# Розділ 4 Дослідження тертя моношарових плівок n-алканів, адсорбованих на атомно-гладких поверхнях золота (111) та графіту

У розділі представлені результати дослідженння трибологічних властивостей інтерфейсів *n-алкан/золото (111)* та *n-алкан/графіт* методом магнітного левітаційного трибометра. 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 сканувального тунельного мікроскопа. Представлено результати впливу компонентного складу і структури плівок на коефіцієнт тертя.

Отримані результати представлено в тезах конференцій [144,147] та опубліковано в [146].

# 4.1 Самоупорядкування молекул n-алканів на атомно-гладкій поверхні золота (111)

СТМ-дослідження самоупорядкованих моношарових плівок гомологічного ряду n-алканів ( $C_n H_{2n+2}$ ) описані в роботах [40, 41, 43, 130]. Показано, що молекули утворюють ламелеподібну структуру пакування. Для прикладу на рис.4.1 представлено СТМ-зображення моношару пентаконтану ( $C_{50}H_{102}$ ), адсорбованого на реконструйованій поверхні золота (111) [144].



Рис. 4.1: СТМ-зображення моношару молекул пентаконтану  $(C_{50}H_{102})$  [144]. Пунктиром відмічено положення двох сусідніх молекул  $C_{50}H_{102}$ .

Відстань між головними вісями сусідніх молекул в адсорбованому моношарі становить ~ 5Å, і перевищує міжмолекулярну відстань в об'ємному кристалі. У такий спосіб моношар розтягується підкладкою в напрямку <112>. Незважаючи на взаємне притягання, молекули зберігають свої адсорбційні місця, що вказує на домінування адсорбційної взаємодії (молекула-підкладка) над латеральною (молекула-молекула). Попередньо встановлено, що молекули п-алканів завжди займають другі сусідні адсорбційні борозенки. Це дозволяє розглядати поверхню золота (111), як систему паралельних борозенок, розділених відстанню  $\sqrt{3}T_{Au} = 5$ Å.

#### Одновимірна модель адсорбції n-алканів поверхні Au(111)

У роботах [43, 130] теоретично показано, що взаємодія n-алканів з поверхнею золота (111) залежить від довжини молекули. Згідно з результатами розрахунків амплітуди сил ковзання  $F_s$  молекул з "магічною довжиною" (n кратне 16,  $C_nH_{2n+2}$ ) аномально зменшені. Це означає, що молекули з магічними довжинами майже безбар'єрно рухаються вздовж адсорбційних борозенок. В дисертаційній роботі це передбачення підтверджено за допомогою МЛТ-вимірювань. Встановлено, що коефіцієнт тертя  $\mu_{ko}$  немонотонно залежить від довжини алкану (кількості  $CH_2$ груп в ланцюзі молекули).



Рис. 4.2: Схематичне зображення алкільного ланцюга  $(-CH_2-)_n$ , адсорбованого на поверхні підкладки золота (111). Період сумірності **T** алкільного ланцюга та ланцюга атомів золота вздовж напрямку <110> складає 19.5Å, що відповідає 17-и атомам карбону та 8-и атомам золота. Масштаб рисунка вздовж напрямку <110> витримано.

Розглянемо основні принципи запропонованої одновимірної моделі. На рис. 4.2 схематично зображено зигзагоподібний скелет алкільного ланцюга, що складається з і-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).

Модель базується на таких припущеннях: (i) молекула n-алкану є жорстким скелетом атомів карбону (розділ 2, п.2.1.1); (ii) підкладка золота (111) визначається як періодичне розташовання атомів вздовж напрямку <110>; (iii) взаємодія молекули з підкладкою описується потенціалом Леннарда-Джонса під час її руху вздовж адсорбційної борозенки (напрямок <110>); (iiii) впливом атомів водню в алкільному ланцюзі знехтувано.

Сила ковзання  $F_s(x)$  отримується з потенціалу Леннарда-Джонса як підсумовування паралельних компонент сил  $f_{<100>ij}$  [43], тоді як  $f_{<100>ij}$  описує силу взаємодії між і-атомом молекули n-алкану та j-атомом поверхні золота (111) в напрямку <110> (рис. 4.2).

Розташування 1-го і 8-го атомів золота(Au) відповідає 1-й та 17-й -*CH*<sub>2</sub>-групі алкільного ланцюга з похибкою близько 2%. Отже, на 7 періодів атомів золота припадає 8 періодів алкільного ланцюга. Період сумірності для такої системи [130] можна представити як

$$T = \frac{T_{al} \cdot T_{Au}}{|T_{al} - T_{Au}|},$$
(4.1.1)

де  $T_{al}$  — період алкільного ланцюга,  $T_{Au}$  — період кристалічної гратки золота. Для  $T_{al}=2.51$ Å,  $T_{Au}=2.88$ Å, T дорівнює 19.5Å. Отримана величина **T** є проміжним значення між довжиною n-гексадекану, C16, та n-гептадекану, C17 (~ 19.05 та ~ 20.3Å, відповідно) [130].

# 4.2 Результати вимірювань коефіцієнтів тертя системи СК/п-алкан/Au(111)

Результати вимірювання коефіцієнтів тертя трибопари **сталева кулька/п**алкан/поверхня золота (111) представлено на рис. 4.3. Нормальне навантаження N кульки на моношарову плівку дорівнює  $4.9 \cdot 10^{-3}$  H. Радіус контакту  $r_0$  кульки з поверхнею золота отримано за допомогою оптичного методу ( $r_0 = 1.0 \cdot 10^{-5}$ м). Це значення  $r_0$  було використано при розрахунку коефіцієнтів тертя трибологічних пар.



Рис. 4.3: Еволюція коефіцієнтів тертя  $\mu_{ko}(\tau)$  трибологічних пар СК/палкан/Au(111).

Для врахування можливих пошкоджень поверхні золота сталевою кулькою були проведені вимірювання коефіцієнтів тертя трибологічних пар СК / слюда ( $\mu_{ko}$ =0.17) та СК/золото ( $\mu_{ko}$ =0.34). Поверхня зразка, що досліджувався, була додатково перевірена на наявність дефектів до та після МЛТ-експериментів за допомогою оптичного мікроскопа (розділ 2, п.2.4.5) та СТМ (розділ 2, п.2.4.3). Результати перевірки продемонстрували відсутність будь-яких пошкоджень поверхонь досліджуваних зразків.

Кінетичний коефіцієнт тертя  $\mu_{ko}$  повинен лінійно залежати від довжини молекули n-алкану. Однак, як показали результати експериментів, ця залежність не є лінійною. Для довжин n-алканів, що кратні n=16, коефіцієнт тертя виявився суттєво зменшеним. Отже, для молекул C16 та C48  $\mu_{ko}$  рівний 0.17, тоді як для найближчих сусідів C14 та C50 він становив 0.2 та 0.22 відповідно.

На рис. 4.4 зображено немонотонну залежність кінетичного коефіцієнта тертя  $\mu_{ko}$  від кількості n атомів карбону в ланцюзі молекули n-алкану.



Рис. 4.4: Залежність коефіцієнту тертя  $\mu_{ko}$  від довжини молекули n-алкану. Експериментальні дані (точки) та екстраполяція експериметальних даних (чорна крива) функцією  $\mu_{ko}(n) = -0.3 \cdot \cos(0.3927 \cdot n) + 0.47$ .

Емпіричну залежність коефіцієнта тертя  $\mu_{ko}$  можна записати як

$$\mu_{ko}(\frac{2\pi}{T}L) \sim -\cos(\frac{2\pi}{T}L), \qquad (4.2.1)$$

де  $2\pi/T$  – частота, з якою змінюється коефіцієнт тертя, L – довжина молекули п-алкану.

Отриманий результат корелює з моделлю сумірності періодів  $T_{al}$  молекули алкану та атомів підкладки золота (111)  $T_{Au}$ , представленій у [43, 130].

# 4.3 Структура моношарових плівок n-алканів на поверхні графіту

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

зображення. СТМ-дослідження виконувались на інтерфейсі рідина-тверде тіло (розділ 2, п.2.4.3). Як розчинник використано п-тетрадекан  $C_{14}H_{30}$ .



Рис. 4.5: СТМ-зображення моношару а)  $C_{24}H_{50}$  б)  $C_{48}H_{98}$  на поверхні графіту. Кожна яскрава пляма відповідає кожним другим  $CH_2$ -групам молекул. Параметри тунелювання:  $U_t = 100$  мВ;  $I_t = 50$  пА. в) СТМ-зображення моношару, утвореного бінарною сумішшю C24+C48 [147]. Сканування вздовж напрямку <100> графіту дозволяє спостерігати структуру з високим ступенем упорядкування без будь-яких ознак ламелеподібної структури. Деякі молекули та їх  $CH_2$ -групи не спостерігаються через підвищену рухливість молекул.

Молекули  $C_{48}H_{98}$  формують високовпорядковані моношари з ламелеподібною структурою [146, 147]. Пакування молекул у ламелях не відрізняється від раніше спостереженого для п-алканів [41]. Головні осі молекул орієнтовані перпендикулярно до борозенок між ламелями та паралельно напрямку <100> поверхні графіту. Відстань між головними вісями молекул в ламелях становить близько 0.48 нм, а між сусідніми яскравими плямами вздовж головних осей — 0.251 нм, що добре узгоджується з періодом алкільного ланцюга. Оскільки контраст СТМ зображень визначається як підкладкою, так і  $CH_2$ -групами молекул, модуляція контрасту вздовж осі молекули спричинена несумірністю між періодами алкільного ланцюга та решітки графіту. Кількість яскравих плям з підвищеним контрастом удвічі менша, ніж кількість атомів вуглецю у молекулах, що зумовлено нееквівалентністю розташування  $CH_2$ -груп молекул відносно  $\alpha$ -,  $\beta$ -атомів підкладки графіту. Схожу структуру (рис. 4.5) отримано для моношарів  $C_{24}H_{50}$  [146,147].

Добре відомо, що на поверхні графіту можуть самоупорядковуватись бінарні суміші молекул n-алканів з різною довжиною. За такої умови утворюються ламелеподібні домени, що складаються з довгих і коротких молекул. Кожен домен можна представити як двовимірний твердий смектичний кристал. Такі структури раніше спостерігалися для сумішей C17 + C36 [156] та C26 + C24 [157]. Однак для бінарної суміші C24 + C48 (50:50) нами було виявлено неочікувану структуру пакування (рис. 4.5в). Ми отримали моношар, в якому головні осі молекул паралельні (орієнтаційний порядок), але без ознак трансляційної симетрії в інших напрямках. Таке впорядкування молекул визначається як нематичне.

Відстань між головнии вісями молекул є постійною (0.48 нм). Однак неможливо ідентифікувати границю між сусідніми молекулами в одній борозенці. Таке розташування пояснюється підвищеною рухливістю молекул вздовж їх головних осей (розділ 4, п.4.6), які паралельні напрямку <100> графіту. Враховуючи такі особливості самоорганізації двохкомпонентних моношарів, природно очікувати, що їх трибологічні властивості залежать від поверхневої рухливості молекул, яка визначається компонентним складом адсорбованого моношару.

### 4.4 Дослідження тертя інтерфейсу п-алкан/графіт

Виконано серію МЛТ-вимірювань коефіцієнтів тертя  $\mu_{ko}$  для трибологічних пар сталева кулька та моношар n-алкану, що адсорбований на атомно-гладку поверхню графіту. За такої умови адсорбована плівка діяла як мастило. Площу контакту сталевої кульки з моношаром n-алкану можна приблизно оцінити, використовуючи контактну теорію Герца (розділ 1, п.1.1.3). Значення радіусу  $r_0$  контакту СК з поверхнею графіту при навантаженні N =  $4.9 \cdot 10^{-3}$  H 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, визначено  $\mu_{ko}$  для трибологічної пари СК/графіт при навантаженні N = 4.9 · 10<sup>-3</sup>H. Результати вимірювань  $\mu_{ko}$  показано на рис. 4.6. За умов вимірювання коефіцієнтів тертя для моношарів алканів перші 10-15 секунд залежності  $\mu_{ko}(\tau)$  не від-



Рис. 4.6: Еволюція  $\mu_{ko}$  трибологічних пар СК/п-алкан/графіт при навантаженні N =  $4.9 \cdot 10^{-3}$ H.

кидались, як це показано у розділі 3. Це пов'язано з одночасним вимірюванням ВАХ-спектрів, що у рази підвищувало акуратність досліджень.

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

У таблиці 4.4 продубльовано значення  $\mu_{ko}$ , отримані в експерименті (рис. 4.6). Очевидно, що значення коефіцієнта тертя є максимальним для моношару C48 та мінімальним для бінарної суміші C48 + C24.

Табл. 4.4: Коефіцієнт тертя  $\mu_{ko}$  для пари CK/n-алкан/графіт при нормальному навантаженні 4.9  $\cdot 10^{-3}$  Н

Трибологічна пара	$\mu_{ko}$
СК/С24+С48/графіт	0.39
$\rm CK/C24/rpa\phiir$	0.48
$\rm CK/C48/rpa\phiir$	0.81
$\rm CK/C14/rpa\phiir$	0.04
СК/графіт	0.05

## 4.5 Трибологічні властивості: взаємодія молекулапідкладка

Для того, щоб пояснити істотну різницю в отриманих значеннях  $\mu_{ko}$  (рис. 4.6 та таблицю 4.4), застосовано одновимірну модель, розроблену для системи n-алкан/поверхня золота (111) [130,150]. Ця модель була адаптована для адсорбційної системи n-алкан/графіт з урахуванням періоду кристалічної гратки графіту вздовж напрямку <100> ( $T_{gr} = 0.246$  нм). В моделі розглядаються молекули nалканів, адсорбовані паралельно напрямку <100>. Розташування центрів графіту, що взаємодіють, майже співпадає з положеннями  $CH_2$ -груп та кінцевих метильних  $CH_3$ -груп (0.251 нм проти 0.246 нм).

Згідно з формулою (4.1.1) період сумірності для n-алкан/графіт становить 123.5Å. Це значення ~ 6 разів перевищує значення періоду сумірності для n-алкан/золото (111) (19.5Å). Отже, "магічна довжина"молекул також повинна бути в ~ 6 разів більшою. В рамках цієї моделі проведено розрахунок сили ковзання  $F_s$  молекул C24 та C48. Далі порівняємо розраховані значення зі значеннями коефіцієнтів тертя, які отримані за допомогою МЛТ-вимірювань.

Взаємодія молекула-підкладка описується стандартним потенціалом Леннарда-Джонса (потенціал 6-12)

$$U(r_{ij}) = -\frac{1}{r_{ij}^6} + \frac{1}{r_{ij}^{12}},$$
(4.5.1)

де  $r_{ij}$  — відстань між і-м атомом молекули п-алкану та j-м атомом підкладки графіту вздовж напрямку <100> (рис. 4.7). Згідно з розрахунками молекулярної динаміки відстань **а** молекула-підкладка фіксована і становить 0.3 нм [151]. Сили тертя ковзання  $F_s$  отримані з потенціалу (4.5.1).



Рис. 4.7: Схематичне зображення молекули n-алкану, що рухається вздовж адсорбційної борозенки графіту <100>.

Величини  $F_s$  були отримані, враховуючи взаємодію атомів (точкових центрів) п-алкану та підкладки (рис. 4.7) при ковзанні молекули під дією зовнішньої сили вздовж борозенки в межах періоду графіту  $T_{gr}$ . Переміщення точкового центру п-алкану з положення **i-1** в положення **i** відносно центру **j** графіту схематично представлено на рис.4.8. Для розрахунку сумарної  $F_s$  необхідно підрахувати лише паралельні складові  $f_{<100>ij}$ . Це очевидно з того, що молекула не може залишити адсорбційну борозенку (самоупорядкування молекул п-алканів на графіті [152]). В такому випадку вираз сили  $F_s(x)$  при фіксованому положенні молекули можна представити у вигляді

$$F_s = \sum_{i,j}^{n,m} f_{<100>ij},\tag{4.5.2}$$

де індекси n та m відповідають кількості взаємодіючих центрів n-алкану та графіту.

Вираз для  $f_{<100>ij}$  можна отримати, використовуючи формулу (4.5.1) та беручи до уваги той факт, що сили притягання домінують над силами відштовхування.



Рис. 4.8: Схематичне зображення взаємодіючого точкового центру атомного ряду графіту **j** з відповідним точковим центром молекули n-алкану **i**. **x** — зсув центра мас молекули n-алкану з положення **i** в **i-1**,  $r_{ij}$  — відстань між i та j взаємодіючими центрами, **a** — відстань між лінією центрів атомів підкладки i лінією центрів молекули [151].

Тоді маємо

$$f_{<100>ij} \approx \frac{1}{r_{ij}^7}$$
 (4.5.3)

де  $r_{ij}$  — відстань між і та ј взаємодіючими точковими центрами. З урахуванням того, що

$$f_{<100>ij} = f\cos\beta, \ r = (x^2 + a^2)^{\frac{1}{2}}$$
 (4.5.4)

де  $\mathbf{x}$  — зсув центра мас молекули n-алкану з положення **i** в **i-1**, отримаємо остаточно

$$f_{<100>} = \frac{x}{(x^2 + a^2)^4}.$$
(4.5.5)

На рис.4.9 представлено результати розрахунку сили ковзання  $F_s(x)$  як функції зсуву молекул С24 та С48 на період гратки графіту  $T_{gr}$  вздовж <100>.

На рис.4.10 зображено залежність амплітуди сили ковзання  $F_s(x)$  молекул палканів від кількості атомів карбону в молекулі.  $F_s(x)$  віднормовано на довжину



Рис. 4.9: Варіація сили тертя ковзання  $F_s(\mathbf{x})$ , що діє на молекулу n-алкану вздовж напрямку <100> в межах періоду  $T_{gr}$ .

молекули n-алкана. Стрілками позначено амплітуди сили ковзання молекул C24 та C48.

Співвідношення амплітуд сил ковзання  $C_{48}H_{98}$  і  $C_{24}H_{50}$ , оцінених з рис.4.10, становить 1.57. Отримані значення коефіцієнтів тертя для цих алканів рівні  $\mu_{48} =$ 0.81 і  $\mu_{24} = 0.48$  відповідно. Співвідношення  $\mu_{48} / \mu_{24} = 1.68$  добре узгоджується із розрахованим для відповідних сил ковзання ( $F_{s48} / F_{s24} = 1.57$ ). Однак коефіцієнт тертя для бінарної суміші C24 + C48 ( $\mu = 0.39$ ) виявився меншим, ніж для однокомпонентних C24 ( $\mu = 0.48$ ) і C48 ( $\mu = 0.81$ ). Причини зменшення тертя в бінарній суміші дискутуються у наступному пункті.



Рис. 4.10: Залежність амплітуди сили ковзання  $F_s(\mathbf{x})$  від довжини молекули (кількості атомів вуглецю в ланцюзі молекули n-алкану).

### 4.6 Рухливість молекул в моношарі

Розглянемо пару молекул C24 і C48, розташованих у мінімумах потенціального рельєфу графіту. Добре відомо [153], що стабільний твердий моношар утворюється, коли розділення між молекулами (рис. 4.11а) відповідає рівноважній відстані  $\delta_0$  в об'ємі кристалу (для алканів  $\delta_0 \sim 2$  Å). У цьому разі вираз  $|\delta - \delta_0|$  можна розглядати як параметр нестабільності моношару. Якщо реальне значення  $\delta$  відрізняється від  $\delta_0$ , молекула "2"буде виштовхнута з положення мінімуму потенціального рельєфу (рис. 4.11б). Такий ефект спричинений умовами просторового обмеження і спостерігається для бінарної суміші C24+C48 (рис. 4.5в).

Для жорсткого скелету n-алкану реальне розділення  $\delta$  між двома молекулами (рис. 4.11а) розраховується як

$$\delta = NT_{gr} + \frac{1}{2}(n_1 + n_2 + 1)T_a, \qquad (4.6.1)$$

де  $n_1$  та  $n_2$  є кількостями атомів карбону в молекулах, N є цілим числом періодів графіту  $T_{gr}$ .



Рис. 4.11: а) — схематичне зображення двох сусідніх молекул "1"та "2"з однаковою довжиною у потенціальному рельєфі графіту вздовж <100>.6) — молекула "1"займає положення мінімуму у потенціальному рельєфі, молекула "2"— ні (пунктирна стрілка вказує положення мінімуму). Молекула "2"покидає з нестабільне положення у мінімум потенційного рельєфу — відповідний зсув на постійну гратки графіту  $T_{gr}$ .

Результат розрахунку для трьох випадків C24-C24, C48-C48 та C48-C24 представлений у таблиці 4.5. Для бінарної суміші C24 + C48  $|\delta - \delta_0|$  є максимальним. Це означає, що рухливість молекул вздовж адсорбційних борозенок підвищена. Цей якісний результат пояснює зниження коефіцієнта тертя для бінарної суміші C24 + C48.

Пара молекул	Параметр нестабільності $ \delta - \delta_0 $
C24-C24	0.74
C48-C48	0.52
C24-C48	1.34

Табл. 4.5: Параметр  $|\delta - \delta_0|$  молекул C24, C48 та їх бінарної суміші

### 4.7 СТМ-контраст молекул п-алканів

СТМ-контраст самоупорядкованих моношарів n-алканів, адсорбованих на атомно-гладких поверхнях, дозволяє визначити роташування атомів молекули n-алкану відносно атомів підкладки. У цьому разі зміна СТМ-контрасту зумовлена такими факторами: суперпозицією взаємодій молекула-молекула та молекула-підкладка, несумірністю довжин молекули та кристалічної гратки підкладки, несумірністю довжин молекул (бінарні суміші), функціоналізацією кінцевих груп молекул, дефектами поверхонь, механічним впливом (впливом вістря під час сканування), умовами експерименту (швидкість сканування, температура, вологість тощо). Якщо останні два фактори нівелюються аккуратністю вимірювань, то решта зумовлює скаднощі при отриманні чітких СТМ-зображень, і зрештою трактуванні їх особливостей.

Баланс взаємодій. Процеси самоупорядкування n-алканів на атомно-гладких поверхнях золота (111) та графіту детально розглянуто та пояснено як баланс взаємодій молекула-молекула, молекула-підкладка [42, 43]. Несумірність довжин молекули та підкладки спричинює немонотонну залежність сили тертя молекул від їх довжини. Внаслідок того, що алкільний ланцюг (2.51 Å) не збігається з кристалічною решіткою графіту (2.46 Å), це також зумовлює неоднорідний контраст СТМ-зображень, зокрема виникнення муарових візерунків.

Модель адсорбції алкільних ланцюгів на графіті (модель Грожека) припускає, що ланцюги лежать паралельно поверхні. За такої умови максимальна кількість атомів водню знаходиться в центрі графітових сот. Нахил скелету алкана до поверхні також впливає на зміну СТМ-контрасту — зміну яскраво-темного візерунка молекул на СТМ-зображеннях. В [154] та [155] виявлено два типи орієнтації таких молекул на поверхні графіту: паралельну та перпендикулярну. Авторами встановлено, що нахилені молекули повертаються до паралельної або перпендикулярної орієнтації в залежності від того, чи був початковий кут нахилу скелету молекул менше або більше  $45^0$ . Окрім того, перехід між паралельною і перпендикулярною конфігураціями супроводжується переорієнтацією кінцевих - $CH_3$  груп молекул в протилежних напрямках одна відносно іншої.

Значення середньої енергії адсорбції -C-C-С-груп паралельої і перпендикулярної конфігурацій n-алкану на поверхні графіту дорівнює -9 і -8 ккал/моль відповідно. Однак паралельна конфігурація молекул є домінуючою [154]. Незважаючи на те, як адсорбується молекула, тільки ті орбіталі її метиленових груп -*CH*<sub>2</sub> робитимуть істотний внесок в CTM-контраст, що перекриваються з β-атомами графіту. В деяких випадках асиметрія CTM-контрасту обумовлена розташуванням атомів водню молекули відносно гратки графіту.

Підвищена рухливість обох алканів суміші C24+C48 обумовлена процесами одначасної адсорбції та деадсорбції. Молекули C48 можуть витісняти C24 з адсорбційних борозенок у зв'язку з більшою молекулярною масою. Окрім того, молекула, що витісняє іншу, може адсорбуватися перпендикулярно, а потім переорієнтуватися паралельно поверхні.

Латеральні взаємодії між молекулами бінарних сумішей є визначальним фактором стабілізації моношару на атомно-гладких поверхнях. Кожна з молекул прагне зайняти енергетично вигідне адсорбційне місце, аби бути паралельною судній молекулі по всій своїй довжині. У разі бінарних сумішей таке розташування не завжди спостерігається, що пояснено схематично (див. рис. 4.11б) на прикладі молекул C24 та C48. Параметр нестабільності  $|\delta - \delta_0|$  бінарної суміші C24+C48 є в ~2 рази більшим у порівнянні з однокомпонентними плівками C24 та C48. За такої умови наближення або віддалення сусідніх молекул в борзенці спричинює неоднорідну зміну СТМ-контрасту (рис. 4.5в).

Існує обмаль робіт, що демонструють самоупорядкування бінарних сумішей палканів C17+C36 [156] та C26+C34 [157] у ламелеподібні структури на поверхні графіту. Для утворення таких структур довжини молекул повинні співвідноситись як ~1/2 або ~2/3. Експериментально встановлено, що суміш C24+C48 не формує ламелеподібну структуру. Це очевидно з того, що дві молекули C24 не можуть адсорбуватись обабіч C48 в одній і тій же ламелі – занадто тісно для C24. Іншими словами довжина молекули C48 (58,9 Å) не дорівнює сумі подвоєної довжини C24 (28,8 Å) та рівноважної відстані  $\delta_0$  (2,0 Å) між -*CH*<sub>3</sub> групами двох молекул C24. Несумірність довжин спричинює підвищену рухливість молекул вздовж адсорбційних борозенок, тому чітке розділення між молекулами відсутнє (рис. 4.5в).

Перекриття зовнішніх орбіталей. Молекули, адсорбуючись на поверхні, діють одночасно як протектор та ізолятор. СТМ-контраст (тунелювання електронів) визначається модуляцією функції роботи виходу підкладки в присутності адсорбату [158]. Тунельний струм підсилюється завдяки перекриттю зовнішніх орбіталей (LUMO-орбіталей) молекул з електронними рівнями поверхні поблизу рівня Фермі. В більшості випадків геометричні розміри молекули обумовлюють виштовхування змішаної електронної хвильової функції "адсорбат-поверхня". Однак внесок в тунелювання лише атомно-гладкою поверхнею не є домінантним, бо СТМ-контраст значною мірою зумовлений зовнішніми орбіталями молекул-ізоляторів.

Молекулярні адсорбати в більшості випадків мають декілька енергетично наближених збуджених рівнів [159, 160]. Коли такі рівні починають змішуватися з рівнем Фермі поверхні, то очікується підвищення ймовірності тунелювання (збільшення СТМ-контрасту). У нерезонансному випадку рівні молекули знаходяться далеко від рівня Фермі поверхні і змішування стає менш чутливим до такої різниці енергій (зменшення СТМ-контрасту). Розташування НОМО і LUMO рівнів в органічних молекулах не є чітко визначеним (8-12 еВ), що ускладнює диференціацію вкладу в тунелювання адсорбату та поверхні [161].

За однакових експериментальних умов СТМ-контраст може бути неоднорідним для різних областей в межах сканування моношару. У разі алканів, адсорбованих на поверхні графіту, це зумовлено розташуванням  $CH_2$ -груп алкільного ланцюга відносно  $\beta$ -атомів графіту і наближенням-віддаленням сусідніх молекул в адсорбційній борозенці (їх - $CH_3$  груп). При наближенні двох молекул кінцеві - $CH_3$  групи можуть спричиняти збільшення тунельного струму і, як наслідок, висвітлення області між двома ламелями [43].

### 4.8 Неруйнівні режими досліджень

Контроль неруйнівних режимів МЛТ-вимірювань проводився за допомогою ВАХ-спектрів (розділ 3, п.3.1). ВАХ-криві було записано у момент дотику кульки до поверхні моношару до та після МЛТ-вимірювань. Спектри кулька-графіт та кулька- $C_{24}H_{50}$  представлено на рис. 4.12.



Рис. 4.12: ВАХ криві контакту кулька-графіт та кулька-моношар n-алкану  $C_{24}H_{50}$ .

Графіт не має суттєвого розриву між валентною зоною і зоною провідності, тому зміна густини станів поблизу рівня Фермі відносно невелика, а ВАХ-криві є наближено лінійними. Окрім того, заборонена зона напівметалів має розриви у фазовому просторі [162], тому тунелювання може частково пригнічуватись, і як наслідок ВАХ-криві злегка вигинаються (рис. 4.12).

Моношарова плівка алкану, адсорбована на поверхні графіту, діє як ізолятор, тому тунельний струм дорівнює нулю при низьких напругах  $\sim \pm 0.7$ В. Порогові значення напруги  $U_t$ , при яких з'являється струм, визначають ширину забороненої зони такого ізолятора (Eg =  $|U_+| + |U_-|$ ). Схожу залежність отримано для C24 на графіті (рис. 4.12). Викривлення ВАХ-спектрів пов'язане із розсіянням енергії електрона, що тунелює, під час проходження через моношар мастильної плівки.

### Висновки до розділу 4

- За допомогою магнітного левітаційного трибометра досліджено трибологічні властивості інтерфейсу n-алкан(n = 16, 48, 50, 60)/золото (111). Встановлено немонотонну залежність коефіцієнта тертя μ<sub>ko</sub>(n) ~ - cos(n) від довжини молекули алкану. Експериментально підтверджено, що для алканів з "магічною довжиною"(n кратне 16) μ<sub>ko</sub> аномально зменшується.
- Досліджено структурні та трибологічні властивості моношарових плівок тетракозану ( $C_{24}H_{50}$ ), октатетраконтану ( $C_{48}H_{98}$ ) та їх бінарної суміші (50:50), що нанесені на поверхню графіту. Встановлено, що моношарові плівки 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 зниження тертя бінарної суміші  $C_{24}H_{50} + C_{48}H_{98}$  у порівнянні з моношарами однокомпонентних  $C_{24}H_{50}$  та  $C_{48}H_{98}$ .
- Отримані результати пояснюються в рамах одновимірної моделі, яка описує адсорбцію n-алканових ланцюгів на поверхні графіту. За допомогою цієї моделі виявлено, що сила ковзання немонотонно залежить від довжини молекули. Зниження тертя обумовлено несумірністю довжин n-алканових ланцюгів (2.51Å) та постійної гратки графіту (2.46Å).
- Для in situ контролю стабільності моношару в процесі трибологічних вимірювань запропоновано і реалізовано одночасне вимірювання вольт-амперних характеристик інтерфейсів, що досліджуються.

# Розділ 5 Дослідження трибологічних властивостей наноструктур золота на атомно-гладких поверхнях пошаруватих кристалів

Розділ присвячено вивченню наноструктор золота на атомно-гладких поверхнях слюди,  $MoS_2$ , графіту за умов поліольного синтезу та дослідження їх трибологічних властивостей. Формування плівки полівінілпіролідону на підкладках (слюда,  $MoS_2$ , графіт) досліджено методами вимірювання кута змочування, ІЧспектроскопії та МЛТ. Трибологічні властивості отриманих наноструктур досліджено за допомогою магнітного левітаційного трибометра та методу дослідження тертя на підкладках, що обертаються. Отримані результати опубліковано в [82,165,179] та представлено в тезах конференцій [163,164,166,178,180].

## 5.1 Формування наноструктур золота на поверхні слюди

Плоскі нанопризми золота з латеральним розміром до 20 мкм і товщиною  $40\div60$  нанометрів утворюються у вільному об'ємі ростового середовища ЕГ+ЕТ (3:1, v:v), 0.5 мМ  $HAuCl_4$  (прекусор золота) та 45 мМ ПВП (стабілізатор) при температурі  $80^{0}$ С упродовж 24 годин [99,163]. За цих умов відбувалось формування наноструктур золота на поверхні свіжосколотої слюди. Методика експерименту описана у розділі 2, п.2.2.1.



Рис. 5.1: а-г) СЕМ-зображення наночастинок золота на поверхні слюди. Вставка на в) розміром  $1 \times 1 \mu M^2$ . На г) зразок нахилений під кутом  $60^0$  до електронного пучка.

На рис. 5.1 представлені СЕМ-зображення НЧ золота та їх скупчення на поверхні слюди. Форма більшості НЧ наближена до сферичної, але зустрічаються поодинокі НЧ у формі стрижней або призм. Всі НЧ вкриті тонкою плівкою стабілізатора ПВП – сіра "аура"навколо НЧ (рис. 5.16-г). За таких обставин стабілізатор запобігає злипанню частинок упродовж синтезу.

Додавання гліцерину у ростове середовище спричиняло збільшення кількості НПР золота на поверхні підкладки [164–166]. Для з'ясування цього ефекту було виміряно кут змочування (КЗ) поверхонь свіжосколотої слюди та відпаленого золота (111) компонентами обох середовищ (розділ 2, п.2.2.1 та п.2.2.2). Методика вимірювань КЗ описана у розділі 2, п.2.4.1. Результати вимірювань КЗ представлено у таблиці 5.6.

Табл. 5.6: Кут змочування компонентами ростового середовища відпаленої поверхні Au(111) та свіжосколотої слюди

N⁰	Компонент/Підкладка	золото (111)	Слюда
1.	ΕΓ	$38^{0}$	$30^{0}$
2.	ET $(C_2H_5OH)$	$< 9^{0}$	$< 9^{0}$
3.	$\mathrm{E}\Gamma{+}\mathrm{ET}$ (3:1)	$< 9^{0}$	$19^{0}$
4.	$E\Gamma$ +ET (3:1) + 45мM ПВП	$< 9^{0}$	$41^{0}$
5.	$E\Gamma + ET(3:1) + 45$ мМ ПВП $+ 0,5$ мМ $HAuCl_4$	$< 9^{0}$	$17^{0}$
6.	ГЛ	$37^0$	$21^{0}$
7.	$\Gamma \Pi {+} \mathrm{E} \Gamma {+} \mathrm{E} \Gamma$ (7:7:6)	$< 9^{0}$	$< 9^{0}$
8.	$\Gamma$ Л+Е $\Gamma$ +Е $\Gamma$ (7:7:6) + 45 мМ ПВП	$< 9^{0}$	$< 9^{0}$
9.	ГЛ+ЕГ+ЕТ (7:7:6) + 45 мМ ПВП + 1мМ $HAuCl_4$	$< 9^{0}$	$< 9^{0}$

\* — похибка вимірювань  $\pm 2^0$ ; ЕГ — етиленгліколь, ЕТ — етанол, ГЛ — гліцерин, ПВП — полівінілпіролідон.

Поверхня відпаленого золота. Встановлено, що поверхня золота добре змочується як сумішшю спиртів, так і при додаванні до цієї суміші ПВП та  $HAuCl_4$  $(\theta < 9 \pm 2^0)$ . Однак поверхня гірше змочується ЕГ та ГЛ. Значення кутів змочування для обох спиртів майже однакові і дорівнюють  $38 \pm 2^0$  та  $37 \pm 2^0$ .

Поверхня свіжосколотої слюди. Краплина етанолу повністю розтікається на поверхні слюди ( $\theta < 9 \pm 2^0$ ), тоді як для ЕГ не розтікається ( $\theta = 30 \pm 2^0$ ). Дода-

вання до суміші ЕГ+ЕТ (3:1) полівінілпіролідону до кінцевої концентрації 45 мМ збільшує КЗ у 2 рази ( $\theta \sim 41^{0}$ ) у порівнянні з такою ж сумішшю, але без ПВП ( $\theta \sim 19^{0}$ , див. рядки 3 і 4 табл.5.6). Це пов'язано з адсорбцією ПВП на поверхні слюди.



Рис. 5.2: СЕМ-зображення поверхні слюди з наночастинками золота після відмивання зразка у дистильованій воді. Умови формування призм золота:  $ET+E\Gamma+\GammaЛ$ (6:7:7), 1 мМ  $HAuCl_4$ , 45 мМ ПВП; температура синтезу  $80^0C$ ; тривалість синтезу 48 годин.

Введення гліцерину у ростове середовище покращує змочування поверхні слюди всіма компонентами ростового середовища (див. рядки 7-9 табл.5.6). Як наслідок більше іонів золота зв'язується з поверхнею і збільшується кількість центрів зародкоутворення. За цих обставин можна очікувати зростання кількості НПР золота, що й спостерігалось в експерименті. Збільшення концентрації золота у середовищі з 0.5 до 1 мМ та часу занурення підкладки від 24 до 48 годин сприяло росту НПР більших розмірів.

На рис.5.2 представлені СЕМ-зображення поверхні слюди, яка була витримана

упродовж 48 годин у ростовому середовищі (ЕТ+ЕГ+ГЛ (6:7:7), 1 мМ  $HAuCl_4$ , 45 мМ ПВП) при температурі Т= $80^{\circ}$ С і потім відмита у дистильованій воді.

За таких умов на поверхні формувались НПР, що мають форму гексагонів та правильних трикутників. Кількість нанопризм на одиницю площі поверхні зросла у порівнянні із середовищем без ГЛ, а латеральний розмір збільшився до ~ 30µм.

Методом рентгенівського енергодисперсійного (РЕД) мікроаналізу (розділ 2, п.2.4.6) встановлено, що отримані призми є монокристалами золота. На рис.5.2а,б цифрами позначено точки, в яких отримано енергодисперсійні спектри: 1 і 4 – товсті призми, 2 і 5 – слюда-підкладка, 3 – ділянка всередині призми, 6 – тонка призма золота. Результати представлено у таблиці 5.7.

Табл. 5.7: Результати напівкількісного РЕД-мікроаналізу НПР на підкладках слюди

Елементний склад, %*	1*	2	3	4	5	6
$SiO_2$	0.00	47.10	38.28	9.98	45.93	39.12
$TiO_2$	0.00	0.30	0.46	0.05	0.40	0.43
$Al_2O_3$	0.00	33.30	27.46	8.23	35.88	29.02
FeO	0.00	1.70	2.28	2.50	1.61	2.42
MnO	0.00	0.00	0.03	0.30	0.00	0.17
MgO	0.00	2.30	1.82	0.75	2.21	1.85
$Na_2O$	0.00	1.50	0.00	0.00	1.51	1.14
$K_2O$	0.00	13.80	16.75	13.22	12.56	15.93
Au	100.00	-	12.92	64.97	-	9.92
$\sum$	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

\* – дані віднормовані на 100%, \* – номер ділянки, з якої отримано спектр.

Результати РЕД-мікроаналізу (табл. 5.7, стовпчики 2 і 5) вказують, що слюдапідкладка – це мусковіт, до складу якого входить 46%  $SiO_2$ , 34%  $Al_2O_3$  та у вигляді домішок  $Na_2O$ , MgO,  $K_2O$ ,  $TiO_2$  і FeO. Отримані результати добре узгоджуються із літературними даними [167]. На рис. 5.3 представлено енергодисперсійний спектр в точці "1"призми, зображеної на рис.5.2а. Пучок електронів не проникає до поверхні слюди через велику товщину (~300 нм) призми. Тому в спектрах здебільшого спостерігаються інтенсивні піки золота L $\alpha$ (9.7 кеВ), L $\beta$ 1(11.45 кеВ) та більш слабкі – М $\alpha$ (2.12 кеВ), М $\beta$ (2.2 кеВ).



Рис. 5.3: Енергодисперсійний спектр призми (рис. 5.2a, точка "1") на слюдіпідкладці.

Спектри ділянок 3, 4 і 6 містять піки елементів підкладки. Зауважимо, що лінії М $\alpha$  і М $\beta$  золота лежать у діапазоні 2,1-2,3 кеВ і накладаються на піки компонентів слюди, що з'являються у спектрі під дією рентгенівського пучка. Глибина проникнення пучка є більшою, ніж товщина призми золота, тому у спектрі спостерігаються піки основних компонентів слюди-підкладки.

На поверхні слюди формуються призми золота як з гладкою поверхнею, так і "недобудовані які мають заглиблення різної форми (рис.5.2a, г) та глибини. Як показує РЕД-мікроаналіз (табл.5.7, стовчик 3) у таких заглибленнях є тонкий шар золота – призми продовжують ріст. Наявність заглиблень підтверджує, що ріст призм відбувається тангенціально за механізмом Косселя-Странського [168, 169].

Встановлено, що у суміші трьох спиртів ЕТ+ЕГ+ГЛ, прекурсора золота *HAuCl*<sub>4</sub> та стабілізатора-формоутворювача ПВП на поверхні слюди формуються плоскі НПР з латеральними розмірами до 30 мкм, які мають атомно-гладку поверхню (111). Підкладки з нанесеними на них призмами були використані для трибологічних досліджень.

# 5.2 Одержання наноструктур золота на поверхні $MoS_2$ та графіту

Формування наноструктур золота на поверхні свіжосколотого монокристала  $MoS_2$  відбувалось у ростовому середовищі з додаванням гліцерину (розділ 2, п.2.2). Після занурення підкладки у середовище росту на 5 годин її поверхня за відсутності ПВП-стабілізатора декорувалася НЧ золота (рис.5.4а). При додаванні ПВП на поверхні формувалися наноструктури у вигляді дротів та "квіток" (рис.5.46-г). Кількість НЧ зростала при збільшенні концентрації  $HAuCl_4$  від 0.125 до 1 мМ (рис.5.4в). Ріст НЧ переважно відбувався на дефектах, краях сходинок, розломах поверхні  $MoS_2$  [170–172]. У цих місцях концентрація "обірваних"S-зв'язків підвищена, і як наслідок, приєднання іонів  $AuCl_4^-$  є найбільш імовірним. У такий спосіб спочатку утворювалася окислювально-відновлювальна пара  $AuCl_4-/MoS_2$ , а потім відбувалося відновлення іонів золота до нейтральних атомів  $Au^0$ . Це дозволяло зародку сформуватись і трансформуватись у нанодроти, НЧ/НПР шляхом приєднання сусідніх нанокластерів чи атомів. На вставці рис.5.46 зафіксовано формування нанодроту вздовж сходинки на підкладці  $MoS_2$ .

Встановлено, що НЧ з складною огранкою формувалися лише за наявності ПВП [159]. Окрім того ПВП контролював форму частинок упродовж росту, селективно адсорбуючись на енергетично вигідних гранях [99, 173, 174].

Занурення підкладки у ростовий розчин ЕГ+ГЛ+ЕТ (7:7:6),  $C_{Au}=1$  мМ, 45 мМ ПВП на 48 годин спричиняло утворення і НЧ, і НПР на її поверхні. Форму-



Рис. 5.4: СЕМ-зображення а) дендритоподібних структур золота на поверхні  $MoS_2$  за відсутності ПВП у середовищі (0.125 мМ  $HAuCl_4$ , тривалість синтезу 5 годин), б) структур золота у вигляді дротів (0.125 мМ  $HAuCl_4$ , 45 мМ ПВП, тривалість синтезу 5 годин), в) структур золота у вигляді дротів та г) квіток (1 мМ  $HAuCl_4$ , 45 мМ ПВП, тривалість синтезу 5 годин). Вставка ( $25 \times 25 \mu M^2$ ) на б) демонструє ріст наноструктур золота на дефекті  $MoS_2$ , що утворився при механічному сколюванні кристалу  $MoS_2$ .

вання НПР/НЧ відбувалося як у вільному об'ємі ростового середовища, так і на поверхні  $MoS_2$ . Слід виокремити декілька паралельних процесів: 1) зв'язування іонів золота із дефіцит-валентною сіркою підкладки; 2) адсорбцію ПВП з вільного об'єму на поверхні підкладки; 3) зв'язування іонів золота з ПВП (утворення Au-ПВП кластерів [175]) у вільному об'ємі та їх адсорбцію на підкладці; 4) адсорбцію на  $MoS_2$  НПР золота, сформованих у вільному об'ємі. Останні легко видаляються з поверхні за допомогою ультразвукового відмивання зразка у дистильованій воді. Однак після такої промивки на поверхні  $MoS_2$  було виявлено три типи нанопризм: недобудовані призми (рис.5.5а, б), "фортецеподібні"призми (рис.5.5г-е) та призми з "гладкою"поверхнею (рис.5.5в). Методом РЕД-мікроаналізу було доведено, що ці призми складаються виключно з атомів золота.



Рис. 5.5: СЕМ-зображення трикутних та гексагональних НПР золота, які сформувались на підкладці  $MoS_2$  у середовищі ЕГ+ГЛ+ЕТ (7:7:6), 1 мМ  $HAuCl_4$ , 45 мМ ПВП за 48 годин при температурі  $80^0C$ .

Недобудовані призми золота (рис. 5.5а,б) складаються з великої кількості НЧ різних розмірів. Їх вилаштовування у прямі лінії зумовлено безпосереднім впливом підкладки. На поверхні  $MoS_2$  виявлено правильну трикутну двовимірну структуру, сформовану з частинок золота [176]. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії встановлено тенденцію до орієнтованого росту та впорядкування нанодротів золота на поверхні. Було ідентифіковано дифракційні піки електронів для  $Au(220) \parallel MoS_2(110), Au(311) \parallel MoS_2(210), Au(111) \parallel MoS_2(100)$  та  $Au(200) \parallel MoS_2(310)$ , що вказує на пріоритетний напрямок росту. За схожим механізмом ростуть НЧ золота на поверхні  $MoS_2$  у неводному ростовому середовищі (розділ 2, п.2.2), самоупорядковуючись у трикутнику та гексагональну двовимірні структури (рис. 5.5а,б).

У роботі [177] досліджено ріст наноструктур золота на поверхні  $MoS_2$  у середовищі N-метилпіролідону+ $HAuCl_4 + NH_2OH$  упродовж контрольованого проміжку часу. За допомогою СЕМ-, ТЕМ-, АСМ-методів та ІЧ-спектроскопії автори встановили, що впорядкування НЧ у прямі лінії, які перетинаються під кутом  $60^0$ , свідчить про вплив підкладки  $MoS_2$ . Наші експерименти підтвердили цю тенден-

цію (рис. 5.5а-в). СЕМ-зображення НПР золота на рис. 5.5а-в демонструє, що вона складається з протяжних ділянок, утворених НЧ розміром ~50-100 нм. Підкреслимо, що такі нанопризми не були виявлені на інших підкладках.

Ще один тип призм, що утворюється на поверхні  $MoS_2$ , — це фортецеподібні НПР. Такі призми мають повністю сформовану внутрішню структуру та масивний периметр — "стіни фортеці"(рис. 5.5г,д). Формування призми відбувається за механізмом тангенціального росту, який запропонували Коссель і Странський [168, 169]. 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 ~250-300 нм. Виявлено, що внутрішня частина "фортеці"утворена тонким шаром золота. Це підтверджено зміною сигналу вторинних електронів (СЕМ) уздовж ліній А та В (рис. 5.5е).



Рис. 5.6: СЕМ-зображення нанопризм золота з "гладкою"поверхнею на  $MoS_2$ . Умови росту: ЕГ+ГЛ+ЕТ (7:7:6),  $C_{Au}=1$  мМ, 45 мМ ПВП, тривалість росту 48 годин, температура T = 80 <sup>0</sup>C.

На поверхні *MoS*<sub>2</sub> спостерігаються плоскі **призми золота з "гладкою"по-**

верхнею з латеральними розмірами ~15  $\mu$ м (рис. 5.6). Кількість частинок невелика, а розміщення на підкладці нерегулярне. Поверхня НПР вкрита шаром ПВП-стабілізатора (рис. 5.66, в), що унеможливлює використання НПР без додаткового очищення.

Кількість частинок та призм золота на **свіжосколотій поверхні графіту** є меншою, ніж на інших підкладках. На рис. 5.7 представлено СЕМ-зображення частинок золота, які утворились упродовж 48 годин у ростовому середовищі  $E\Gamma+\Gamma\Lambda$  +ET (7:7:6), 1 мМ  $YAuCl_4$ , 45 мМ ПВП при температурі 80<sup>0</sup>C.



Рис. 5.7: СЕМ-зображення наноструктур золота на поверхні графіту.

На поверхні графіту переважають об'ємні частинки, які мають складну огранку (рис. 5.7а, б), та зустрічаються поодинокі плоскі НПР (рис. 5.7а, в). Не зважаючи на те, що поверхня графіту добре змочується ростовим середовищем, на ній формується значно менше нанопризм, ніж на слюді та  $MoS_2$ . Саме тому підкладка графіту не використовувалася для вирощування НПР золота.

## 5.3 Кількісний аналіз росту нанопризм на досліджуваних підкладках

Для виявлення підкладки, найбільш придатної для формування НПР, вивчено ріст наноструктур золота на атомно-гладких поверхнях трьох типів: слюди,  $MoS_2$  та графіту. З цією метою проаналізовано розподіл та дисперсію за розмірами (таблиця 5.8) понад 600 частинок на поверхнях слюди та дисульфіду молібдену, і ~50 частинок на поверхні графіту.

Табл. 5.8: Кількісний аналіз наноструктур золота на поверхні слюди,  $MoS_2$  та графіту

Підкладка	Щільність n, n/10 <sup>4</sup> $\mu$ м <sup>2</sup>	Середній розмір, µм	Дисперсія, µм
Слюда	8.0	10.8	3.0-30.0
$MoS_2$	22.0	5.8	0.8-15.0
Графіт	3.0	5.3	2.4-8.0

Щільність частинок на  $MoS_2$  найбільша і дорівнює  $22/10^4 \ \mu \text{m}^2$ . Розміри частинок варіюються від 0.1 до 15  $\mu$ м. Розподіл призм на  $MoS_2$  неоднорідний. Виявлено ділянки з великою щільністю НПР і ділянки, де вони відсутні. Для підкладки графіту розподіл частинок є більш однорідним, але їх щільність невелика —  $3/10^4 \mu \text{m}^2$ . Поверхня ж слюди рівномірно вкрита НПР золота, їх середній розмір 10.8  $\mu$ м. Деякі призми сягають ~  $30\mu$ м. Встановлено, що на слюді формується більша кількість призм з гладкою поверхнею.

Встановлено, що за умов поліольного синтезу (розділ 2, п.2.2.2) кількість плоских нанопризм золота на свіжосколотих поверхнях збільшується у наступній послідовності: слюда>  $MoS_2$  > графіт [164].

## 5.4 Формування наноструктур золота з чистою поверхнею

У роботах [82,178] продемонстровано спосіб дорощування НЧ золота, що були попередньо нанесені на модифіковану 3-амінопропілтриетоксисиланом (АПТЕС) поверхню скла. Занурення зразка у водну суспензію з негативно зарядженими НЧ спричиняло їх зв'язування з аміногрупами підкладки. З метою дорощування наночастинок зразок висушували при кімнатній температурі і занурювали у неводне середовище росту (ЕГ+ГЛ+ЕТ (7:7:6), 1 мМ  $HAuCl_4$ , 45мМ ПВП) на 48 годин при температурі 80<sup>0</sup>C. За таких умов розмір НЧ збільшувався (~1-2µм) і з'являлась складна огранка. Водночас із об'ємними частинками утворювались нанопризми золота (рис. 5.8а).

Виявлено, що без занурення зразка в суспензію з НЧ на поверхні модифікованого скла також формувалися НПР Au з латеральними розмірами ~  $50\mu$  (рис. 5.8б). Однак за наявності ПВП на поверхні нанопризм завжди утворюється шуба цього полімеру [99, 165, 173, 179]. Для уникнення адсорбції полімеру синтез наноструктур золота було модифіковано [180], як це показано на рис. 5.9.

Ідея експерименту полягала в наступному. На поверхні підкладки попередньо адсорбувався ПВП-стабілізатор із середовища  $E\Gamma+\Gamma\Pi+ET$  (7:7:6), 45 мМ ПВП при температурі 80<sup>°</sup> (рис. 5.9, Етап I). Наступний крок передбачав відмивання зразка в етанолі від надлишку ПВП. Потім зразок занурювався у середовище (немає ПВП!) 1 мМ *HAuCl*<sub>4</sub>,  $E\Gamma+\Gamma\Pi+ET$  (7:7:6) (рис. 5.9, Етап II). У такий спосіб стабілізатор прибирався із середовища росту, і як наслідок, поверхня НПР залишалася чистою. Далі показано, що плівка ПВП, яка попередньо адсорбувалась на поверхні підкладки, відігравала важливу роль у формуванні нанопризм золота.

Як зразок використано свіжосколоті пластинки  $MoS_2$ , закріплені за допомогою клейкої стрічки. Упродовж 48 годин на поверхні  $MoS_2$  формувалась плівка ПВП. Оцінку товщини такої плівки зроблено за допомогою спектрів відбивання, отриманих методом ІЧ-спектроскопії (розділ 2, п.2.2.7). Для виокремлення сигналу, спричиненого лише плівкою полімеру, було проведено тестові вимірювання зразків клейкої стрічки "скотч"та "скотч +  $MoS_2$ ". СЕМ-зображення поверхні



Рис. 5.8: СЕМ-зображення нанопризм золота на поверхні скла, модифікованого молекулами АПТЕС: а) на поверхню зразка попередньо нанесені сферичні НЧ Au, б) без нанесення НЧ. Умови дорощування НЧ Au:  $E\Gamma+\Gamma\Pi+ET$  (7:7:6), 1мМ  $HAuCl_4$ , 45мМ ПВП, тривалість синтезу 48 годин, температура синтезу 80<sup>0</sup>C. Еліпсами на **а** вказано місця росту НПР Au.

дисульфіду молібдену без та з адсорбованим шаром ПВП і їх спектри відбивання представлено на рис. 5.10.

Молекули ПВП адсорбуючись на  $MoS_2$  у вигляді глобул утворювали нещільну структуру (рис. 5.10б). Із збільшенням часу адсорбції кількість характерних "прогалин"зменшувалася — шар полімеру ставав більш однорідним. Окрім того на поверхні  $MoS_2$  є ділянки з дефектами-сходинками (рис. 5.10а), які утворювалися при сколюванні кристалу. Ці сходинки також зникали зі збільшенням часу перебування зразка в розчині.

Впорядкування макромолекул ПВП пов'язано із структурою підкладки дисульфіду молібдену, дефектами на її поверхні та особливостями адсорбції полімеру із розчину спиртів. Схожу структуру впорядкування ПВП було спостережено в [181]. Осадження на поверхні вуглецевого адсорбенту полімеру ПВП із спирто-



Рис. 5.9: Схема експерименту формування наноструктур золота з чистою поверхнею на підкладці *MoS*<sub>2</sub>.

вого (етанол) розчину спричиняло утворення ПВП-глобул.

Дослідження інтерфейсу  $MoS_2/\Pi B\Pi$  методом ІЧ-спектроскопії у геометрії на відбивання показало, що плівка ПВП є багатошаровою (рис. 5.10в). Спектр "скотч+  $MoS_2+\Pi B\Pi$ "на рис. 5.10в свідчить про інтерференцію хвиль, які відбивалися від декількох шарів полімеру.

Товщину <h> плівки полімеру оцінювали як:

$$< h > = \frac{< \Delta \lambda >}{2n}.$$
 (5.4.1)

де  $\langle \Delta \lambda \rangle$  є усередненим значенням різниці довжин хвиль між сусідніми максимумами, n — показник заломлення плівки ПВП, який для довжин хвиль в інфрачервоній області дорівнює n=1.4. Розрахунки показали, що товщина  $\langle h \rangle$  плівки ПВП дорівнювала ~247 нм. Утворення товстого адсорбційного шару ПВП пов'язане із формуванням глобул та їх агрегатів на поверхні підкладки, що підтверджено моделюванням методом молекулярної динаміки [182].

На такій плівці у ростовому середовищі ЕТ:ГЛ:ЕГ (6:7:7) + 1мМ  $HuCl_4$  формувалися призми та дендритоподібні структури золота впродовж 48 годин. Поверхня наночастинок залишалася чистою (без ПВП). На рис. 5.11а-в представлено СЕМта ACM-зображення таких наночастинок. НПР золота мають форму правильних трикутників з товщиною ~30 нм. На рис. 5.11г зображено рельєф поверхні призми вздовж лінії АБ. Висота призми становить ~20 нм, а шорсткість поверхні у



Рис. 5.10: СЕМ-зображення поверхні  $MoS_2$  без ПВП (а) та з адсорбованим шаром ПВП (б); ІЧ-спектри досліджуваних зразків (в). Умови адсорбції полімеру:  $ET+\Gamma \Pi+E\Gamma(6:7:7)$ , 45 мМ ПВП, температура синтезу  $80^0C$ , тривалість синтезу 48 годин.

центральній частині дорівнює 2.5 нм. Така неоднорідність(шорсткість) пов'язана із недобудованими атомними шарами призми.

Отже, плівка ПВП адсорбуючись на поверхні  $MoS_2$  сприяє формуванню призм та дендритоподібних структур золота (без ПВП на поверхні підкладки чи у середовищі росту призми не ростуть).

Кількість призм на одиницю площі поверхні підкладки було збільшено шляхом збільшення кількості центрів зародкоутворення. Для цього перед вирощуванням призм (див. рис. 5.9, Етап II) було додано ще один Етап IA, який передбачав експозицію упродовж 3 годин модифікованої ПВП-полімером підкладки у спиртовому розчині *HAuCl*<sub>4</sub>. Після цього зразок занурювався у ростовий розчин (Етап II).



Рис. 5.11: СЕМ- (а, б) та АСМ- (в) зображення нанопризм золота на поверхні  $MoS_2$ , модифікованої ПВП; (г) — профіль поперечного перерізу нанопризми (в) уздовж лінії АБ. Умови росту нанопризм золота:  $ET+\Gamma\Pi+E\Gamma(6:7:7)$ , 1мМ  $HAuCl_4$ , температура синтезу  $80^0C$ , тривалість синтезу 48 годин.

## 5.5 Трибологічні дослідження наноструктур золота

Як показано вище, на процес адсорбції іонів золота  $Au^{3+}$  і формування наноструктур Au на поверхнях слюди, дисульфіду молібдену та графіту впливає компонентний склад середовища росту. Оцінюючи кут змочування поверхні ростовим середовищем з ПВП, можна прогнозувати як адсорбується полімер. Однак такий метод не дає жодної інформації про порядок сил адсорбції (силу тертя спокою) наноструктур золота на поверхнях. Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях дозволяє оцінити порядок сил адгезії.

#### 5.5.1 Дослідження тертя за допомогою МЛТ

Для оцінки порядку сил адгезії наноструктур золота на поверхнях слюди,  $MoS_2$ , графіту проведено серію МЛТ-вимірювань. Виконано МЛТ-дослідження для пар **кулька/підкладка** та **кулька/ПВП/підкладка** (див. таблиці 5.9, 5.10). Порівняльні МЛТ-вимірювання коефіцієнтів тертя трибологічних пар *СК/ підкладка* та *СК/ПВП/підкладка* представлені в таблиці 5.9. Встановлено, що тертя кульки по поверхні з адсорбованим шаром ПВП є в декілька разів більшим, ніж по чистих поверхнях (без шару стабілізатора).

Табл. 5.9: Коефіцієнт тертя  $\mu_{ko}$  для пар  $CK/nid\kappa nad\kappa a$  та  $CK/\Pi B\Pi/nid\kappa nad\kappa a$  при нормальному навантаженні 4.9  $\cdot 10^{-3}$  Н

Трибологічна пара	Коефіцієнт тертя, $\mu_{ko}$
${ m CK}/MoS_2$	0.07
СК/слюда	0.17
СК/графіт	0.05
${ m CK}/{\Pi { m B}\Pi}/{MoS_2}$	0.28
СК/ПВП/слюда	0.31
$CK/\Pi B\Pi/\Gamma pa \phi i \tau$	0.3

Виявлено, що при навантаженнях N =  $15 \cdot 10^{-3}$ H кульки на зразок, кулька повністю руйнує адсорбований шар ПВП. Значення коефіцієнтів тертя  $\mu_{ko}$  для пар  $CK/\Pi B\Pi/nid\kappa nad\kappa a$  при таких навантаженнях наближались до значень  $CK/nid\kappa nad\kappa a$ . Різниця в отриманих величинах вказує на те, що адсорбований шар полімеру міцно закріплюється на поверхнях.

Для оцінки адгезії наноструктур золота на поверхнях слюди, дисульфіду молібдену та графіту виконано МЛТ-вимірювання для трибологічних пар **золота кулька (ЗК)/ПВП/підкладка** (таблиця 5.10). Значення коефіцієнтів тертя для таких пар виявились в ~ 1.5 рази більшими, ніж для СК / ПВП / підкладка.

Трибологічна пара	Коефіцієнт тертя, $\mu_{ko}$
$3\mathrm{K}/MoS_2$	0.06
ЗК/слюда	0.15
ЗК/графіт	0.05
$3\mathrm{K}/\mathrm{\Pi B}\mathrm{\Pi}/MoS_2$	0.48
ЗК/ПВП/слюда	0.44
$3 \mathrm{K} / \Pi \mathrm{B} \Pi / \mathrm{rpa} \mathrm{dit}$	0.47

Табл. 5.10: Коефіцієнт тертя  $\mu_{ko}$  для пар  $3K/nid\kappa nad\kappa a$  та  $3K/\Pi B\Pi/nid\kappa nad\kappa a$  при нормальному навантаженні 4.9  $\cdot 10^{-3}$  Н

#### 5.5.2 Оцінка сил адгезії методом обертання частинки

Для оцінки порядку величини сил адгезії також проведено вимірювання тертя НПР золота на диску, виготовленого із пластинки слюди (див. розділ 2, п.2.4.7). Метод дозволяє підбирати частоту обертів диску, за якої НПР почне зісковзувати з поверхні. НЧ та НПР золота, попередньо синтезовані у вільному об'ємі поліольним методом, були нанесені на поверхню мірною піпеткою із суспензії (розділ 2, п.2.2).

На рис. 5.12 представлено зображення поверхні слюди, на якій плями чорного кольору – це адсорбований ПВП. НПР золота, що обведена білим кругом, є об'єктом дослідження.

Початкове розташування призми на поверхні слюди зображено на рис.5.12а. Диск з наночастинками обертався з частотою ( $\omega = 330 \text{ c}^{-1}$ ) упродовж 30-60с. Нове зображення досліджуваної поверхні (рис. 5.12б). показало, що положення НПР залишилось незмінним. Це пов'язано з тим, що полімер, адсорбований на поверхні нанопризми під час синтезу, додатково зв'язує її з поверхнею слюди. Для зменшення впливу полімеру поверхня диску була відпалена у полум'ї при температурі 600<sup>0</sup>C. На поверхні слюди з'явилась велика кількість чорних плям – вигляд полімеру після термообробки. Диск знову був розкручений (рис. 5.12в). Однак положення призми залишилось незмінним.



Рис. 5.12: Обертання гексагональної нанопризми золота, нанесеної із суспензії на поверхню слюди: а) зображення НПР на підкладці перед обертанням; б) після обертання з частотою  $\omega = 330 \text{ c}^{-1}$ ; в) зображення НПР на поверхні слюди після відпалу (5-10 сек) зразка у полум'ї T=600<sup>0</sup>C і його обертанні з частотою  $\omega = 330 \text{ c}^{-1}$ ; г) зображення відпаленої у полум'ї (10-15 сек) поверхні слюди із НПР Аu.

На рис. 5.12г представлено зображення поверхні слюди та НПР після тривалого відпалу у полум'ї (4 рази по 5-10с, 600<sup>0</sup>C). За таких умов призма повністю розплавилась, але не змінила початкового положення. Порядок сил адгезії НПР на поверхні слюди оцінено за допомогою формули (2.4.3). При  $\omega = 330 \text{ c}^{-1}$  та г = 0.01 м отримано значення коефіцієнта тертя  $\mu^* \sim 113$ . Не зважаючи на те, що наночастинки золота були нанесені на поверхню слюди з розчину, зчеплення призми з поверхнею слюди залишається досить міцним, що обумовлено міжмолекулярними взаємодіями між полімером та поверхнею призми та між полімером і поверхнею слюди.

## 5.5.3 Оцінка сил адгезії за допомогою атомно-силового мікроскопа

Оцінка трибологічних властивостей нанопризм була також виконана за допомогою ACM-вимірювань при атмосферних умовах. Нанопризми золота були отримані з ростового середовища (розділ 2, п.2.2) та відмиті 5-разово у 96%-розчині  $C_2H_5OH$ . У такий спосіб ПВП стабілізатор прибирався з поверхні призм. Після цього об'єкти, що досліджуються, були нанесені на поверхню свіжесколотої слюди.



Рис. 5.13: Маніпуляція нанопризмами золота: а) та б) поворот призми; в) нанопризма, г) деформація вершини призми, зображеної на в).

За допомогою ACM-вимірювань встановлено (розділ 2, п.2.4.4), що нанопризми (рис. 5.13) міцно закріплюються на поверхні. Пересування призми кантелівером призвело до істотної деформації вершини призми (рис.5.13 а, б). За таких обставин її було повернуто на 23<sup>0</sup>, а вершина іншої призми, зображеної на рис.5.13в, була пошкоджена (рис.5.13 г). Порядок сил адгезії (сили тертя спокою) був оцінений, як відношення сили тертя F до сили притиску N (N =  $10^{-9}$  H) кантілівера до призми

$$\mu = \frac{F}{N}.\tag{5.5.1}$$

Значення коефіцієнту тертя  $\mu$  становить ~200. Це майже вдвічі перевищує значення, отримане за допомогою методу обертання частинки ( $\mu^* \approx 113$ ). Для обох методів були використані нанопризми з приблизно рівними латеральними розмірами (7.5 $\mu$ м).

### Висновки до розділу 5

- Встановлено оптимальні умови одержання нанопризм золота на атомно-гладких поверхнях слюди, MoS<sub>2</sub> та графіту в умовах поліольного синтезу. Показано, що у суміші гліцерину, етиленгліколю, етанолу (7:7:6), при співвідношенні молярних концентрацій [ПВП]/[HAuCl<sub>4</sub>] = 45 і температурі 80<sup>0</sup>C за 48 годин кількість нанопризм золота на підкладках збільшується у наступній послідовності: слюда>MoS<sub>2</sub>>графіт.
- Встановлено, що присутність підкаладки дисульфіду молібдену в середовищі росту нав'язує самовпорядкований ріст нанопризм на її поверхні. Отримані НПР складаються з частинок, що мають форму наближену до сферичної, і орієнтовані у прямі лінії, що перетинаються під кутом 60<sup>0</sup>, формуючи правильну трикутну призму.
- Запропоновано і реалізовано методику вирощування наноструктур золота із чистою (не забрудненою стабілізатором) поверхнею на атомно-гладких підкладках.
- За допомогою МЛТ-, АСМ-вимірювань та дослідження тертя методом обертання нанопризми, нанесеної на поверхню диску (слюди), оцінено силу адгезії (силу тертя спокою) для трибологічних пар золото/ПВП/слюда. Встановлено, що адсорбований шар ПВП на поверхні призми зміцнює її закріплення на підкладці.

## Висновки

На основі проведених досліджень сформульовані найважливіші результати та висновки роботи:

- 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 (BAX) різних інтерфейсів.
- 3. За допомогою МЛТ досліджено тертя твердих трибологічних пар (сталь/Си, сталь/Аl тощо). Отримані експериментальні результати ( $\mu_{Cu} = 0.53$ ,  $\mu_{Al} = 0.61$ ) узгоджуються з відомими літературними даними. Досліджено вплив шорсткості поверхні на коефіцієнт тертя  $\mu_{ko}$  на прикладі відпаленої (атомногладкої) та невідпаленої (зернистої) поверхонь золота. Стрибок у значеннях коефіцієнта тертя (з ~ 0.7 до ~ 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) ( $C_n H_{2n+2}$ , n = 16, 48, 50, 60). Встановлено немонотонну залежність коефіцієнта тертя  $\mu_{ko}(L) \sim -\cos(n)$

від довжини L молекули алкану. Виявлено, що для алканів з "магічною довжиною" (n кратне 16)  $\mu_{k0}$  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 МЛТвимірювань 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 атомногладких поверхнях слюди, MoS<sub>2</sub> та графіту в умовах поліольного синтезу. Показано, що у суміші спиртів ЕТ + ЕГ + ГЛ, ПВП та HAuCl<sub>4</sub> при температурі T=80<sup>0</sup>C за 48 годин кількість нанопризм золота на підкладках збільшується у такій послідовності: слюда > MoS<sub>2</sub> > графіт. Розроблено та реалізовано метод отримання наночастинок з чистою (без стабілізатора) поверхнею.
- 7. Запроповано використання наночастинок золота, які мають форму 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 дослідження тертя методом обертання нанопризми, нанесеної на поверхню диску (слюди), оцінено сили адгезії трибологічних пар золото/ПВП/слюда. Встановлено, що адсорбований шар ПВП на поверхні призми зміцнює її закріплення на підкладці.

## Додаток А

#### Список наукових публікацій

- A.A. Vasko, O.M. Braun, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets, Magnetic Levitation Tribometer: A Point-Contact Friction. Tribol. Lett., 66:74 (2018).
   (Здобувачем виготовлено та апробовано магнітний левітаційний трибометр прилад для неруйнівного вимірювання тертя в моноконтакті. Створено програмне забезпечення для керування приладом та обробки і візуалізації експериментальних даних. Проведено калібрування приладу, розроблено методику вимірювання коефіцієнтів тертя.)
- A.A. Vasko, T.I. Borodinova, O.A. Marchenko, S.V. Snegir, Seeds mediated synthesis of giant gold particles on the glass surface, Appl. Nanosci. (2018).
   (Здобувачем разом зі співаторами отримано наночастинки золота на поверхні скла, обговорювались отримані результати, формулювались висновки.)
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A., Marchenko, Synthesis and Growth of Au Nanostructures on MoS<sub>2</sub> Interface, J. of Nano- and Electron. Phys., 10(3), 03017(6pp) (2018).
   (Здобувачем синтезовано наноструктури золота на поверхнях дисульфіду молібдену, отримано їх СЕМ-зображення.)
- 4. T.I. Borodinova, V.I Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, Growth of gold nanoprisms on atomically flat mica surface. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 16(2), 413-424 (2018).
  (Здобувачем синтезовано наноструктури золота на поверхні слюди та отри-

мано їх СЕМ-зображення, проаналізовано отримані результати.)

5. **А.А. Васько**, В.Є. Куценко, А.А. Марченко, О.М. Браун, А.Г. Наумовець, Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях, Доповіді НАНУ, 11, 40-47 (2018).

(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 nалканів ( $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{48}H_{98}$ ), адсорбованих на атомно-гладкій поверхні графіту. Розраховані амплітуди сил тертя в рамках одновимірної моделі, що описує адсорбцію n-алканових ланцюгів на поверхні графіту.)

- A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, A.A. Marchenko and O.M. Braun, Lowering of friction in monolayers of mixed alkanes, Tribol. Lett., 67:49 (2019).
   (Здобувачем проведено вимірювання коефіцієнтів тертя та їх розрахунок для моношарів бінарної суміші п-алканів C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>+C<sub>48</sub>H<sub>98</sub>, адсорбованої на атомно-гладкій поверхні графіту.)
- 7. А. Le Bot, J. Scheibert, A.A. Vasko, O.M. Braun, Relaxation Tribometry: A Generic Method to Identify the Nature of Contact Forces, Tribol. Lett., 67:53 (2019). (Здобувачем проведено вимірювання коефіцієнтів тертя твердих пар матеріалів та проаналізовано залежність частоти коливань МЛТ-маятника від його амплітуди.)

#### Матеріали та тези конференцій

- 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 Nanosructures and on Nanobiotechnology. - September 21-25, 2015. Kyiv, Ukraine. – P. 39.
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, Ya.Y. Lopatina, Kutsenko V.E., 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.

- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, Kutsenko V.Ye., 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. – 2016. – P. 36.
- T.I. Borodinova, V.I. 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.
- Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko, Self-assembly of long chain n-alkanes (n≥50) on atomically flat surfaces// V International conference "Nanotechnologies and nanomaterials" (NANO-2017). – August 23-26, 2017. – Chernivtsi, Ukraine. – P. 21.
- T.I. Borodinova, V.I. 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.
- 14. V.Ye. Kutsenko, A.A. Vasko, O.A. Marchenko, A.I. Senenko, Lowering of friction in monolayers of C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>/C<sub>48</sub>H<sub>98</sub> mixture // VI International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2018). August 27-31, 2018. Kyiv, Ukraine. P. 618.

## Додаток Б

Код прошивки Arduino UNO для запуску магнітного датчика AS5045. #include "Wire.h" int ledPin = 13;int CLKPin = 7;int CSnPin = 6;int DOPin = 2;unsigned long time = 0;int readonebit = 0;long dataout = 0;long angle = 0; long anglemask = 262080; long statusmask = 63; void setup(){ Serial.begin(57600); pinMode(ledPin, OUTPUT); pinMode(CLKPin, OUTPUT); pinMode(CSnPin, OUTPUT); pinMode(DOPin, INPUT);} void loop() { digitalWrite(CSnPin, HIGH); digitalWrite(CLKPin, HIGH); digitalWrite(ledPin, HIGH); delay(5);

```
digitalWrite(CSnPin, LOW);
delayMicroseconds(5);
digitalWrite(CLKPin, LOW);
delayMicroseconds(5);
for (int x=0; x<18; x++){
digitalWrite(CLKPin, HIGH);
delayMicroseconds(100);
readonebit = digitalRead(DOPin);
dataout = ((dataout \ll 1) + readonebit);
digitalWrite(CLKPin, LOW);
delayMicroseconds(5);
digitalWrite(ledPin, LOW);
angle = dataout \& anglemask;
angle = angle*6;
time = micros();
Serial.print(time/1000000.0, 6);
Serial.print();
Serial.print(angle*0.087890625, 6);
Serial.print();}
```

## Додаток В

Код прошивки Arduino 2560 для запуску крокового двигуна NEMA17. #include <AccelStepper.h> const int PINM1= 2; const int PINM2=3; const int PINM3 = 4; const int dirPIN = 5; const int stepPIN = 6; char data; void setup(){ Serial.begin(57600); pinMode(PINM1, OUTPUT); pinMode(PINM2, OUTPUT); pinMode(PINM3, OUTPUT); pinMode(dirPIN, OUTPUT); pinMode(stepPIN, OUTPUT);} void loop(){ if(Serial.available() > 0)data = Serial.read();if(data == '1')digitalWrite(PINM1, HIGH); digitalWrite(PINM2, HIGH); digitalWrite(PINM3, HIGH); digitalWrite(dirPIN, HIGH);

```
for(int x = 0; x < 200; x++) {
digitalWrite(stepPIN, HIGH);
delayMicroseconds(50);
digitalWrite(stepPIN, LOW);
delayMicroseconds(50);}
Serial.println("motor turns left");
delayMicroseconds(50);}
else if (data = 2')
digitalWrite(PINM1, HIGH);
digitalWrite(PINM2, HIGH);
digitalWrite(PINM3, HIGH);
digitalWrite(dirPIN, LOW);
digitalWrite(stepPIN, LOW);
Serial.println("stop");}
else if (data == '3')
digitalWrite(PINM1, HIGH);
digitalWrite(PINM2, HIGH);
digitalWrite(PINM3, HIGH);
digitalWrite(dirPIN, LOW);
for(int x = 0; x < 200; x++) {
digitalWrite(stepPIN,HIGH);
delayMicroseconds(50);
digitalWrite(stepPIN,LOW);
delayMicroseconds(50);}
Serial.println("motor turns right");
delayMicroseconds(50); } } }
```

## Додаток Г

```
Код обробки та візуалізації експериментальних даних. import csv, sys
from scipy import*
from numpy import*
from numpy import NaN, Inf, arange, isscalar, asarray, array
from matplotlib.pyplot import plot, scatter, show, savefig
import matplotlib.pyplot as plt
from math import factorial
def savitzkygolay(y, windowsize, order, deriv=0, rate=1):
try:
windowsize = abs(int(windowsize))
order = abs(int(order))
except ValueError, msg:
raise ValueError("windowsize and order have to be of type int")
if windowsize raise TypeError("windowsize size must be a positive odd number")
if windowsize < order + 2:
raise TypeError("windowsize is too small for the polynomials order")
orderrange = range(order+1)
halfwindow = (windowsize -1)
b = mat([[k^{**i} \text{ for } i \text{ in orderrange}] \text{ for } k \text{ in range}(-halfwindow, halfwindow+1)])
m = linalg.pinv(b).A[deriv] * rate**deriv * factorial(deriv)
firstvals = y[0] - abs(y[1:halfwindow+1][::-1] - y[0])
lastvals = y[-1] + abs(y[-halfwindow-1:-1][::-1] - y[-1])
y = concatenate((firstvals, y, lastvals))
```

```
return convolve( m[::-1], y, mode='valid')
def graphinformation():
from matplotlib.pyplot import*
from matplotlib.legendhandler import HandlerLine2D
xlabel('Time, sec')
ylabel('Theta')
xlim(0,30)
title(")
line1, = plot([], marker='o',color="black label='experiment')
line3, = plot([], marker=",color="red lw=2.0, label='Savitzky golay')
legend(handlermap={line1: HandlerLine2D(numpoints=4)})
def smooth(y, boxpts):
box = ones(boxpts)/boxpts
ysmooth = convolve(y, box, mode='same')
return ysmooth
def main():
import csv
from matplotlib.pyplot import*
import scipy.fftpack
DATA = 'path to file'
TIME, THETA = loadtxt(DATA, skiprows=2, unpack = True)
run = FINDPEAK()
w = scipy.fftpack.rfft(THETA)
f = scipy.fftpack.rfftfreq(1000, TIME[1]-TIME[0])
spectrum = w^{**2} cutoffidx = spectrum < (spectrum.max()/100000) w2 = w.copy()
w2[cutoffidx] = 0
y_2 = scipy.fftpack.irfft(w_2)
yhat = savitzkygolay(THETA, 51, 7)
maxtab, mintab = run.findpeak(yhat, 0.001, TIME)
graphinformation()
scatter(TIME,THETA,color="black")
```

```
plot(TIME, yhat, lw=2.0, color="red")
show()
class FINDPEAK:
def init (self):
self.maxtab = [], self.mintab = [], self.pointmax = [], self.pointmin = []
def findpeak(self, v, delta, x = True):
if x is True:
x = range(len(v))
v = asarray(v)
minimum, maximum = Inf, -Inf minpos, maxpos = NaN, NaN
findmax = True
def pointsmax(self):
self.listpointsindex = [0]
for j in self.listpointsindex:
pointmaxtheta = round(v[i+j],6)
pointmaxtime = round(x[i+j],6)
self.pointmax.append((pointmaxtime,pointmaxtheta))
with open('path to file', 'w') as datafile:
writer = csv.writer(datafile, delimiter='t')
writer.writerows(zip(array(self.pointmax)[:,0],array(self.pointmax)[:,1]))
def pointsmin(self):
self.listpointsindex = [0]
for j in self.listpointsindex:
pointmintheta = round(v[i+j],6)
pointmintime = round(x[i+j],6)
self.pointmin.append((pointmintime,pointmintheta))
with open('path to file, 'w') as datafile:
writer = csv.writer(datafile, delimiter='t')
writer.writerows(zip(array(self.pointmin)[:,0],array(self.pointmin)[:,1]))
for i in range(len(v)):
data = v[i]
```

```
if data > maximum:
maximum = data
\mathrm{maxpos} = \mathbf{x}[\mathbf{i}]
if data < minimum:
minimum = data
\mathrm{minpos} = \mathbf{x}[\mathbf{i}]
if findmax:
if data < maximum-delta:
self.maxtab.append((maxpos, maximum))
minimum = data
minpos = x[i]
findmax = False
pointsmax(self)
else:
if data > minimum+delta:
self.mintab.append((minpos, minimum))
maximum = data
\mathrm{maxpos} = \mathbf{x}[\mathbf{i}]
findmax = True
pointsmin(self)
return array(self.maxtab), array(self.mintab)
if name=="main": main()
```

## Бібліоґрафія

- R.A. Serway, R.J. Beichner, Physics for Scientists and Engineers. Saunders College Publishing, Orlando, FL, 5th Ed, (2000).
- [2] A.I. Vakis, V.A. Yastrebov, J. Scheibert, C. Minfray, L. Nicola and et.al., Trib. Int., 125, 169 (2018). doi: 10.1016/j.triboint.2018.02.005.
- [3] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930
- [4] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chang, Phys. Rev. Lett. 59, 1942 (1987).
- [5] C.M. Mate, Atomic Scale Friction, in: B. Bhushan (Ed.), Handbook of Micro/Nano Trib., CRC Press, Boca Raton, (1995).
- [6] J. Denape, Key Engineering Materials, 640, 1 (2015).
   10.4028/www.scientific.net/KEM.640.1.
- B.N.J. Persson, Sliding Friction: Physical Principles and Applications, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [8] B.N.J. Persson, Surf. Sci. Rep. 33, 83 (1999).
- [9] B.N.J. Persson, Phys. Rev. B 51, 13568 (1995).
- [10] J. Halling, Principles of Tribology, The Macmillan Press Ltd., London, 1975.

- [11] H. Hertz, Über die berührung fester elastischer Körper (On the contact of rigid elastic solids). In: Miscellaneous Papers. Jones and Schott, Editors, J. reine und angewandte Mathematik 92, Macmillan, London (1896), p. 156 English translation: Hertz, H.
- [12] F.P. Bowden and D. Tabor, Friction and Lubrication of Solids, Clarendon, Oxford, 1950.
- [13] O.M. Braun, A.G. Naumovets, Surface Science Reports, 60, 79 (2006).
- [14] A. Volmer and T. Natterman, Z. Phys. B, 104, 363 (1997).
- [15] J.A. Greenwood and J.B.P. Williamson, Proc. Roy. Soc. A, 295, 300 (1966).
- [16] J.F. Archard, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 243(1233), 190 (1957).
- [17] K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 324(1558), 301 (1971).
- [18] B.J. Briscoe, T.A. Stolarski, American Chemical Society, 303 (1985).
- [19] A. Stolarski, Mechanism and Machine Theory 24, 373 (1989).
- [20] B.J. Briscoe, T.A. Stolarski, Wear, 121 (1985).
- [21] Z. Lisowski, T.A. Stolarski, Wear, 333 (1981).
- [22] C. Gao, D. Kuhlmann-Wilsdorf, D.D. Makel, Wear, 173(1-2), 1 (1994).
- [23] B.N.J. Persson, Phys. Rev. B, 55, 8004 (1997).
- [24] Y. Kligerman, M. Varenberg, Tribology Letters. 53(2), 395 (2014).
- [25] J. Dyson, W. Hirst, P. Phys. Soc. B, 67, 309 (1954).
- [26] B.N.J. Persson, Surf. Sci., 401, 445 (1998).

- [27] B.N.J. Persson, O. Albohr, F. Mancosu, V. Peveri, V.N. Samoilov, and I.M. Sivebaek, Wear 254, 835 (2003).
- [28] O.M. Braun and J. Röder, Phys. Rev. Lett., 88, 096102 (2002).
- [29] O.M. Braun and M. Peyrard, Phys. Rev. E 87, 032808 (2013).
- [30] O.M. Braun and E. Tosatti, Phys. Rev. E 90, 032403 (2014).
- [31] J. Israelachvili, Y. Min, M. Akbulut, A. Alig, G. Carver, W. Greene, K. Kristiansen, E. Meyer, N. Pesika, K. Rosenberg, H. Zeng, Reports on Progress in Physics., 73(3): 036601 (2010).
- [32] J.N. Israelachvili, D. Tabor, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 331(1584), 19 (1972).
- [33] J.N. Israelachvili, G. E. Adams, Nature, 262(5571), 774 (1976).
- [34] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett., 49, 57 (1982).
- [35] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber, Phys. Rev. Lett., 56, 930 (1986).
- [36] I.F. Lyuksyutov, A.G. Naumovets, and V. Pokrovsky, Two-Dimensional Crystals, Academic Press, Boston (1992).
- [37] B.N.J. Persson, Surf. Sci. Rep. 15, 1 (1992).
- [38] M.T. McDermott, J.-B.D. Green, M.D. Porter, Langmuir 13(9), 2504 (1997)
- [39] X. Xiao, J. Hu, D.H. Charych, M. Salmeron, Langmuir 12(2), 235 (1996.)
- [40] G.C. MCGonigal, R.H. Bernhard, D.J. Thomson, Appl. Phys. Lett. 57(1), 28 (1990.)
- [41] L. Askadskaya, J.P. Rabe, Phys. Rev. Lett. 69(9), 1395 (1992)
- [42] O. Marchenko and J. Cousty, Phys. Rev. Lett. 84, 5363 (2000).

- [43] A. Marchenko, S. Lukyanets, J. Cousty, Phys. Rev. B 65(4), 45414 (2002).
- [44] V.S. Kulik, A.A. Marchenko, A.G. Naumovets, J. Cousty, Chain length dependence of the frictional properties of N-alkane monolayers self-assembled on gold(111). Edited by Borisenko V.E. et.al., World Scientific, Minsk (2005).
- [45] M.L. Gee, P.M. McGuiggan, J.N. Israelachvili, and A.M. Homola, J. Chem. Phys. 93, 1895 (1990).
- [46] P.A. Thompson, G.S. Grest, and M.O. Robbins, Phys. Rev. Lett. 68, 3448 (1992).
- [47] P.A. Thompson, M.O. Robbins, and G.S. Grest, Israel J. of Chem. 35, 93 (1995).
- [48] J. Klein and E. Kumacheva, J. Chem. Phys. 108, 6996 (1998).
- [49] E. Kumacheva and J. Klein, J. Chem. Phys. 108, 7010 (1998).
- [50] A. Weinstein and S.A. Safran, Europhys. Lett. 42, 61 (1998).
- [51] S. Toxvaerd, J. Chem. Phys. 74, 1998 (1981).
- [52] R.G. Horn and J.N. Israelachvili, J. Chem. Phys. 75, 1400 (1981).
- [53] P.A. Thompson and M.O. Robbins, Science 250, 792 (1990).
- [54] M.O. Robbins and P.A. Thompson, Science 253, 916 (1991).
- [55] J. Tekic, O.M. Braun, and B. Hu, Phys. Rev. E 71, 026104 (2005).
- [56] B. Polyakov, S. Vlassov, L.M. Dorogin, N. Novoselska, J. Butikova, M. Antsov, S. Oras, R. Lohmus, I. Kink, Nanoscale Research Letters, 9:186 (2014).
- [57] B. Polyakov, S. Vlassov, L. Dorogin, J. Butikova, K. Smits, M. Antsov, S. Oras,
   R. Zabels, R. Lohmus, Physica Scripta, 90(9):094007 (2015).
- [58] D. Angst, G.W. Simmons, Langmuir, 7, 2236 (1991).
- [59] C.R. Tripp, M.L. Hair, Langmuir, 8, 1120 (1992).

- [60] M.J. Azzopardi, H. Arribat, J. Adhes., 46, 103 (1994).
- [61] H.-S. Ahn, P.D. Cuong, S. Park, Y.-W. Kim, J.-C. Lim, Wear, 255, 819 (2003).
- [62] P.C. Chen, C.M. Sandra, A.K. Oyelere, Nanotechnology, Science and Applications 1, 45 (2008).
- [63] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Accounts of Chemical Research 41(12), 578 (2008).
- [64] S.S. Pekamwar, V.S. Deshmukh, T.M. Kalyankar, International Research Journal of Pharmacy 6, 693 (2015).
- [65] P. Baptista, E. Pereira, P. Eaton, G. Doria, A. Miranda, et al., Anal Bioanal Chem. 391(3), 943 (2008).
- [66] J. Hu, Z. Wang, J. Li, Sensors 7(12), 3299 (2007).
- [67] X. Huang, P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Lasers. Med. Sci. 23, 217 (2008).
- [68] X.L. Luo, J.J. Xu, Y. Du, H.Y. Chen, Analytical Biochemistry 334(2), 284 (2004).
- [69] M.E. Stewart, C.R. Anderton, L.B. Thompson, J. Maria, S.K. Gray, et.al., Chem. Rev. 108, 494 (2008).
- [70] J. Kern, R. Kullock, J. Prangsma, M. Emmerling, M. Kamp, et.al., Nature Photonics 9, 582 (2015).
- [71] H. Christian, T. Andrea, N. Frank, C. Manohar, V. Jochen, et.al., ACS Photonics 2(4), 497 (2015).
- [72] J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brüning, J. Kern, et.al., Nat. Commun 1, 350 (2010).
- [73] Z. Liu, F. Xue, Y. Su, Y.M. Lvov, K. Varahramyan, IEEE Transactions on Nanotechnology 5(4), 379 (2006).

- [74] R. K. Gupta, G. Y. Srinivasan, P. S. Lee, J. Phys. Chem. B 116(32), 9784 (2012).
- [75] W. Xu, J.S. Kong, P. Chen, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 2767 (2009).
- [76] M. Haruta, Gold Bulletin 37, 27 (2004).
- [77] H. Masatake, D. Masakazu, Applied Catalysis A 222(1-2), 427 (2001).
- [78] M. Fana, G.F. Andrade, A.G. Brolo, Anal Chim Acta. 693(1-2), 7 (2011).
- [79] T.I. Borodinova, V.G. Kravets, V.R. Romanyuk, 4(2), (2012) 1-8 (2012).
- [80] E.S. Shibu, K. Kimura, T. Pradeep, Chem. Mater. 21, 3773 (2009).
- [81] D.H. Dahanayaka, J.X. Wang, S. Hossain, L.A. Bumm, J. Am. Chem. Soc. 128(18), 6052 (2006).
- [82] A.A. Vasko, T.I. Borodinova, O.A. Marchenko, S.S.Snegir, Appl. Nanosci. (2018). https://www.10.1007/s13204-018-0741-9
- [83] P.R. Sajanlal, T. Pradeep, 120(1), 79 (2008).
- [84] B. Radha, M. Arif, R. Datta, T.K. Kundu, G.U. Kulkarni, Nano Res. 3(10), 738 (2010).
- [85] T.K. Sau, C.J. Murphy, J. AM. CHEM. SOC. 126, 8648 (2004).
- [86] J.E. Millstone, S. Park, K.L. Shuford, L. Qin, G.C. Schatz, et.al., J. AM. CHEM. SOC. 127(15), 5312 (2005).
- [87] J. E. Millstone, G. S. Métraux, C. A. Mirkin, Advanced Functional Materials 16(9), 1209 (2006).
- [88] D. Lee, S. Hong, S. Park, Bull. Korean Chem. Soc. 32(10), 3575 (2011).
- [89] L. Scarabelli, M. Coronado-Puchau, J.J. Giner-Casares, J. Langer, L.M. Liz-Marzán, ACS Nano. 8(6), 5833 (2014).

- [90] V.R. Estrela-Llopis, T.I. Borodinova, I.N. Yurkova, in: Nano-Science: Colloidal and Interfacial Aspects". Ed. V.M.Starov, CPC Press Taylot and Francis Group, LLC, London, New York, 2010, pp. 307-369.
- [91] T. Ogi, N. Saitoh, T. Nomura, Y. Konishi, J Nanopart Res 12, 2531 (2010).
- [92] S.S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, et.al., Nature Materials 3, 482 (2004).
- [93] V.C. Verma, S.K. Singh, R. Solanki, S. Prakash, Nanoscale Res Lett 6:16 (2011).
- [94] A. Miranda, E. Malheiro, E. Skiba, P. Quaresma, P.A. Carvalho, et.al., Nanoscale 2, 2209 (2012).
- [95] H.-C. Chu, C.-H. Kuo, M.H. Huang, Inorganic Chemistry 45(2), 808 (2006).
- [96] F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P.D. Yang, Angew Chem-Int Edit 43, 3673 (2004).
- [97] B.C. Li, W. Cai, B. Cao, F. Sun, Y. Li, et.al., Adv. Funct. Mater 16, 83 (2006).
- [98] H. Liuab, Q. Yang, CrystEngComm 13, 2281 (2011).
- [99] T.I. Borodinova, V.I. Sapsay, V.R. Romanyuk, Journal of Nano- and Electronic Physics 7(1), 01032-1 (2015).
- [100] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, J. A. Chem. Soc., 72(11), 4847 (1950).
- [101] X. Xia, J. Zeng, L. K. Oetjen, Q. Li and Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. 134, 1793 (2012).
- [102] G. and E. Wang, Inorg. Chem. 46, 6740 (2007).
- [103] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, Adv. Funct. Mater. 19, 679 (2009).
- [104] E.D. Chidsey, D.N. Loiacono, N. Sleator, S. Nakahara, Surf. Sci. 200, 45 (1988).

- [105] M.H. Dishner, M.M. Ivey, J.C. Hemminger, J. Vac. Sci. Technol. A. 16(6), 3295(1998).
- [106] G.M. Watson, D. Gibbs, S. Song, A.R. Sandy, Phys. Rev. B. 52(16), 12329 (1995).
- [107] D. Fujita, A. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato, M. Iwatsuki, J. Vac. Sci. Technol. A. 15(3), 1613 (1997).
- [108] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, Phys. Rev. B. 42(15), 9307 (1997).
- [109] R.J. Nichols, T. Nouar, C.A. Lucas, W. Haiss, W.A. Hofer, Surf. Sci. 513, 263 (2002).
- [110] N. Takeuchi, C.T. Chan, K.M. Ho, Phys. Rev. B. 43(17), 13899 (1991).
- [111] L. Burgi, H. Brune, K. Kern, Phys. Rev.Lett. 89, 176801 (2002).
- [112] L.M. Siperko, J. Vac. Sci. Technol. B., 9(2), 1061 (1991).
- [113] P. Batra, N. Garcia, H. Rohrer, H. Salemink, E. Stoll, S. Ciraci, Surf. Sci., 181, 125 (1987).
- [114] H. Beyer, M. Muller, T. Schimmel, Appl. Phys.A., 68, 163 (1999).
- [115] G. Mahieu, B. Grandidier, D. Stievenard, C. Krzeminski, C. Delerue, C. Martineau, J. Roncali, Langmuir, 19, 3350 (2003).
- [116] C. J. Orendorff, Gole, A., T. K. Sau, C. J. Murphy, Anal. Chem. 77, 3261 (2005).
- [117] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. A 107, 3372 (2003).
- [118] G. Raschke, S. Brogl, A. S. Susha, A. L. Rogach, T. A. Klar, J. Feldmann, B. Fieres, N. Petkov, T. Bein, A. Nichtl, K. Kurzinger, Nano Lett. 4, 1853 (2004).
- [119] Y. Sun, Y. Xia, Anal. Chem. 74, 5297 (2002).
- [120] C. Sonnichsen, A. P. Alivisatos, Nano Lett. 5, 301 (2005).

- [121] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, J. Am. Chem. Soc. 128, 2115 (2006).
- [122] W. Huang, W. Qian, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 109, 18881 (2005).
- [123] J.S.Lee, Gold Bull 43(3), 189 (2010).
- [124] Y. Zhai, J.S. DuChene, Y.-Ch. Wang, J. Qiu, A.C. Johnston-Peck, et.al., Nature Materials 15, 889 (2016).
- [125] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett., 49(1), 57 (1982).
- [126] N. Garcia, F. Flores, Physica, 127(B), 137 (1984).
- [127] J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. B., 31(2), 805 (1985).
- [128] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E.Weibel, Phys. Rev. Lett., 50(2), 120 (1983).
- [129] J. Tersoff, Phys. Rev. B., 41, 1235 (1990).
- [130] O. Marchenko, J. Cousty, Phys. Rev. Lett. 84, 5363 (2000).
- [131] В.Л. Миронов, Основи скануючої зондової мікроскопії. 2004. Світ.
- [132] 12-Bit Programmable Magnetic Rotary Position Sensor. https://www.mouser.com/ds/2/588/AS5045DS0001012-00-1100894.pdf (2017)
- [133] Arduino Uno: Technical Specification. https://datasheet.octopart.com/A000066-Arduino-datasheet-38879526.pdf
- [134] 24-Bit Analog-to-Digital Converter (ADC) for Weigh. Scaleshttps://www.mouser.com/ds/2/813/hx711english-1022875.pdf
- [135] Stepper Motor NEMA 17. http://www.pbclinear.com/Download/DataSheet/Stepper-Motor-Support-Document.pdf
- [136] DRV8825 Stepper Motor Controller IC. http://www.ti.com/lit/ds/symlink/drv8825.pdf

- [137] T. Piatkowski, M. Wolski, Mechanism and Machine Theory 119, 3750 (2018).
- [138] T. Piatkowski, M. Wolski, AIP Conference Proceedings 1822, 020012 (2017). https://doi.org/doi.10.1063/1.4977686
- [139] A.A. Vasko, O.M. Braun, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets, Tribol. Lett., 66:74 (2018).
- [140] A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, A.A. Marchenko and O.M. Braun, Tribol. Lett., 67:49 (2019).
- [141] A. Le Bot, J. Scheibert, A.A. Vasko, O.M. Braun, Tribol. Lett., 67:53 (2019).
- [142] M. Schroeder, J. Acoust. Soc. Am., 37, 409 (1965).
- [143] E. Rigaud, J. Perret-Liaudet, M. Belin, L. Joly-Pottuz, J.-M. Martin, Tribology International 43, 320 (2010).
- [144] Lopatina Ya.Yu., Kutsenko V.Ye., Senenko A.I., Vasko A.A., Marchenko A.A. Self-assembly of long chain n-alkanes (n≥50) on atomically flat surfaces// V International conference "Nanotechnologies and nanomaterials"(NANO-2017). August 23-26, 2017. Chernivtsi, Ukraine. P. 21.
- [145] I. Denicolo, J. Doucet, A.F. Craievich, J. Chem. Phys., 78(3), 1465 (1983).
- [146] **А.А. Васько**, В.Є. Куценко, А.А. Марченко, О.М. Браун, А.Г. Наумовець, Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомногладких поверхнях, Доповіді НАНУ, 11, 40-47 (2018).
- [147] V.Ye.Kutsenko, A.A. Vasko, O.A. Marchenko, A.I. Senenko, Lowering of friction in monolayers of C24H50/C48H98 mixture, VI International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2018).-Kyiv, Ukraine. - P. 618, (2018).
- [148] J. Cousty, L.V. Pham, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 599 (2003).
- [149] M. Hibino., Langmuir, 32(19), 4705 (2016).

- [150] A. Marchenko, J. Cousty, Wear 254(10), 941 (2003).
- [151] J. Gao, W.D. Luedtke, U. Landman, Phys. Rev. Lett., 79, 705 (1997).
- [152] A. J. Groszek, Proc.R. Soc. London, 314(1519), 473 (1970).
- [153] A.I. Kitaigorodskii, Organic chemical crystallography. Consultants Bureau, New York (1961).
- [154] B. Ilan, G.M. Florio, M.S. Hybertsen, B.J. Berne, G.W. Flynn, Nano Lett., 8(10), 3160 (2008).
- [155] O. Endo, T. Horikoshi, N. Katsumata, K. Otani, T. Fujishima, H. Goto, K. Minami et al., J. Phys. Chem. C, 115 (13), 5720 (2011).
- [156] J. Cousty, L.V. Pham, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 599 (2003).
- [157] M. Hibino, Langmuir 32(19), 4705 (2016).
- [158] J.K. Spong, H.A. Mizes, Jr. L.J. LaComb, M.M. Dovek, J.E. Frommer, J.S. Foster, Nature 338, 137 (1989).
- [159] H. Ohtani, R.J. Wilson, S. Chiang, C.M. Mate, Phys. Rev. Lett. 60(23), 2398 (1998).
- [160] C. Morin, D. Simon, P. Sautet, J. Phys. Chem. B 108, 5653 (2004).
- [161] D.M. Cyr, B. Venkataraman, G.W. Flynn, J. Phys. Chem. 100, 13747 (1996).
- [162] E. Meyer, H.J. Hug, R. Bennewitz, Scanning Probe Microscopy-The lab on a Tip, Springer, Berlin, 2004.
- [163] Vasko A.A., Styopkin V.I., Cherepanov V.V., Marchenko O.A., Borodinova T.I. Synthesis and surface characterization of gold nanoprisms // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanosructures and on Nanobiotechnology.
  September 21-25, 2015. Kyiv, Ukraine. P.39.

- [164] T.I. Borodinova, V.I. 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, 36 (2016).
- [165] T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 16(2), 413 (2018).
- [166] Borodinova T.I., Styopkin V.I., Lopatina Ya.Y., Kutsenko V.E., Vasko A.A. 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.
- [167] К.И. Волков, П.Н. Загибалов, М.С. Мецик, Свойства, добыча и переработка слюды. - Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1971. - 350 с.
- [168] W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Goettingen Math. Phys. K1 11A, 135 (1927).
- [169] I.N. Stranski, Z. Phys. Chem. 136, 259 (1928).
- [170] J. Kim, S. Byun, A. J. Smith, J. Yu, J. Huang, J. Phys. Chem. Lett., 4, 1227-1232 (2013).
- [171] A. Yu. Polyakov, L. Yadgarov, R. Popovitz-Biro, V. A. Lebedev, I. Pinkas, Rita Rosentsveig, Y. Feldman, A. E. Goldt, E. A. Goodilin, R. Tenne, J. Phys. Chem. C 118, 2161 (2014).
- [172] X. Huang, Z. Zeng, S. Bao, M. Wang, X. Qi, Z. Fan, H. Zhang, Nature communications, 8 (2013).
- [173] K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, Dalton Transactions, Royal Society of Chemistry, 44(41), 17883 (2015).
- [174] W. Zhang, Y. Liu, R. Cao, Z. Li, Y. Zhang, Y. Tang, K. Fan, Journal of the American Chemical Society, 130(46), 15581 (2008).

- [175] T. Yao, Z. Sun, Y. Li, Z. Pan, H. Wei, Y. Xie, M. Nomura, Y. Niwa, W. Yan, Z. Wu, Y. Jiang, Q. Liu, S., J. Am. Chem. Soc. 132, 7696 (2010).
- [176] 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).
- [177] T.S. Sreeprasad, N. Phong, K. Namhoon, B. Vikas, Nano Lett. 13(9), 4434 (2013).
- [178] Borodinova T.I., Styopkin V.I., Vasko A.A., Marchenko O.A., Snegir S.V. Seedmediated 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.
- [179] 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).
- [180] T.I. Borodinova, V.I. 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. - 474.
- [181] М.Ю. Парийчук, Н.А. Копытина, К.А. Копытин, С.Ю. Кудряшов, Л.А. Онучак, Бутлеровские сообщения 40(12), 69 (2014).
- [182] Y. Groda, V. Vikhrenko, A. Poghosyan, P.K. Hakobyan, L.H. Arsenyan, A. Shahinyan, Electronic Journal of Natural Sciences 24, 60 (2015).