

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

**ВАСЬКО АРТЕМ АНАТОЛІЙОВИЧ**

УДК 539.25, 539.216.2, 539.612, 539.621

**ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ  
ОБ'ЄКТІВ НА АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХНЯХ**

01.04.04 – фізична електроніка

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

**Київ-2019**

Дисертацію є рукопис.

Роботу виконано у відділі фізичної електроніки Інституту фізики НАН України.

**Науковий  
керівник:**

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Марченко Олександр Анатолійович**,  
член-кореспондент НАН України,  
завідувач відділу фізичної електроніки  
Інституту фізики НАН України.

**Офіційні  
опоненти:**

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Борщагівський Євген Григорович**,  
Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.С. Лашкарьова НАН України,  
завідувач лабораторії  
оптоелектронних молекулярно-  
напівпровідникових систем;

кандидат фізико-математичних наук,  
**Горячко Андрій Миколайович**,  
Київський національний університет  
ім. Т.Г. Шевченка,  
асистент кафедри фізичної електроніки  
факультету радіофізики, електроніки  
та комп'ютерних систем.

Захист відбудеться “27” червня 2019 р. о 14:30 на засіданні спеціалізованої вченої ради  
Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України за адресою: м. Київ, пр. Науки 46.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізики.

Автореферат розісланий “22” травня 2019 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01

О.О. Чумак

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Вивчення процесів на границі поділу середовищ є однією з важливих задач фізики поверхні, зокрема фізичної електроніки. Фізичні властивості таких інтерфейсів (електронні, трибологічні, змочувальні тощо) в значній мірі залежать від гладкості/шорсткості поверхонь, а також ступеня впорядкованості адсорбованих на них плівок. Дисертаційна робота спрямована на вирішення важливої та актуальної наукової проблеми — дослідження електрофізичних та трибологічних властивостей інтерфейсів, створених металічними поверхнями (зокрема атомно-гладкими), розділеними надтонкими органічними плівками (в граничному випадку моношаровими).

Досі трибологічні дослідження здебільшого проводилась на недосконалих поверхнях з використанням мастильних плівок з невизначеним компонентним складом, структурою і товщиною. В дисертації вперше досліджувались трибологічні пари з визначеною в атомному масштабі геометрією контактуючих поверхонь. Однією складовою трибологічної пари були атомно-гладкі поверхні графіту або золота, іншою — сферичні металічні частинки або наночастинки у вигляді правильних нанопризм з атомно-гладкими гранями. Використанням таких наночастинок створювались умови, за яких тертя відбувається між двома атомно-гладкими поверхнями.

Суттєвими недоліками попередніх трибологічних досліджень були: (i) руйнівні режими вимірювань, (ii) відсутність наномасштабного контролю стабільності плівки в процесі вимірювань, (iii) невизначеність морфології поверхонь, (iii) невизначеність структури і компонентного складу змащувальних плівок. Перелічені фактори унеможливлювали виокремлення інтерфейсної взаємодії в загальній картині тертя.

Відмінна особливість представленої роботи полягає в тому, що трибологічні вимірювання вперше проводились на атомно-гладких поверхнях, вкритих високовпорядкованими моношаровими плівками з визначеним компонентним складом. В процесі трибологічних вимірювань здійснювався контроль стабільності моношару. Вперше запропоновано і реалізовано одночасне вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) інтерфейсів. По характеру поведінки вимірюваних ВАХ вперше стало можливим отримувати інформацію щодо цілісності моношару в процесі тертя. За такої умови наномасштабний контроль структури плівок до та після вимірювань здійснювався за допомогою сучасних методів зондової мікроскопії — сканувальної тунельної і атомно-силової мікроскопії.

Запропонований підхід дозволив мінімізувати вплив шорсткості поверхонь і реологічної складової (в'язкості мастила) на загальний процес тертя. З'явилася можливість зосередитись на вивченні впливу інтерфейсної взаємодії, тобто взаємодії мастило-тверде тіло.

**Метою** дисертаційної роботи є встановлення впливу структури і компонентного складу змащувальних моношарових плівок на їх трибологічні властивості в інтерфейсі тертя.

**Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:**

- розробити неруйнівний метод дослідження трибологічних властивостей наноструктурованих об'єктів на атомно-гладких поверхнях;
- розробити систему вимірювання вольт-амперних характеристик в трибологічному контакті для контролю неруйнівних режимів;
- розробити механічну та електронну частини приладу: левітаційний маятник, систему наближення елементів трибологічних пар, систему контролю навантаження (притиску зразка), програмне забезпечення для керування вузлами приладу, систему накопичення, обробки та візуалізації експериментальних даних;
- розробити технологію отримання атомно-гладких підкладок;
- розробити технологію нанесення моношарових плівок;
- адаптувати сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ) для досліджень поверхонь складових трибологічних пар;
- розробити протокол проведення вимірювань;
- апробувати і відкалібрувати розроблений трибометр на тестових зразках;
- встановити структуру пакування моношарових плівок на атомно-гладких поверхнях золота та графіту;
- розробити технологію отримання наночастинок золота з визначеною геометрією на атомно-гладких поверхнях слюди, дисульфіду молібдену та графіту;
- розробити метод одержання наноструктур золота з незабрудненою стабілізатором поверхнею;
- на основі отриманих результатів встановити вплив структури і компонентного складу змащувальних плівок на трибологічні властивості інтерфейсів тертя.

**Об'єкти досліджень** — атомно-гладкі поверхні золота (111), графіту, слюди, дисульфіду молібдену; моношарові одно- і двокомпонентні змащувальні плівки n-алканів ( $C_nH_{2n+2}$ , n=14, 16, 24, 48, 50, 60), тестові поверхні (алюміній, мідь, скло), сферичні сталеві кульки; наночастинки золота з атомно-гладкими поверхнями.

**Предмет досліджень** — трибологічні властивості наноструктурованих об'єктів; самовпорядкування моношарових аліфатичних сполук (n-алканів  $C_nH_{2n+2}$ , n=14, 16, 24, 48, 50, 60) на атомно-гладких поверхнях золота (111) та графіту; процеси формування нанопризм (НПР) золота на поверхнях слюди, дисульфіду молібдену ( $MoS_2$ ), графіту; кореляція між структурами нанооб'єктів і їх трибологічними властивостями.

**Методи дослідження:** магнітний левітаційний трибометр, сканувальна електронна мікроскопія, оптична мікроскопія, сканувальна тунельна мікроскопія, адаптована до рідинного середовища, атомно-силова мікроскопія,

ІЧ-спектроскопія, метод вимірювання кута змочування, метод дослідження тертя наноструктур золота на підкладках, що обертаються.

**Наукова новизна роботи полягає в тому, що в ній вперше:**

1. Запропоновано і реалізовано принципово новий неруйнівний метод вимірювання коефіцієнтів тертя моношарових органічних плівок на атомно-гладких поверхнях.
2. Розроблено та апробовано трибометр на основі магнітного левітуючого маятника.
3. Запропоновано і реалізовано одночасне вимірювання вольт-амперних характеристик інтерфейсів з метою контролю стабільності моношару в процесі трибологічних вимірювань.
4. Виявлено немонотонну залежність кінетичного коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}$  від довжини молекули n-алкану ( $C_nH_{2n+2}$ ) для інтерфейсів n-алкан/золото (111) та n-алкан/графіт. Результати пояснено в рамках одновимірної моделі, яка базується на несумірності періодів алкільного ланцюга та поверхонь золота і графіту.
5. Виявлено суттєве зменшення тертя бінарної суміші  $C_{24}H_{50} + C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{C24+C48} = 0.39$ ) на поверхні графіту у порівнянні з однокомпонентними моношаровими плівками  $C_{24}H_{50}$  ( $\mu_{C24} = 0.48$ ) та  $C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{C48} = 0.81$ ).
6. Запропоновано використання наночастинок золота як модельних об'єктів для трибологічних досліджень. Реалізовано метод формування таких наночастинок на атомно-гладких поверхнях.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконана у відділі фізичної електроніки Інституту фізики НАН України у відповідності з робочими планами в рамках таких тем НАН України та міжнародного співробітництва:

- “З’ясування фізико-хімічних механізмів трибологічних процесів та створення засобів керування цими процесами для подовження ресурсу машин та устаткування” (“Ресурс”), грант № Р3.3.1 (2013-2017 рр., № держреєстрації 0113U005222, розпорядження Президії НАН України від 14.03.13 № 168).
- “Взаємозв’язок просторових масштабів в інтерфейсі тертя: початок ковзання”. Спільний проект НАНУ-CNRS (Франція), 2016-2018 рр., грант № 151539.
- “Розробка системи вимірювання трибологічних характеристик надтонких плівок”, № держреєстрації 0117U005074, 2017-2019 рр.
- “Розроблення і дослідження двовимірних наноструктур з керованими властивостями на основі надтонких органічних плівок”, № держреєстрації 0115U003677, 2015-2019 рр.

**З практичної точки зору отримані результати мають важливе значення для:** розробки неруйнівних методів дослідження тертя, розробки технологій отримання нанорозмірних об'єктів на атомно-гладких поверхнях. Результати дослідження тертя моношарових плівок та наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях можуть бути використані для створення покриттів із заданими трибологічними властивостями. З фундаментальної точки зору

отримані результати є важливими для досліджень нерівноважної динаміки мастильних матеріалів між ковзаючими поверхнями та фазових переходів в інтерфейсі тертя; для розвитку уявлень про механізми тертя в мікро- і наномасштабах, створення підґрунтя для досліджень поляризаційних втрат в процесі тертя.

**Особистий внесок здобувача.** Експериментальні результати, представлені в дисертаційній роботі, отримано автором. Постановку задач, інтерпретацію отриманих результатів і формулювання висновків здійснено спільно з науковим керівником та співавторами публікацій [1\*–7\*].

Здобувачем запропоновано принципово нову концепцію дослідження тертя надтонких (в граничному випадку моношарових) змащувальних плівок [1\*, 5\*]. Виготовлено та апробовано магнітний левітаційний трибометр — прилад для неруйнівного вимірювання коефіцієнта тертя в моноконтакті [1\*]. Створено програмне забезпечення для керування приладом, обробки і візуалізації експериментальних даних. Здійснено калібрування приладу, розроблено методику вимірювання коефіцієнтів тертя та проведено тестові вимірювання.

Для створення приладу здобувачем власноруч зібрано устаткування для 3-вимірного друку (3D-принтер) та освоєно технологію друку. Розроблено моделі деталей магнітного левітаційного трибометра та реалізовано їх виготовлення.

У роботі [2\*] здобувачем разом зі співавторами отримано наночастинки золота на поверхні скла, обговорювались отримані результати, формулювались висновки.

У роботах [3\*, 4\*] здобувачем синтезовано наноструктури золота на поверхнях дисульфіду молібдену, слюди та графіту, отримано їх СЕМ-зображення, проаналізовано отримані результати.

У роботі [5\*] здобувачем розроблено та реалізовано методику вимірювання коефіцієнтів тертя моношарових плівок n-алканів, адсорбованих на поверхнях графіту та золота (111). Виміряні та розраховані коефіцієнти тертя для моношарів n-алканів ( $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{48}H_{98}$ ), адсорбованих на атомно-гладкій поверхні графіту. У межах одновимірної моделі, що описує адсорбцію n-алканів на поверхні графіту, розраховані амплітуди сил тертя.

У роботі [6\*] здобувачем проведено вимірювання коефіцієнтів тертя та їх розрахунок для моношарів бінарної суміші n-алканів  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$ , адсорбованої на атомно-гладкій поверхні графіту.

У роботі [7\*] здобувачем проведено вимірювання коефіцієнтів тертя твердих пар матеріалів та проаналізовано залежність частоти коливань МЛТ-маятника від його амплітуди.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи представлено на українських та міжнародних конференціях: V Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanosructures and on Nanobiotechnology, Kyiv, Ukraine (2015); Ukrainian conference “Chemistry, Physics and Technology of surface”, Kiev, Ukraine (2016); IV International Conference “Nanotechnologies”, Tbilisi, Georgia (2016); V International conference

“Nanotechnologies and nanomaterials” (NANO-2017), Chernivtsi, Ukraine (2017); VI International conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2018), (2018).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 14 наукових праць, із них 7 статей у фахових виданнях і 7 матеріалів та тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел (182 найменування), та 4 додатків. Загальний об'єм роботи становить 148 сторінок, з них 124 сторінки основного тексту, що містить 10 таблиць та 52 рисунки.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і основні завдання, висвітлено наукове і практичне значення одержаних результатів, зазначено особистий внесок здобувача та представлено результати апробації роботи.

**Перший розділ** містить огляд літературних джерел за тематикою дослідження. У ньому висвітлено основні методи дослідження тертя, теоретичні підходи, їх недоліки та проблеми, що виникають при дослідженні інтерфейсної взаємодії.

Встановлення закономірностей взаємодії мікроконтактів в інтерфейсі тертя є важливим кроком для створення нових класів матеріалів з визначеними фізико-хімічними властивостями. Ці властивості визначаються балансом міжмолекулярних сил взаємодії в інтерфейсі тертя. При відносному русі різних взаємодіючих поверхонь неминуче відбувається зношування їх контактиуючих ділянок (мікроконтактів), в результаті чого в інтерфейсі тертя виникають уламки [1], спричинені руйнуванням більш еластичного матеріалу. Численні експерименти демонструють, що сила тертя за цих обставин не є постійною і змінюється залежно від попередньої взаємодії мікроконтактів (старіння контактів) [1–3].

Для контролю ступеня руйнування інтерфейсів використовують оптичні, електронні та сканувальні зондові методи, у тому числі сканувальну, фрикційну та атомно-силову мікроскопію [4, 5]. Такий аналіз допомагає ідентифікувати появу дефектів та встановити неруйнівні режими досліджень тертя при заданих навантаженнях.

Ступінь руйнування інтерфейсу істотно зменшується при додаванні мастильних плівок в місце контакту. Якщо за умов сухого тертя (без мастила) теоретичне моделювання місця контакту є практично вирішеною задачею (контактна взаємодія Герца, Джонсона-Кендала-Робертса), то за наявності мастила ця задача істотно ускладнюється через необхідність врахування фактору реологічної складової тертя і фактору інтерфейсної взаємодії [6]. Okрім того, переважна більшість трибологічних досліджень виконувалась на недосконалих (шорстких) поверхнях з використанням мастильних плівок з невизначеними компонентним складом, товщиною і структурою впорядкування,

що унеможливлювало виявлення впливу кожного з факторів. Саме тому трибологічні вимірювання потрібно виконувати на атомно-гладких поверхнях, вкритих високовпорядкованими моношаровими плівками з визначеним компонентним складом.

У деяких випадках, при певному балансі взаємодії мастило-поверхня та мастило-мастило, мастильна плівка може сформувати впорядкований моношар на атомно-гладкій поверхні [7–10]. За цих обставин сумірність періодів структурних одиниць молекули мастила та кристалічної гратки поверхні є ключовим фактором при самовпорядкуванні плівки мастила. Це накладає обмеження на використання мастильних матеріалів. До того ж дослідження електрофізичних та трибологічних властивостей таких об'єктів вимагає спеціальних експериментальних умов, приладів для вимірювання тертя в наномасштабі, неруйнівних режимів дослідження, контролю місця контакту під час вимірювань, контролю топографії поверхні до та після трибологічних досліджень, а також стабільноті та компонентного складу змащувального матеріалу.

Аналіз літературних джерел дозволив визначити коло проблем, сформулювати мету та завдання, вирішенню яких присвячена дана робота.

**У другому розділі** представлено опис матеріалів і технологій, використаних для створення наноструктурованих об'єктів для трибологічних досліджень, зокрема, для формування моношарових плівок довголанцюжкових аліфатичних сполук (*n*-алканів  $C_nH_{2n+2}$ , де  $n = 14, 16, 24, 48, 50, 60$ ). Представлено ефективну методику нанесення органічних моношарів *n*-алканів на атомно-гладкі поверхні золота (111) та графіту. Отримані зразки використовувались як об'єкти СТМ- та МЛТ-досліджень.

Описано модифікований поліольний метод одержання наноструктур золота на атомно-гладких поверхнях слюди,  $MoS_2$  та графіту. Вплив компонентів ростового середовища (етанол (ЕТ) + етиленгліколь (ЕГ) + гліцерин (ГЛ) + полівінілпіролідон (ПВП) +  $HAuCl_4$ ) на формування наноструктур золота на підкладках досліджено методом вимірювання кута змочування.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено плівки полімера-стабілізатора ПВП, адсорбовані на поверхні дисульфіду молібдену.

Методами сканувальної електронної, оптичної, атомно-силової та сканувальної тунельної мікроскопії, адаптованої до рідинного середовища, досліджено морфологію та структуру самовпорядкування нанооб'єктів (молекули гомологічного ряду *n*-алканів  $C_nH_{2n+2}$ , нанопризми золота) на атомно-гладких поверхнях.

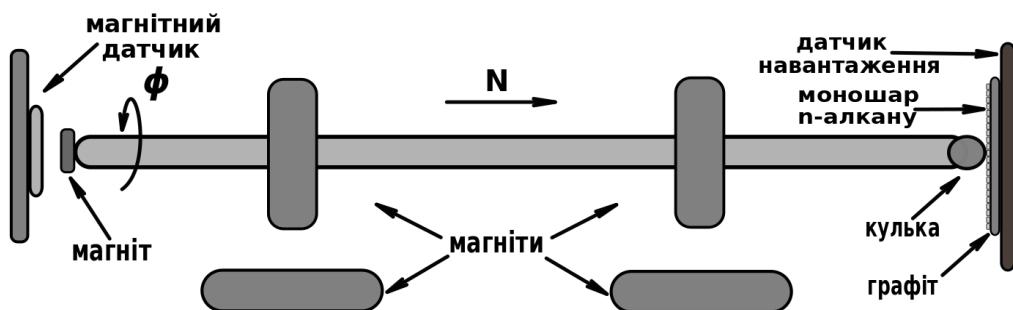
Описано запропонований метод дослідження тертя наноструктур золота на підкладках, які обертаються. Цей метод дозволяє оперативно оцінювати силу адгезії (силу тертя спокою) наночастинок золота на підкладках.

Для проведення тестових трибологічних експериментів було використано сталеву кульку (СК) радіусом  $R = 0,8$  мм та скляну пластину ( $20 \times 50 \times 2$  мм<sup>3</sup>). Додаткові експерименти проведені із сталевою кулькою та пластинками Al, Cu,

Ti, Ni, Mo, слюди, кремнію ( $15 \times 15 \times 0.5$  мм<sup>3</sup>). За допомогою оптичного мікроскопа (“Delta Optical Biolight 200”) поверхні пластинок були перевірені на наявність дефектів до та після МЛТ-вимірювань.

В третьому розділі надано опис принципово нового методу дослідження тертя за допомогою магнітного левітаційного трибометра. Запропонований метод надає можливість реалізовувати неруйнівні режими вимірювань.

Оригінальний МЛТ був розроблений і побудований нами для дослідження тертя твердих матеріалів, а також впливу мастила на тертя між ними [1\*, 5\*, 6\*]. Схему експериментальної установки зображенено на рис. 1. Пристрій складається з маятника, датчика навантаження і магнітного датчика. Маятник складається зі стирання, двох магнітів, розташованих на цьому стрижневі, магніту, закріпленого на кінці маятника (ліворуч), і сталевої кульки (праворуч).



**Рис. 1.** Магнітний левітаційний трибометр.

Необхідною умовою рівноваги такої системи є наявність точки опори маятника, яка водночас є місцем кріплення зразка. У такий спосіб поверхні, що досліджуються, встановлюються в точці дотику: перша (сталева кулька) – на кінці маятника, а друга – на вертикальній стійці з тензометричним датчиком. Датчик є чутливим елементом системи зворотного зв’язку, яка дозволяє прецизійно регулювати силу притиску N маятника до плоскої поверхні завдяки пересуванню магнітів під маятником, або шляхом зміни нахилу опорної площини приладу. Дотик сталевої кульки до поверхні зразка контролюється кроковими двигунами, які поступово зменшують відстань доки не буде досягнуто необхідного навантаження. Притиск кульки до поверхні зразка додатково контролюється за допомогою прикладеної напруги ~1В між кулькою і зразком. Якщо з’являється сигнал струму – кулька торкається поверхні.

Початкове положення маятника фіксується кроковим двигуном на 5-10 секунд перед початком вимірювань, після цього маятник вільно коливається. Будь-яке положення магніта, розташованого ліворуч на маятнітку, фіксується магнітним датчиком під час обертання. У такий спосіб отримується залежність кута відхилення  $\phi(\tau)$  від часу  $\tau$  (рис. 2).

На рис. 1 зображене контакт СК з моношаром мастила (n-алкану) адсорбованого на поверхні графіту. Зразок встановлюється у вертикальному положенні. За цих обставин надлишок розчинника (C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>) зтікає зі зразка.

Деяка кількість рідини може залишатися на поверхні монощару. За такої умови впливом розчинника на реологічну складову тертя можна знехтувати.

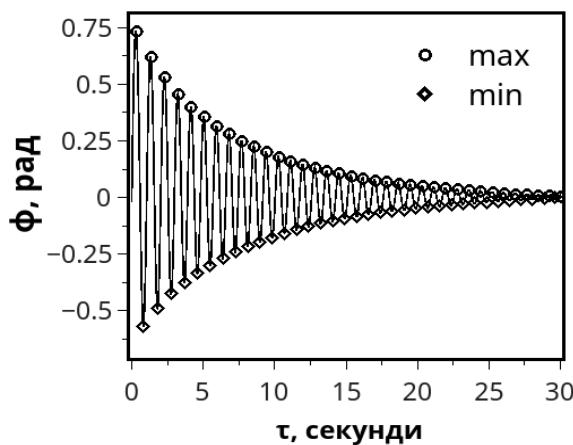
Для калібрування МЛТ були проведені експерименти по вимірюванню тертя сталевої кульки (СК) діаметром 1.6 мм по склу. Якщо знехтувати тертям кульки по склу, то для малих кутів відхилення ( $\sin\phi \approx \phi$ ) рівняння руху має вигляд:

$$I\ddot{\phi} + \gamma I\dot{\phi} = -K\phi, \quad (1)$$

де  $I$  — повний момент інерції,  $\gamma$  — внутрішнє тертя,  $M$  — момент сил,  $K$  — вплив магнітного поля пристрою. Розв'язок цього рівняння має вигляд

$$\phi(t) = \phi_0 \sin [\omega(t+t_0)] e^{\frac{-\gamma t}{2}}, \quad (2)$$

де  $\omega^2 = K/I - \gamma^2/4$ .



**Рис. 2.** Кут відхилення маятника  $\phi(\tau)$  як функція часу  $\tau$  при навантаженні  $N = 4.9 \cdot 10^{-2}$  Н та додатковій доважці  $\Delta m = 3 \cdot 10^{-4}$  кг.

Частота  $\omega$  знаходиться експериментально. Спочатку визначаються положення максимумів (max) та мінімумів (min) залежності  $\phi(t)$  (рис. 2), а потім, знаючи інтервали між сусідніми максимумами або мінімумами, визначається частота  $\omega = 2\pi/T$ . Експериментально встановлено, що частота коливань залежить від амплітуди  $\phi(t)$  [1\*, 7\*].

Значення частоти  $\omega(\phi(t))$ , параметри  $I$  та  $K$  приладу отримуються у такий спосіб. До маятника прикріплюється доважок  $\Delta m$  на відстані  $l$  ( $l = 8$  мм) від осі маятника. Отже,  $I = I_0 + \Delta m l^2$ ,  $K = K_0 + \Delta m g l$ , де  $g = 9.81 \text{ м/с}^2$ , а частота:

$$\omega^2(\Delta m) = \frac{K_0 + \Delta m g l}{I_0 + \Delta m l^2} - \frac{1}{4} \gamma^2 \quad (3)$$

Використовуючи три доважки  $\Delta m = 0.3, 0.6, 0.9$  г та отримуючи експериментальні значення  $\omega(\Delta m)$ , знаходимо параметри  $I_0$  та  $K_0$  (таблиця 1).

**Таблиця 1.** Параметри приладу

Навантаження $N, 10^{-2}$ Н	$K_0, 10^{-5} \text{ кг}\cdot\text{м}^2\text{с}^{-1}$	$\omega_0, \text{с}^{-1}$
3.92	5.27	6.67
4.9	5.44	6.54
5.89	5.76	6.35

Використовуючи параметри приладу та враховуючи тертя пари СК/скло, повне рівняння руху можна записати як

$$I\ddot{\phi} + \gamma I\dot{\phi} + K\phi = -\frac{3\pi}{16}\mu_{k0}r_0N\operatorname{sign}(\dot{\phi}). \quad (4)$$

За цих обставин радіус контакту  $r_0$  було визначено за допомогою мікроскопа Delta Optical BioLight 200. У безрозмірному вигляді рівняння руху можна представити у вигляді

$$\ddot{\phi} + 2\xi\dot{\phi} + \varphi = -\mu_{k0}\operatorname{sign}(\dot{\phi}), \quad (5)$$

де  $\varphi = K\phi/N_f$ ,  $N_f = 3\pi/16 r_0$ ,  $2\xi = \tilde{\gamma}/\Omega$ ,  $\Omega^2 = K/I$ , і  $\tau = \Omega t$ .

Вираз для коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}$  [1\*] отримується з рівняння (5). В результаті отримуємо

$$\mu_{k0} = \frac{\varphi_0 a^{2p} - \varphi_{2p}}{1 + a^2 + 2 \sum_{i=1}^{2p-i} a_i}, \quad (6)$$

де  $a = e^{-\beta\pi}$ ,  $\beta = \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}}$ ,  $p$  є цілим числом, що нумерує відібраний пік експериментальної кривої (рис. 2).

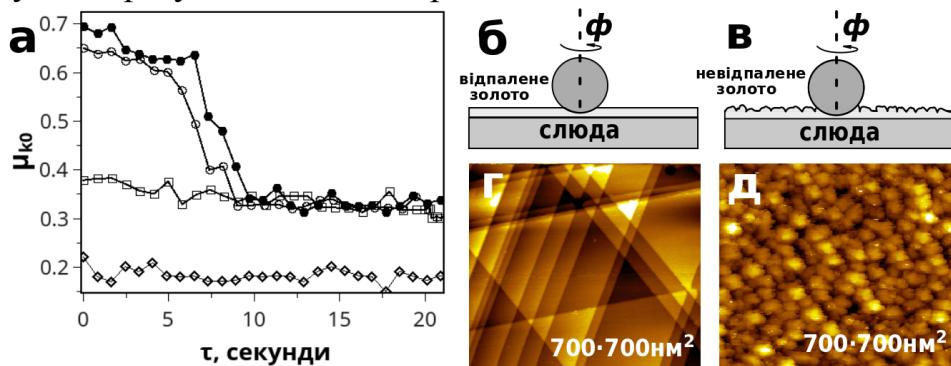
Використовуючи (6), розраховано коефіцієнти тертя для трибологічних пар: сталева кулька та поверхні Al, Cu, Ni, Mo, Au тощо (таблиця 2).

**Таблиця 2.** Кінетичний коефіцієнт тертя  $\mu_{k0}$  для трибологічних пар СК/поверхня

Поверхня	$\mu_{k0}$ , МЛТ	$\mu_{k0}$ , літературні дані
скло	0.15 ÷ 0.17	-
Al	0.60 ÷ 0.61	0.61 [8]
Cu	0.50 ÷ 0.53	0.53 [8]
Ni	0.59 ÷ 0.62	-
Mo	0.65 ÷ 0.66	-
Au	0.34 ÷ 0.35	-

Досліджено вплив шорсткості поверхні на тертя для трибопар СК/поверхня золота. На рис. 3 наведено залежність коефіцієнтів тертя  $\mu_{k0}(\tau)$  для відпаленої та невідпаленої поверхонь золота. На відповідних СТМ-зображеннях (рис. 3г) відпалена поверхня представлена сукупністю латерально протяжних атомно-гладких терас, тоді як структура невідпаленої поверхні є “зернистою” (рис. 3д). Звертає на себе увагу наявність чітко вираженої сходинки на початку залежності  $\mu_{k0}(\tau)$  для невідпаленої поверхні. Стрибок у значеннях коефіцієнта тертя (з  $\sim 0.7$  до  $\sim 0.37$ ) пояснюється зміною рельєфу “зернистої” поверхні під впливом зонду. В місцях точкових контактів кульки з окремими зернами відбувається їх оплавлення на початковій стадії вимірювань. Внаслідок цього поверхня стає атомно-гладкою (“механічний відпал”).

На рис. 3б, в схематично зображене контакт кульки з поверхнями. Радіус контакту  $r_0$  СК з поверхнею золота становить  $r_0 = (1.0 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$  м. У разі невідпаленої поверхні кулька може деформувати (можливо, оплавляти) окремі зерна впродовж коливання маятника і заглиблюватись у зразок. Шорсткість невідпаленої поверхні в області контакту зменшується, а значення коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}(\tau)$  наближається до значення для відпаленої поверхні, що підтверджується результатами експериментів.



**Рис. 3.** (а) Еволюція коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}(\tau)$  для трибологічної пари СК/золото. Контакт СК з відпаленою (атомно-гладкою) (б) і невідпаленою (зернистою) (в) поверхнями золота; СТМ-зображення (г) атомно-гладкої та (д) шорсткої поверхонь золота. ● — невідпалена поверхня, ○ — 4хв. після відпалу, □ — відпалена поверхня,  $\diamond$  — слюда.

Отже, за однакових умов експерименту для невідпаленої поверхні золота процес вимірювання на початковій стадії є руйнівним, тоді як для атомно-гладкої поверхні він є неруйнівним.

У четвертому розділі представлені результати дослідження трибологічних властивостей інтерфейсів **n-алкан/золото** (111) та **n-алкан/графіт** МЛТ-методом. Структура змащувальних моношарів n-алканів ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 14, 16, 24, 48, 50, 60$ ), нанесених на атомно-гладкі поверхні золота(111) та графіту, контролювалась за допомогою СТМ. Представлено результати впливу компонентного складу і структури плівок на коефіцієнт тертя.

У роботах [9, 10] теоретично показано, що взаємодія n-алканів з поверхнею золота (111) залежить від довжини молекули. Згідно з результатами розрахунків амплітуди сил ковзання  $F_s$  молекул  $C_nH_{2n+2}$  з “магічною довжиною” ( $n$  кратне 16) аномально зменшені. Це означає, що молекули з “магічними” довжинами рухаються вздовж адсорбційних борозенок майже безбар'єрно. В дисертаційній роботі це передбачення було підтверджено за допомогою МЛТ-вимірювань. Встановлено, що коефіцієнт тертя  $\mu_{k0}$  немонотонно залежить від довжини алкану (кількості  $CH_2$ -груп в ланцюзі молекули).

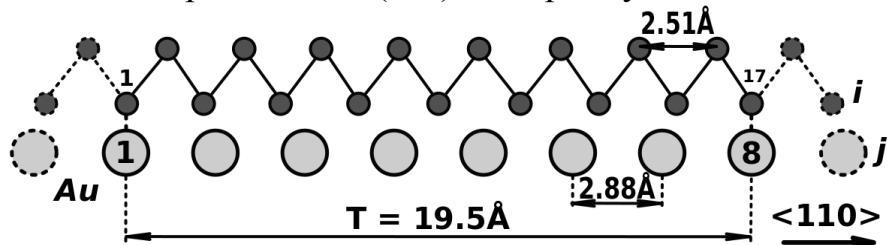
Розглянемо основні положення запропонованої одновимірної моделі. На рис. 4 схематично зображене зигзагоподібний скелет алкільного ланцюга, що складається з  $i$ -тих атомів карбону, та борозенку золота (111), яка представлена у вигляді  $j$ -тих атомів. Головна вісь алкільного ланцюга паралельна кристалографічному напрямку  $<110>$  поверхні золота (111) [8\*].

Модель базується на таких припущеннях: (i) молекула n-алкану розглядається як жорсткий скелет атомів карбону (рис. 4, впливом атомів водню в алкільному ланцюзі знехтувано); (ii) підкладка золота (111) визначається як періодичне розташування атомів вздовж напрямку  $<110>$ ; (iii) взаємодія молекули з підкладкою під час її руху вздовж адсорбційної борозенки (напрямок  $<110>$ ) описується потенціалом Леннарда-Джонса як

$$U(r_{ij}) = \frac{-1}{r_{ij}^6} + \frac{1}{r_{ij}^{12}}, \quad (7)$$

де  $r_{ij}$  — відстань між взаємодіючими центрами молекули n-алкану та підкладки золота.

Силу ковзання  $F_s(x)$  отримуємо з формули (7) як результат підсумування сил  $f_{<110>ij}$  [10]. Водночас  $f_{<110>ij}$  описує взаємодію між i-атомом молекули n-алкану та j-атомом поверхні золота (111) в напрямку  $<110>$ .



**Рис. 4.** Схематичне зображення алкільногого ланцюга n-CH<sub>2</sub>- , адсорбованого на поверхні золота (111). Період сумірності алкільногого ланцюга та атомів золота вздовж напрямку  $<110>$  складає  $T_c=19.5\text{\AA}$ , що відповідає 17-и атомам карбону та 8-и атомам золота. Масштаб рисунка вздовж напрямку  $<110>$  витримано.

Взаємне розташування 1-го і 8-го атомів золота (Au) відповідно до 1-ї та 17-ї -CH<sub>2</sub>-груп алкільногого ланцюга майже ідентичне. Відносна похибка внаслідок відсутності збігу складає близько 2%. Отже, на 7 періодів атомів золота припадає 8 періодів алкільногого ланцюга. Вираз періоду сумірності для такої системи [10] можна представити як

$$T_c = \frac{T_{al} \cdot T_{Au}}{|T_{al} - T_{Au}|}, \quad (8)$$

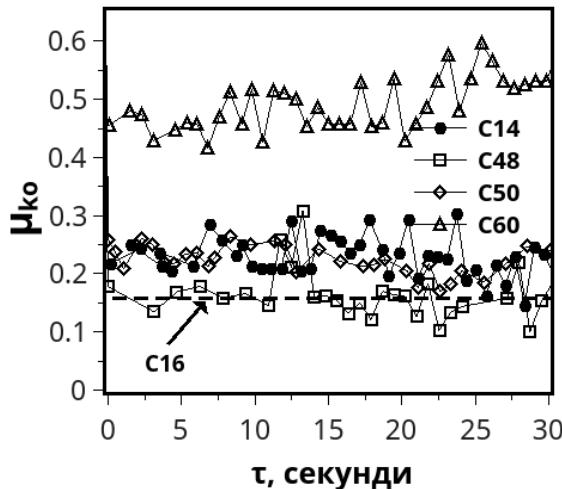
де  $T_{al}$  — період алкільногого ланцюга,  $T_{Au}$  — період кристалічної гратки золота.

Результати вимірювання коефіцієнтів тертя трибопарі сталева кулька/n-алкан/поверхня золота (111) представлено на рис. 5. Нормальне навантаження кульки на моновошарову плівку дорівнює  $N = 4.9 \cdot 10^{-3}$  Н.

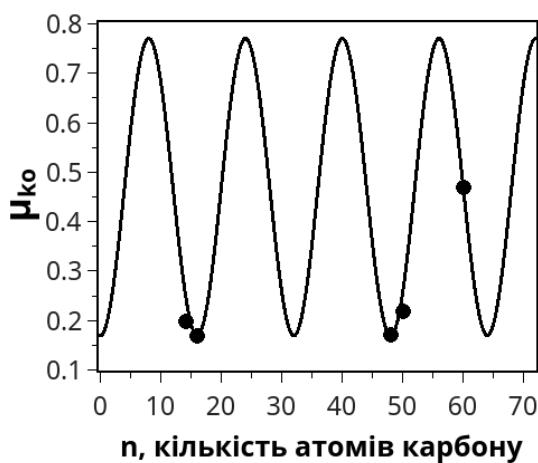
Для врахування можливих пошкоджень поверхні золота сталевою кулькою були проведенні вимірювання коефіцієнтів тертя трибологічних пар СК/слюда ( $\mu_{k0} = 0.17$ ) та СК/золото ( $\mu_{k0} = 0.34$ ). Поверхня зразка була додатково перевірена на наявність дефектів до та після МЛТ-експериментів за допомогою оптичного мікроскопа та СТМ. Результати перевірки продемонстрували відсутність будь-яких пошкоджень поверхонь зразків.

Кінетичний коефіцієнт тертя  $\mu_{k0}$  повинен лінійно залежати від довжини молекули n-алкану. Однак, як показали експерименти, ця залежність не є

лінійною. Для довжин n-алканів, що кратні  $n=16$ , коефіцієнт тертя виявився істотно зменшеним. Отже, для молекул C16 та C48  $\mu_{k0}$  рівний 0.17, тоді як для найближчих сусідів C14 та C50 — 0.2 та 0.22, відповідно.



**Рис. 5.** Еволюція коефіцієнтів тертя  $\mu_{k0}(\tau)$  для системи СК/n-алкан/Au(111).



**Рис. 6.** Залежність коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}$  від довжини молекули n-алкану. Експериментальні дані (точки) та екстраполяція експериментальних даних функцією  $\mu_{k0}(n) = -0.3 \cdot \cos(0.3927 \cdot n) + 0.47$ .

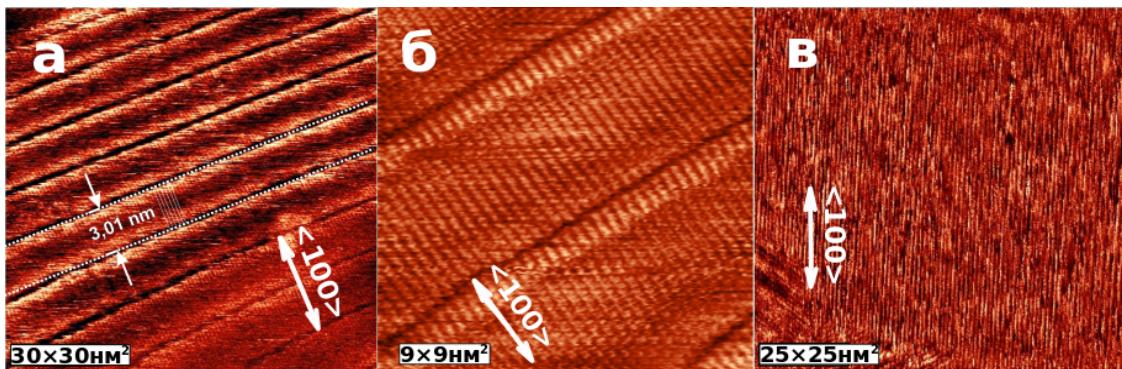
На рис. 6 зображене немонотонну залежність кінетичного коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}$  від кількості n атомів карбону в ланцюзі молекули n-алкану. Емпіричну залежність  $\mu_{k0}$  можна записати як

$$\mu_{k0}\left(\frac{2\pi}{T}L\right) \sim -\cos\left(\frac{2\pi}{T}L\right), \quad (9)$$

де  $2\pi/T$  – частота, з якою змінюється коефіцієнт тертя, L – довжина молекули n-алкану. Отриманий результат корелює з моделлю сумірності періодів  $T_{al}$  молекули n-алкану та атомів підкладки золота (111)  $T_{Au}$ , представлений у [7, 8].

Для дослідження впливу компонентного складу мастильних плівок ( $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{48}H_{98}$ ,  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$  50:50), адсорбованих на атомно-гладку поверхню графіту, на трибологічні властивості попередньо отримано їх СТМ-зображення (рис. 7).

Молекули тетракозану,  $C_{24}H_{50}$ , та октатетраконтану,  $C_{48}H_{98}$ , формують високовпорядковані моношари з ламелеподібною структурою [5\*, 6\*, 9\*]. Пакування молекул у ламелях не відрізняється від раніше запропонованого для n-алканів [11]. Головні осі молекул орієнтовані перпендикулярно до борозенок між ламелями і паралельно до напрямку <100> поверхні графіту. Відстань між молекулами в ламелях становить близько 0.48 нм, а між сусідніми яскравими плямами вздовж головних осей молекул — 0.25 нм, що добре узгоджується з періодом  $T_{al}$  алкільного ланцюга.



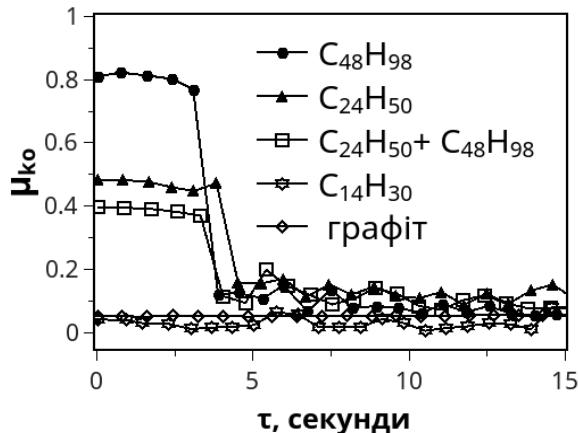
**Рис. 7.** СТМ-зображення моношару а)  $C_{24}H_{50}$  та б)  $C_{48}H_{98}$  на поверхні графіту. Кожна яскрава пляма відповідає кожній другій  $CH_2$ -групі молекули. Параметри тунелювання:  $U_t = 100$  мВ;  $I_t = 50$  пА. в) СТМ-зображення моношару, утвореного бінарною сумішшю  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$  (50:50).

Виконано серію МЛТ-вимірювань коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}$  для трибологічних пар сталева кулька та моношар n-алкану, що адсорбований на атомно-гладку поверхню графіта (рис. 8). За цих обставин адсорбована плівка виконувала роль мастила. Площу контакту сталевої кульки з моношаром n-алкану можна приблизно оцінити, використовуючи контактну теорію Герца. Значення радіусу  $r_0$  контакту СК з поверхнею графіту при навантаженні  $N = 4.9 \cdot 10^{-3}$  Н дорівнює  $1.02 \cdot 10^{-5}$  м. Це значення взято як наближений радіус контакту СК з моношаром. Беручи до уваги можливість руйнування моношару сталевою кулькою, було визначено залежність  $\mu_{k0}(\tau)$  для трибологічної пари СК/графіт при такому ж навантаженні.

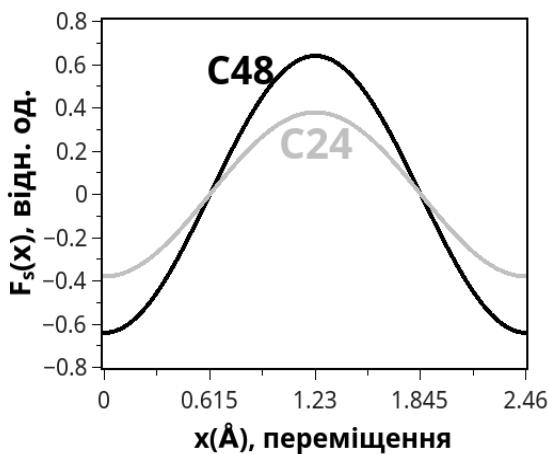
Плато на початку графіків відповідає неруйнівному режимові тертя пари СК/n-алкан. Однак, через 4 секунди вимірювань спостерігається різке зменшення  $\mu_{k0}$ . Зменшення тертя спричинено руйнуванням кулькою моношару під час обертання маятника та притисканням кульки до поверхні графіту. Для прямого контакту з поверхнею значення  $\mu_{k0}$  через 4 секунди ( $\mu_{k0} = 0.1$ ) перевищує коефіцієнт тертя, що був виміряний для пари кулька/графіт ( $\mu_{k0} = 0.05$ ). Цю розбіжність можна пояснити тим, що молекули n-алканів прилипають до кульки, збільшуючи внесок у реологічну складову тертя.

Для того, щоб пояснити суттєву різницю в отриманих значеннях  $\mu_{k0}$  (рис. 8), застосовано одновимірну модель, розроблену для системи n-алкан/поверхня золота (111) [6\*, 9\*, 8, 9]. Ця модель була адаптована для адсорбційної системи n-алкан/графіт з урахуванням періоду кристалічної гратки графіту вздовж

напрямку  $<100>$  ( $T_{gr} = 0.246$  нм). Згідно з формулою (8) період сумірності для системи n-алкан/графіт становить 123.5 Å.



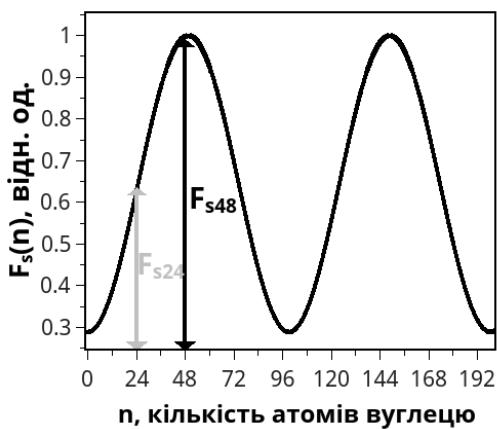
**Рис. 8.** Еволюція  $\mu_{40}$  для системи сталева кулька / n-алкан / графіт.



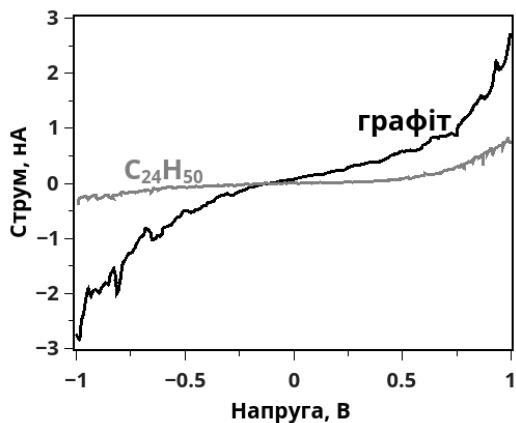
**Рис. 9.** Варіація сили тертя ковзання  $F_s(x)$ , що діє на молекулу n-алкану вздовж напрямку  $<100>$  в межах постійної  $T_{gr}$ .

На рис. 9 представлено результати розрахунків сили ковзання  $F_s(x)$  як функції зсуву молекул C24 та C48 у межах періоду гратки графіту  $T_{gr}$  вздовж напрямку  $<100>$ . На рис. 10 зображене залежність амплітуди сили ковзання  $F_s(n)$  молекул n-алканів від кількості атомів карбону в структурі молекули. Стрілками позначено амплітуди сили ковзання молекул C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> та C<sub>48</sub>H<sub>98</sub>.

Відношення розрахованих амплітуд сил ковзання молекул C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> і C<sub>48</sub>H<sub>98</sub> становить 1.57 (рис. 10). Експериментально отримані значення коефіцієнтів тертя для цих алканів складають  $\mu_{C48} = 0.81$  і  $\mu_{C24} = 0.48$  відповідно. Відношення коефіцієнтів тертя  $\mu_{C48}/\mu_{C24}$  молекул C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> і C<sub>48</sub>H<sub>98</sub> дорівнює 1.68. Це добре узгоджується з відношенням відповідних розрахованих амплітуд сил ковзання ( $F_{sC48} / F_{sC24} = 1.61$ ). Однак коефіцієнт тертя для бінарної суміші C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> + C<sub>48</sub>H<sub>98</sub> ( $\mu_{C24+C48} = 0.39$ ) виявився меншим, ніж для однокомпонентних C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> ( $\mu_{C24} = 0.48$ ) і C<sub>48</sub>H<sub>98</sub> ( $\mu_{C48} = 0.81$ ). Цей ефект пояснено підвищеною рухливістю молекул бінарної суміші вздовж адсорбційних борозенок.



**Рис. 10.** Залежність амплітуди сили ковзання  $F_s(n)$  від довжини молекули (кількості  $n$  атомів вуглецю в ланцюзі молекули  $n$ -алкану).

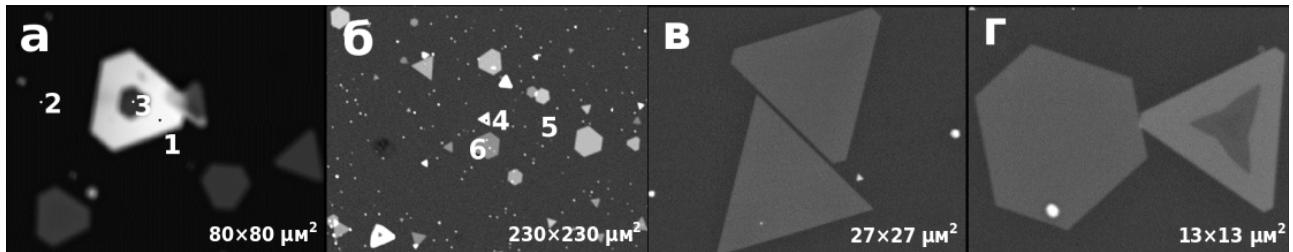


**Рис. 11.** ВАХ криві контакту кулька-графіт та кулька моношар  $n$ -алкану  $C_{24}H_{50}$ .

Контроль неруйнівних режимів МЛТ-вимірювань проводився за допомогою вольт-амперних характеристик (рис. 11). ВАХ-криві записано у момент дотику кульки до поверхні моношару до та після МЛТ-вимірювань.

**В п'ятому розділі** досліджено формуванняnanoструктур золота на атомно-гладких поверхнях слюди,  $MoS_2$ , графіту за умов поліольного синтезу [2\*-4\*, 10\*-14\*]; досліжені їх трибологічні властивості. Формування плівки ПВП на підкладках (слюда,  $MoS_2$ , графіт) досліджено методами вимірювання кута змочування, ГЧ-спектроскопії та МЛТ. Трибологічні властивості отриманих nanoструктур досліджено за допомогою магнітного левітаційного трибометра та методу дослідження тертя на підкладках, що обертаються.

Знайдені оптимальні умови формування плоских трикутних та гексагональних НПР золота на поверхнях слюди [4\*, 11\*, 12\*],  $MoS_2$  [3\*, 12\*, 14\*] і графіту за умов поліольного синтезу. Такі НПР формуються у суміші спиртів ЕТ + ЕГ + ГЛ (6:7:7), ПВП та золотохлористоводневої кислоти (співвідношення молярних концентрацій  $[ПВП]/[HAuCl_4] = 45$ ) при температурі 80°C упродовж 48 годин. За цих умов кількість нанопризм на підкладках збільшується у такій послідовності: слюда  $\geq MoS_2 >$  графіт.

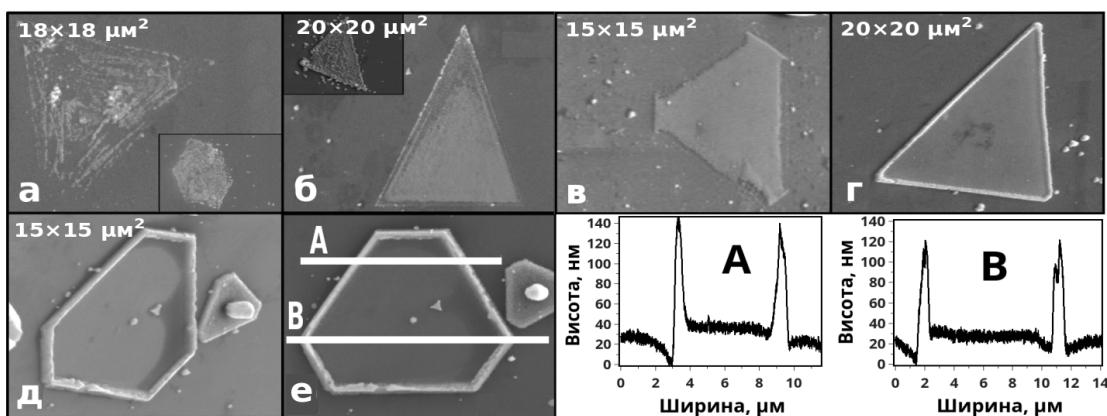


**Рис. 12.** СЕМ-зображення поверхні слюди з наночастинками золота після відмивання зразка у дистильованій воді.

СЕМ-зображення нанопризм золота на поверхні слюди представлено на рис. 12. Методом рентгенівського енергодисперсійного (РЕД) мікроаналізу підтверджено, що отримані нанопризми є монокристалами золота. На рис. 12 а, б цифрами позначені точки, в яких отримано енергодисперсійні спектри: 1 і 4 — товсті призми, 2 і 5 — слюда-підкладка, 3 — ділянка всередині призми, 6 — тонка призма золота.

На поверхні слюди формуються призми золота як з атомно-гладкою поверхнею, так і недобудовані, що мають заглиблення різної форми (рис. 12а, г). Як показує РЕД-мікроаналіз, у таких заглиблень дно сформоване атомами золота. Наявність заглиблень підтверджує, що ріст призм відбувається за механізмом Косселя-Странського.

На поверхні MoS<sub>2</sub> виявлено три типи НПР золота: недобудовані призми (рис. 13а, б), “фортецеподібні” призми (рис. 13г-е) та призми з “гладкою” поверхнею (рис. 13в).

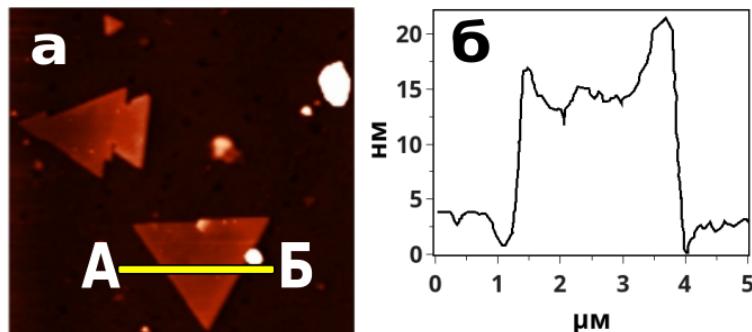


**Рис. 13.** СЕМ-зображення трикутних та гексагональних НПР золота, які сформувались на підкладці MoS<sub>2</sub>.

Недобудовані призми складаються з великої кількості НЧ різних розмірів. Їх видаштовування вздовж прямих ліній є безпосереднім впливом підкладки [12].

Ще один тип призм, що утворюється на поверхні MoS<sub>2</sub>, — фортецеподібні НПР. Такі призми мають повністю сформовану внутрішню структуру та масивний периметр — “стіни фортеці” (рис. 13г-е). На першому етапі утворюються 2D-, а потім 3D-структури з “стінками” по периметру призми. Оскільки перенасичення атомів біля вершин та ребер призми завжди більше, ніж поблизу плоскої поверхні, ці ділянки є енергетично вигідними для утворення нового зародка і, як наслідок, формування нового шару атомів. Ріст

такого шару може ще не закінчитися, а інший вже починає рости. У такий спосіб виникають атомні тераси, що складаються з недобудованих шарів. Вони зумовлюють утворення “стінок фортеці”. Висота “стін” становить  $\sim 250\text{-}300$  нм. Виявлено, що внутрішня частина “фортеці” утворена тонким шаром золота. Це підтверджено зміною сигналу вторинних електронів (СЕМ) вздовж ліній А та В (рис. 13e).



**Рис. 14.** Профіль поперечного перерізу (б) нанопризми (а) уздовж лінії АБ.

Реалізовано метод вирощування наноструктур золота із чистою (не забрудненою стабілізатором) поверхнею на атомно-гладкій свіжесколотій поверхні MoS<sub>2</sub>. Ідея експерименту полягала в наступному. Спочатку на поверхні підкладки адсорбується ПВП-стабілізатор із середовища ЕГ+ГЛ+ЕТ (7:7:6), 45 мМ ПВП при температурі 80°C. На наступному кроці зразок відмивається в етанолі від надлишку ПВП. Потім зразок занурюється у середовище (без ПВП!) 1 мМ HAuCl<sub>4</sub>, ЕГ+ГЛ+ЕТ (7:7:6). У такий спосіб стабілізатор видаляється із середовища росту і поверхня НПР залишається чистою. Це підтверджено за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ). На рис. 14б представлено профіль поперечного перерізу призми (рис. 14а) з чистою поверхнею. Дефекти поверхні призми виникають впродовж росту її атомних шарів. За таких обставин їх висота становить  $\sim 2.5$  нм.

Для оцінки порядку сил адгезії (сили тертя спокою) наночастинок золота на поверхнях слюди, MoS<sub>2</sub> та графіту було проведено серію МЛТ-вимірювань для пар *кулька/підкладка* та *кулька/ПВП/підкладка* (таблиці 3 та 4). Для вимірювань використовувались сталева і золота кулька (ЗК).

Встановлено, що тертя кульки по поверхні з адсорбованим шаром ПВП в кілька разів більше, ніж для атомно-гладких поверхонь.

Виявлено, що при навантаженнях  $N = 15 \cdot 10^{-3}$  Н, кулька повністю руйнує адсорбований шар ПВП. Тобто, значення коефіцієнтів тертя  $\mu_{\text{ко}}$  для пар *кулька/ПВП/підкладка* при таких навантаженнях наблизились до значень *кулька/підкладка*. Така відмінність вказує на те, що адсорбований шар полімеру міцно закріплюється на поверхнях.

Для оцінки адгезії наноструктур золота, вкритих шаром ПВП, на поверхнях слюди, дисульфіду молібдену та графіту виконано подібні МЛТ-вимірювання для трибологічних пар ЗК/ПВП/підкладка (таблиця 4). Значення коефіцієнтів тертя виявились у  $\sim 1.5$  рази більшими, ніж для пар СК/ПВП/підкладка.

**Таблиця 3.** Коефіцієнт тертя  $\mu_{k0}$  для пари *СК/підкладка* та *СК/ПВП/підкладка* при нормальному навантаженні  $4.9 \cdot 10^{-3}$  Н

Трибологічна пара	Коефіцієнт тертя, $\mu_{k0}$
СК/MoS <sub>2</sub>	0.07
СК/слюда	0.17
СК/графіт	0.05
СК/ПВП/MoS <sub>2</sub>	0.28
СК/ПВП/слюда	0.31
СК/ПВП/графіт	0.3

**Таблиця 4.** Коефіцієнт тертя  $\mu_{k0}$  для пари *ЗК/підкладка* та *ЗК/ПВП/підкладка* при нормальному навантаженні  $4.9 \cdot 10^{-3}$  Н

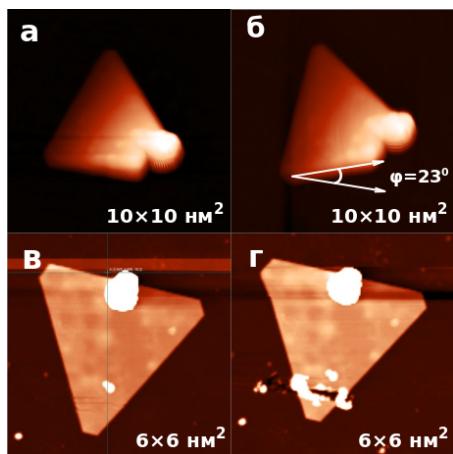
Трибологічна пара	Коефіцієнт тертя, $\mu_{k0}$
ЗК/MoS <sub>2</sub>	0.06
ЗК/слюда	0.15
ЗК/графіт	0.05
ЗК/ПВП/MoS <sub>2</sub>	0.48
ЗК/ПВП/слюда	0.44
ЗК/ПВП/графіт	0.47

Для оцінки порядку величини сил адгезії досліджено тертя НПР золота на диску, виготовленого з пластинки слюди. Такий метод дозволяє підбирати частоту  $\omega$  обертів диску радіусу  $r$ , при якій НПР почне зісковзувати з поверхні. НЧ та НПР золота, попередньо синтезовані у вільному об'ємі поліольним методом, були нанесені із суспензії на поверхню мірною піпеткою.

Порядок сил адгезії НПР на поверхні слюди оцінено як  $\mu^* = \omega^2 r / g$ , де  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ . При  $\omega = 330 \text{ c}^{-1}$  та  $r = 0.01 \text{ м}$  отримано нижню границю значення коефіцієнта тертя  $\mu^* \sim 113$ . Незважаючи на те, що наночастинки були нанесені на поверхню слюди з розчину, зчеплення призми з поверхнею слюди залишається досить сильним, що зумовлено міжмолекулярними взаємодіями між полімером та поверхнею призми та між полімером і поверхнею слюди.

Оцінка трибологічних властивостей нанопризм здійснювалась за допомогою АСМ-вимірювань при атмосферних умовах. Порядок сил адгезії був оцінений, як відношення сили тертя  $F$  до сили притиску  $N$  ( $N = 10^{-9}$  Н) кантілівера до призми ( $\mu = F/N$ ).

НПР золота були отримані з ростового середовища та 5-разово відмиті у 96%-розчині  $C_2H_5OH$ . Таким способом ПВП стабілізатор видалявся з поверхонь призм. Після цього об'єкти досліджень були нанесені на поверхню свіжесколотої слюди. Для обох методів були використані нанопризми з близькими латеральними розмірами (7.5  $\mu\text{m}$ ).



**Рис. 15.** Маніпуляція нанопризмами золота: (а), (б) поворот призми; (в) нанопризма, (г) деформація вершини призми, зображені на (в).

Пересування призми кантелівером призвело до істотної деформації вершини призми (рис. 15а, б). За цих обставин її було повернуто на  $23^{\circ}$ , а вершина іншої призми, зображені на рис. 15в, була пошкоджена (рис. 15г). Значення коефіцієнту тертя  $\mu$  становить  $\sim 200$ . Це майже вдвічі перевищує значення, отримане за допомогою методу обертання частинки ( $\mu^* \sim 113$ ).

### ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень сформульовані найважливіші результати та висновки роботи:

1. Запропоновано і реалізовано принципово новий неруйнівний метод вимірювання коефіцієнтів тертя моношарових органічних плівок на атомно-гладких поверхнях з використанням розробленого та виготовленого магнітного левітаційного трибометра (МЛТ). Створено електронні вузли, механічну частину приладу, програмне забезпечення, системи накопичення, обробки та візуалізації експериментальних даних.

2. Для in-situ контролю стабільності моношару в процесі трибологічних вимірювань запропоновано і реалізовано одночасне вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) різних інтерфейсів.

3. За допомогою МЛТ досліджено тертя твердих трибологічних пар (сталь/Cu, сталь/Al тощо). Отримані експериментальні результати ( $\mu_{Cu}=0.53$ ,  $\mu_{Al}=0.61$ ) узгоджуються з відомими літературними даними. Досліджено вплив шорсткості поверхні на коефіцієнт тертя  $\mu_k$  на прикладі відпаленої (атомно-гладкої) та невідпаленої (зернистої) поверхонь золота. Стрибок у значеннях коефіцієнта тертя (з  $\sim 0,7$  до  $\sim 0,37$ ) пояснено зміною рельєфу поверхні в місці контакту із “зернистої” на “атомно-гладку” під дією сталевої кульки.

4. За допомогою магнітного левітаційного трибометра досліджено трибологічні властивості інтерфейсу n-алкан/золото (111) ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 16, 48, 50, 60$ ). Встановлено немонотонну залежність коефіцієнта тертя  $\mu_k(L)$  від довжини L молекули алкану. Виявлено, що для алканів з “магічною довжиною” ( $n$  кратне 16)  $\mu_k$  аномально зменшується.

5. З використанням сканувальної тунельної мікроскопії та левітаційного трибометра досліджено структурні та трибологічні властивості моношарових плівок тетракозану ( $C_{24}H_{50}$ ), октатетраконтану ( $C_{48}H_{98}$ ) та їх бінарної суміші 50:50, нанесених на поверхню графіту. Встановлено, що моношарові плівки  $C_{24}H_{50}$  і  $C_{48}H_{98}$  мають ламелеподібне пакування з перпендикулярною орієнтацією молекул відносно напрямку ламелі, а їх бінарна суміш утворює нематичну фазу, що має лише орієнтаційний порядок. За допомогою МЛТ-вимірювань виявлено істотне зменшення тертя для бінарної суміші  $C_{24}H_{50} + C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{C24+C48} = 0.39$ ) у порівнянні з моношарами однокомпонентних  $C_{24}H_{50}$  ( $\mu_{C24} = 0.48$ ) та  $C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{C48} = 0.81$ ).

6. Встановлено оптимальні умови одержання наночастинок золота на атомно-гладких поверхнях слюди,  $MoS_2$  та графіту в умовах поліольного синтезу. Показано, що у суміші спиртів ЕТ + ЕГ + ГЛ, ПВП та  $HAuCl_4$  при температурі  $80^{\circ}C$  за 48 годин кількість нанопризм золота на підкладках збільшується у такій послідовності: слюда >  $MoS_2$  > графіт. Розроблено та реалізовано метод отримання наночастинок з чистою (вільною від стабілізатора) поверхнею.

7. Запропоновано використання наночастинок золота з формою плоских "нанопризм" як модельних об'єктів для трибологічних досліджень. Реалізовано метод формування таких "нанопризм" безпосередньо на атомно-гладких поверхнях дисульфіду молібдену, слюди та графіту. За допомогою МЛТ- та АСМ-вимірювань, а також методом обертання проведено оцінки сили адгезії трибологічних пар золото/ПВП/слюда. Встановлено, що адсорбований шар ПВП на поверхні призми підсилює адгезію з підкладкою.

#### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

- 1\*. A.A. Vasko, O.M. Braun, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets, Tribol. Lett. 66:74 (2018) .
- 2\*. A.A. Vasko, T.I. Borodinova, O.A. Marchenko, et al., Appl. Nanosci. (2018).
- 3\*. T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A., Marchenko, J. of Nano- and Electron. Phys., 10(3), 03017 (2018).
- 4\*. T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 16(2), 413 (2018).
- 5\*. A.A. Васько, В.Є. Куценко, А.А. Марченко, О.М. Браун, А.Г. Наумовець, Доповіді НАНУ, 11, 40 (2018).
- 6\*. A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, A.A. Marchenko and O.M. Braun, Tribol. Lett. 67:49 (2019).
- 7\*. A. Le Bot, J. Scheibert, A.A. Vasko, O.M. Braun, Tribol. Lett., 67:53 (2019).
- 8\*. Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko, Self-assembly of long chain n-alkanes ( $n \geq 50$ ) on atomically flat surfaces // V International conference "Nanotechnologies and nanomaterials" (NANO-2017). – August 23-26, 2017. – Chernivtsi, Ukraine. – P. 21.
- 9\*. V.Ye. Kutsenko and A.A. Vasko, O.A. Marchenko, A.I. Senenko, Lowering of friction in monolayers of  $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$  mixture // VI International conference

“Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2018). August 27-31, 2018. – Kyiv, Ukraine. – P. 618.

10\*. A.A. Vasko, V.I. Styopkin, V.V. Cherepanov, O.A. Marchenko, T.I. Borodinova, Synthesis and surface characterization of gold nanoprisms // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanosstructures and on Nanobiotechnology. – September 21-25, 2015. – Kyiv, Ukraine. – P.39.

11\*. T.I. Borodinova, VI. Styopkin, Ya.Y. Lopatina, V.E. Kutsenko, A.A. Vasko, Formation of gold nanoprisms on mica surface // Ukrainian conference with international participation “Chemistry, Physics and Technology of surface”. – May 17-18, 2016. – Kiev, Ukraine. – P.89.

12\*. T.I. Borodinova, VI. Styopkin, A.A. Vasko, V.E. Kutsenko, A.A. Marchenko, Formation and growth of gold nanostructures on atomically smooth surfaces of MoS<sub>2</sub>, graphite, mica in the non-aqueous medium // IV International Conference “Nanotechnologies” October 24 -27, 2016. – Tbilisi, Georgia. – P.36.

13\*. T.I. Borodinova, VI. Styopkin, A.A. Vasko, O.A. Marchenko, S.V. Snegir, Seed mediated synthesis of giant gold particles on a solid surface // V International conference “Nanotechnologies and nanomaterials” (NANO-2017). – August 23-26, 2017. – Chernivtsi, Ukraine. – P. 764.

14\*. T.I. Borodinova, VI. Styopkin, A.A. Vasko, V.V. Cherepanov, A.A. Marchenko, Formation of gold nanostructures on MoS<sub>2</sub> surface modified by polyvinylpyrrolidone // VI International conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2018). August 27-31, 2018. – Kyiv, Ukraine. – P. 474.

### **СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. B.N.J. Persson, Surf. Sci. Rep. 33, 83 (1999).
2. B.N.J. Persson, Sliding Friction: Physical Principles and Applications, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
3. B.N.J. Persson, Phys. Rev. B 51, 13568 (1995).
4. C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chang, Phys. Rev. Lett., 59, 1942 (1987).
5. Mate C.M. Atomic Scale Friction, in: B. Bhushan (Ed.). Handbook of Micro/Nano Trib. Boca Raton: CRC Press. 1995
6. A.I. Vakis, V.A. Yastrebov, J. Scheibert, C. Minfray, L. Nicola and et.al., Trib. Int. 125, 169 (2018).
7. O. Marchenko, J. Cousty, Phys. Rev. Lett. 84, 5363 (2000).
8. A. Marchenko, S. Lukyanets, J. Cousty, Phys. Rev. B 65(4) (2002).
9. O. Marchenko, J. Cousty, Phys. Rev. Lett. 84, 5363 (2000).
10. A. Marchenko, J. Cousty, Wear 254(10), 941 (2003).
11. L. Askadskaya, J.P. Rabe, Phys. Rev. Lett. 69(9), 1395 (1992).
12. D. Kiriya, Y. Zhou, C. Nelson, M. Hettick, S.R. Madhvapathy, K. Chen, P. Zhao, M. Tosun, A.M. Minor, D.C.J. Ali Chrzan, Adv. Func. Mat., 25(39), 6257 (2015).

### **АНОТАЦІЯ**

**Васько А.А. Трибологічні властивості наноструктурованих об'єктів на атомно-гладких поверхнях. – Рукопис.**

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

Фізичні властивості інтерфейсів (електронні, трибологічні, змочувальні та ін.) в значній мірі залежать від гладкості/шорсткості поверхонь, а також ступеня впорядкованості адсорбованих на них плівок. Дисертаційна робота спрямована на вирішення важливої та актуальної наукової проблеми — дослідження електрофізичних та трибологічних властивостей інтерфейсів, створених металічними поверхнями (зокрема атомно-гладкими), розділеними надтонкими органічними плівками (в граничному випадку моношаровими).

Запропоновано, побудовано і апробовано принципово новий неруйнівний метод вимірювання коефіцієнтів тертя на основі магнітного левітаційного маятника. Для забезпечення неруйнівних режимів вимірювань запропоновано та проведено одночасні вимірювання вольт-амперних спектрів. Досліджено трибологічні властивості інтерфейсу *n*-алкан ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 16, 48, 50, 60$ )/золото (111). Встановлено немонотонну залежність коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}(L)$  від довжини  $L$  молекули алкану. Виявлено, що для алканів з "магічною довжиною" (п кратне 16)  $\mu_{k0}$  аномально зменшується.

Досліджено вплив компонентного складу мастила на коефіцієнт тертя для пари *n*-алкан/графіт. Порівняльні трибологічні МЛТ-вимірювання відповідних моношарів демонструють суттєве зниження коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}$  для бінарної суміші  $C_{24}H_{50} + C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{k0} = 0.39$ ) у порівнянні з однокомпонентними моношарами  $C_{24}H_{50}$  ( $\mu_{k0} = 0.48$ ) та  $C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{k0} = 0.81$ ). Зниження тертя пояснюється сумірністю між алкільним ланцюгом ( $2.51\text{\AA}$ ) та поверхнею графіту ( $2.46\text{\AA}$ ).

Реалізовано поліольний метод формування нанопризм золота як об'єктів для трибологічних досліджень на атомно-гладких поверхнях слюди та дисульфіду молібдену. Цей метод адаптовано для отримання нанопризм з чистою (вільною від стабілізатора) поверхнею.

**Ключові слова:** магнітний левітаційний трибометр, сканувальна тунельна мікроскопія, коефіцієнт тертя, атомно-гладкі поверхні, моношарові плівки, нанопризми золота.

### **АННОТАЦИЯ**

**Васько А.А. Трибологические свойства наноструктурированных объектов на атомно-гладких поверхностях. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.04 – физическая электроника. – Институт физики НАН Украины, Киев, 2019.

Физические свойства интерфейсов (электронные, трибологические, смачивающие и др.) в значительной степени зависят от гладкости/шероховатости поверхностей, а также степени упорядоченности

адсорбированных на них пленок. Диссертационная работа направлена на решение важной и актуальной научной проблемы – исследование электрофизических и трибологических свойств интерфейсов, созданных металлическими поверхностями (в том числе атомно-гладкими), разделенными сверхтонкими органическими пленками (в предельном случае монослойными).

Предложен, построен и апробирован принципиально новый неразрушающий метод измерения коэффициентов трения на основе магнитного левитирующего маятника. Для установления неразрушающих режимов измерений предложены и проведены одновременные измерения ВАХ спектров. Исследовано трибологические свойства интерфейса *n*-алкан ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 16, 48, 50, 60$ ) / золото (111). Установлено немонотонную зависимость коэффициента трения  $\mu_{k0}(L)$  от длины  $L$  молекулы алкана. Выяснено, что для алканов с "магической длиной" (п кратно 16)  $\mu_{k0}$  аномально уменьшается.

Исследовано влияние компонентного состава смазочного состава на коэффициент трения пары *n*-алкан/графит. Сравнительные трибологические измерения соответствующих монослоев показывают существенное снижение коэффициента трения  $\mu_{k0}$  для бинарной смеси  $C_{24}H_{50} + C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{k0} = 0.39$ ) по сравнению с однокомпонентными монослоями  $C_{24}H_{50}$  ( $\mu_{k0} = 0.48$ ) и  $C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{k0} = 0.81$ ). Снижение трения объясняется несоизмеримостью между алкильной цепью (2.51 Å) и поверхностью графита (2.46 Å).

Реализовано полиольный метод формирования нанопризм золота как объектов для трибологических исследований на атомно-гладких поверхностях слюды и дисульфида молибдена. Этот метод адаптирован для получения нанопризм с чистой (свободной от стабилизатора) поверхностью.

**Ключевые слова:** магнитный левитирующий трибометр, сканирующая тунNELьная микроскопия, коэффициент трения, атомно-гладкие поверхности, монослойные пленки, нанопризмы золота.

## ABSTRACT

**Vasko A.A. Tribological properties of nanostructured objects on atomically flat surfaces. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.**

Thesis for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (doctor of philosophy) in specialty 01.04.04 – physical electronics. – Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

Physical properties of interfaces (electronic, tribological, wetting, etc.) preferentially depend on the smoothness/roughness of surface and degree of ordering of adsorbed film. The thesis is devoted to the solving of an important and actual scientific problem – investigation of electrophysical and tribological properties of interfaces formed by metallic surfaces (including atomically flat), separated by thin lubricant film (in particular, monolayer).

Up to date the overwhelming majority of tribological studies were carried out with imperfect surfaces, with using of films with nondetermined component composition, structure and thickness. Significant shortcomings of previous tribological studies were: (i) the destructive regimes of measurements, (ii) the

absence of nanoscale stability of the film during the measurements, (iii) the uncertainty of the surface morphology, (iv) the uncertainty of the structure and component composition of the lubricating films. It made impossible to distinguish the interaction of interfaces in the general friction process.

This study differs from others, because the tribological measurements were performed with atomically flat surfaces covered by highly ordered monolayer films with a given component composition. For the first time a new non-destructive method, based on a magnetic levitation pendulum, has been proposed, constructed and tested for measuring of friction coefficients. The control of monolayer stability was carried out directly during the process of tribological measurements. To set up non-destructive regimes the simultaneous current-voltage spectra measurements were proposed and performed. Thus, it became possible to find out the influence of the structure and component composition of monolayer film on the tribological properties of friction interface.

Using non-destructive method the tribological properties of the interface *n*-alkane ( $n = 14, 16, 48, 50, 60$ ) / gold(111) were investigated. The nonmonotonous dependence was obtained for friction coefficient  $\mu_{k0}(L)$  on the length  $L$  of the n-alkane molecule. For alkanes with "magic length" ( $n$  multiple to 16)  $\mu_{k0}$  drastically decreases.

The influence of the components of the lubricant film on the friction coefficient was studied for the pairs of n-alkane/graphite. Using MLT-measurements it has been revealed the substantial lowering of friction coefficient  $\mu_{k0}$  for monolayers of  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{k0} = 0.39$ ) binary mixture in contrast to pure  $C_{24}H_{50}$  ( $\mu_{k0} = 0.48$ ) and  $C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{k0} = 0.81$ ). The lowering of friction was explained in terms of incommensurability between alkyl chain (2.51Å) and graphite surface (2.46Å).

The polyol synthesis was realized to grow the nanoprisms of gold on atomically flat surfaces as objects for tribological studies. The optimal conditions of formation of gold nanostructures were established on the atomically flat surfaces of mica,  $MoS_2$ , graphite. It was shown that in the growth solution the quantity of nanoprisms increases on the substrates during 48 hours in the order of mica,  $MoS_2$ , graphite. This method has been adapted for obtaining of nanoparticles with clean (free of stabilizer) surface.

The method of measuring static friction (adhesion) on rotated substrates was proposed and implemented. It allows to estimate operatively the value of static friction of gold nanoparticles on the atomically flat surfaces. The boundary values of the friction coefficients were estimated using MLT, AFM methods and the method of rotated substrates for tribological pairs *gold prism/PVP-stabilizer/mica*. It was established that adsorption of the polymer-stabilizer on the prism surface increased adhesion of particles with the substrate.

**Keywords:** magnetic levitation tribometer, friction coefficients, scanning tunneling microscopy, atomically flat surfaces, monolayer films, nanoprism of gold.