

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

На правах рукопису

МАРЧЕНКО ОЛЕКСАНДР АНАТОЛІЙОВИЧ

СКАНУЮЧА ТУНЕЛЬНА МІКРОСКОПІЯ  
ТОНКІХ ПЛІВОК ДОВГОЛАНЦЮЖКОВИХ  
АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК

Спеціальність 01.04.18. - фізика поверхні

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико - математичних наук



АВ 37.130

Робота виконана у відділі фізичної електроніки Інституту фізики  
НАН України.

Науковий керівник: чл.-кор. АН України, доктор фізико -  
математичних наук, професор  
Наумовець Антон Григорович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор Ширшов Юрій Михайлович

кандидат фізико - математичних наук  
Коваль Віталій Іллішович

Провідна організація: Національний університет ім. Т. Шевченка

Захист відбудеться "27" БЕРЕЗНЯ 1997р. о 14<sup>30</sup> годині  
на засіданні спеціалізованої вченої ради К.01.96.02 при Інституті  
фізики НАН України ( 252022, Київ, проспект Науки, 46 )

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці  
Інституту фізики НАН України.

Автореферат розісланий "19" ЛЮТОГО 1997р.

Вченій секретар спеціалізованої Ради  
кандидат фізико - математичних наук

Пржонська О.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми

Останнім часом дедалі більший інтерес викликають дослідження надтонких органічних плівок (ОП), що пов'язане зокрема з перспективами їх використання в молекулярній електроніці [1], при розробці органічних металів [2], в піроселектричних детекторах [3] та інших сенсорах.

Основою пристроїв, які використовують ОП, є тонкий орієнтований молекулярний шар, розміщений на твердій підкладці. Тому не дивно, що найбільшу увагу дослідників привертають фактори, які визначають структуру і властивості ОП, а саме:

- вплив атомної структури та інших характеристик підкладки;
- структура перших мономолекулярних шарів, їх взаємодія з підкладкою і між собою;
- міжмолекулярна взаємодія в межах плівки.

Після відкриття скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) у 1982 році [4] стали можливими безпосередні структурні дослідження ОП на молекулярному рівні. До 1990р. це були переважно дослідження плівок Ленгмюра-Блоджет (ЛБ). Однак, як відомо, суттєвим недоліком ЛБ-технології є те, що органічна плівка на етапі її отримання контактує з рідиною. Ця обставина не дозволяє сумішувати ЛБ-метод з традиційними вакуумними технологіями, що значно звужує перспективу використання ЛБ-плівок в нанoeлектроніці. Альтернативним ("сухим") методом отримання ОП є вакуумне напилення. СТМ-дослідження вакуумно напилених органічних плівок (ВНОП) тільки-но розпочинаються ( на теперішній час виконано не більше 20 робіт). Залишаються невивченими такі питання прикладної і фундаментальної фізики ОП, як:

- механізми транспорту заряду через ОП;
- механізми формування СТМ-зображень ОП;
- вплив тунельного струму, електричного поля та швидкості сканування на структуру досліджуваних ОП.

ДНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Таким чином, вивчення структури і властивостей ОП, та факторів, що на них впливають, є актуальною проблемою як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору.

#### Мета дисертаційної роботи:

- дослідження поверхні  $\text{LaV}_6(100)$  методом скануючої тунельної мікроскопії та з'ясування можливості використання цієї підосапки в атмосферних умовах;
- дослідження структури надтонких вакуумно напилених плівок довголанцюжкових аліфатичних сполук  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$  (стеарат натрію, NaSt),  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$  (стеарат калію, KSt),  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOLi}$  (стеарат літію, LiSt) та  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{CO}$  (стеарон,  $\text{St}_2\text{CO}$ ) на поверхні монокристалу  $\text{LaV}_6(100)$  методом скануючої тунельної мікроскопії;
- розвиток уявлень про чинники, які впливають на структуру органічних плівок;
- дослідження процесів упорядкування вакуумно напилених плівок стеарату калію електричним полем скануючого вістря.

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

- 1) Отримано атомно - розділене СТМ-зображення свіжого сколу монокристала  $\text{LaV}_6(100)$  в атмосферних умовах. Показано, що протягом 8-10 годин після сколювання ця поверхня має достатню провідність, залишається атомно гладкою і може використовуватись як підосапка в СТМ-дослідженнях органічних плівок. Таким чином, підосапку  $\text{LaV}_6$  введено в практику СТМ.
- 2) Проведено порівняльні дослідження структури вакуумно напилених моношарових плівок NaSt, KSt та LiSt на  $\text{LaV}_6(100)$ . Незважаючи на схожість хімічних формул молекул, структури відповідних моношарів радикально відрізняються.
- 3) Експериментально знайдено ефект упорядкування вакуумно напилених плівок KSt електричним полем скануючого вістря. Ефект залежить від

параметрів режиму роботи СТМ та стану підкладки.

4) Досліджено структуру вакуумно напиленої моношарової плівки стеарону на поверхні  $\text{LaB}_6(100)$ . Встановлено, що молекули стеарону утворюють на поверхні  $\text{LaB}_6(100)$  несумірну структуру (період у плівці перевищує період підкладки на  $\approx 0.06\text{нм}$ ).

#### Практична цінність роботи.

1) В практику СТМ вперше введено підкладку  $\text{LaB}_6(100)$ , яка може використовуватись при монтуванні молекулярних структур.

2) Знайдений ефект упорядкування вакуумно напилених плівок  $\text{KSt}$  може стати основою методу отримання упорядкованих молекулярних структур. Перевагою такого методу над традиційними технологіями (Ленгмюра-Блоджет, Шефера), є те, що молекули речовини не контактують з рідиною.

3) Результати СТМ-досліджень  $\text{NaSt}$ ,  $\text{KSt}$ ,  $\text{LiSt}$  та стеарону на підкладці  $\text{LaB}_6(100)$  можуть бути використані при вивченні структури органічних плівок інших довголанцюжкових аліфатичних сполук як методом СТМ, так і іншими методами, а також при дослідженні піроелектричних властивостей органічних плівок.

#### Основні положення, що виносяться на захист.

1) Поверхня свіжосколотого монокристала гексабориду лантану  $\text{LaB}_6$  має достатню провідність і стабільність для СТМ-досліджень в атмосферних умовах. Її застосування в СТМ-дослідженнях розширює можливості методу в цілому при вивченні органічних плівок.

2) Структури моношарових вакуумно напилених плівок  $\text{NaSt}$  та  $\text{KSt}$  на поверхні сколу монокристала  $\text{LaB}_6(100)$  радикально відрізняються. Молекули  $\text{NaSt}$  орієнтовані паралельно підкладці і утворюють сумірну з нею структуру з періодом  $\approx 0.4 \pm 0.02$  нм. Молекули  $\text{KSt}$  розташовані під кутом  $\approx 35\pm 45^\circ$  до нормалі підкладки і утворюють блоки розміром  $1.5\pm 2$  нм, які розділені "провалами".

3) Початково розупорядкована вакуумно напилена плівка  $\text{KSt}$  упорядковується під дією електричного поля скануючого вістря. Ефект

упорядкування спостерігається при швидкостях сканування більших  $90 \pm 100$  нм/сек.

4) Молекули стсарону утворюють на поверхні  $\text{LaV}_6(100)$  структуру з періодом  $0.47 \pm 0.03$  нм. Орієнтація цих молекул задається підкладкою, а період структури - міжмолекулярною взаємодією.

**Внесок автора** в опубліковані праці полягає у наступному:

- самостійному виготовленні скануючого тунельного мікроскопа;
- активній участі у постановці фізичних задач;
- самостійному проведенні всіх СТМ- досліджень;
- обробці та інтерпретації результатів досліджень;
- безпосередній участі у написанні статей, що лягли в основу дисертаційної роботи;
- представленні результатів роботи на наукових конференціях.

**Достовірність результатів** та висновків обґрунтовується повторюваністю при різнотипних дослідженнях, паралельним використанням різних сучасних експериментальних методів вимірювання, коректною оцінкою точності вимірювань, узгодженням ряду експериментальних результатів роботи з результатами інших авторів, отриманими альтернативними методами.

**Апробація роботи.**

Матеріали дисертації доповідалися і обговорювалися на таких конференціях:

Всесоюзній школі-конференції "Технологія, структура і властивості лентяжорівських плівок і біомембран", Алушта, 21 вересня - 2 жовтня 1989 р.;

21-ій Всесоюзній конференції з емісійної електроніки, Ленінград, 15-20 грудня 1990 р.;

6-й Європейській конференції з органічних плівок, Смолянція, Словачія, 11-15 вересня 1994 р.;

7-й міжнародній конференції "Організовані органічні плівки", Нумана (Анкова), Італія, 10-15 вересня 1995 р.;

3-й міжнародній конференції "Молекулярна спектроскопія", Вроцлав, Польща, 7-10 грудня 1995 р.;

4-му Українсько-польському семінарі "Фізика f-сполук", Київ, Україна, 4-5 червня 1996 р.;

43-му Міжнародному симпозіумі з польової електронної емісії, Москва, 14-18 липня 1996 р.;

7-й Європейській конференції з органічних плівок, Шеффілд, Англія, 11-14 вересня 1996 р.;

16-й Європейській конференції з фізики поверхні, Генуя, Італія, 9 - 13 вересня 1996р.;

2-й Міжнародній нараді з фізики поверхні "Схід-Захід", Пампорово, Болгарія, 18-24 лютого 1996р.;

на підсумкових наукових конференціях інституту фізики НАН України, Київ, 1993, 1994 р.р.

Публікації. На тему дисертаційної роботи опубліковано 7 статей і 11 тез доповідей.

#### Структура дисертації

Дисертація складається із вступу, трьох частин, підсумкового розділу і списку цитованої літератури.

#### Короткий зміст дисертації

У вступі обгрунтовано актуальність теми, сформульовано положення, що захищаються, відображено новизну і практичне значення роботи.

Частина I має оглядовий характер і присвячена аналізу СТМ-досліджень надтонких (моношарових і субмоношарових) органічних плівок (ОП).

Саме ці дослідження мають велике значення з таких причин:

- ще залишаються невивченими фундаментальні питання фізики ОП;
- упорядковані плівки органічних молекул можуть стати основою майбутніх молекулярних інтегральних схем;
- структура і властивості багатшарових ОП значною мірою визначаються першим моношаром молекул.

Структура та властивості ОП вивчалися і раніше методами оптичної та електронної мікроскопії, дифракційними, спектроскопічними та іншими методами. Однак тільки дослідження методом скануючої тунельної мікроскопії дозволяють отримати інформацію про ОП у прямому просторі з унікальною роздільною здатністю, що становить десятки частки ангстрему.

Адекватне тлумачення результатів СТМ-вимірювань неможливе без теорії скануючого тунельного мікроскопа, тому в першій частині спочатку викладені основні уявлення про тунелювання, а також математична модель функціонування схеми зворотнього зв'язку СТМ та її аналіз.

Далі розглянуто роботи початкового періоду (1987- 1989р.р.), в яких окреслилося коло основних проблем, що виникають у СТМ-дослідженнях ОП, а саме:

- проблема підкладки;
- вплив технології приготування і технологічних параметрів на структуру ОП;
- проблема впливу самого СТМ на структуру і зображення ОП;
- проблема контрольованого впливу на властивості ОП.

Підкладка, що використовується в СТМ-дослідженнях, повинна бути атомно гладкою, достатньо провідною, хімічно інертною, достатньо твердою, і при тому бажано, щоб її робота виходу була якнайменшою. Крім того, взаємодія молекул речовини з підкладкою повинна бути настільки сильною, щоб електричне поле вістря не порушувало структуру ОП. Таким вимогам тільки частково відповідають високоорієнтований піролітичний графіт (ВОПГ)[5], діхалькогеніди перехідних металів ( $WSe_2$ ,  $MoSe_2$ ) [6] і меншою мірою плівки благородних металів, які навілені на атомно гладкі поверхні. Несистематичний характер досліджень ОП часто обумовлений саме відсутністю оптимальної підкладки, тому пошук нових підкладок є важливим для розвитку методу СТМ.

Структура і властивості ОП залежать від технології приготування та стану підкладки, тому в частині I зроблено короткий огляд традиційних методів препарування ОП, а саме методів Ленгмюра-Блоджет і Шеффера, а також методу отримання ОП з розчину. Переважна більшість СТМ-досліджень присвячена плівкам Ленгмюра-Блоджет, тому вплив параметрів цієї технології (швидкість нанесення, поверхневий тиск) на структуру ОП оглянуто більш детально.

На структуру ОП суттєво впливають електричне поле, яке існує між

вістря та підкладкою, тунельний струм і швидкість сканування, тому в частині I окремо розглядаються дослідження впливу параметрів режиму роботи СТМ на структуру і зображення ОП. Так, Ленг та ін. [7] вперше спостерігали, що зміни тунельного струму та напруженості електричного поля впливають на структуру плівок DL- $\alpha$ -м-фосфатної кислоти на графіті. Сатобаяши та ін. [8] вперше знайшли такі режими роботи СТМ, при яких була можлива реєстрація хвиль зарядової густини в плівках поліаміду. Лу та ін. [9], показали, що електричне поле вістря може упорядковувати плівку. Ці результати та дослідження інших авторів виявили складний характер формування СТМ-зображень та продемонстрували можливість керування властивостями ОП за допомогою СТМ.

Окремо розглянуто СТМ-дослідження вакуумно наплених ОП (ВНОП). Як відомо, такі плівки частіше розупорядковані. Але Матцуніджі та ін. [10] знайшли, що молекули в ВНОП можуть утворювати упорядковані структури. Якщо ВНОП утворені з молекул, які мають значний власний або наведений дипольний момент, то стає можливим контролювано діяти на них електричним полем вістря (транспортувати їх по підкладці, змінювати орієнтацію та ін.). Таким чином, відкриваються перспективи цілеспрямованого монтажу штучних молекулярних структур за допомогою СТМ.

В частині I окремо розглянуто СТМ-дослідження

ОП довголанцюжкових аліфатичних сполук, вакуумно наплених плівки яких є об'єктом досліджень у цій роботі.

**Частина 2** присвячена методиці експерименту.

В роботі використовувався скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) власного виготовлення для досліджень в атмосферних умовах. Скануючий вузол являв собою тріпод Бінніга, до якого кріпилися вістря з вольфраму. Вістря виготовлялися у кожному випадку шляхом електрохімічного травлення рекристалізованого дроту  $\varnothing$  100мкм у 4% розчині NaOH при змінній напрузі  $U = 3+4V$  з частотою  $f = 50+100Gц$ . Час травлення становив 2-3 хвилини. Використовувалася також технологія механічного заточування вістря.

Електронна частина СТМ включала схему зворотнього зв'язку, високовольтні підсилювачі, крейт-контролер "КАМАК" і ПЕОМ "ІВМ-386", яка була зв'язана з СТМ за допомогою спеціально виготовленого інтерфейсу. Програмне забезпечення дозволяло накопичувати інформацію у вигляді тривимірного масиву, обробляти її та виводити на екран дисплею або роздруковувати.

СТМ дозволяв проводити вимірювання в таких режимах:

- постійного тунельного струму;
- постійної середньої відстані;
- модуляції напруги тунельного проміжку.

Виготовлений і випробуваний СТМ мав такі характеристики:

розмір растру сканування - від  $5 \times 5 \text{ нм}^2$  до  $200 \times 200 \text{ нм}^2$ ;

роздільня  $\approx 0.05 \text{ нм}$ ;

температурний дрейф  $\approx 2 \text{ нм/хв.}$

**Приготування підкладок.** Підкладки виготовлялися з монокристалу  $\text{LaV}_6$  шляхом механічного сколювання, після чого приклеювалися до скляної платівки з провідним покриттям. Час приготування підкладки становив  $\approx 5-7$  хвилин.

**Напилення органічних плівок.** Напилення речовин  $\text{NaSt}$ ,  $\text{KSt}$ ,  $\text{LiSt}$  та  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{CO}$  проводилося у вакуумних умовах (залишковий тиск  $P \approx 10^{-3} \text{ Па}$ ) з швидкістю напилення 2-10 моношарів за хвилину.

Температура підкладки становила  $\approx 300 \text{ К}$ . Вагова товщина плівок визначалася за допомогою кварцевих терез. Температура випаровувача становила  $190-200^\circ\text{C}$  для  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{CO}$ ,  $260-280^\circ\text{C}$  для  $\text{KSt}$  і  $270-290^\circ\text{C}$  для  $\text{NaSt}$  та  $\text{LiSt}$ . Для доведення того, що молекули не диссоціюють при випаровуванні, плівки аналізувалися методом інфрачервоної спектроскопії (Боровиков та ін. [11]).

**В частині 3** викладено результати досліджень та проведено їх обговорення.

**СТМ-дослідження поверхні  $\text{LaV}_6(100)$ .**

Вивчався рельєф свіжих зразків (30-60хв. після сколювання) і зразків, які були витримані в атмосферних умовах протягом 10 годин. На свіжих

поверхнях вдавалося отримувати СТМ-зображення з фрагментами атомного розділення, що було неможливим на зразках, які були витримані в атмосферних умовах більш ніж годину.

Результати Оже-спектроскопії, отримані В.Я.Шлюко та ін. [12] вказують на те, що підкладка окислюється, чим, ймовірно, і пояснюється неможливість отримання атомного розділення через годину після сколювання. Проведені нами вимірювання роботи виходу підкладки вказують на те, що вона приблизно за годину після сколювання зростає на  $\approx 0,6-0,7\text{eV}$ . Проте на окислених зразках були отримані добре відтворювані СТМ-зображення з атомно гладкими ділянками розміром до 100-150 нм. СТМ-дослідження виявили, що підкладка  $\text{LaB}_6(100)$  є стійкою до тунельного струму і електричного поля, достатньо провідною, механічно міцною і, таким чином, може ефективно використовуватися для СТМ-досліджень органічних плівок.

Дослідження KSt на  $\text{LaB}_6(100)$ .

Структура і властивості плівки KSt залежать від стану підкладки. На свіжій поверхні  $\text{LaB}_6(100)$  при покриттях  $\theta < 1$  молекули KSt утворюють блочну структуру, яка зображена на рис. 1.



Рис.1. СТМ-зображення плівки KSt на свіжій підкладці  $\text{LaB}_6(100)$ .

Тунельний струм  $I_t = 1\text{nA}$ , напруга тунельного проміжку  $U_t = 0,5\text{V}$ .

Довгі осі молекул в блоках нахилені до підкладки. Кут нахилу становить  $\approx 40-50^\circ$ . Нахил молекул підтверджується і результатами ІЧ-спектроскопії багат шарових плівок KSt. Об'єднання молекул в блоки можна пояснити взаємодією алкільних ланцюгів, які прагнуть реалізувати упакування, характерне для *n*-парафінів. Однак таке упакування не може рівномірно розповсюджуватися на всю підкладку тому, що цьому протидіє сильна взаємодія полярних закінчень молекул з підкладкою.

Коли покриття лежать в межах  $1 < \theta < 1.5$  і вістря наближається до плівки з вимкнутими розгортками, воно чіпляє окремі молекули KSt з надшарових агрегатів, і отримати відтворювані СТМ-топограми не вдається. Ми використали нетрадиційний спосіб наближення вістря до підкладки - з ввімкнутими розгортками. Якщо швидкість руху вістря є оптимальною, то початково розупорядковані агрегати молекул упорядковуються і з часом утворюють стабільну структуру. Таким чином, знайдено ефект упорядкування плівок KSt на свіжосколотій поверхні  $\text{LaB}_6(100)$  електричним полем скануючого вістря. Ефект залежить від швидкості сканування вістря і спостерігається при швидкостях, що перевищують  $\approx 90$  нм/сек.

При покриттях  $\theta > 1.5$  отримати відтворювані СТМ-топограми плівок KSt на свіжій поверхні  $\text{LaB}_6(100)$  не вдавалося.

На окисленій поверхні  $\text{LaB}_6(100)$  при покриттях  $0 < \theta < 2$  окремі молекули і молекулярні згустки у плівці KSt під дією скануючого вістря перемішуються по підкладці і об'єднуються в кластери. Кластери є стійкими при тунельних струмах  $I_t < 1-1.5$  нА і напругах  $U_t < 0.4$  В. Відтворюваність СТМ-зображень практично не залежить від швидкості сканування.

При покриттях  $\theta > 2$  результати не відтворювались.

#### Дослідження NaSt на $\text{LaB}_6(100)$ .

Відтворювані СТМ-зображення вдавалося одержувати для плівок NaSt, які були напилені як на свіжі поверхні  $\text{LaB}_6(100)$ , так і на окислені

поверхні ( витримані на атмосфері протягом 1-2 години ). При покриттях  $\theta \approx 1$  молекули NaSt утворюють однорідну стабільну плівку, яка майже однорідно заповнює поверхню підкладки (рис.2 ).



Рис.2. STM-зображення плівки NaSt на поверхні  $\text{LaB}_6(100)$ .

Тунельний струм  $I_t = 1 \text{ нА}$ , напруга тунельного проміжку  $U_t = 0.4 \text{ В}$ .

Як відомо, молекули довголанцюжкових сполук можуть конформувати, і тому атоми вуглецю в молекулах NaSt розташовані не вздовж прямої лінії, а утворюють "зіг-заг". Форма зіг-загу повторюється у всіх молекул в границях однорідної ділянки і, як ми припускаємо, визначається конформацією першої молекули в момент адсорбції. При покриттях  $\theta < 1$  плівка має острівцеву структуру. На відміну від молекул KSt, довгі осі молекул NaSt розташовуються паралельно площині підкладки. Світлі плямки на півтоновому STM-зображенні приписуються  $\text{CH}_2$ -групам молекул NaSt. Топографічна висота плямок становить  $\approx 1\text{-}2 \text{ нм}$  і не відповідає поперечному розміру молекули NaSt, який дорівнює  $\approx 0.3 \text{ нм}$ . Причина розбіжності може полягати в тому, що електричне поле

скануючого вістря притягує  $\text{CH}_2$ -групи молекул. Під впливом такої взаємодії фрагменти молекули рухаються вздовж нормалі до підкладки і, таким чином, збільшують Z-сигнал.

При покриттях  $\theta > 1$  отримати відтворювані СТМ-зображення не вдавалося, оскільки вістря, ймовірно, захоплювало окремі молекули NaSt і руйнувало досліджувану плівку.

#### Дослідження LiSt на $\text{LaB}_6(100)$ .

І на свіжій і на окисленій підкладці як при покриттях  $\theta < 1$ , так і при  $\theta > 1$  отримати відтворювані СТМ-зображення плівок LiSt не вдавалося. Зменшення тунельного струму і напруги на тунельному проміжку не приводило до успіху. Взаємодія молекул LiSt з вістрям перевищувала їх взаємодію з підкладкою, що не дозволяло проводити вимірювання.

#### Дослідження стеарону на $\text{LaB}_6(100)$ .

Плівки стеарону напилювалися на свіжосколоту поверхню  $\text{LaB}_6(100)$ . СТМ-дослідження виявили, що у першому моношарі алкільні ланцюги і, відповідно, довгі осі молекул стеарону орієнтовані паралельно площині підкладки. Молекули утворюють упорядковану плівку, в якій осі орієнтовані у напрямку [110] поверхні  $\text{LaB}_6(100)$ , вздовж якого розташовані або атоми лантану, або атоми бору. Аналіз СТМ-зображення вказує на те, що молекули стеарону утворюють на поверхні  $\text{LaB}_6(100)$  несумірну структуру, орієнтація в якій задається підкладкою, а період - міжмолекулярною взаємодією. При  $\theta < 1$  плівка мала острівцеву структуру. В межах острівців молекули мали таку ж орієнтацію, як і в суцільній плівці. При  $\theta > 1$  СТМ-зображення були невідтворюваними.

#### Висновки.

1) Результати досліджень поверхні  $\text{LaB}_6(100)$  показали можливість її використання як підкладки у СТМ-дослідженнях. Завдяки ряду властивостей ( достатня провідність, стійкість до електричного поля, відносна хімічна інертність, твердість, атомна гладкість сколів) поверхня  $\text{LaB}_6(100)$  доповнює асортимент традиційних підкладок, що розширює можливості СТМ-методу в цілому. Порівняльно низька робота виходу ( $\approx 3\text{eV}$ ) визначає особливе місце  $\text{LaB}_6(100)$  серед СТМ-підкладок.

Завдяки цій обставині стає можливим проводити неруйнівні СТМ-дослідження більш товстих і менш провідних органічних плівок.

2) На підкладці  $\text{LaV}_6(100)$  проведено систематичні дослідження вакуумно наапиленних плівок довголанцюжкових алифатичних сполук  $\text{KSt}$ ,  $\text{NaSt}$ ,  $\text{LiSt}$  та  $\text{St}_2\text{CO}$ , що було неможливим на традиційних підкладках. Незважаючи на схожість хімічних формул речовин, СТМ-дослідження вказують на радикальну розбіжність структур і властивостей відповідних плівок. Ці результати приводять до висновку про те, що полярні закінчення молекул (іони  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) суттєво впливають на властивості молекул у цілому.

3) Для плівок  $\text{KSt}$  знайдено ефект упорядкування структури електричним полем скануючого вістря. Ефект може стати основою нового, сумісного з сучасними вакуумними технологіями методу отримання упорядкованих молекулярних структур.

4) Використання нового способу наближення вістря до підкладки, а також дослідження впливу режиму роботи СТМ на структуру ОП дозволили знайти оптимальні параметри режиму, при яких стало можливим СТМ-дослідження вибраних ОП.

Основні результати роботи опубліковано в статтях:

1) В.В.Гонзар, А.А.Марченко, А.Г.Наумовец, В.И.Степкин, Д.Т.Таращенко, В.В.Черепанов. Исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт стеарата и бегената бария на золоте и кремнии методами растровой электронной и сканирующей туннельной микроскопии. // Укр. физ. журн. - 1991. - 36, №1. - С.108-116.

2) А.Ю. Боровиков, А.А. Марченко, А.Г. Наумовец, Г.А. Пучковская, В.И. Степкин, Д.Т. Таращенко, В.В. Черепанов. Исследование роста сверхтонких пленок длинноцепочечных алифатических соединений при напылении в вакууме на  $\text{NaCl}(100)$ ,  $\text{LaV}_6(100)$  и графит (0001). // Известия РАН. - 1994. - 58, №10. - С.160 - 165.

3) A.Yu. Borovikov, V.V.Cherepanov, A.A.Marchenko, A.G.Naumovets, G.A.Puchkovskaya, V.I.Styopkin. An investigation of growth and pyroelectrical properties of thin films of alkali metal stearates obtained by vacuum deposition. // Metal/Nonmetal Microsystems: Physics, Technology, and Applications. SPIE Proceedings. - 1995. - 2780 - P.276-278.

4) А.В.Минакова, А.А.Марченко, Н.В.Минаков, В.В.Черепанов. Исследование начальных стадий фазовых превращений в железе при отрицательных температурах методами просвечивающей электронной сканирующей туннельной микроскопии.// Металлофизика и новейшие технологии.- 1995.-17, № 1.- С. 56- 61.

5) А.И.Рубан, Э.М.Руденко, А.А.Марченко, А.Г.Наумовец, Д.Т.Тарашенко, В.В.Черепанов. Исследование атомно-слоевой структуры поверхности тонких пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  методом сканирующей туннельной микроскопии.//Металлофизика и новейшие технологии.-1995.-17, № 8.- С. 56- 63.

6) А.Ю. Боровиков, Л.В. Леваш, А.А. Марченко, А.Г. Наумовец, Г.А. Пучковская, В.Б. Самойлов, В.И. Степкин, Д.Т. Тарашенко, В.В. Черепанов. Структура и пьезоэлектрический эффект в тонких пленках стеаратов щелочных металлов // Кристаллография. -1996.-41,№6-С.1-6.

7) А.Yu. Borovikov, T.A.Gavrilkov, A.A. Marchenko, A.G Naumovets, G.A.Puchkovskaya, V.I. Styopkin. Growth, molecular structure and pyroelectric properties of vacuum deposited thin films of stearic acid and its alkali metal salts.// Thin films and phase transitions on surfaces, ed. by M.Michailov, Coral press, Sofia.- 1996.- P.43-57.

та в тезис доповідей:

8) А.А.Марченко, А.Г.Наумовец, Д.Т.Тарашенко. Сканирующий туннельный микроскоп для исследования структуры лентгюровских пленок.// Тезисы школы-конференции по биоорганической химии (технология, структура, свойства лентгюровских пленок и биомембран) Алушта.- 1989.- С.7.

9) В.В.Гоичар, А.А.Марченко, Н.А.Муляко, А.Г.Наумовец, В.И.Степкин, Д.Т.Тарашенко, В.В. Черепанов. Мономолекулярные пленки стеарата бария на золоте и кремнии: вторичноэмиссионные свойства, туннельные характеристики, влияние на работу выхода.// Тезисы 21-й всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Ленинград.- 1990.- С.83.

10) А.Ю. Borovikov, V.V.Cherepanov, L.V.Levash, A.A. Marchenko, A.G. Naumovets, G.A.Puchkovskaya, V.B.Samoilov, V.I. Styopkin. Structure

and pyroelectric effect in vacuum deposited thin films of organic compounds.// Abstract of 5th European Conference on Organic Films (ECOF-5).Smolenice Castle, Slovak Republic.- 1994.- P.94.

11) A.Yu. Borovikov, T.A.Gavrilko, A.A. Marchenko,

A.G. Naumovets, G.A.Puchkovskaya, V.I. Styopkin, V.V.Cherepanov. Structure and vibrational spectra of vacuum deposited thin organic films.// Abstract of 7th International Conference on Organized Molecular Films (LB 7). Numana (Ancona), Italy.- September 10-15, 1995. - P. 95.

12) A.Yu. Borovikov, V.V.Cherepanov, A.A. Marchenko,

A.G. Naumovets, V.I.Styopkin. Molecular ordering of vacuum deposited potassium stearate thin films caused by the scanning tip in STM.// Abstract of 7th International Conference on Organized Molecular Films (LB 7). Numana (Ancona), Italy.- September 10-15, 1995.- P. 66.

13) Z.I. Kazantseva, N.V. Lavrik, A.V.Nabok, B.A. Nesterenko,

O.P.Dimitriev, A.A. Marchenko. LB films of C<sub>60</sub>/calix[8]arene complex.// Abstract of 7th International Conference on Organized Molecular Films (LB 7). Numana (Ancona), Italy.- September 10-15, 1995.- P.10.

14) A.Yu. Borovikov, V.V.Cherepanov, T.A.Gavrilko, L.V.Levash,

A.A. Marchenko, A.G Naumovets, G.A.Puchkovskaya, V.I. Styopkin. FT-IR and STM studies of structure and morphology of pyroelectric thin films of alkali metal stearates.//Abstract of 3rd National Conference on Molecular Spectroscopy. Wroclaw, Poland. December 7-10, 1995.- P.L6.

15) А.А.Марченко, А.Г. Наумовец, Д.Т.Тарашченко,

В.В.Черепанов. Исследование структуры пленок стеаратов щелочных металлов на грани (100) гексаборида лантана методом сканирующей туннельной микроскопии.// Тезисы 4-го Украинско-польского семинара по физике f-соединений. Киев, - 4-5 июня, 1996.- С.3.

16) V.V.Cherepanov, A.A. Marchenko, A.G. Naumovets,

D.T.Tarashchenko. STM of monolayers of long-chain organic molecules on a substrate with low work function: NaSt and KSt on LaB<sub>6</sub> (100).//Abstract of 16th European Conference on Surface Science. Genova, Italy.-1996.- p.TuAP23.

17) Z.I. Kazantseva, N.V. Lavrik, A.V. Nabok, B.A. Nesterenko, O.P. Dimitriev, A.A. Marchenko. Structure and electronic properties of Langmuir-Blodgett films of composites: calixarene/fullerene. // Abstract of 6th European Conference on Organised Films. Sheffield, UK.-1996.- P.45.

18) V.V. Cherepanov, A.A. Marchenko, A.G. Naumovets, Z.I. Kazantseva, N.V. Lavrik, A.V. Nabok. Scanning tunneling microscopy study of composite polyaniline/calixarene Langmuir-Blodgett films on LaB<sub>6</sub>(100). // Abstract of 6th European Conference on Organised Films. Sheffield, UK.-1996.- P.8.10.

### Цитована література.

1) D. Bloor. Prospects of molecular electronics. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst.- 1993.-.234.-.P. 1- 48.

2) A. Quivy, R. Deltour, P. van Bentum, J. Gerritsen, A. Jansen, P. Wyder. Scanning tunneling microscopy study of the one-dimensional organic conductor TTF-TCNQ/Surf.Sci. - 1995. - 325.- P. 185-192.

3) M.B. Greenwood, T. Richardson, D.W. Bruce, D.M. Taylor, D. Lacey, J. Yarwood. Characterisation of LB multilayers and ABABA alternate layer superlattices incorporating iridium alkoxystilbazoles. // Thin Solid Films.- 1996.- 284-285.- P. 46-48.

4) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel. Scanning tunneling microscopy. // Phys. Rev. Lett. - 1982.- 49. P. 57-62.

5) Park S.I., Quate S.F. Tunneling microscopy of graphite in air. // Appl. Phys. Lett.- 1986.- 48.- P.112-115.

6) H. Fuchs, S. Akari and K. Dransfeld. Molecular resolution of Langmuir-Blodgett monolayers on tungsten diselenide by scanning tunneling microscopy. // Z. Phys. B (Condens. Matter) - 1990.- 80 - P.389-382.

7) C.A. Lang, J.K.H. Horber, T.W. Hansch, W.M. Heckl, H. Mohwald. Scanning tunneling microscopy of Langmuir-Blodgett films on graphite. // J. Vac. Sci. Technol. - 1988.- 6, A. - P. 368-371.

8) H. Sotobayashi, T. Schilling, B. Tesche. Scanning tunneling microscopy of polar molecules prepared by Langmuir-Blodgett technique. // Langmuir. -1990.- 6.- 1246-1251.

9) B.H.Loo, Z.F. Liu, A.Fujishima. Scanning tunneling microscopic images of an azobenzene derivative differently deposited on highly oriented pyrolytic graphite surfaces.// Surf.Sci. -1990.- 227.-P. 1-6.

10) K.Matsushige, S.Taki, H.Okabe, Y.Takebayashi, K.Hayashi, Y.Yoshida, T.Horiuchi, K.Hara, K.Takehara, K.Isomura, H.Taniguchi. Scanning tunneling microscope observation of a polar liquid crystal and its computer simulation.// Jpn.J.Appl.Phys.-1993.-32.-P. 1716-1721.

11) A.Yu. Borovikov, T.A.Gavrilko, A.A. Marchenko, A.G Naumovets, G.A.Puchkovskaya, V.I. Styopkin. Growth, molecular structure and pyroelectric properties of vacuum deposited thin films of stearic acid and its alkali metal salts.// Thin films and phase transitions on surfaces, ed. by M.Michailov, Coral press, Sofia.- 1996.- P.43-57.

12) В.С.Кресанов, Н.П.Малахов, В.В.Морозов, Н.Н.Семашко, В.Я.Шлюко. Высокоэффективный эмиттер электронов на основе гексаборида лантана.//Москва: "Энергоатомиздат"- 1987.- 243с.

**Marchenko A.A. Scanning tunneling microscopy of thin films of long-chain aliphatic compounds.** Thesis for in candidate's degree Physics & Mathematics in the speciality 01.04.18 - surface physics, Institute of Physics, NAS of Ukraine, Kyiv, 1997.

Seven scientific works are defended, containing results of scanning tunneling microscopy (STM) investigations of vacuum-deposited thin films of alkali metal stearates (KSt, NaSt, LiSt) and stearone. For the first time the LaB<sub>6</sub>(100) substrate was used. The atomically resolved STM-images of freshly cleaved LaB<sub>6</sub>(100) surface have been obtained in air. Comparative investigations of KSt, NaSt, LiSt and stearone St<sub>2</sub>(CO) films have been performed. In spite of the similarity of their chemical formulas, the structures of corresponding monolayers are sharply different. It has been found that scanning tip produces an ordering effect on KSt films.

Марченко А.А. Сканирующая туннельная микроскопия тонких пленок долинтопечечных алифатических соединений. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 - физика поверхности, Институт физики НАН Украины, Киев, 1997.

Защищается 7 научных работ, содержащих результаты исследований вакуумно напыленных тонких пленок стеаратов щелочных металлов (KSt, NaSt, LiSt) и стеарона  $St_2(CO)$  методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Впервые использовалась подложка  $LaV_6(100)$ . Получены СТМ-изображения свежесколотой на воздухе поверхности  $LaV_6(100)$  с атомным разрешением. Проведены сравнительные исследования пленок KSt, NaSt, LiSt и стеарона  $St_2(CO)$ . Несмотря на сходство химических формул молекул, структуры соответствующих монослоев радикально отличаются. Для пленок KSt обнаружен эффект упорядочения сканирующим острием.

#### КЛЮЧОВІ СЛОВА

Скануюча тунельна мікроскопія, довголанцюжкові алифатичні сполуки, вакуумно напылені плівки, органічні плівки.

**МАРЧЕНКО ОЛЕКСАНДР АНАТОЛІЙОВИЧ**

#### **СКАНУЮЧА ТУНІЛЬНА МІКРОСКОПІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ДОВГОЛАНЦЮЖКОВИХ АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК**

Підписано до друку 040297 Формат паперу  
60x84/16. Офсетний друк. Ум. друк. аркушів 1,2  
Окл. вид. аркушів 0,82 Тираж 100. Зам.№10  
Безкоштовно.

---

252022

Інститут фізики НАН України, ВНТІ  
Київ, пр.Науки 46

435566



435586

БЕЗКОШТОВНО

AB 37.130