



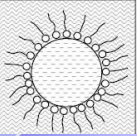
Сумський державний університет
Кафедра електроніки, загальної та
прикладної фізики



Плівки Ленгмюра-Блоджетт

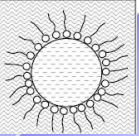
доц.Шумакова Н.І.

Суми-2020



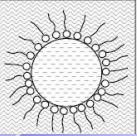
ВСТУП

- **Плівки Ленгмюра-Блоджетт** принципово новий об'єкт сучасної фізики, що мають унікальні властивості. Навіть прості плівки, складені з однакових моношарів, мають ряд унікальних особливостей, не кажучи вже про спеціально побудовані молекулярні ансамблі.
- **Плівки Ленгмюра-Блоджетт** знаходять різноманітне практичне застосування в різних областях науки і техніки: в електроніці, оптиці, прикладній хімії, мікромеханіці, біології, медицині тощо.
- **Метод Ленгмюра-Блоджетт** дозволяє досить просто змінювати властивості поверхні моношару і формувати якісні плівкові покриття. Все це можливо за рахунок точного контролю товщини одержуваної плівки, однорідності покриття, низької шорсткості і високої адгезії плівки до поверхні.
- **Властивості плівок** можна легко варіювати, змінюючи структуру полярної голівки амфіфільних молекул, склад моношару, а також умови отримання – склад субфази і поверхневий тиск.
- **Метод Ленгмюра-Блоджетт** дозволяє вбудовувати в моношар різні молекули і молекулярні комплекси, в тому числі й біологічно активні.



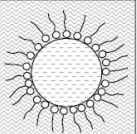
Історія відкриття ленгмюрівської плівки

- Ця історія починається з одного з численних захоплень Бенджаміна Франкліна, видатного американського вченого і респектабельного дипломата. Будучи в 1774 році в Європі, де він залагоджував черговий конфлікт між Англією і північноамериканськими Штатами, Франклін у вільний час експериментував з масляними плівками на поверхні води.
- Вчений був неабияк здивований, коли з'ясувалося, що всього-на-всього одна ложка олії розтікається по поверхні озера площею 2000 м². Якщо підрахувати товщину плівки, то виявиться, що вона не перевищує десяти нанометрів; інакше кажучи, плівка містить тільки один шар молекул. Цей факт, однак, був усвідомлений лише 100 років по тому.
- Англійка на ім'я Агнес Поккельса у своїй власній ванні почала вимірювати поверхневий натяг води, забрудненої органічними домішками, а просто кажучи, милом. Виявилось, що суцільна мильна плівка помітно знижує поверхневий натяг (нагадаємо, що поверхневий натяг представляє собою енергію поверхневого шару в розрахунку на одиницю площі). Про свої досліді Поккельса написала знаменитому англійському фізику і математику лорду Релею, а той направив лист в науковий журнал, зробивши свої коментарі.
- Потім Релей сам відтворив досліді Поккельса і прийшов до наступного висновку: «Спостережувані явища виходять за рамки лапласівської теорії, а їх пояснення вимагає молекулярного підходу». Іншими словами, порівняно простих – феноменологічних – міркувань виявилось недостатньо, потрібно було залучати уявлення про молекулярну будову речовини, тоді ще далеко не очевидну і не загальноприйнятну.

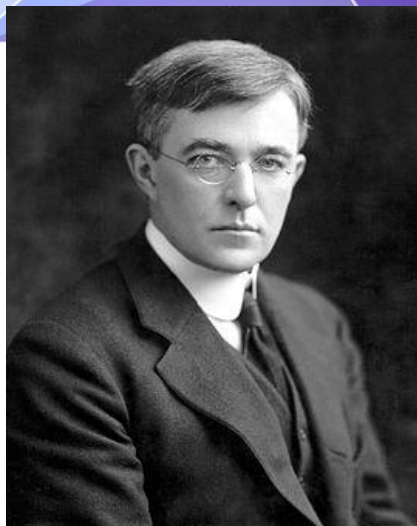


Історія відкриття ленгмюрівської плівки

- Незабаром на науковій сцені з'явився американський вчений та інженер Ірвінг Ленгмюр (1881-1957 роки). Вся його наукова біографія спростовує відоме «визначення», згідно з яким «фізик – це той, хто все розуміє, але нічого не знає; хімік, навпаки, все знає і нічого не розуміє, а фізико-хімік і не знає і не розуміє». Ленгмюр удостоєний Нобелівської премії саме за свої роботи з фізичній хімії, чудові за простотою і продуманістю.
- Більш того, Ленгмюр був першим, хто почав переносити плівки товщиною в одну молекулу – моношари – з поверхні води на тверді підкладинки.
- Згодом його учениця Катаріна Блоджетт розробила техніку багаторазового перенесення одного моношару за іншим, так що на твердій підкладинці виходила стовпчаста структура – етажерка, або мультишар, що на сьогодні називається плівкою Ленгмюра-Блоджетт.



Історія відкриття ленгмюрівської плівки



Ірвінг Ленгмюр (1881 -1957 рр.)

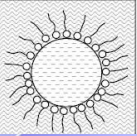
Лауреат Нобелівської премії з хімії 1932 р. за відкриття та дослідження у галузі хімії поверхневих явищ

За 37 років роботи у лабораторії ним було написано 54 щоденники по 330 сторінок кожний. Ленгмюром подано 138 заяв на винаходи, 63 з них запатентовані, багато мали важливе значення у практиці (конденсаційний насос, покриття торієм вольфрамової нитки, електрична дуга з сітковим керуванням та ін.).



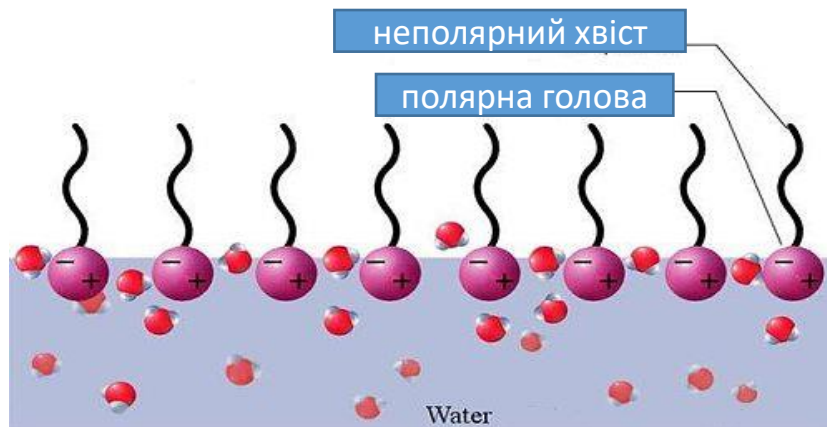
Катаріна Блоджетт (1898-1979рр.)

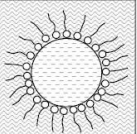
У 19 років Блоджетт стала першою жінкою-науковцем, прийнятою на роботу дослідницькою лабораторією General Electric в Нью-Йорці (1917). Блоджетт стала першою жінкою, яка отримала у Кембріджі степінь [Ph.D.](#) по фізиці (1926).



Особливості утворення плівки Ленгмюра-Блоджетт

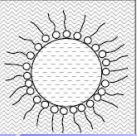
- Виявляється, у досить складних молекул є свої особливості щодо просторового розташування. Наприклад, одні органічні молекули контактують з водою, а інші уникають такого контакту. Їх і називають відповідно – **гідрофільними і гідрофобними молекулами**.
- Існують, однак, ще й молекули на кшталт **русалок** – одна їх частина **гідрофільна, а інша гідрофобна**.
- **Молекули-русалки** повинні вирішити для себе проблему: бути їм у воді, чи не бути (якщо вони використовуються у приготуванні водного розчину). Знайдене рішення: звичайно ж, вони будуть у воді, але тільки наполовину.





Основні терміни

- **Поверхнево активних речовин (ПАР)** — хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг рідини, полегшуючи розтікання, у тому числі знижуючи поверхневий натяг на межі двох рідин. Це речовини, молекули або йони яких концентруються під дією молекулярних сил (адсорбуються) біля поверхні розділу фаз і знижують поверхневу енергію. У вузькому значенні поверхнево-активними речовинами здебільшого називають речовини, що знижують поверхневий натяг на межі поділу: рідина (вода) — повітря (пара), рідина (вода) — рідина (олія), рідина — тверда поверхня.
Сполуки: піридину, хіноліну, фталазіну, бензімідазолу, бензотіазолу.
- **Молекули русалки** — одна їх частина гідрофільна («люблять» контактувати з водою), а інша гідрофобная («бояться» води).
- **Метод Ленгмюра- Блоджетт** - підкладка занурюється в воду і потім вертикально витягується через моношар.
- **Метод Ленгмюра- Шеффера** — підкладка занурюється в воду і потім горизонтально витягується через моношар.



Молекули русалки

- **Молекули-русалки** розташовуються на поверхні води так, що їх гідрофільна головка (володіє, як правило, розділеними зарядами - електричним дипольним моментом) опущена в воду, а гідрофобний хвіст (зазвичай це вуглеводнева ланцюжок) висовується назовні в навколишнє газоподібним середовищем (рис. 1) . Поверхня води, вкрита шаром молекул амфіфільної речовини. «Голова» молекули поляризована і тому є гідрофільною, а неполяризований «хвіст» — гідрофобним
- **Положення русалок** кілька незручне, зате воно задовольняє один з основних принципів фізики систем з багатьох частинок - принципу мінімуму вільної енергії і не суперечить нашому досвіду. При утворенні мономолекулярного шару на поверхні води гідрофільні головки молекул опущені у воду, а гідрофобні хвости стирчать вертикально над водною поверхнею.

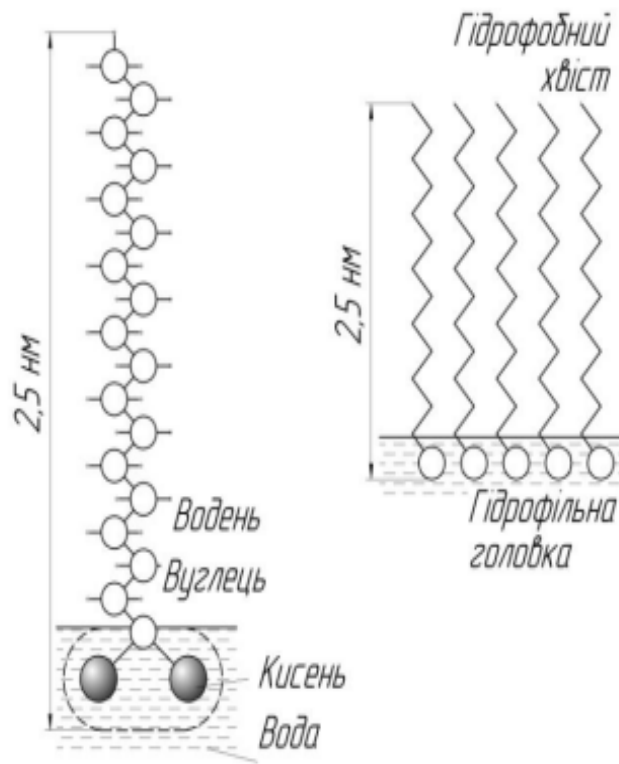
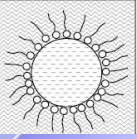
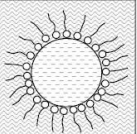


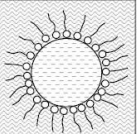
Рис. 1. Молекула стеаринової кислоти - типова «русалка»

Молекули-русалки розташовуються на поверхні води так, що їх гідрофільна головка (володіє, як правило, розділеними зарядами - електричним дипольним моментом) опущена в воду, а гідрофобний хвіст (зазвичай це вуглеводнева ланцюжок) висовується назовні в навколишнє газоподібним середовищем.



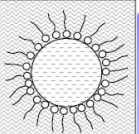
Синтез в плівках Ленгмюра-Блоджетт

- В даний час з використанням даної методики були синтезовані самі різноманітні матеріали, такі як просторово-впорядковані плівки білків, нанопроволоки і наночастинки різних металів, напівпровідників, складних оксидів і багато інших. Класична методика дозволяє отримувати неепітаксiальні плівки, проте вдалося досягти і орієнтованого зростання нанокристалів, наприклад для нанопроволок BaCrO_4 і наночастинок срібла.
- Процес утворення плівки відбувається на фазовій межі розділу газ-рідина. Ленгмюровських ванна заповнюється водою, на поверхню поміщається крапля поверхнево-активної речовини в органічному розчиннику, який швидко випаровується. Утворюється адсорбційний шар на межі розділу фаз.
- У просторово-обмеженому адсорбційним шаром зоні нанокристали можуть бути отримані як хімічно (наприклад, реакцією солі металу з газовою фазою), так і електрохімічних (наприклад відновленням солі металу на провідній підкладці, покритої плівкою (**поверхнево активних речовин - ПАР**)).
- Перший спосіб добре підходить для отримання наночастинок напівпровідників CdS , ZnS , PbS , CdSe , PbSe , наночастинок срібла та золота.

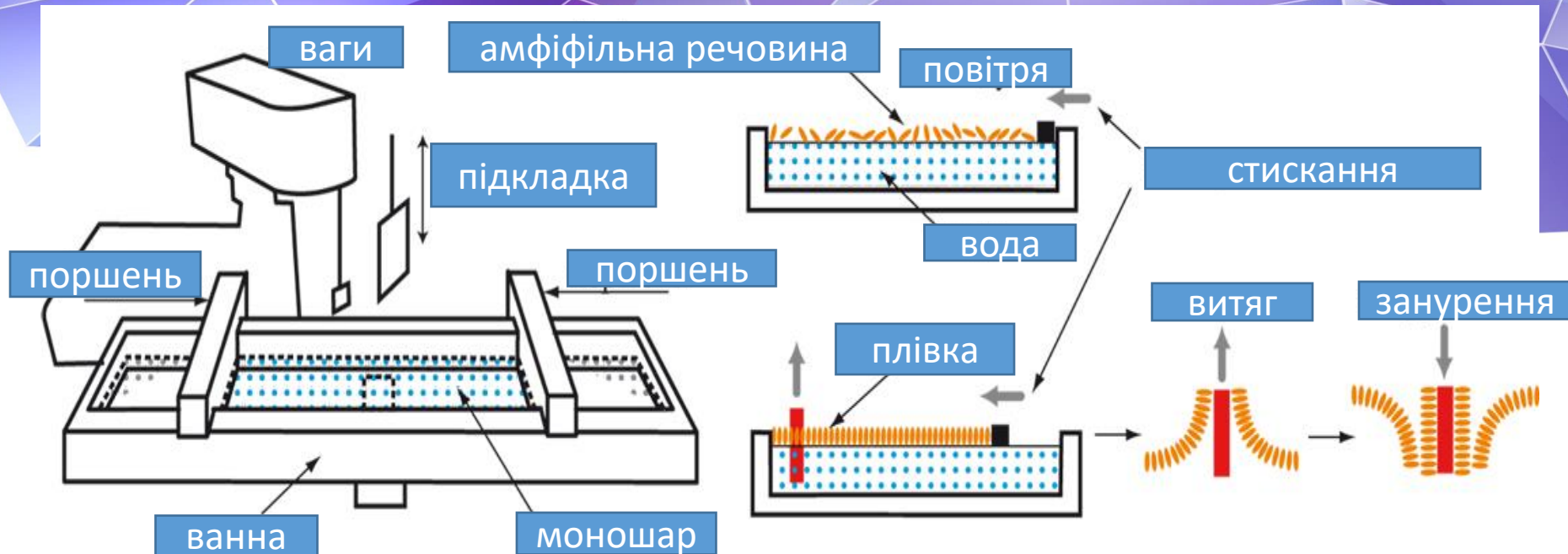


Нанесення плівок на підкладку

- Для перенесення отриманих плівок на тверду поверхню застосовуються методи вертикального або горизонтального "ліфта". Для цього підкладка занурюється в воду і потім вертикально витягується через моношар (метод Ленгмюра-Блоджетт, вертикальний "ліфт", або горизонтально стосується поверхні (метод Ленгмюра-Шеффера, горизонтальний "ліфт"). Послідовним переносом монослоев можна отримувати багат шарові плівки включають різні мономолекулярні шари, причому в залежності від способу перенесення і типу підкладки (гідрофільної або гідрофобною), можна формувати структури з різним укладанням молекул в суміжних шарах. У разі електрохімічного синтезу перенесення плівки на тверду підкладку здійснюється на перших етапах синтезу.
- До недоліків одержуваних плівок можна віднести їх малу механічну і термічну стабільність. Стійкість плівок Ленгмюра-Блоджетт можна підвищити стабілізацією наночастинок органічними лігандами, що координують поверхневі атоми наночастинок.



Методи нанесення плівок



Послідовним переносом монослоев можна приготувати багат шарову нанорозмірних плівку з мономолекулярних (по товщині) шарів, причому, змінюючи спосіб перенесення і тип підкладки (гідрофільна або гідрофобна), Ви можете сформувати структури з різної укладання молекул в суміжних шарах, так звані X-, Y-, Z-структури.

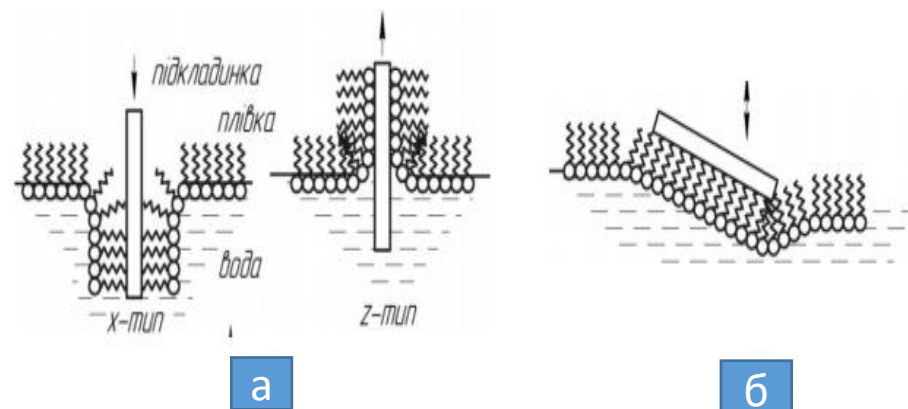
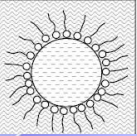
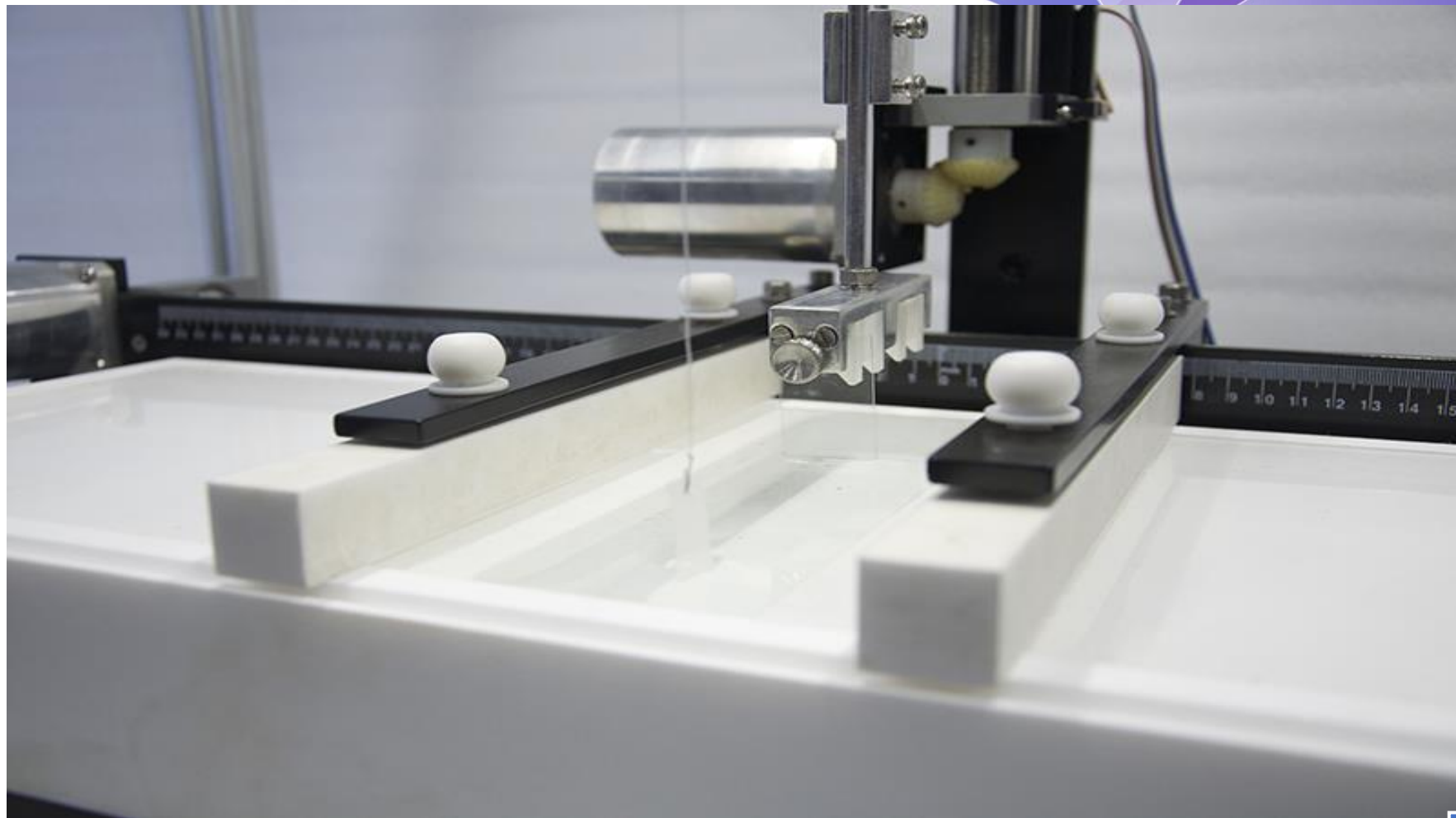
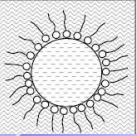


Рисунок – Методи перенесення моносарів на тверді підкладки а – метод Ленгмюра-Блоджетт; б – метод Шеффера



Прилад для отримання плівок методом Ленгмюра-Блоджетт





Принцип дії автоматизованої установки KSV 2000 для отримання плівки Ленгмюра-Блоджетт.

- Методика отримання плівок Ленгмюра-Блоджетт включає безліч елементарних технологічних операцій, тобто елементарних впливів на систему ззовні, в результаті яких в системі «субфази – моношар – газ – підкладка» мають місце структуро-формуючі процеси, що визначають в кінцевому рахунку якість і властивості мультиструктур. Для отримання плівок використовують автоматизовану установку KSV 2000. Схема установки наведена на наступному рисунку.

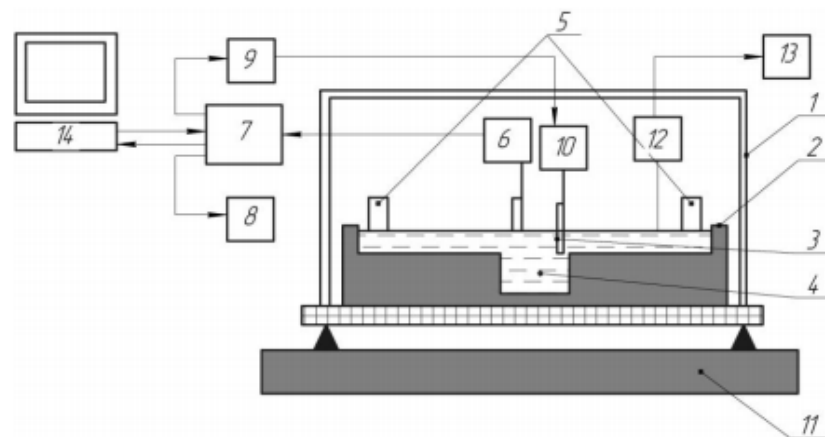
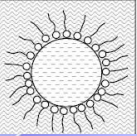


Рисунок – Схема автоматизованої установки KSV 2000: 1 – захисний ковпак; 2 – тefлонова кювета; 3 – підкладка; 4, 12 – субфаза; 5 – тefлоновий бар'єр; 6 – датчик поверхневого тиску; 7 – блок управління; 8 – бар'єр; 9 – привід; 10 – пристрій переміщення; 11 – антивібраційний стіл; 13 – насос; 14 – ПК



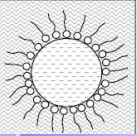
Фактори, що впливають на якість плівок Ленгмюра-Блоджетт.

- Фактор якості плівок Ленгмюра-Блоджетт виражається наступним чином:

$$K=f(K_{\text{вп}}, K_{\text{тех}}, K_{\text{пар}}, K_{\text{мш}}, K_{\text{п}}),$$

- де **$K_{\text{вп}}$** – вимірювальні пристрої;
- **$K_{\text{тех}}$** – технологічна чистота;
- **$K_{\text{пар}}$** – фізикохімічна природа поверхнево-активної речовини, що розпорошується на субфазі;
- **$K_{\text{мш}}$** – фазовий стан моношару на поверхні субфазі;
- **$K_{\text{п}}$** – тип підкладинки.

Перші два фактори – **$K_{\text{вп}}$** , **$K_{\text{тех}}$** відносяться до конструкторськотехнологічних, а решта, **$K_{\text{пар}}$** , **$K_{\text{мш}}$** – до фізико-хімічних.



Застосування плівок ЛБ у приладобудуванні

Одним з найновіших застосувань ПЛБ ВНТ є створення зонда для атомної силової мікроскопії. Вперше було успішно виконане перенесення моношару на кінчик звичайного AFM зонда при вертикальному зануренні зі швидкістю 1 мм / хв. Такий метод нанесення має наступні переваги.

1. Отримані зонди мають чітко орієнтовану структуру ВНТ.
2. В результаті, завдяки ефективному взаємодії ВНТ один з одним, утворюються надзвичайно щільні і механічно стійкі ВНТ-зонди.
3. Слід зазначити, що зонди, модифіковані УНТ, набагато менш схильні до бічним коливань, т. к. їх розміри, близько 10 нм в діаметрі і 50-80 нм в довжину, що призводить до поліпшення чіткості і якості зображення.

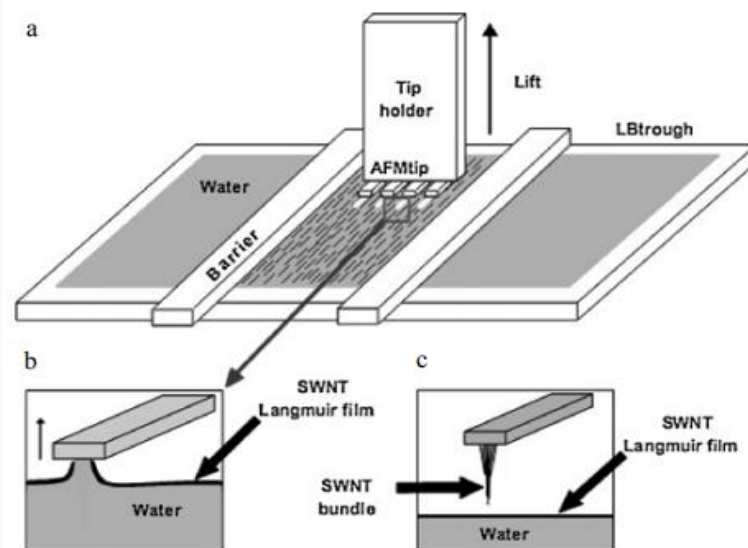
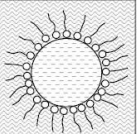


Рисунок - Схема перенесення нанотрубок на кінчик AFM-зонда



Властивості плівок

Виявляється, на молекулярному рівні можна здійснити перенесення інформації від одного моношару до іншого, сусіднього. Після цього сусідній моношар можна відокремити і, таким чином, отримати копію того, що було «записано» в першому моношарі.

- До **недоліків** одержуваних плівок можна віднести їх малу механічну і термічну стабільність. Стійкість плівок Ленгмюра-Блоджетт можна підвищити стабілізацією наночастинок органічними лігандами, що координують поверхневі атоми наночастинок. Це запобігає агрегації кластерів і дозволяє більш точно регулювати межкастерні відстані.
- Таким чином метод Ленгмюра-Блоджетт дозволяє отримувати як моношарова, так і багат шарові впорядковані плівки наночастинок. **Недоліками методу** є складність його реалізації в промислових умовах і необхідність створення особливо чистих приміщень, тому що наявність в атмосфері сторонніх газів і пилу призводить до утворення дефектів структури і забруднення плівки наночастинами, що формуються в результаті взаємодії з CO₂ повітря.



Дякую за увагу!