

СТМ ДОСЛІДЖЕННЯ НАДТОНКИХ ОРГАНІЧНИХ ПЛІВОК В УМОВАХ РІДИННОГО ОТОЧЕННЯ НА АТОМНО ГЛАДКИХ ПІДКЛАДКАХ Au(111)

Марченко О.А., Співак А.А.

*Україна, Київ, Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут».*

Авторами запропоновано оперативну технологію приготування атомно гладких реконструйованих підкладок Au(111) для отримання високовпорядкованих органічних плівок у рідинному середовищі.

Надтонкі органічні плівки (ОП), нанесені на ідеальну поверхню твердого тіла, є предметом інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень [1], що пов'язане з їх широким використанням в молекулярній електроніці [2], в приладах відображення інформації [3], при розробці сонячних батарей [4] та різних сенсорів [5]. Фізичні властивості таких плівок залежать від ступеня їх упорядкованості, яка в значній мірі визначається атомною структурою підкладки.

До середини 80-х років структура і властивості ОП вивчались виключно інтегральними методами з обмеженим просторовим розділенням [6, 7]. Після відкриття методу сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) стали можливими прямі спостереження молекулярних структур з просторовим розділенням, яке в окремих випадках досягає 0,001 нм [8, 9]. Переважна більшість СТМ-досліджень ОП у рідині була виконана на поверхнях високо орієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ) [10], або на поверхнях сколів пошаруватих напівпровідникових кристалів, таких як MoS₂, MoSe₂, WSe₂, WS₂ [11]. Однак, ці підкладки не мають технологічного значення, а дослідження на них мають більш модельний характер. У той же час, СТМ-дослідженням ОП на металевих поверхнях, зокрема на поверхні золота – стратегічно важливого матеріалу для мікроелектроніки – не приділялось достатньої уваги із-за відсутності відтворюваної технології приготування і довгочасової консервації атомно гладких підкладок в невакуумних умовах. Таким чином, проблема отримання ОП та СТМ-дослідження їх структури з молекулярним розділенням на інтерфейсі рідина-Au(111) залишається не вирішеною.

Автори отримали атомно гладкі реконструйовані поверхні Au(111) сформовані шляхом невакуумного відпалу в полум'ї пропан-бутан. Знайшли оптимальний режим відпалу, а також визначили, що реконструкція поверхні може бути застабілізована неполярною рідиною (*n*-тетрадеканом, C₁₄H₃₀). На прикладі молекул триаконтану (C₃₀H₆₂) продемонстровано, що інтерфейс *n*-тетрадекан/Au(111) відкриває можливість отримання

високовпорядкованих моношарових органічних плівок і їх СТМ-дослідження на субнанометровому рівні.

Для досліджень використовувався повітряний СТМ лабораторного виготовлення, адаптований до рідинного середовища. Функцію рідинної комірки виконував точковий притиск одноразового використання. СТМ-вимірювання проводились як на повітрі, так і в тонкому шарі розчинника (~10–20 мкм). Розтікання розчинника по поверхні підкладки обмежувалось малим об'ємом нанесеної рідини. Вістря для СТМ-вимірювань виготовлялися із платино-іридієвого дроту (Pt-Ir, 80%:20%, Ø250 мкм).

Основою для приготування атомно гладких підкладок Au(111) були свіжо сколоті поверхні монокристалічних пластин слюди з розмірами $100 \times 20 \times 0,2 \text{ мм}^3$. Для напилювання використовувалося чисте золото (99,999%, «Metron»). Плівки золота товщиною ~150±50 нм напилювалися зі швидкістю ~0,2–0,3 нм/с при тиску залишкових газів, що не перевищував $\sim 10^{-8}$ Па. Випарник являв собою керамічну циліндричну капсулу (Al_2O_3) із зовнішнім діаметром ~7 мм, висотою ~12 мм і товщиною стінок ~1 мм. Капсула встановлювалася на нагрівач.

Режим, що гарантує отримання реконструйованих поверхонь, підбирався експериментально. Щоб уникнути перегріву слюди ми прагнули мінімізувати час прогріву при високій температурі. Для того, щоб забезпечити відтворюваність процедури відпалу, околиця полум'я розбивалася на області з температурами 50–100°C, 100–200°C, 200–300°C и 300–400°C. Градування температурної шкали проводилася при включеному пальнику за допомогою термопари хромель-алюмель і наносилось на поверхню лабораторного стола. Спочатку підкладка прогрівалася при 50–100°C (~40 с.), потім, переміщалася в область із більш високою температурою.

Для демонстрації упорядковуючих властивостей реконструйованої поверхні Au(111) ми провели нанесення моношарової плівки триаконтана $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, розчиненого в *n*-тетрадекані (рис. 1). Як видно, моношар триаконтана має ламелевидну структуру. Ламелі являють собою щільно упаковані збірки стрижевидних об'єктів, довжина яких добре співвідноситься з довжиною молекул $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$. По даним спектроскопії розчинів *n*-алканів відомо, що при кімнатній температурі алкільні ланцюжки піддаються сильній конформації [12]. Однак, при адсорбції на Au(111) ми не виявили відхилень форми молекул від стрижевидної, за винятком незначних вигинів осей молекул (у межах ~5°) та поворотів кінцевих CH_3 -груп.

Взаємна орієнтація моношару і підкладки визначалася за кутом нахилу головних осей молекул до прямолінійних ділянок ліній реконструкції, які, як відомо, паралельні напрямку <112> або йому еквівалентному [13]. Ми встановили, що цей кут близький до

30°, із чого слідує, що головні осі молекул триаконтана паралельні напрямку $\langle 110 \rangle$, відзначеному на рис 1.

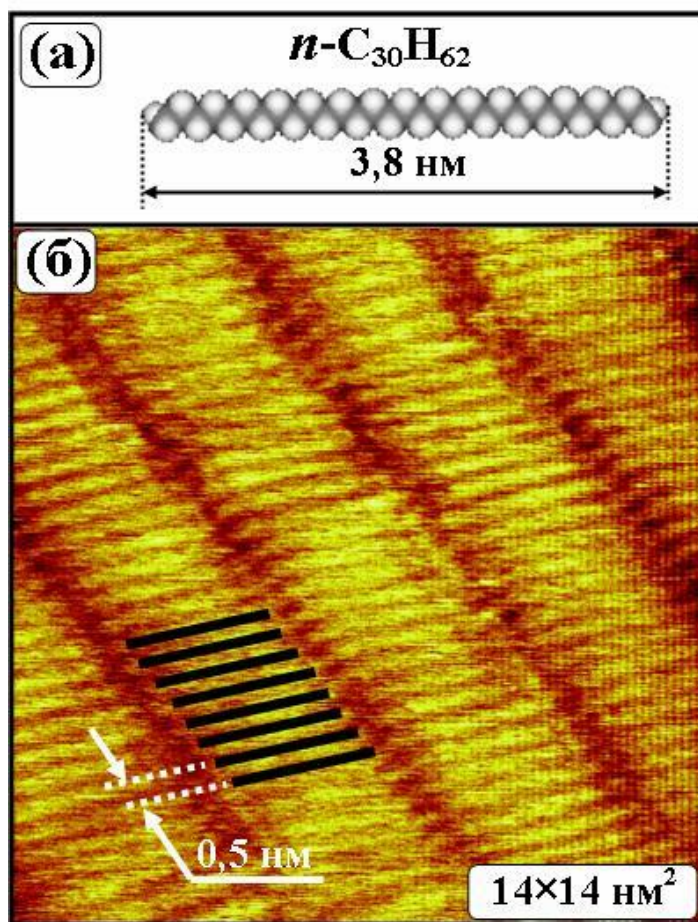


Рис. 1. (а) – модель молекули n -триаконтану n -C₃₀H₆₂. (б) – Молекулярне розділення моношарової плівки n -триаконтану на інтерфейсі n -тетрадекан/реконструйована поверхня Au(111). Молекули формують ламелевидне пакування. Параметри сканування: $I_t = 0,35$ нА, $U_t = 0,15$ В

Таким чином, в авторами запропоновано оперативний спосіб приготування атомно гладких підкладок Au(111) для отримання і подальших СТМ досліджень високовпорядкованих органічних плівок у рідинному середовищі. Показано, що структура реконструкції поверхні Au(111) може бути застабілізована нанесенням тонкого шару рідких n -алканів. На інтерфейсі n -тетрадекан/Au(111) за допомогою сканувального тунельного мікроскопа проведено візуалізацію високо впорядкованих моношарових плівок n -триаконтану C₃₀H₆₂ з молекулярним розділенням. Отримані результати дають можливість подальшого дослідження ОП отриманих осадженням з різноманітних n -алканів.

Список використаної літератури

1. Weaver J.F., Carlsson A.F., Madix R.J. *The adsorption and reaction of low molecular weight alkanes on metallic single crystal surfaces* // *Surf. Sci. Rep.* – 2003. – V. 50. – P. 107–109.
2. Hu W., Nakashima H., Furukawa K., Kashimura Y., Ajito K., Liu Y., Zhu D., Torimitsu K. *A self-assembled nano optical switch and transistor based on a rigid conjugated polymer, thioacetyl-end-functionalized poly(para-phenylene ethynylene)* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 2804–2805.
3. Maier S.A., Brongersma M.L., Kik P.G., Meltzer S., Requicha A. A. G., Atwater H. A. *Plasmonics – a route to nanoscale optical devices* // *Adv. Mat.* – 2001. – V. 13, № 19. – P. 1501–1505.
4. Naoki N., Toshimitsu T., Yasuhiko S. *Alpha-thiophene octamer as a new class of photoactive material for photoelectrical conversion* // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7, № 7. – P. 647–648.
5. Sakiyama H., Ito T. *A molecular pyroelectric using a chiral zinc(II) complex: high pyroelectric coefficient by second-order pyroelectricity* // *Chem. Lett.* – 2001. – V. 30, № 6. – P. 496–497.
6. Petty M.C. *Langmuir-Blodgett films.* – Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1996. – 243 p.
7. Herwig K.W., Matthies B., Taub H. *Solvent effects on the monolayer structure of long n-alkane molecules adsorbed on graphite* // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 75, № 17. – P. 3154–3157.
8. Binning G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E. *Surface studies by scanning tunneling microscopy* // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 49, № 1. – P. 57–60.
9. *Scanning tunneling microscopy at solid-liquid interface (From “Modern characterization methods of surfactants”)* / Ed. By Rabe J.P., Binks P. – Marcel Dekker. – 1999. – P. 63–82.
10. Siperko L.M. *Scanning tunneling microscopy of various graphitic surfaces* // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1991. – V. 9, № 2. – P. 1061–1063.
11. Wang C., Slough C.G., Coleman R.V. *Spectroscopy of dihalcogenides and trichalcogenides using scanning tunneling microscopy* // *Vac. Sci. Technol. B.* – 1991. – V. 9, № 2. – P. 1048–1051.
12. Meyer A. Y., Allinger N. L. *Conformational analysis. Applications of molecular mechanics method to organic halides* // *Tetrahedron.* – 1975. – V. 31. – P. 1971–1978.
13. Marchenko A., Xie Z.X., Cousty J., Pham Van L. *Structures of self-assembled monolayer of alkanes adsorbed on Au(111) surfaces* // *Surface and Interface Analysis.* – 2000. – V. 30. – P. 167–169.