH_2)_7-CH_3$ (C8) приєднано до атомів азоту (вставка на рис. 6.7,б). Плівки **TATA-C8** отримувались шляхом осадження з розчину у 1,2,4-трихлоробензені (ТСВ).

СТМ-зображення молекул **TATA-C8** на Au(111) виявляють упорядковану структуру гексагонально розташованих плям з підвищеним контрастом (рис. 6.7,а). Латеральні розміри плям близькі до розмірів ароматичної частини **TATA-C8**, тому ми трактуємо їх як окрему молекулу. Усамітнені темні плями (показані стрілками) відповідають вакантним місцям у моношарі. Оскільки на СТМ-зображеннях усі молекули мають приблизно однаковий контраст, можна стверджувати, що молекули в моношарі займають еквівалентні адсорбційні місця і приймають одну і ту ж конформацію.

За допомогою СТМ нам не вдалось з'ясувати розташування алкільних хвостів. Проте, виходячи з аналізу відстаней, найбільш ймовірною моделлю пакування, яка відповідає мінімуму енергії взаємодії

алкільних ланцюгів, ми вважаємо зображену на рис. 6.7, в. При такому пакуванні міжмолекулярна взаємодія головним чином визначається взаємодією алкільного оточення, а взаємодія з підкладкою – взаємодією π -електронних систем і алкільних ланцюгів. Однак відомо, що тип пакування може визначатись конформаційним станом молекули під час упорядкування. Оскільки молекули **TATA-C8** завдяки мобільності алкільних фрагментів можуть змінювати свою конформацію, не можна виключати, що моношари **TATA-C8** мають іншу структуру.

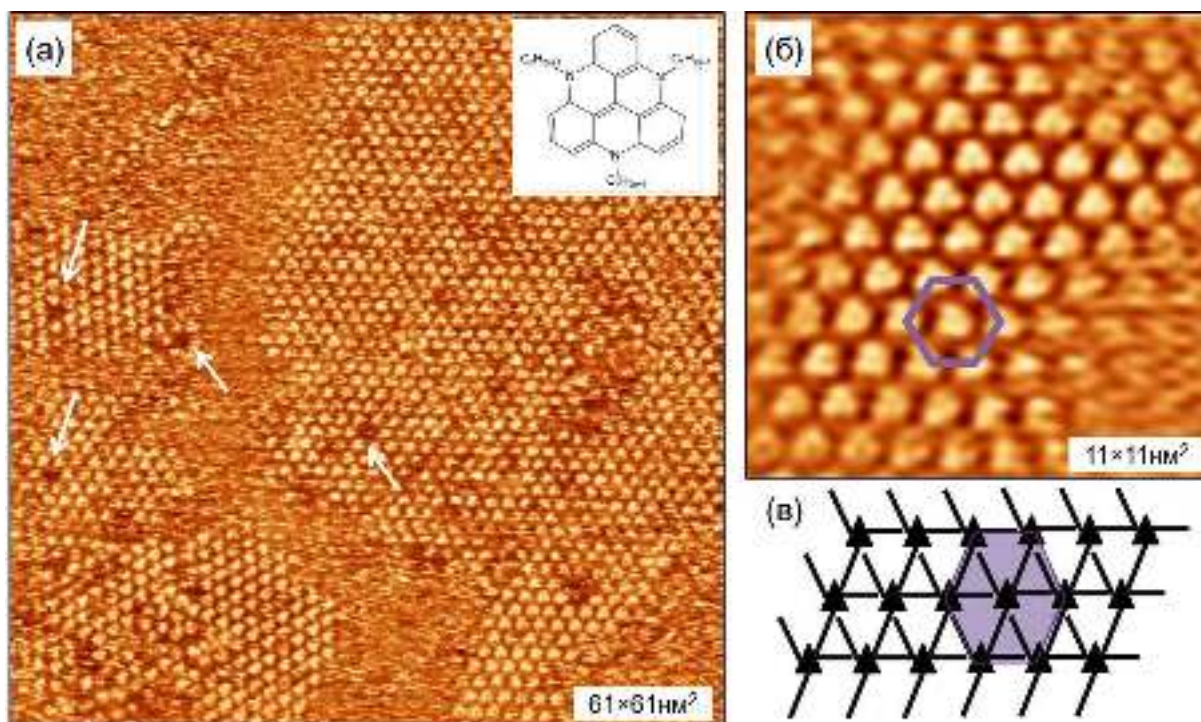


Рис. 6.7. СТМ-зображення моношару молекул **TATA-C8** на Au(111): (а) – великого і (б) – зменшеного масштабу. Параметри сканування: $U_t = 800$ мВ, $I_t = 30$ пА. (СТМ-зображення отримані сумісно з Снегірем С.В.). (в) – Запропонована модель пакування молекул у моношарі.

Поліморфізм в моношарах TATA-C8 на Au(111).

Подальші експерименти показали, що при тих же самих умовах структура пакування молекул **TATA-C8** може радикально відрізнитись від описаної вище.

СТМ-зображення на рис. 6.8 демонструють домени з рядковою структурою. Аналіз Z-перерізів і відстань між рядками показує, що кожен з

рядків відповідає пакуванню, в якому площина ароматичного ядра молекули нахилена до підкладки під кутом. Це означає, що в межах одного рядка сусідні молекули зв'язані за рахунок взаємодії π -електронних систем (так зване «стопкове пакування» або пакування типу «колон»). Орієнтація рядків переважно відповідає кристалографічним напрямкам підкладки Au(111), але в окремих випадках може від неї відхилятися. Два домени $d1$ і $d2$ на рис. 6.8, б мають кут розорієнтації $\sim 90^\circ$. Це означає, що рядки в одному з доменів паралельні напрямку $\langle 112 \rangle$, а в іншому в напрямку $\langle 110 \rangle$. Дослідження впливу параметрів сканування на ці домени вказує, що домени 2 менш стабільні і, в такому випадку, відповідають метастабільному стану.

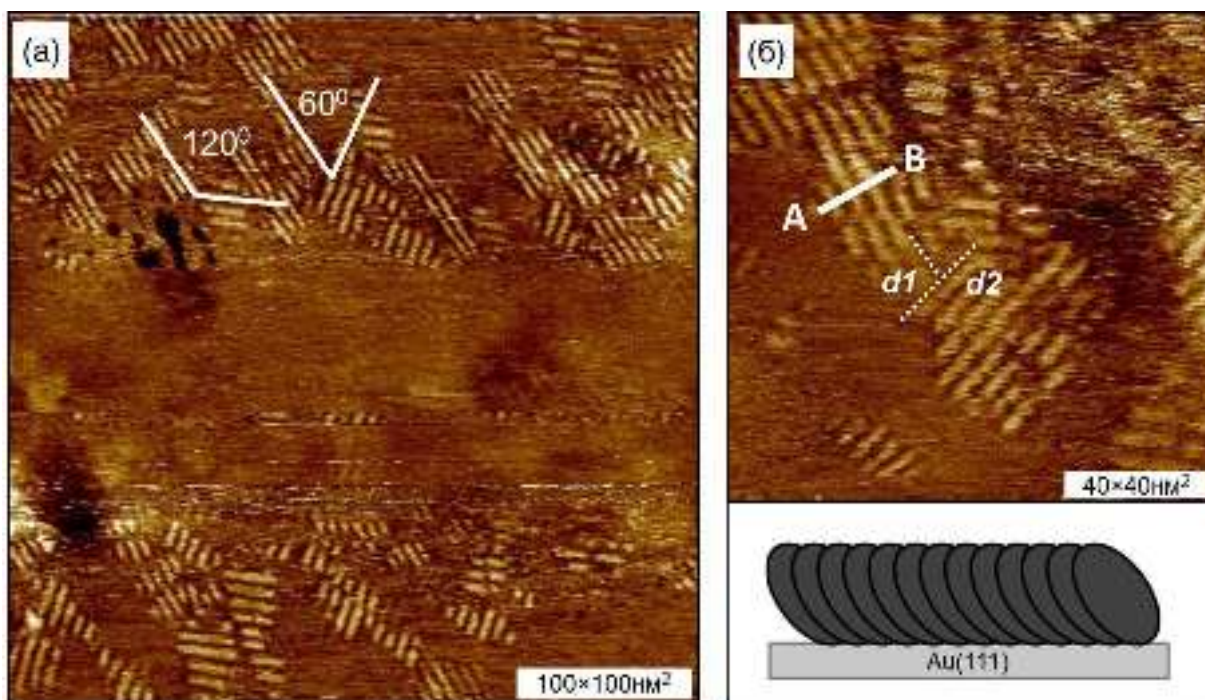


Рис. 6.8. СТМ-зображення «стопкової» структури пакування молекул ТАТА-С8. ($U_t = 740$ мВ, $I_t = 3,8$ пА). Вставка – структура пакування молекул (схематично).

Виявлений нами поліморфізм в моношарах ТАТА-С8 на Au(111) можна пояснити фактором ймовірності, який і визначає один з двох механізмів самоорганізації. Ми вважаємо, що формування колон починається з моменту утворення зародку з двох молекул, які в певний

момент мають конформацію, відповідну для π -стекингу. Статистика наших спостережень показує, що колоноїдальна фаза у порівнянні з планарним пакуванням менш ймовірна. Це можна пояснити низькою ймовірністю реалізації відповідних конформаційних станів молекул в момент початку формування колон.

Отже, отримані стабільні моношари **TATA-C8** з планарним пакуванням на поверхні Au(111) дозволяють розглядати ці молекули у якості платформ. Однак при приєднанні до такої платформи фоточутливих молекул діарилетенів отриманий молекулярний комплекс «**TATA**+діарилетен» виявився нестабільним при опроміненні ультрафіолетовим світлом саме того діапазону, в якому відбувається «перемикання» фотохрому. У зв'язку з цим в якості платформи для діарилетенів було обрано іншу молекулу – сабфталоціанін (**SubPC**).

6.2.2. Адсорбція сабфталоціаніну

Було проведено пробні експерименти з молекулою **SubPC-Cl**. Це теж планарна молекула третього порядку симетрії, але на відміну від **TATA**, має більш латеральнопротяжну π -електронну систему з приєднаним з одного боку напівпростору атомом хлору в центрі симетрії молекули (вставка на рис. 6.9,б). Введений атом хлору потенційно розглядається у якості лінкеру платформи з фотохромною частиною.

Плівка **SubPC-Cl** отримувалась шляхом осадження з розчину. Слід зазначити, що у трихлорбензені, який використовувався для розчинення молекул **TATA**, досліджувана речовина мала низьку розчинність, тому у якості розчинника слугував *N,N*-диметилформамід (DMF).

СТМ-зображення крупного масштабу (рис. 6.9,а) виявили фрагментовану, без ознак впорядкування плівку. Наявність вакансій у вигляді протяжних темних стрічок, зорієнтованих близько до напрямку $\langle 112 \rangle$, свідчить про те, що кристалографія поверхні має вплив на процес формування плівки.

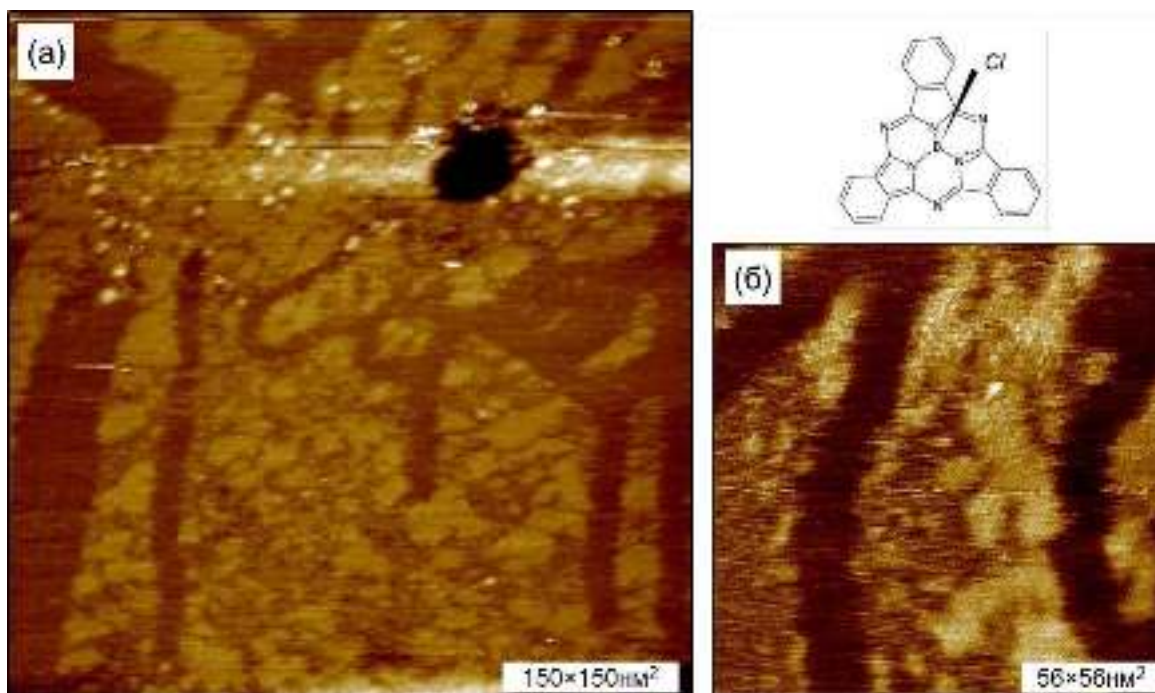


Рис. 6.9. СТМ-зображення фрагментованого моношару молекул **SubPC-Cl** на Au(111). (Вставка – структурна формула молекули). Параметри сканування: $U_t = 570$ мВ, $I_t = 10$ пА

СТМ-зображення субмоношарової плівки меншого масштабу (рис. 6.9,б) виявляють наявність упорядкованих доменів з близьким порядком. Фрагментація плівки зумовлена несумірністю з підкладкою, що підтверджується результатами, наведеними нижче.

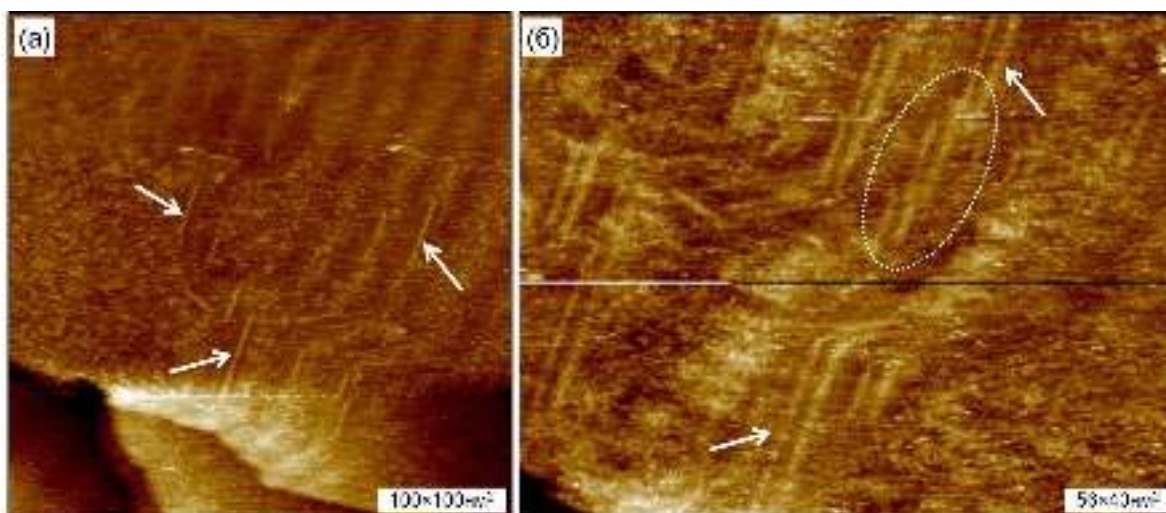


Рис. 6.10. Послідовні СТМ-зображення плівки **SubPC-Cl** на реконструйованій поверхні Au(111). Стрілками показані лінії реконструкції, декоровані молекулами адсорбату. $U_t = 570$ мВ, $I_t = 10$ пА

СТМ-зображення плівки, нанесеної на свіжоприготовлену реконструйовану поверхню, виявляли ознаки ліній реконструкції декорованих молекулами адсорбату (позначені стрілками).

Звертають на себе увагу дві особливості:

1) Відомо, що лінії реконструкції завжди подвоєні. Відстань між сусідніми лініями становить 6 нм. Однак на СТМ-зображенні рис. 6.10,а зустрічаються тільки одинарні декоровані лінії, тоді як на СТМ-зображенні 6.10,б декорація спостерігається для кожної пари сусідніх ліній. Це свідчить про те, що процес декорування послідовний у часі.

2) Молекулярні ланцюги, які декорують лінії, зазнають стрибків (кінків) (виділена область на рис. 6.10,б). Наявність кінків свідчить про несумірність молекулярного ланцюга з підкладкою вздовж напрямку $\langle 112 \rangle$. З урахуванням цього ми вважаємо, що відсутність дальнього порядку в плівках **SubPC-Cl** (фрагментація) зумовлена саме несумірністю.

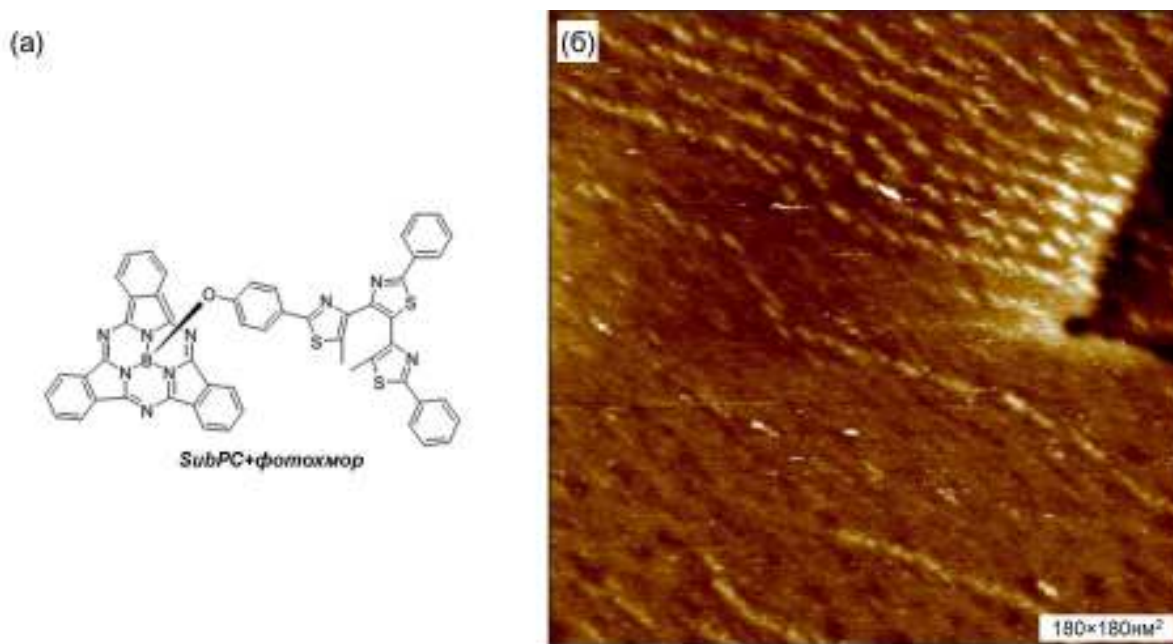


Рис. 6.11. (а) – Структурна формула молекулярного комплексу **SubPC**+фотохром. (б) – СТМ-зображення плівки молекулярного комплексу на Au(111). Параметри сканування: $U_t = 400$ мВ, $I_t = 15$ пА.

Нанесення на підкладку комплексів **SubPC** з фотохромом призводило до формування ланцюгів молекулярних агрегатів,

вилаштованих переважно вздовж напрямку $\langle 112 \rangle$ (рис. 6.11). Незначні відхилення ланцюгів від напрямку $\langle 112 \rangle$ можна пояснити різними конформаційними станами молекул в комплексах, а фрагментацію вздовж ліній кластерів – несумірністю.

Отже, молекули **SubPC-Cl** на поверхні золота не упорядковуються. Ми припускаємо, що це пов'язано із самою структурою молекули. Нагадаємо, що однією з вимог отримання моношару є достатня рухливість молекул. Тому ми пропонуємо модифікувати молекулу **SubPC-Cl** алкільними ланцюжками (подібно до молекули **TATA-C8**).

6.3. Плівки рубрену на Au(111)

В цьому підрозділі наведені результати дослідження тонких плівок рубрену.

Рубрен широковідомий органічний напівпровідник р-типу. Його використовують для покращення електролюмінісцентних характеристик органічних світловипромінювальних приладів, а також для підвищення їх стабільності, яскравості, строку експлуатації та для керування спектром люмінесценції.

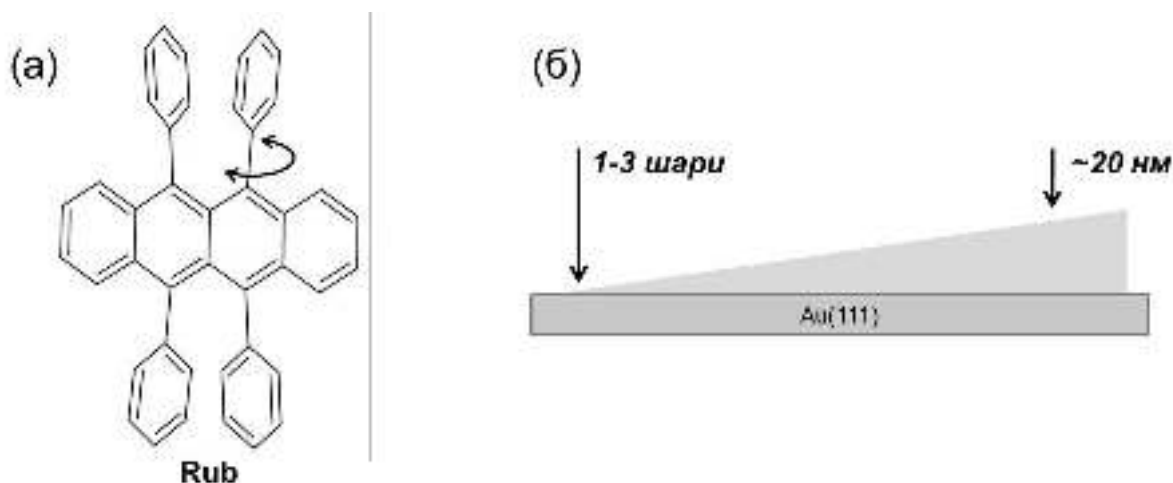


Рис. 6.12. (а) – Структурна формула молекули рубрену. (б) – Досліджуваний зразок. Плівка має «клиноподібну» структуру.

Молекула рубрену ($C_{42}H_{28}$) складається з тетраценового ядра та чотирьох приєднаних до нього периферійних фенільних груп (рис. 6.12,а).

Наявність обертального ступеня свободи периферійних фенільних груп в молекулі суттєво розширює спектр властивостей як об'ємного кристалу, так і надтонких плівок.

Оскільки рубрен має порівняльно низьку розчинність у традиційних органічних розчинниках, плівки наносились шляхом вакуумного запорошення. В ролі підкладки використовувалась реконструйована поверхня Au(111). Нанесення здійснювалось так, що товщина плівки зростала від кількох моношарів до 20 нм (рис. 6.12,б).

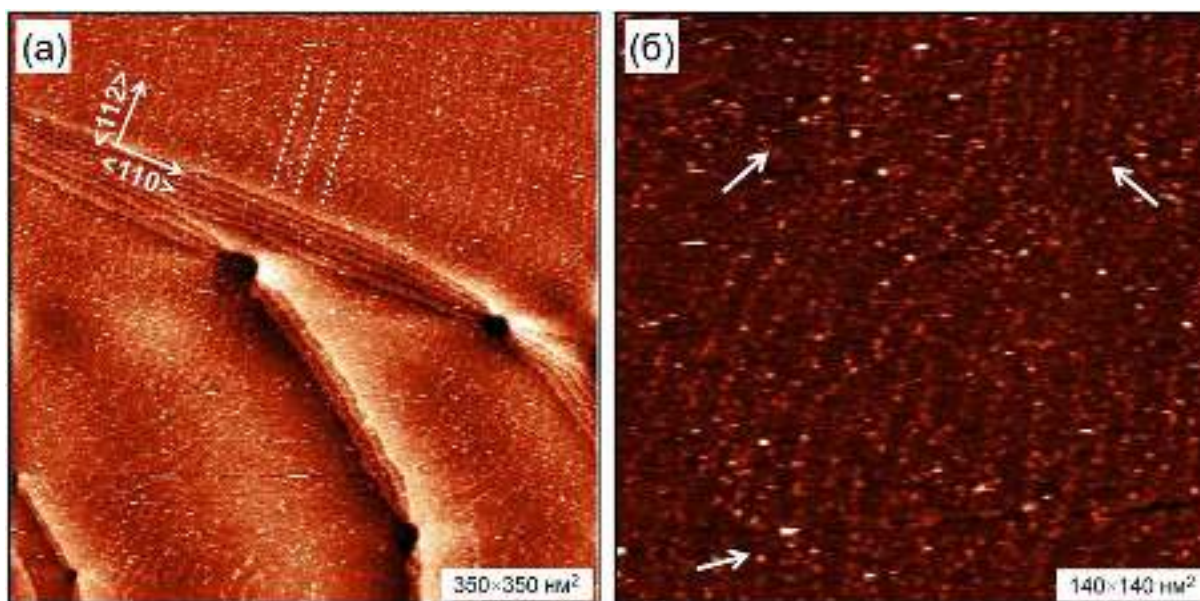


Рис. 6.13. СТМ-зображення тонкої плівки **Rub** (1-3 шари) (а) – великого та (б) – зменшеного масштабу. ($U_t = 800$ мВ, $I_t = 150$ пА) [163].

На рис. 6.13 представлено СТМ-зображення плівки рубрену. При товщині плівки в 1-3 шари СТМ-зображення виявляли паралельні молекулярні ряди, перпендикулярні до прямолінійних ділянок атомних сходинок поверхні підкладки. Оскільки сходинок Au(111) паралельні кристалографічним напрямкам $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ або $\langle 011 \rangle$, то ряди молекул зорієнтовані вздовж напрямку $\langle 112 \rangle$. Виміряна з Z-перерізів висота рядів дорівнює 0,2 нм, що близько до розміру однієї молекули.

СТМ-зображення зменшеного масштабу, крім рядів молекул, виявляють мережу випадково розташованих плям з підвищеним контрастом (показані стрілками на рис. 6.13,б). Відсутність впорядкування

плям свідчить про те, що вони формуються в місцях, не пов'язаних з кристалографією підкладки, оскільки орієнтацій на дія підкладки екранується першим адсорбованим шаром. Крім того, наявність С-С-зв'язків між тетраценом та фенільними групами збільшує кількість конформаційних станів молекули, що ускладнює процес формування періодичної структури. Таким чином, спостережені молекулярні ряди знаходяться в епітаксiальному відношенні з підкладкою, у той час як плями з підвищеним контрастом відповідають розупорядкованим агрегатам молекул з різною конформацією, які формуються на першому шарі.

На СТМ-зображення товстих плівок (більше 10 шарів) молекулярна структура не спостерігається (Рис. 6.14).

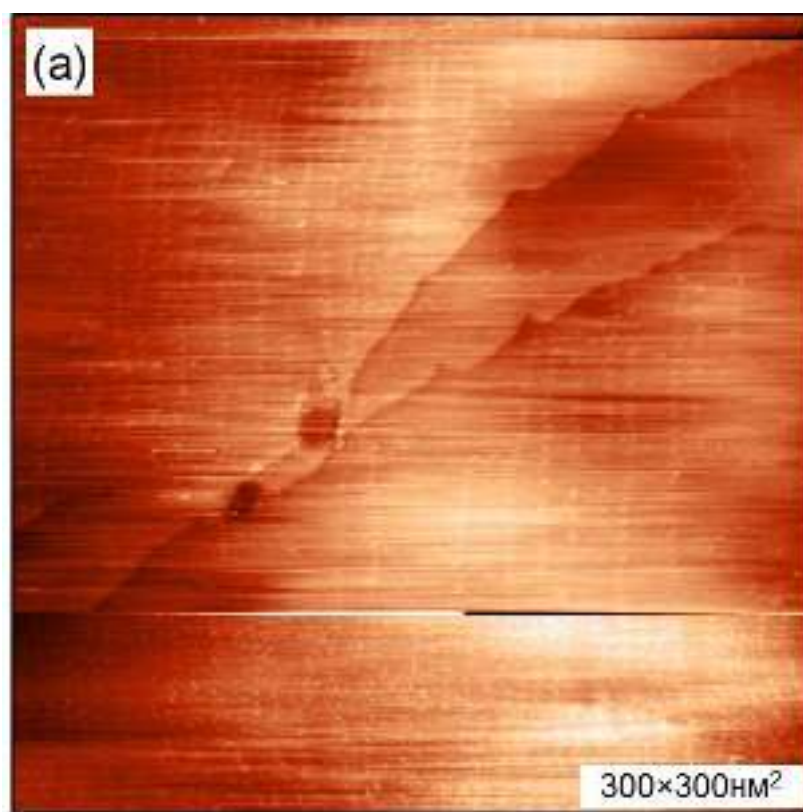


Рис. 6.14. СТМ-зображення товстої плівки **Rub** великого масштабу ($U_t = 400$ мВ, $I_t = 150$ пА).

Локальні вольт-амперні характеристики (ВАХ) плівки отримувались методом сканувальної тунельної спектроскопії (СТС). Типові I - V криві для плівок рубрену представлені на рис. 6.15.

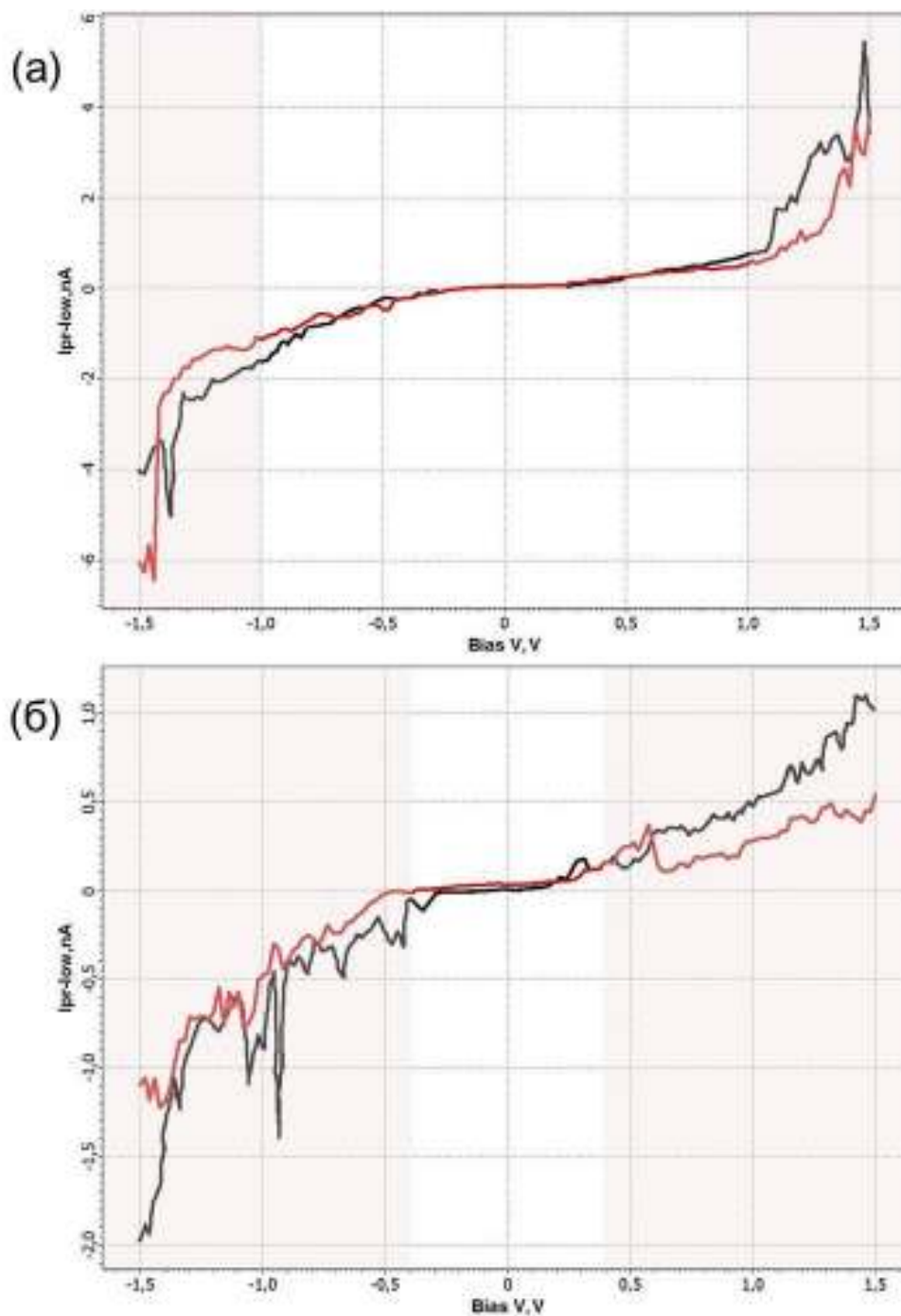


Рис. 6.15. Типові вольт-амперна характеристика плівки рубрену на Au(111) для (а) – тонкої та (б) – товстої плівки. Чорна крива записана при збільшенні напруги від мінімального до максимального значення. Червона – при зменшенні напруги.

На тонких плівках ВАХ були симетричними та добре відтворюваними для напруг < 1 В. Для товстих плівок (кількість шарів > 10) лінійна поведінка зберігалась при напругах до 0,4 В. При більших напругах тунельний струм стає нестабільним. Ми пов'язуємо це з

стимульованою полем вістря рухливістю молекул або десорбцією окремих молекул плівки. Таким чином, коли товщина плівки досягає певного критичного значення (> 3 шарів), адгезійна взаємодія послабляється, а міжмолекулярної взаємодія недостатня для утримання молекул у плівці.

Отримані нами результати добре узгоджуються з попередніми дослідженнями росту товстих плівок рубрену на поверхні Au(111) [170].

6.4. Висновки

У цьому розділі методом СТМ було досліджено властивості адсорбції молекул ароматичних сполук.

1) В плівках ароматичних тіолів (3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіолу і 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіолу) на поверхні Au(111) встановлено, що характер адсорбції (фіз/хімадсорбція) залежить від розміру ароматичного ядра молекули.

2) В моношарах **TATA-C8** на Au(111) виявлено два типи пакування (поліморфізм). Існування двох структур є результатом балансу взаємодії π -електронних систем між молекулами і підкладкою. Зроблено припущення, що на формування двох структур впливає фактор ймовірності.

3) В моношарах **SubPC-Cl** виявлено ближній порядок. Відсутність дальнього порядку спричинена несумірністю моношару з підкладкою.

4) Встановлено, що реконструйована поверхня Au(111) спричиняє орієнтаційну дію на ріст вакуумно напорошених об'ємних плівок рубрену. Переважним напрямком росту плівки є напрямок $\langle 112 \rangle$.

ВИСНОВКИ

На основі отриманих результатів можна сформулювати наступні висновки:

1. Встановлено, що на поверхні Au(111) молекули $C_{60}H_{122}$ при тих самих умовах можуть утворювати два типи смектичного пакування – прямокутне і косокутне. Косокутне пакування відповідає метастабільному стану, прямокутне – стабільному. Перехід зі метастабільного стану в стабільний відбувається з плином часу через утворення проміжної нематичної фази.

2. Виявлено ефект колективної переорієнтації молекул в упорядкованому моношарі $C_{60}H_{122}$ на графіті. Процес переорієнтації починається з моменту утворення зародку з іншим напрямком. Ключову роль в формуванні зародків відіграють дефекти.

3. Виявлено аномально високу провідність бішарів довгих *n*-алканів, що ставить фундаментальне питання про механізми транспорту заряду через діелектрик (можливо, резонансне тунелювання)

4. Виявлено ефект впливу типу підкладки на фрагментацію другого шару $C_{60}H_{122}$. Встановлено, що підкладка графіту задає орієнтацію і розмір кластерів другого шару, тоді як підкладка Au(111) визначає тільки орієнтацію.

5. Виявлено, що зміна типу і положення функціональної групи в молекулах алкілоксибензену призводить до кардинальної зміни структури моношару. Для 2-аміно-1-додецилокси-5-нітробензену спостерігалась «зіпперо»-подібна перебудова моношару з переміщенням латерально протяжного масиву молекул.

6. Встановлено, що молекули 11-меркаптоундеканола (функціональна група $-OH$) формують структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ промодульовану прямокутною надструктурою $c(4 \times 2)$. Гексагональна

структура відповідає адсорбційним місцям $-SH$ груп молекул на поверхні $Au(111)$. Наявність надструктури обумовлена конформацією алкільних ланцюгів.

7. Для молекул з карбоксильною групою (11-меркаптодеканова кислота) та дитіолів (1,9-нонандитіол, 1,4-бутандитіол) виявлено ефект спарювання молекул у моношарі. Асоціація молекул зумовлена взаємодією $-COOH$ або $-SH$ груп.

8. Встановлено, що хімічна активність моношарів дитіолів залежить від технології приготування, зокрема від тривалості витримки поверхні $Au(111)$ в розчині. Це може бути використане в технологіях оснований на адсорбційних властивостях органометалічних інтерфейсів.

9. Встановлено, що структура та стабільність моношарів діамантан-тіолів залежить від положення меркаптогрупи на каркасі молекул. У моношарі діамантан-1-тіолу виявлено поліморфізм.

10. В плівках ароматичних тіолів (3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіолу і 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіолу) на поверхні $Au(111)$ встановлено, що характер адсорбції (фіз/хімадсорбція) залежить від розміру ароматичного ядра молекули.

11. В моношарах триоктил-триазатриангулену на $Au(111)$ виявлено два типи пакування (поліморфізм). Існування двох структур є результатом балансу взаємодії π -електронних систем між молекулами і підкладкою. Зроблено припущення, що на формування двох структур впливає фактор ймовірності.

12. В моношарах сабфталоціаніну виявлено ближній порядок. Відсутність дальнього порядку спричинена несумірністю моношару з підкладкою.

13. Встановлено, що реконструйована поверхня Au(111) спричиняє орієнтаційну дію на ріст вакуумно напорошених об'ємних плівок рубрену. Переважним напрямком росту плівки є напрямок $\langle 112 \rangle$.

Вірогідність отриманих результатів забезпечувалась їх відтворюваністю при багаторазових вимірюваннях. СТМ-дослідження включали контроль відтворюваності зображень на різних ділянках поверхні при різних режимах сканування. Відтворюваність ВАХ, отриманих методом СТС, оцінювалась за десятьма кривими.

ПОДЯКИ

Появою цієї дисертації я завдячую терпінню й підтримці своїх батьків, Тетяни Яківни і Юрія Віталійовича. Щиро дякую моєму науковому керівнику Олександрові Анатолійовичу Марченко за створені ним робочу атмосферу та можливості росту як професійного, так і особистісного.

Дякую Антону Григоровичу Наумовцю, Олексію Григоровичу Федорусу, Сергію Васильовичу Сологубу і всім співробітникам відділів фізичної електроніки та адсорбційних явищ за цінні поради і зауваження. Висловлюю щирі подяки Тетяні Жук, Сергію Снегірю і всім співавторам публікацій та співучасникам проектів за безцінний досвід. За допомогу у повсякденній науковій роботі дякую Тетяні Афанасьєвій, Антону Сененку та Всеволоду Черепанову.

Окремо хочу подякувати Олесі Дмитрук і своїм чудовим колегам Валерії Куценко, Антону Сененку, Тарасу Микитюку й Артему Васюку за дружбу і насагу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] H. Fuchs, H. Ohst, and W. Prass, *Adv. Mater.* **3**, 10 (1991).
- [2] J. Fraxedas, *Adv. Mater.* **12** (2002).
- [3] Y.-J. Yu, G.-H. Lee, J. I. Choi, Y. S. Shim, C.-H. Lee, S. J. Kang, S. Lee, K. T. Rim, G. W. Flynn, J. Hone, Y.-H. Kim, P. Kim, C. Nuckolls, and S. Ahn, *Adv. Mater.* **29**, 1603925 (2017).
- [4] S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Chem. Rev.* **107**, 923 (2007).
- [5] S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi, and F. Biscarini, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 40 (2017).
- [6] M. Hollerer, D. Lüftner, P. Hurdax, T. Ules, S. Soubatch, F. S. Tautz, G. Koller, P. Puschnig, M. Sterrer, and M. G. Ramsey, *ACS Nano* **11**, 6252 (2017).
- [7] V. Rubio-Giménez, M. Galbiati, J. Castells-Gil, N. Almora-Barrios, J. Navarro-Sánchez, G. Escorcía-Ariza, M. Mattera, T. Arnold, J. Rawle, S. Tatay, E. Coronado, and C. Martí-Gastaldo, *Adv. Mater.* **30**, 1704291 (2018).
- [8] C. Bubeck and D. Holtkamp, *Adv. Mater.* **3**, 32 (1991).
- [9] C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. M. Gago, X. Torrelles, and R. C. Salvarezza, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R867 (2006).
- [10] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1805 (2010).
- [11] F. Zaera, *Chem. Rev.* **112**, 2920 (2012).
- [12] Л. Фелдман and Д. Майер, Основы анализа поверхности и тонких плёнок: пер. с англ. Мир, 1989.
- [13] J. Frommer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 1298 (1992).
- [14] W. A. Hofer, A. S. Foster, and A. L. Shluger, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1287 (2003).
- [15] A. Diama, B. Matthies, K. W. Herwig, F. Y. Hansen, L. Criswell, H. Mo, M. Bai, and H. Taub, *The Journal of Chemical Physics* **131**, 084707 (2009).

- [16] T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, T. Verstraelen, A. Grama, and A. C. T. van Duin, *Npj Comput Mater* **2**, 15011 (2016).
- [17] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [18] G. Binnig and H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [19] G. M. Florio, T. L. Werblowsky, B. Ilan, T. Müller, B. J. Berne, and G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. C* **112**, 18067 (2008).
- [20] O. Endo, H. Ozaki, R. Sumii, K. Amemiya, M. Nakamura, and N. Kosugi, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **184**, 257 (2011).
- [21] O. Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, and H. Ozaki, *Surface Science* **681**, 32 (2019).
- [22] G. E. Poirier and M. J. Tarlov, *Langmuir* **10**, 2853 (1994).
- [23] G. E. Poirier, *Langmuir* **13**, 2019 (1997).
- [24] K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige, *Thin Solid Films* **331**, 210 (1998).
- [25] N. Jiang, Y. Wang, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Deng, K.-H. Ernst, and H.-J. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1318 (2010).
- [26] N. Hauptmann, K. Scheil, T. G. Gopakumar, F. L. Otte, C. Schütt, R. Herges, and R. Berndt, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8814 (2013).
- [27] S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, and K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **33**, 520 (2000).
- [28] F. Atamny, O. Spillecke, and R. Schlo, 6 (n.d.).
- [29] M. Ondráček, P. Pou, V. Rozsival, C. González, P. Jelínek, and R. Pérez, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 176101 (2011).
- [30] J. Xhie, K. Sattler, M. Ge, and N. Venkateswaran, *Phys. Rev. B* **47**, 15835 (1993).

- [31] S. Spitzer, O. Helmle, O. Ochs, J. Horsley, N. Martsinovich, W. M. Heckl, and M. Lackinger, *Faraday Discuss.* **204**, 331 (2017).
- [32] F. Silly, *Nanotechnology* **23**, 225603 (2012).
- [33] Z. Liu, H. Xie, D. Fang, H. Shang, and F. Dai, *Journal of Materials Processing Technology* **148**, 77 (2004).
- [34] H. M. Guo, H. W. Liu, Y. L. Wang, H. J. Gao, H. X. Shang, Z. W. Liu, H. M. Xie, and F. L. Dai, *Nanotechnology* **15**, 991 (2004).
- [35] C. Clemmer and T. Beebe, *Science* **251**, 640 (1991).
- [36] W. M. Heckl and G. Binnig, *Ultramicroscopy* **42–44**, 1073 (1992).
- [37] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, and P. H. Lippel, *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989).
- [38] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [39] M. E. Leunissen, W. S. Graswinckel, W. J. P. van Enckevort, and E. Vlieg, *Crystal Growth & Design* **4**, 361 (2004).
- [40] Y. Morikawa, H. Ishii, and K. Seki, *Phys. Rev. B* **69**, 041403 (2004).
- [41] M. Masnadi and S. G. Urquhart, *Langmuir* **29**, 6302 (2013).
- [42] A. Fechtenkötter, N. Tchebotareva, M. Watson, and K. Müllen, *Tetrahedron* **57**, 3769 (2001).
- [43] M. Turbiez, P. Frère, and J. Roncali, *J. Org. Chem.* **68**, 5357 (2003).
- [44] K. Miyake, Y. Hori, T. Ikeda, M. Asakawa, T. Shimizu, and S. Sasaki, *Langmuir* **24**, 4708 (2008).
- [45] T. Aida, E. W. Meijer, and S. I. Stupp, *Science* **335**, 813 (2012).
- [46] L. Xu, X. Miao, B. Zha, K. Miao, and W. Deng, *J. Phys. Chem. C* **117**, 12707 (2013).
- [47] K. A. Kurnia, T. E. Sintra, C. M. S. S. Neves, K. Shimizu, J. N. Canongia Lopes, F. Gonçalves, S. P. M. Ventura, M. G. Freire, L. M. N. B. F. Santos, and J. A. P. Coutinho, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19952 (2014).

- [48] S. Inoue, H. Minemawari, J. Tsutsumi, M. Chikamatsu, T. Yamada, S. Horiuchi, M. Tanaka, R. Kumai, M. Yoneya, and T. Hasegawa, *Chem. Mater.* **27**, 3809 (2015).
- [49] J. R. Reimers, D. Panduwina, J. Visser, Y. Chin, C. Tang, L. Goerigk, M. J. Ford, M. Baker, T. J. Sum, M. J. J. Coenen, B. L. M. Hendriksen, J. A. A. W. Elemans, N. S. Hush, and M. J. Crossley, *J. Phys. Chem. C* **120**, 1739 (2016).
- [50] E. Al-Naamani, A. Gopal, M. Ide, I. Osaka, and A. Saeki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 37702 (2017).
- [51] B. C. Schroeder, T. Kurosawa, T. Fu, Y.-C. Chiu, J. Mun, G.-J. N. Wang, X. Gu, L. Shaw, J. W. E. Kneller, T. Kreouzis, M. F. Toney, and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1701973 (2017).
- [52] O. Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, and H. Ozaki, *Surface Science* **635**, 44 (2015).
- [53] A. J. Groszek, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **314**, 473 (1970).
- [54] M. Zhao, P. Jiang, K. Deng, A.-F. Yu, Y.-Z. Hao, S.-S. Xie, and J.-L. Sun, *Applied Surface Science* **257**, 3243 (2011).
- [55] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, and D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 28 (1990).
- [56] G. C. McGonigal, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1107 (1991).
- [57] M. S. Couto, X. Y. Liu, H. Meekes, and P. Bennema, *Journal of Applied Physics* **75**, 627 (1994).
- [58] K. W. Herwig, B. Matthies, and H. Taub, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3154 (1995).
- [59] T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G. P. Miller, and D. Tománek, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 124709 (2008).
- [60] O. Endo, T. Horikoshi, N. Katsumata, K. Otani, T. Fujishima, H. Goto, K. Minami, K. Akaike, H. Ozaki, R. Sumii, K. Amemiya, M. Nakamura, and N. Kosugi, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5720 (2011).

- [61] K. Uosaki and R. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4090 (1999).
- [62] R. Yamada and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6021 (2000).
- [63] H.-M. Zhang, Z.-X. Xie, B.-W. Mao, and X. Xu, *Chem. Eur. J.* **10**, 1415 (2004).
- [64] O. Marchenko and J. Cousty, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5363 (2000).
- [65] A. Marchenko, J. Cousty, and L. P. Van, *Langmuir* **18**, 1171 (2002).
- [66] A. Marchenko and J. Cousty, *Wear* **254**, 941 (2003).
- [67] S. Yin, C. Wang, X. Qiu, B. Xu, and C. Bai, *Surf. Interface Anal.* **32**, 248 (2001).
- [68] J. Adisoejoso, K. Tahara, S. Okuhata, S. Lei, Y. Tobe, and S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7353 (2009).
- [69] D. den Boer, T. Habets, M. J. J. Coenen, M. van der Maas, T. P. J. Peters, M. J. Crossley, T. Khoury, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, S. Speller, and J. A. A. W. Elemans, *Langmuir* **27**, 2644 (2011).
- [70] L. Piot, A. Marchenko, J. Wu, K. Müllen, and D. Fichou, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16245 (2005).
- [71] C. Rohr, M. Balbás Gamba, K. Gruber, C. Höhl, M. S. Malarek, L. J. Scherer, E. C. Constable, T. Franosch, and B. A. Hermann, *Chem. Commun.* **47**, 1800 (2011).
- [72] O. Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, and H. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **120**, 5495 (2016).
- [73] D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn, A. Black, and G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **100**, 13747 (1996).
- [74] C. L. Claypool, F. Faglioni, W. A. Goddard, H. B. Gray, N. S. Lewis, and R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5978 (1997).
- [75] F. Faglioni, C. L. Claypool, N. S. Lewis, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5996 (1997).
- [76] C. L. Claypool, F. Faglioni, W. A. Goddard, and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7077 (1999).

- [77] Q. Chen, H.-J. Yan, C.-J. Yan, G.-B. Pan, L.-J. Wan, G.-Y. Wen, and D.-Q. Zhang, *Surface Science* **602**, 1256 (2008).
- [78] S. Hoepfner, L. Chi, and H. Fuchs, *ChemPhysChem* **4**, 494 (2003).
- [79] S. Buchholz and J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 189 (1992).
- [80] A. P. Gunning, A. R. Kirby, X. Mallard, and V. J. Morris, *Faraday Trans.* **90**, 2551 (1994).
- [81] R. Kuroda, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1180 (1991).
- [82] M. Hibino, A. Sumi, and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3354 (1995).
- [83] K. S. Mali, K. Lava, K. Binnemans, and S. De Feyter, *Chem. Eur. J.* **16**, 14447 (2010).
- [84] A. S. Mahadevi and G. N. Sastry, *Chem. Rev.* **116**, 2775 (2016).
- [85] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).
- [86] W. Deng, L. Yang, D. Fujita, H. Nejoh, and C. Bai, *Appl Phys A* **71**, 639 (2000).
- [87] W. Deng, D. Fujita, L. Yang, H. Nejo, and C. Bai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L751 (2000).
- [88] M. Esplandi, *Solid State Ionics* **150**, 39 (2002).
- [89] T. Nakanishi, B. Ohtani, and K. Uosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4053 (1997).
- [90] S. Wakamatsu, J. Nakada, S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, *Ultramicroscopy* **105**, 26 (2005).
- [91] K. Stolarczyk and R. Bilewicz, *Electrochimica Acta* **51**, 2358 (2006).
- [92] V. C. Ferreira, A. F. Silva, and L. M. Abrantes, *J. Phys. Chem. C* **114**, 7710 (2010).

- [93] M. Cichomski, E. Tomaszewska, K. Kośła, W. Kozłowski, P. J. Kowalczyk, and J. Grobelny, *Materials Characterization* **62**, 268 (2011).
- [94] M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2721 (1998).
- [95] O. Cavalleri, C. Natale, M. E. Stroppolo, A. Relini, E. Cosulich, S. Thea, M. Novi, and A. Gliozzi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4630 (2000).
- [96] Arramel, T. C. Pijper, T. Kudernac, N. Katsonis, M. van der Maas, B. L. Feringa, and B. J. van Wees, *Nanoscale* **5**, 9277 (2013).
- [97] C. Vericat, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3258 (2005).
- [98] P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, and J. T. Yates, *Progress in Surface Science* **85**, 206 (2010).
- [99] E. Pensa, E. Cortés, G. Corthey, P. Carro, C. Vericat, M. H. Fonticelli, G. Benítez, A. A. Rubert, and R. C. Salvarezza, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1183 (2012).
- [100] J. N. Hohman, P. Zhang, E. I. Morin, P. Han, M. Kim, A. R. Kurland, P. D. McClanahan, V. P. Balema, and P. S. Weiss, *ACS Nano* **3**, 527 (2009).
- [101] J. N. Hohman, S. A. Claridge, M. Kim, and P. S. Weiss, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **70**, 188 (2010).
- [102] R. Coratger, B. Calmettes, Y. Benjalal, X. Bouju, and C. Coudret, *Surface Science* **606**, 444 (2012).
- [103] H. Yan, J. N. Hohman, F. H. Li, C. Jia, D. Solis-Ibarra, B. Wu, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, A. Vailionis, T. R. Kim, T. P. Devereaux, Z.-X. Shen, and N. A. Melosh, *Nature Mater* **16**, 349 (2017).
- [104] H. Ishiwata, Y. Acremann, A. Scholl, E. Rotenberg, O. Hellwig, E. Dobisz, A. Doran, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, J. E. P. Dahl,

R. M. K. Carlson, N. Melosh, Z.-X. Shen, and H. Ohldag, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 163101 (2012).

[105] W. A. Clay, J. R. Maldonado, P. Pianetta, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Melosh, and Z.-X. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 241605 (2012).

[106] K. T. Narasimha, C. Ge, J. D. Fabbri, W. Clay, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, Z. X. Shen, and N. A. Melosh, *Nature Nanotech* **11**, 267 (2016).

[107] H. Yan, K. T. Narasimha, J. Denlinger, F. H. Li, S.-K. Mo, J. N. Hohman, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and N. A. Melosh, *Nano Lett.* **18**, 1099 (2018).

[108] C. I. Drexler, C. P. Causey, and T. J. Mullen, *Scanning* **37**, 6 (2015).

[109] A. P. Marchand, *Science* **299**, 52 (2003).

[110] F. H. Li, J. D. Fabbri, R. I. Yurchenko, A. N. Mileschkin, J. N. Hohman, H. Yan, H. Yuan, I. C. Tran, T. M. Willey, M. Bagge-Hansen, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, Z.-X. Shen, and N. A. Melosh, *Langmuir* **29**, 9790 (2013).

[111] Y. Zhou, A. D. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Y. Meng, and L. Sun, *J. Mater. Chem. C* **3**, 6947 (2015).

[112] M. A. Gunawan, D. Poinsot, B. Domenichini, C. Dirand, S. Chevalier, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, and J.-C. Hierro, *Nanoscale* **7**, 1956 (2015).

[113] T. Rander, M. Staiger, R. Richter, T. Zimmermann, L. Landt, D. Wolter, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, P. R. Schreiner, T. Möller, and C. Bostedt, *The Journal of Chemical Physics* **138**, 024310 (2013).

[114] C. S. Sarap, B. Adhikari, S. Meng, F. Uhlig, and M. Fyta, *J. Phys. Chem. A* **122**, 3583 (2018).

- [115] T. M. Willey, J. D. Fabbri, J. R. I. Lee, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. L. Vance, W. Yang, L. J. Terminello, T. van Buuren, and N. A. Melosh, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10536 (2008).
- [116] L. Landt, C. Bostedt, D. Wolter, T. Möller, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, A. Kulesza, R. Mitrić, and V. Bonačić-Koutecký, *The Journal of Chemical Physics* **132**, 144305 (2010).
- [117] A. A. Dameron, L. F. Charles, and P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8697 (2005).
- [118] A. A. Dameron, T. J. Mullen, R. W. Hengstebeck, H. M. Saavedra, and P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **111**, 6747 (2007).
- [119] T. J. Mullen, A. A. Dameron, H. M. Saavedra, M. E. Williams, and P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **111**, 6740 (2007).
- [120] C. Srinivasan, T. J. Mullen, J. N. Hohman, M. E. Anderson, A. A. Dameron, A. M. Andrews, E. C. Dickey, M. W. Horn, and P. S. Weiss, *ACS Nano* **1**, 191 (2007).
- [121] R. Madueno, M. T. Räisänen, C. Silien, and M. Buck, *Nature* **454**, 618 (2008).
- [122] M. Kim, J. N. Hohman, E. I. Morin, T. A. Daniel, and P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. A* **113**, 3895 (2009).
- [123] V. V. Korolkov, S. Allen, C. J. Roberts, and S. J. B. Tendler, *J. Phys. Chem. C* **114**, 19373 (2010).
- [124] S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13629 (2002).
- [125] W. Azzam, A. Bashir, and O. Shekhah, *Applied Surface Science* **257**, 3739 (2011).
- [126] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki, and K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **71**, 1362 (2006).

- [127] J. C. Randel, F. C. Niestemski, A. R. Botello-Mendez, W. Mar, G. Ndabashimiye, S. Melinte, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, E. D. Butova, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, J.-C. Charlier, and H. C. Manoharan, *Nat Commun* **5**, 4877 (2014).
- [128] P. Cyganik, M. Buck, T. Strunskus, A. Shaporenko, J. D. E. T. Wilton-Ely, M. Zharnikov, and C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13868 (2006).
- [129] P. Jiang, A. Nion, A. Marchenko, L. Piot, and D. Fichou, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12390 (2006).
- [130] P. Jiang, K. Deng, D. Fichou, S.-S. Xie, A. Nion, and C. Wang, *Langmuir* **25**, 5012 (2009).
- [131] C. B. Greenberg, *Thin Solid Films* **251**, 81 (1994).
- [132] C. Fave, Y. Leroux, G. Trippé, H. Randriamahazaka, V. Noel, and J.-C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1890 (2007).
- [133] P. A. Waske, N. Meyerbröcker, W. Eck, and M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **116**, 13559 (2012).
- [134] H.-L. Dai, Y.-F. Geng, Q.-D. Zeng, and C. Wang, *Chinese Chemical Letters* **28**, 729 (2017).
- [135] Z. Tian, J. Wen, and J. Ma, *The Journal of Chemical Physics* **139**, 014706 (2013).
- [136] A. Marchenko, N. Katsonis, D. Fichou, C. Aubert, and M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9998 (2002).
- [137] S. V. Snegir, P. Yu, F. Maurel, O. L. Kapitanchuk, A. A. Marchenko, and E. Lacaze, *Langmuir* **30**, 13556 (2014).
- [138] Arramel, T. C. Pijper, T. Kudernac, N. Katsonis, M. van der Maas, B. L. Feringa, and B. J. van Wees, *Nanoscale* **5**, 9277 (2013).
- [139] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 442 (2009).
- [140] U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tucek, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, J. Kubitschke, R. Herges, and O. Magnussen, *Langmuir* **27**, 5899 (2011).

- [141] U. Jung, C. Schütt, O. Filinova, J. Kubitschke, R. Herges, and O. Magnussen, *J. Phys. Chem. C* **116**, 25943 (2012).
- [142] U. Jung, J. Kubitschke, R. Herges, and O. Magnussen, *Electrochimica Acta* **112**, 869 (2013).
- [143] N. R. Krekiahn, M. Müller, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges, and O. M. Magnussen, *Langmuir* **31**, 8362 (2015).
- [144] Марченко О.А. Сканувальна тунельна мікроскопія органічних молекул на інтерфейсі рідина-тверде тіло: дис.доктора фіз.-мат.наук: 01.04.18 / Марченко Олександр Анатолійович. – К., 2007. – 368 с.
- [145] Ya. Yu. Lopatina and A. A. Marchenko, *Thin Solid Films* **665**, 164 (2018).
- [146] Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, V.V. Cherepanov. STM-Investigation of Adsorption of Bilayer Films of n-Alkanes on Highly Oriented Pyrolytic Graphite // International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry” (May 20-21, 2014, Kyiv, Ukraine). – Book of Abstracts. – P.137.
- [147] Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko. STM-Investigation of Monolayer of Long Chain n-Alkanes ($N \geq 50$) on Atomically Flat Surfaces // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2017 (August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine). – Book of Abstracts. - P.21.
- [148] Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Marchenko. Bilayer Films of n-Alkanes: STM-Study in Liquid/Solid Interface // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2017 (August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine). – Book of Abstracts. – P.22.
- [149] S. Cincotti and J. P. Rabe, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3531 (1993).
- [150] L. A. Bumm, J. J. Arnold, T. D. Dunbar, D. L. Allara, and P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8122 (1999).

- [151] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. A **105**, 9396 (2001).
- [152] L. Liu, Y. Liu, S. V. Zybin, H. Sun, and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. A **115**, 11016 (2011).
- [153] M. Ganguly, C. Mondal, A. Pal, S. M. Pratik, J. Pal, and T. Pal, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 12865 (2014).
- [154] A. Popoff and D. Fichou, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **63**, 153 (2008).
- [155] X. Shao, X. Luo, X. Hu, and K. Wu, J. Phys. Chem. B **110**, 1288 (2006).
- [156] V. Y. Kutsenko, Y. Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O. A. Marchenko, O. Pluchery, and S. V. Snegir, Nanotechnology **28**, 235603 (2017).
- [157] Lopatina, Лопатіна Я.Ю., Куценко В.Є., Снегір С.В., Марченко О.А. СТМ-Дослідження Адсорбції n-Алкантіолів На Поверхні Au(111) // Матеріали III Всеукраїнської Науково-Практичної Конференції Молодих Вчених Та Студентів «Фізика і Хімія Твердого Тіла: Стан, Досягнення, Перспективи» (24-25 Жовтня, 2014, Луцьк, Україна). – С.164-165.
- [158] Я.Ю. Лопатіна, А.І. Сененко, В.Є. Куценко, О.А.Марченко, Н.Б. Сененко. Хемосорбція Органічних Молекул На Атомно-Гладкій Поверхні Au(111) // Збірник Наукових Праць За Матеріалами VIII Міжнародної Науково-Практичної Конференції «Проблеми й Перспективи Розвитку Академічної Та Університетської Науки» (8-11 Грудня, 2015, Полтава, Україна). – С.95-96.
- [159] Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko, O.A. Marchenko. Adsorption of Long-Chain Compounds on Atomically Flat Surfaces // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (September 21-25, 2015, Kyiv, Ukraine). – Book of Abstracts. – P.73.

[160] Lopatina Ya.Yu., Kutsenko V.Ye., Kapitanchuk O.L, Snegir S.V., Marchenko O.A. Hydrophilicity of Au(111) Surface Modified by Alkanethiols: From Molecule to Material // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016 (August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine). – Book of Abstracts. – P.10.

[161] Lopatina Ya.Yu., Zhuk T.S., Fokin A.A., Marchenko A.A. Rotational Polymorphism in Monolayers of Diamondoids // VI International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – Book of Abstracts. – P.754.

[162] M. Grunze, Phys. Scr. **T49B**, 711 (1993).

[163] F. P. Cometto, G. Ruano, H. Ascolani, and G. Zampieri, Langmuir **29**, 1400 (2013).

[164] B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, L. V. Chernish, J. E. P. Dahl, Liu, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, and P. R. Schreiner, Org. Lett. **8**, 1767 (2006).

[165] Н.В.Черненко, Д.А.Оранский, А.И.Сененко, Я.Ю.Лопатина, А.А.Марченко, О.А.Варзацкий. Синтез Нових Анкерно-Линкерных Соединений 3-Арилпропантиолов-1 и Их Адсорбционные и Электрохимические Свойства // Укр. Хім. Журн. – 2015. - Т.81, №7. - С.46-52.

[166] R. Fedorovych, T. Gavrillo, Ya. Lopatina, A. Marchenko, V. Nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, J. Baran, V. Nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, and J. Baran, Ukr. J. Phys. **61**, 547 (2016).

[167] Fedorovych, T. Gavrillo, Ya. Lopatina, A. Marchenko, V. Nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, J. Baran. Structure, Morphology and Photoluminescence of Vacuum Deposited Rubrene Thin Layers // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals (September 27 - October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine). – Book of Abstracts. – P.264.

[168] Ya. Lopatina, E. Lacaze, D. Sysoev, T. Huhn, O. Kapitanchuk, S. Snegir, A. Marchenko. Organic TATA Platform for Freestanding Functional Molecules on Au(111) Surface // The Jubilee 10-Th International Conference Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-10), May 23-27, 2016, Ternopil, Ukraine. – Book of Abstracts. – P.80.

[169] P. Jiang, A. Nion, A. Marchenko, L. Piot, and D. Fichou, J. Am. Chem. Soc. **128**, 12390 (2006).

[170] D. Käfer, L. Ruppel, G. Witte, and Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett. **95**, 166602 (2005).

ДОДАТОК А

1. Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets. Self-organization of long-chain aliphatic molecules and their derivatives on atomically flat surfaces // Ukr. J. Phys. – 2015. – Vol.60, №2. – P. 153-159.

автором зроблено літературний огляд, отримано та проаналізовано СТМ-зображення моношару тіолізованої n-додеканової кислоти на грані золота (111)

2. Н.В. Черненко, Д.А. Оранский, А.И. Сененко, Я.Ю. Лопатина, А.А. Марченко, О.А. Варзакский. Синтез новых анкерно-линкерных соединений 3-арилпропантиолов-1 и их адсорбционные и электрохимические свойства // Укр. хім. журн. – 2015. - Т.81, №7. - С.46-52.

автором проведено та описано СТМ-дослідження адсорбованих моношарів 3-арілпропантиолів-1.

3. Structure, morphology and photoluminescence of vacuum deposited rubrene thin layers. R. Fedorovych, T. Gavrilko, Ya. Lopatina, A. Marchenko, V. Nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, J. Baran // Ukr. J. Phys. – 2016. – Vol.61, №6. – P. 547 -555.

автором проведено СТМ/СТМ дослідження клиноподібних плівок рубрену, напорошених на грані золота (111)

4. Гідрофілізація поверхні Au(111), функціоналізованої алкантиолами. СнегірС.В., Куценко В.Є., Лопатіна Я.Ю., Муха Ю.П., Єременко Г.М., Марченко О.А // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т.7, №2. – С.167-174.

автором отримано та проаналізовано результати СТМ-досліджень структури моношарів алкантиолів.

5. Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles. V.Y. Kutsenko, Y.Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O.A. Marchenko, O. Pluchery, S.V. Snegir // Nanotechnology. – 2017. – 28 (23). – P.235603.

автором проведено СТМ-дослідження структури моношарів дитіолів залежно від технології приготування зразків.

6. Ya.Yu. Lopatina, A.A. Marchenko. Adsorption of hexacontane on atomically-flat surfaces of graphite and Au(111) // Thin Solid Films. – 2018. – V.665. – P.164-167.

автором особисто проведено порівняльне дослідження адсорбції моношарів n -алкану $C_{60}H_{122}$ на графіті та золоті (111).

7. Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, V.V. Cherepanov. STM-investigation of adsorption of bilayer films of n -alkanes on highly oriented pyrolytic graphite // International conference “Modern Problems of Surface Chemistry” (May 20-21, 2014, Kyiv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.137. – *Стенова доповідь.*

8. Лопатіна Я.Ю., Куценко В.Є., Снегір С.В., Марченко О.А. СТМ-дослідження адсорбції n -алкантіолів на поверхні Au(111) // Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення, перспективи» (24-25 жовтня, 2014, Луцьк, Україна). – С.164-165. – *Стенова доповідь.*

9. Lopatina Ya.Yu., Senenko A.I., Kutsenko V.Ye., Marchenko O.A. STM-study of self-assembled organic monolayers on atomically flat surfaces // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2015 (August 26-29, 2015, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.7. – *Стенова доповідь.*

10. Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko, O.A. Marchenko. Adsorption of Long-Chain Compounds on Atomically Flat Surfaces // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology (September 21-25, 2015, Kyiv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.73. – *Усна доповідь.*

11. R. Fedorovych, T. Gavrillo, Ya. Lopatina, A. Marchenko, V. nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, J. Baran. Structure, morphology and

photoluminescence of vacuum deposited rubrene thin layers // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals (September 27 - October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine). – Book of abstracts. – P.264. – *Стенова доповідь*.

12. Я.Ю. Лопатіна, А.І. Сененко, В.Є. Куценко, О.А. Марченко, Н.Б. Сененко. Хемосорбція органічних молекул на атомно-гладкій поверхні Au(111) // Збірник наукових праць за матеріалами VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки» (8-11 грудня, 2015, Полтава, Україна). – С.95-96. – *Стенова доповідь*.

13. Ya. Lopatina, E. Lacaze, D. Sysoev, T. Huhn, O. Kapitanchuk, S. Snegir, A. Marchenko. Organic TATA platform for freestanding functional molecules on Au(111) surface // The Jubilee 10-th International conference Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-10), May 23-27, 2016, Ternopil, Ukraine. – Book of abstracts. – P.80. – *Стенова доповідь*.

14. Lopatina Ya.Yu., Kutsenko V.Ye., Kapitanchuk O.L, Snegir S.V., Marchenko O.A. Hydrophilicity of Au(111) surface modified by alkanethiols: from molecule to material // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 (August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.10. – *Усна доповідь*.

15. Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko. STM-investigation of monolayer of long chain n -alkanes ($n \geq 50$) on atomically flat surfaces // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2017 (August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine). – Book of abstracts. – P.21. – *Стенова доповідь*.

16. Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Marchenko. Bilayer films of n -alkanes: STM-study in liquid/solid interface // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2017 (August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine). – Book of abstracts. – P.22. – *Стенова доповідь*.

17. Lopatina Ya.Yu., Zhuk T.S., Fokin A.A., Marchenko A.A. Rotational polymorphism in monolayers of diamondoids // VI International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – Book of abstracts. – P.754. – *Стенова доповідь.*

18. Lopatina Ya.Yu., Marchenko A.A. Dynamics in self-assembled monolayers of paracetamol derivative on graphite // VI International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – Book of abstracts. – P.755. – *Стенова доповідь.*