Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

студентки 6 курса

Савон Инны Евгеньевны

Исследование свойств ленгмюровских пленок и их получение

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. наук
Усманов С.Н.

Допущена к защите 22 декабря 2010 г.

Зав. кафедрой общей физики

Профессор Салецкий А.М._____

Москва 2010

Содержание

ВВЕДЕНИЕ…….……....4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР……6

§1.1 Пленки Ленгмюра-Блоджетт как тип наноматериала..…...…….....6

§1.2 Основные задачи, решаемые с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт…….....9

§1.3 Нанопленки и исследование их свойств ……...……..……....11

Уникальные свойства магнитных нанопленок..…….……..11

Связывание катионов редкоземельных элементов с монослоем стеариновой кислоты……...……...12

Влияние примесей на изотерму сжатия монослоя…….....……..14

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА…….…….……...…...16

§2.1 Методика получения пленок Ленгмюра-Блоджетт .....…….……16

Установка для получения пленок…….…….……16

Типы ленгмюровских пленок……...…..……..….19

Определение поверхностного давления монослоя……..…….…..29

Факторы, влияющие на качество пленок Ленгмюра-Блоджетт…….....21

§2.2 ИК Фурье спектроскопия……...…….…….……23

Принцип работы Фурье-спектрометра……..…….……..23

Преимущества Фурье-спектроскопии…….……..…….……..25

§2.3 Электронный парамагнитный резонанс….……..…....……..27

§2.4 Исследование локальных свойств поверхности пленки……....29

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ…….31

§3.1 Химические реактивы, используемые в экспериментах.……..…....31

§3.2 Контроль точности измерений характеристик монослоя…….33

§3.3 Снятие изотерм сжимаемости монослоев и осаждение пленок…..38
§3.4 Исследование поверхности пленки…….……...……51
§3.5 Исследование оптических свойств пленок…….……..…….53

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ……..….58

ЛИТЕРАТУРА……..…...59

ВВЕДЕНИЕ

Пленки Ленгмюра-Блоджетт – принципиально новый объект современной физики, и любые их свойства, например, оптические, электрические и акустические, необычны. Даже простые пленки, составленные из одинаковых монослоев, имеют ряд уникальных особенностей, не говоря уже о специально построенных молекулярных ансамблях. Пленки Ленгмюра-Блоджетт находят разнообразное практическое применение в различных областях науки и техники: в электронике, оптике, прикладной химии, микромеханике, биологии, медицине и др. Ленгмюровские монослои с успехом используются в качестве модельных объектов для изучения физических свойств упорядоченных двумерных структур.

Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет достаточно просто изменять свойства поверхности монослоя и формировать качественные пленочные покрытия. Все это возможно за счет точного контроля толщины получаемой пленки, однородности покрытия, низкой шероховатости и высокой, при подборе правильных условий, адгезии пленки к поверхности. Свойства пленок можно также легко варьировать, изменяя структуру полярной головки амфифильной молекулы, состав монослоя, а также условия выделения – состав субфазы и поверхностное давление. Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет встраивать в монослой различные молекулы и молекулярные комплексы, в том числе и биологически активные.

Одним из наиболее активно развиваемых подходов Ленгмюра-Блоджетт является получение и исследование процессов формирования магнитных нанопленок. В последние годы физика магнитных пленок привлекает все большее внимание исследователей из различных областей. Применение магнитных наноматериалов наиболее широко развивается в биологии и медицине, прежде всего для борьбы с раком и при переносе лекарственных средств, в электронике в качестве магнитных сенсоров и в системах магнитного охлаждения и в прочих областях науки и техники.

Наметился значительный прогресс в области применения магнитных наноматериалов и дальнейшие перспективы остаются весьма благоприятными. Будущее развитие электроники во многом будет связано с использованием магнитных нанопленок. Об этом свидетельствуют многочисленные работы по спинтронике – новой области электроники, которая имеет дело с зарядами и спинами.

В основную задачу дипломной работы входило получение и исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

§1.1 Пленки Ленгмюра-Блоджетт как тип наноматериала

В 1959 г. будущий нобелевский лауреат по физике Р. Фейнман прочитал лекцию с аллегорическим названием “Внизу полным-полно места: приглашение войти в новый мир физики, в мир миниатюризации” [1]. В ней Фейнман рассказал о фантастических перспективах, которые сулит изготовление материалов и устройств на атомном или молекулярном уровне. В 1974 г. на конференции Японского общества точного машиностроения впервые был использован термин “нанотехнология”. Автор, японский ученый Н. Танигучи, хотел обратить внимание специалистов на грядущий переход к обработке материалов с ультравысокой точностью, прогнозируя, что к 2000 г. эта точность шагнет в нанометровый интервал [2].

Наноматериалы представляют собой мельчайшие объекты, которые могут быть созданы искусственным путем или выделены из природных материалов [3]. Повышенный интерес к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов». С уменьшением размера и переходом от макроскопического тела к масштабам нескольких сот или нескольких тысяч атомов, плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется, что отражается на свойствах обусловленных поведением электронов, в первую очередь магнитных и электрических. Имевшаяся в макромасштабе «непрерывная» плотность состояний заменяется на дискретные уровни, с расстояниями между ними, зависимыми от размеров частиц [4]. В таких масштабах материал перестает демонстрировать физические свойства, присущие макросостоянию вещества, или проявляет их в измененном виде.

Другим главным фактором оказывающим влияние на физические и химические свойства малых частиц по мере уменьшения их размеров

является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объемной фазы [5]. За счет этого происходит серьезное изменение свойств «поверхностных» атомов, в результате чего также изменяется характер взаимодействия между атомами находящимися на поверхности и атомами внутри частицы, что может приводить к кардинальному изменению физических свойств.

Особый интерес среди наноматериалов представляют молекулярные пленки, основы современных представлений о которых были заложены в работах А. Покельс и Рэлея. Наибольший вклад в изучение молекулярных пленок внес Ирвинг Ленгмюр [6]. Он был первым, кто занялся систематическим изучением плавающих монослоев на поверхности жидкости. Ленгмюр дал объяснение результатов экспериментов по снижению поверхностного натяжения водных растворов в присутствии поверностно-активных веществ, разработал конструкцию прибора для прямого измерения внутреннего давления в монослое (весы Ленгмюра) и предложил новый экспериментальный метод для изучения мономолекулярных слоев. Ленгмюр показал, что многие нерастворимые в воде амфифильные вещества, представляющие собой полярные молекулы органических веществ, содержащих гидрофильную часть – “голову” и гидрофобную часть – “хвост”, способны, растекаясь по водной поверхности мономолекулярным слоем, снижать ее поверхностное натяжение. Изучая зависимость поверхностного давления (поверхностное давление в монослое – отношение силы межмолекулярного отталкивания, противодействующей сжатию пленки, к единичной длине монослоя) от площади монослоя, Ленгмюр обнаружил существование различных фазовых состояний монослоя.

Мономолекулярные пленки нерастворимых амфифильных веществ на поверхности жидкости получили название пленок Ленгмюра. Впоследствии ученица Легмюра Катарина Блоджетт осуществила перенос

мономолекулярных слоев нерастворимых жирных кислот на поверхность твердой подложки, получив таким образом мультислойные пленки [7].

Подход Блоджетт, основанный на методике Ленгмюра, получил название метода Ленгмюра-Блоджетт, а полученные таким способом пленки – пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ).

§1.2 Основные задачи, решаемые с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт

Важнейшая задача нанотехнологии – научиться встраивать органические молекулы в различные упорядоченные структуры в качестве новых функциональных элементов. Разработка недорогих методов изготовления наноструктур в больших количествах – одно из важнейших направлений исследований, так как нанонаука может добиться реальных успехов лишь тогда, когда предложит экономически выгодные технологии. Одной из наиболее привлекательных технологий для решения такого рода задач и оказался метод Ленгмюра-Блоджетт. Основные преимущества этого метода:

–точный контроль количества наносимых слоев в процессе осаждения возможность конструирования сложных слоистых ансамблей

–гомогенное осаждение пленки на твердую подложку

–точный контроль структуры пленки

–экономичность метода: он реализуется в нормальных условиях: не требует создания вакуума, наличия высоких температур и давлений

–возможность получать моно- и мультислои на основе различных веществ

С использованием метода ЛБ связано решение самых разнообразных задач, имеющих большое теоретическое и практическое значение. Пленки Ленгмюра-Блоджетт находят разнообразное практическое применение в различных областях науки и техники:

— в микроэлектронике: проводящие и изолирующие ультратонкие пленки [8-9], сегнетоэлектрические и ферроэлектрические пленки [10-11], защитные покрытия, химические и биологические сенсоры на основе упорядоченных молекулярных структур со встроенными активными молекулами или молекулярными комплексами, матрицы, содержащие полупроводниковые наночастицы [12], антрифрикционные покрытия;

— в оптике: активные слои для записи информации оптическим способом и атомно-зондовым методом [13-14], дифракционные решетки, интерференционные и поляризационные светофильтры, плоские моно- и полимодовые световоды [15-17];

— в биотехнологии [18-22] и на других направлениях научно-технического прогресса.

Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт позволяет на совершенно новой основе поставить вопрос о направленных электро- и фотохимических реакциях, таких, как фотосинтез, преобразование солнечной энергии или фоторазложение воды. Также технология ленгмюровских пленок является основой для одной из передовых областей науки – молекулярной электроники [23-26].

§1.3 Нанопленки и исследование их свойств

Уникальные свойства магнитных нанопленок

В настоящее время уникальные свойства магнитных нанопленок интенсивно изучаются [27]. Именно в магнитных образцах наиболее отчетливо проявляются различия между массивным материалом и наноматериалом. В частности, показано, что намагниченность в расчете на один атом и магнитная анизотропия наночастиц могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в температурах Кюри T_c или Нееля T_N (т.е. в температурах самопроизвольного установления параллельной или антипараллельной ориентации спинов) наночастиц и соответствующих макроскопических фаз достигают сотен градусов. Кроме того, у магнитных наноматериалов обнаружены другие необычные свойства, например, аномально большой магнитокалорический эффект [28]. Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, взаимодействие частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами [29]. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе.

Впервые магнитные характеристики материала, состоящего из немагнитой твердой диэлектрической матрицы и распределенных в ней магнитных наночастиц (3-10нм), были описаны в 1980 г [30-32]. Наличие в таком материале наночастиц и их состав были установлены методами рентгеновского малоуглового рассеяния и мёссбауэровской спектроскопии [33]. В дальнейшем эти образцы были повторно исследованы современными методами, и полученные ранее результаты в основном подтвердились [34].

С точки зрения современной техники особый интерес представляет получение методом Ленгмюра-Блоджетт качественных тонкослойных магнитных материалов с упорядоченной структурой.

Одним из интенсивно развивающихся подходов технологии Ленгмюра-Блоджетт является изучение процессов формирования наночастиц металлов на поверхности пленок ЛБ. Главной идеей данного подхода является синтез наночастиц в мономолекулярном слое на границе раздела фаз газ-жидкость в отсутствие взаимодействия с твердотельными подложками или матрицами. Монослой также может содержать молекулы поверхностно-активных и других соединений, участвующих в процессах роста и формирования наночастиц. ЛБ пленки, содержащие ионы металла образуют квази-двумерную структуру, в которой могут быть изменены как расстояние между металл-содержащими слоями, так и структура и молекулярный состав отдельного слоя.

Большой интерес представляет изучение магнитных пленок переходных и редкоземельных металлов [35] и процесс формирования их монослоев [36]. Магнитные и оптические свойства редкоземельных ионов делают их перспективными материалами для создания новых металлорганических магнитных материалов, а также зондов в биологических мембранных системах.

Связывание катионов редкоземельных элементов с монослоем стеариновой кислоты

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные говорят о совместном влиянии pH субфазы и концентрации катионов редкоземельных элементов на стабильность структуры и содержание в ЛБ пленках катионов редкоземельных металлов [37-39].

Связывание мультивалентных катионов металлов с поверхностным монослоем рассматривается как образование координационных соединений, где лигандами являются молекулы распыленного на

поверхность вещества и компоненты водной субфазы.

Комплексные соединения, образованные редкоземельными катионами, в частности ионами гадолиния Gd^{3+}, имеют преимущественно ионную природу связей. В основном состоянии у редкоземельнх элементов 4-f орбиталь заполнена ровно на половину, что обеспечивает большой магнитный момент. Семь электронов на f-уровне в значительной мере экранируются электронами на более высоко расположенных подуровнях 5s и 5p, следовательно, электронные пары лигандов не могут размещаться на свободных 4-f орбиталях. Это является причиной низкой способности редкоземельных катионов образовывать ковалентные связи [40].Благодаря относительно большому радиусу, слабым электростатическим взаимодействиям с OH^- группой и не склонностью к образованию ковалентных связей, редкоземельные катионы характеризуются существенно меньшим сродством к образованию гидроксидов металла по сравнению с другими трехвалентными катионами. Включение OH^- в координационную сферу редкоземельных катионов происходит ступенчато и при низких значениях pH.

В работе [41] были исследованы пленки стеариновой кислоты, полученные при различных составах субфазы: а) раствор хлорида гадолиния $GdCl_3$, б) раствор ацетата гадолиния $Gd(CH_3COO)_3$. Было изучено влияние pH субфазы на связывание монослоя стеариновой кислоты с катионами гадолиния. pH субфазы менялось благодаря добавлению различных концентраций соляной кислоты HCl и ее соли NaCl. Было установлено, что лиганды монослоя занимают лишь часть мест в координационной сфере редкоземельного иона, а оставшиеся места заполняются анионами ацетата, хлора и гидроксида. Ацетат эффективно конкурировал с другими лигандами, т.к. константа связывания гадолиния и ацетата больше соответствующих констант связывания гадолиния и хлора и гадолиния и гидроксида(в разумных пределах значений pH и концентраций ионов хлора). В результате на поверхности монослоя

образовывалась электронейтральная система поверхностных комплексов *SA/Gd/Ac* с высокой поверхностной концентрацией катионов металла. Было установлено, что наилучшее связывание монослоя стеариновой кислоты с катионами гадолиния происходт при pH=5,6.

Влияние примесей на изотерму сжатия монослоя

Стабильные монослои на поверхности воды образуют амфифильные вещества: жирные кислоты и их соли, жирные эфиры, жирные спирты, фосфолипиды, ряд биологически активных веществ и т. д. Самый важный индикатор свойств монослоя – изотерма сжатия – зависимость поверхностного давления от площади, занимаемой монослоем, в расчете на одну молекулу. При небольшом количестве вещества на поверхности жидкости мономолекулярный слой не является сплошным, его молекулы практически не взаимодействуют друг с другом, их хвосты над поверхностью воды ориентированы произвольно, и такую фазу по аналогии с обычной газообразной фазой можно считать двумерным газом. Если с помощью барьера уменьшить площадь поверхности, занимаемую амфифильными молекулами, то сначала они сблизятся и начнут взаимодействовать, оставаясь хаотически ориентированными. Такую фазу можно назвать двумерной жидкостью. При дальнейшем сжатии монослоя жидкая фаза переходит жидкокристаллическую, а затем в твердую фазу. Если дальше уменьшить площадь монослоя, то произойдет «коллапс» - переход в трехмерную структуру.

Фазовое поведение монослоя в основном определяется физическими и химическими свойствами амфифильных молекул и составом субфазы. Исследования изотерм сжатия монослоя стеариновой кислоты показали, что в случае, если водная субфаза содержит катионы щелочноземельных металлов, например, Ba^{2+}, то последовательность фазовых переходов, характерная для изотерм монослоя на поверхности чистой воды, сохраняется, но происходит исчезновение характерного коллапса [42]. В

отличие от щелочноземельных ионов, присутствие в водной фазе катионов переходных металлов таких, как Cu^{2+} и Y^{3+}, уже при сравнительно низких концентрациях очень сильно конденсируют монослой. В работе [43] исследовалось влияние ионизации амфифильных молекул и длин их углеводородных хвостов на фазовые изменения изотерм сжатия. Было показано, что изменения происходят за счет изменения сил притяжения и отталкивания между молекулами, а также за счет изменения углов наклона углеводородных хвостов.

Проведенный анализ опубликованных за последние годы работ по исследованиям пленок Ленгмюра-Блоджетт, доказывает научную актуальность и огромную практическую значимость этих объектов.

Немногочисленность литературных данных по тематике тонкослойных магнитных материалов говорит о необходимости проведения комплексных исследований в этом направлении.

Цель работы :

1. Собрать автоматизированную установку для осаждения пленок методом Ленгмюра-Блоджетт

2. Исследовать процессы, происходящие при сжатии молекулярного слоя стеариновой кислоты на водной субфазе и субфазе с ионами переходных металлов

3. Изготовить мультислойные пленки стеариновой кислоты на кремниевой подложке и стеариновой кислоты с атомами марганца на стеклянной подложке

4. Изготовить мультислойные пленки стеариновой кислоты с внедренными атомами гадолиния на кремниевой подложке

5. Исследовать оптические свойства пленок стеариновой кислоты и стеариновой кислоты с внедренными атомами гадолиния

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

§2.1 Методика получения пленок Ленгмюра-Блоджетт

Установка для получения пленок

Методика получения пленок Ленгмюра-Блоджетт включает множество элементарных технологических операций, т.е. элементарных воздействий на систему извне, в результате которых в системе “субфаза - монослой - газ - подложка” имеют место структуроформирующие процессы, определяющие в конечном счете качество и свойства мультиструктур. Для получения пленок использовалась автоматизированная установка KSV 2000. Схема установки приведена на Рис.1.

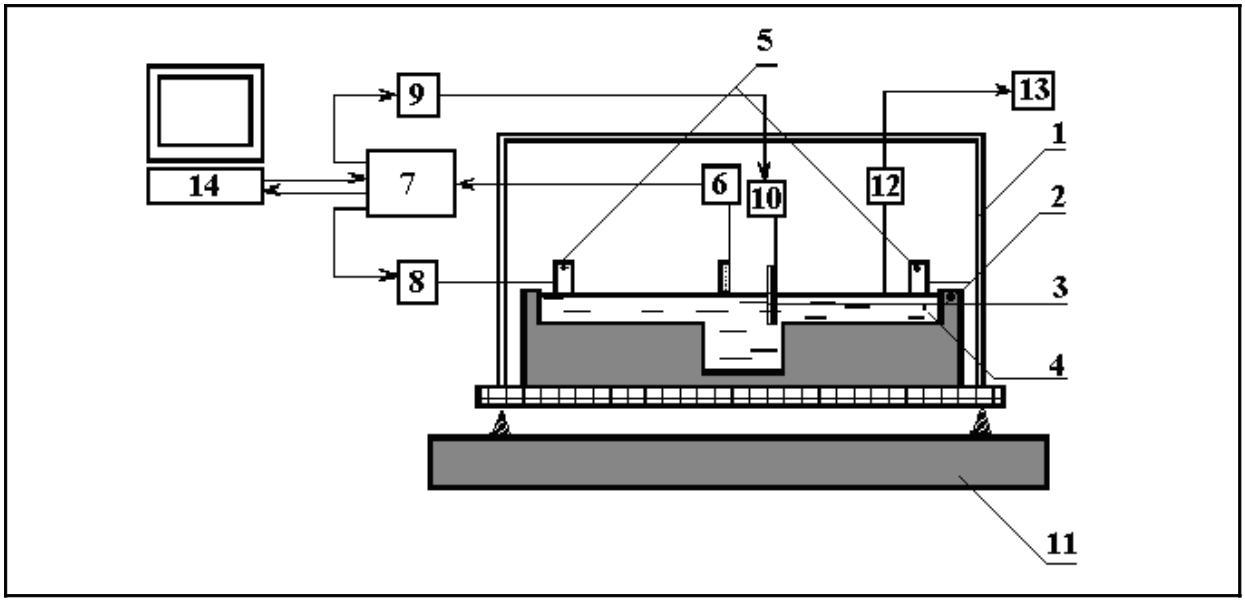


Рис. 1. Схема установки KSV 2000

Под защитным колпаком 1 размещена симметричная трехсекционная тефлоновая кювета 2 на антивибрационном столе 11, по бортам которой осуществляется встречносогласованное передвижение тефлоновых барьеров 5. Поверхностное давление на границе раздела “субфаза 4 - газ” определяется электронным датчиком поверхностного давления 6. Блок управления 7 связан с двигателем перемещения барьеров 8 и обеспечивает

поддержание заданного поверхностного давления (определяемого из изотермы сжатия и соответствующего упорядоченному состоянию монослоя) в процессе переноса монослоя на поверхность подложки. Подложка 3 зажимается в держателе под определенным углом к поверхности субфазы и перемещается устройством 10 (оснащенное механизмом переноса подложки между секциями кюветы) с помощью привода 9. Перед технологическим циклом осуществляется предварительная подготовка поверхности субфазы 12 посредством очистки с помощью насоса 13. Установка автоматизирована и оснащена компьютером 14.

Основная часть установки – тефлоновая кювета (вид сверху представлен на Рис.2) – состоит из трех отсеков: двух одинакового размера для распыления различных веществ на субфазу и одного маленького с чистой поверхностью. Наличие у представленной установки трехсекционной кюветы, механизма переноса подложки между секциями и двух независимых каналов управления барьерами позволяет получать смешанные ленгмюровские пленки, состоящие из монослоев различных веществ.

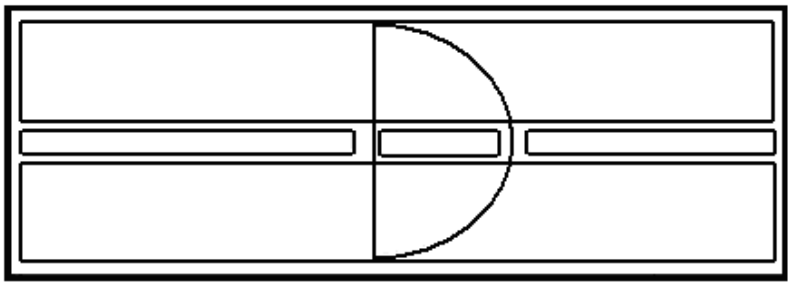


Рис. 2. Тефлоновая кювета, вид сверху

На Рис. 3 изображен один из двух одинаковых отсеков кюветы с датчиком поверхностного давления и барьерами. Площадь поверхности монослоя изменяется благодаря движению барьеров. Барьеры сделаны из тефлона и достаточно тяжелые, чтобы предотвратить протечку монослоя

под барьер.

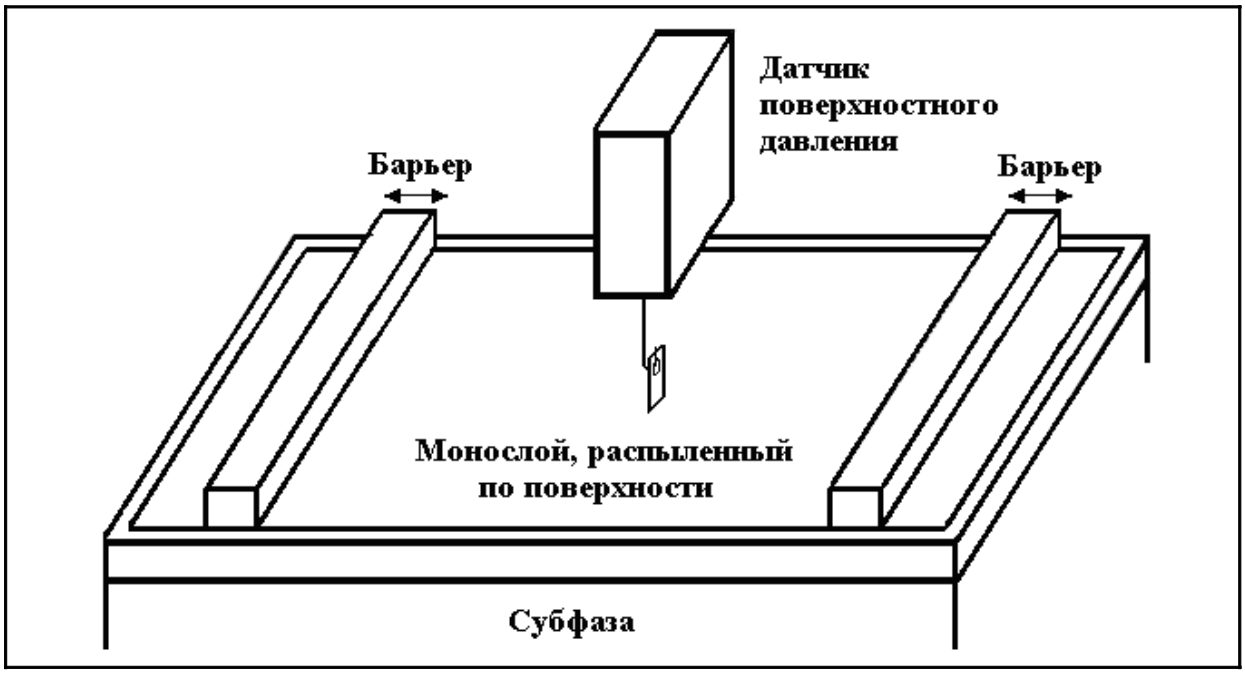


Рис. 3. Отсек кюветы

Технические характеристики установки:

Максимальный размер подложки	100*100мм
Скорость осаждения пленки	0.1-85 мм/мин
Количество циклов осаждения	1 и более
Время сушки пленки в цикле	0-10^4 сек
Область измерения поверхностного давления	0-250 мН/м
Точность измерения поверхностного давления	5 мкН/м
Площадь большого отсека установки	775*120мм
Объем субфазы	5.51л
Термостатирование субфазы	0-60 $^\circ$ С
Скорость барьеров	0.01-800 мм/мин

Типы ленгмюровских пленок

На Рис.4 показан процесс осаждения монослоя при поднятии подложки из субфазы: гидрофильные головы амфифильных молекул «прилипают» к подложке. Если же подложка опускается из воздуха в субфазу, то молекулы «прилипают» к ней углеводородными хвостами.

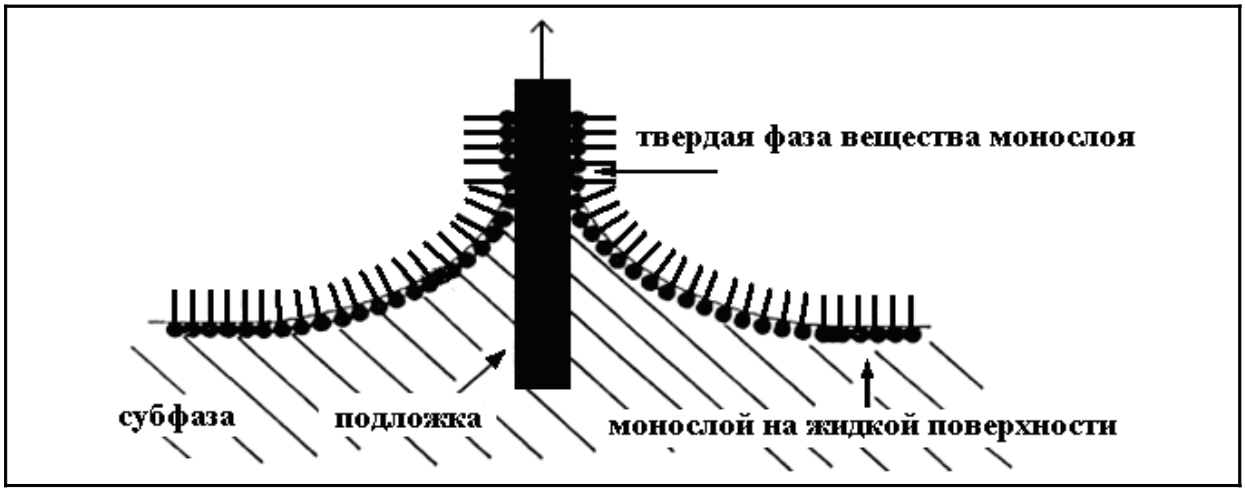


Рис. 4. Осаждение монослоя на подложку

Уникальная система транспорта подложки с чистой поверхностью субфазы в среднем отсеке кюветы позволяет получать пленки ЛБ с любым порядком осаждения. На Рис.5 представлены три возможных типа ленгмюровских пленок: X, Y и Z-типы. В экспериментах получались мультислои Y-типа.

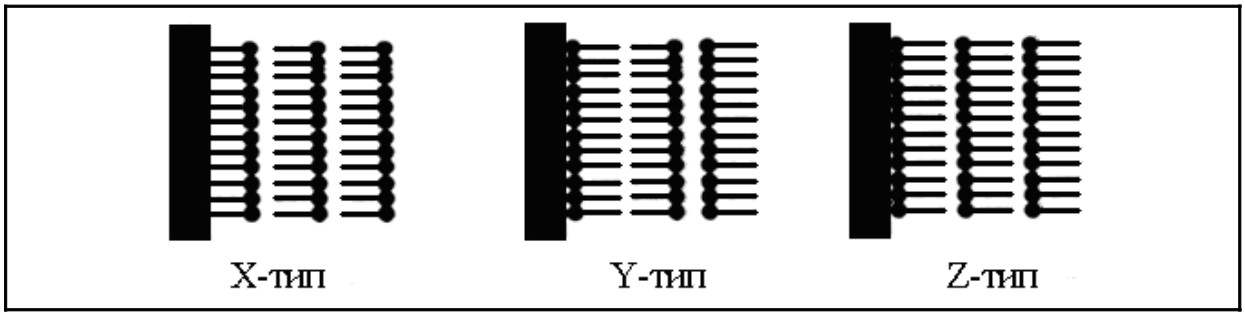


Рис. 5. Типы ленгмюровских пленок

Определение поверхностного давления монослоя

Поверхностное давление монослоя определяется с помощью электронного датчика, действие которого основано на принципе измерения силы, необходимой для компенсации действующей на пластинку силы поверхностного натяжения на границе раздела “субфаза-газ”. Далее, используя размеры пластинки, сила переводится в давление.

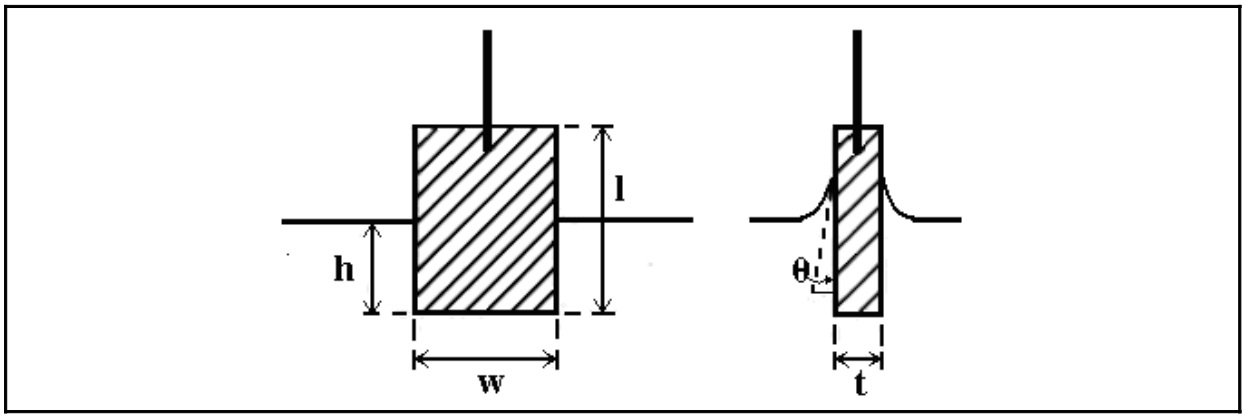


Рис. 6. Размеры прямоугольной пластинки

На пластинку, частично находящуюся в субфазе, действуют гравитационная сила, сила поверхностного натяжения и сила Архимеда. Для прямоугольной пластинки (Рис.6) размеров l_p, w_p и t_p, сделанной из вещества плотности ρ_p, помещенной на глубину h в жидкость с плотностью ρ, результирующая сила вычисляется следующим образом:

$$F = \rho_p g l_p w_p t_p + 2\gamma(t_p + w_p)(\cos\theta) - \rho g t_p w_p h, \quad (2.1)$$

где γ –поверхностное натяжение жидкости, θ – угол контакта между жидкостью и пластинкой, g –гравитационная постоянная. Поверхностное давление вычисляется путем вычисления разницы силы F, действующей на пластинку, когда на поверхность субфазы распылен монослой, и когда поверхность субфазы чистая. Если пластинка полностью смочена водой

(т.е. $\cos\theta = 1$), то тогда поверхностное давление вычисляется с помощью следующего уравнения:

$$\Pi = -\Delta\gamma = -[\Delta F / 2(t_p + w_p)] = -\Delta F / 2w_p \text{, если } w_p >> t_p \quad (2.2)$$

В эксперименте использовалась пластинка из фильтровальной бумаги с размерами w_p =12мм, h_p =20мм, $w_p >> t_p$.

Факторы, влияющие на качество пленок Ленгмюра-Блоджетт

Фактор качества пленок Ленгмюра-Блоджетт выражается следующим образом:

$$K = f(K_{ус}, K_{тех}, K_{пав}, K_{мс}, K_п), \quad (2.3)$$

$K_{ус}$ – измерительные устройства;

$K_{тех}$ – технологическая чистота;

$K_{пав}$ – физико-химическая природа поверхностно-активного вещества, распыляемого на субфазу;

$K_{мс}$ – фазовое состояние монослоя на поверхности субфазы;

$K_п$ – тип подложки.

Первые два фактора относятся к конструкторско-технологическим, а остальные – к физико-химическим.

1. Измерительные устройства включают устройства перемещения подложки и барьера. Требования, предъявляемые к ним при формировании мультиструктур, следующие:

- отсутствие механических вибраций;
- постоянство скорости перемещения образца;
- постоянство скорости перемещения барьера;

2. Поддержание высокого уровня технологической чистоты обеспечивается:

- контролем чистоты исходных материалов (использование дистиллированной воды в качестве основы субфазы, приготовление растворов ПАВ и электролитов непосредственно перед их применением);
- проведением подготовительных операций, таких, как травление и отмывка подложек;
- предварительной очисткой поверхности субфазы;
- созданием в рабочей зоне установки квазизамкнутого объема;
- проведением всех работ в специализированном помещении с искусственным климатом – “чистой комнате”.

3. Фактор, определяющий физико-химическую природу поверхностно-активного вещества, характеризует такие индивидуальные свойства вещества, как:

- структура (геометрия) молекулы, определяющая соотношение гидрофильных и гидрофобных взаимодействий между молекулами самого ПАВ и молекулами ПАВ и субфазы;
- растворимость ПАВ в воде;
- химические свойства ПАВ

Для получения пленок высокого структурного совершенства необходим контроль следующих параметров:

-поверхностное натяжение в монослое,

-коэффициент переноса, характеризующий наличие дефектов в ПЛБ;

-температура, давление и влажность окружающей среды,

-PH-субфазы,

-Скорость осаждения пленки

-Коэффициент сжимаемости для участков изотермы, определяющийся следующим образом:

$$K=-\frac{1}{S_n}\times\frac{S_n-S_{n-1}}{P_n-P_{n-1}} \qquad (2.4)$$

где (S,P) — координаты начала и конца линейного участка изотермы.

§2.2 ИК Фурье спектроскопия

Принцип работы Фурье-спектрометра

Метод ИК Фурье спектроскопии активно используется для исследований структуры и состава ЛБ-пленок. Это достаточно информативный и недеструктивный метод, чувствительный к характеру межмолекулярных взаимодействий в монослое, что позволяет применять его для исследования различной упаковки молекул в случае моно- и мультислоев [44]. Сравнение ИК спектров пленок и кристаллических образцов позволяет установить различия в молекулярной ориентации и расположения молекул в плоскости монослоя, а также зависимость типа упаковки от гидрофобных свойств подложки [45]. Спектры карбоновых кислот обладают высокой характеристичностью, поэтому ИК спектроскопия является очень надежным методом определения наличия в молекулах COOH и COO^- групп, что активно используется при изучении связывания катионов металлов с монослоями жирных кислот [46]. При исследовании комплексных соединений ИК спектры могут служить важным источником информации об их строении.

Фурье-спектроскопия – метод спектроскопии, в котором получение спектров происходит в 2 приёма: сначала регистрируется интерферограмма исследуемого излучения, а затем путём её Фурье преобразования вычисляется спектр. Интерферограммы получают с помощью интерферометра Майкельсона. Его схема представлена на Рис.7.

Излучение точечного источника S, находящегося в фокусе входного коллиматора L_1 , попадает на расположенную под углом к оптической оси прибора полупрозрачную плоскопараллельную пластинку, называемую светоделителем. Эта пластинка делит параллельный световой пучок на два: один из них отражается на неподвижное плоское зеркало M_1, в то время как другой проходит к подвижному плоскому зеркалу M_2. Идеальный светоделитель должен отражать и пропускать ровно по 50% света и не иметь

поглощения во всей спектральной области работы прибора. Отклонение от этого требования снижает эффективность его работы. Однако реализовать такое требование очень трудно особенно в инфракрасной области спектра, где длина волны меняется в десятки раз. Поэтому в Фурье-спектрометрах используют сменные светоделители. Область работы каждого светоделителя достаточно широкая: она допускает пятикратное изменение длины волны.

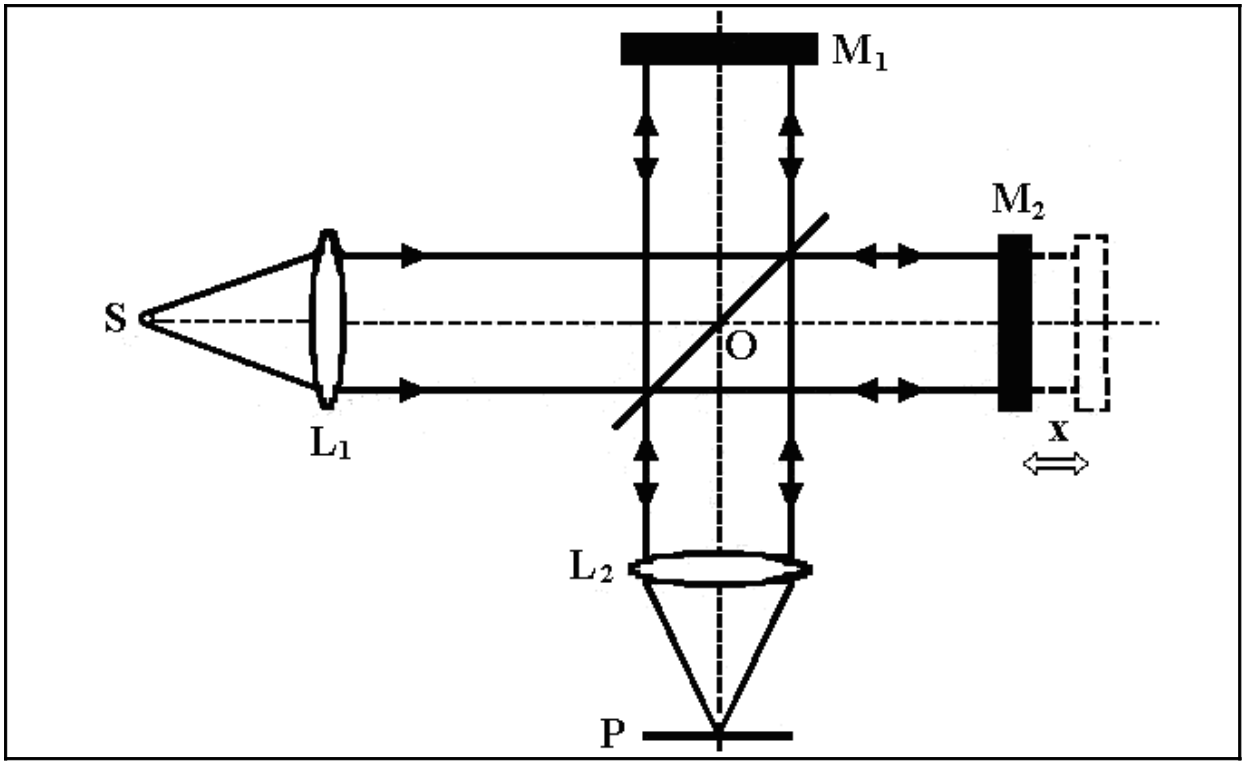


Рис. 7. Схема интерферометра Майкельсона

После светоделителя прошедший и отраженный пучки попадают на отражающие зеркала, требования к качеству и стабильности которых в интерферометрах очень высоки: их поверхность не должна отклоняться от идеальной более чем на 1/20 длины волны, отвечающей коротковолновой границе работы прибора. В последнее время вместо плоских пластин стали использовать тетраэдрические отражатели, составленные из трех взаимно

перпендикулярных пластин. Такая конструкция позволила снизить требование к стабильности, поскольку для тетраэдрического отражателя падающий и отраженный лучи остаются параллельными при его наклонах.

После отражения от зеркал каждый из пучков возвращается к светоделителю, на котором снова делится на две части, одна из которых направляется на фотоприемник.

Выходящее из интерферометра излучение фокусируется зеркальным объективом в месте, куда помещается образец, если исследуются спектры поглощения. После этого свет фокусируется на приемнике излучения. Важным элементом оптической схемы является система измерения разности хода между зеркалами интерферометра. Для этой цели в него вводится излучение одномодового лазера (для установки, использующейся в дипломной работе, это He-Ne лазер). После прохождения через интерферометр монохроматический пучок генерирует при движении зеркала синусоидальный сигнал (интерферограмму) на специальном приемнике. Далее для получения искомого спектра проводится соответствующее преобразование Фурье наблюдаемого сигнала.

Преимущества Фурье-спектроскопии

Преимущества Фурье-спектроскопии перед другими спектроскопическими методами, использующими разложение в спектр, определяются прежде всего энергетическими выигрышами, получившими название выигрыша Жакино и выигрыша Фелжетта.

Выигрыш в светосиле или геометрическом факторе Фурье-спектрометров по сравнению со щелевыми спектрометрами такого же разрешения за счет того, что их основной оптический элемент – интерферометр – имеет осевую симметрию, а входное отверстие, соответственно, - круглую форму, называется выигрышем Жакино. В результате светосила Фурье-спектрометров примерно на два порядка выше светосилы дифракционных приборов. Благодаря этому выигрышу с помощью Фурье-спектромет-

ров возможно изучение образцов малых размеров, а в самих приборах – применение усилителей с небольшим коэффициентом усиления и, соответственно, малым уровнем шумов, а также использование источников с невысокой температурой, не требующих водяного охлаждения и не разогревающих образец.

Выигрыш в отношении сигнал/шум или в быстродействии Фурье-спектрометров в ИК-области как проявление их мультиплексности называется выигрышем Фелжетта. Суть мультиплексности состоит в том, что в Фурье-спектрометре за каждый малый интервал времени измерения приобретается информация сразу обо всем спектральном диапазоне, в то время как в сканирующем дифракционном спектрометре за то же время получается информация только об узком спектральном интервале, который попадает на выходную щель прибора. Величина выигрыша Фелжетта может достигать сотен раз. Оба фактора вместе могут давать выигрыш в величине регистрируемой энергии в четыре порядка.

В данной работе исследования происходили на интерференционном Фурье-спектрометре VARIAN 3100 FT-IR.

§2.3 Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс – явление резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитными частицами, помещенными в постоянное магнитное поле. Используется для изучения систем с ненулевым электронным спиновым магнитным моментом.

В отсутствие постоянного магнитного поля H магнитные моменты неспаренных электронов направлены произвольно, Состояние системы таких частиц вырождено по энергии. При наложении поля H проекции магнитных моментов на направление поля принимают определенные значения и вырождение снимается, т. е. происходит расщепление уровня энергии электронов E_0 (Рис.8). При этом каждый уровень с квантовым числом J расщепляется на 2J+1 подуровней. Расстояние между возникшими подуровнями зависит от напряженности поля H и равно

$$E_1-E_2=\Delta E=g\mu_б H \qquad (2.5)$$

где g – фактор Ланде, $\mu_б$ - магнетон Бора, равный 9,274 x 10^{-24} Дж/Тл.

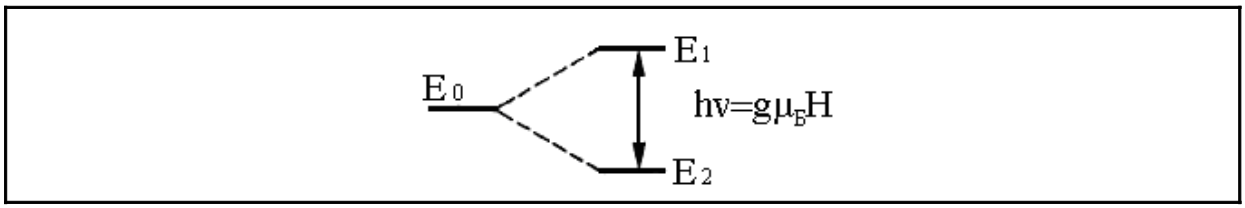


Рис. 8

Распределение электронов по подуровням подчиняется закону Больцмана, согласно которому отношение заселенностей подуровней определяется выражением

$$n_1/n_2=\exp(-\Delta E/kT), \qquad (2.6)$$

где k - постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Если на образец направить электромагнитную волну с частотой w, удовлетворяющей условию

$$hw= g\mu_б H, \qquad (2.7)$$

то под действием магнитной составляющей падающей волны будут происходить переходы между соседними подуровнями, принадлежащими одному и тому же уровню. Т.к. на нижнем подуровне число электронов больше в соответствии с распределением Больцмана, то преимущественно будет происходить резонансное поглощение энергии переменного магнитного поля.

Основные параметры спектров ЭПР - интенсивность, форма и ширина резонансной линии, g-фактор.

Множитель Ланде (g-фактор) — множитель в формуле для расщепления уровней энергии в магнитном поле, определяющий масштаб расщепления в относительных единицах.

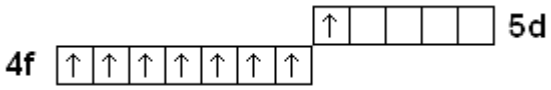
Формула, в которой он даётся:

$$\boxed{g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}} \qquad (2.8)$$

где L — значение орбитального момента атома, S — значение спинового момента атома, J— значение полного момента

Рассчитаем g-фактор для гадолиния:

Gd $4f^7 5d^1 6s^2$



Для f-уровня:

S=7/2, L=0, J=7/2

g=2

Для d-уровня:

S=1/2, L=2, J=3/2

g=0⇒ Расщепление d-уровня отсутствует.

В работе использовался спектрометр Varian E-4 EPR X-band с частотой 9.2ГГц.

§2.4 Исследование локальных свойств поверхности пленки

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – один из мощных современных приборов для исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. АСМ принадлежит семейству зондовых приборов, позволяющих визуализировать поверхности с атомарным разрешением. Данный микроскоп удобен для исследований, поскольку в нём можно выбирать типы взаимодействия между зондом и изучаемой поверхностью, например, ионные, электростатические, Ван-дер-Ваальсовы, магнитные, фрикционные взаимодействия [47]. К тому же, можно по более простым и однозначным моделям воссоздать топографию поверхности.

Атомно-силовой микроскоп представляет собой систему образец + кантилевер. На малых расстояниях между двумя атомами, один на подложке, другой на острие, при расстоянии около одного ангстрема действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения. Величина этого усилия экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Отклонения зонда при действии близко расположенных атомов регистрируются при помощи измерителя наноперемещений, в частности, используют оптические, ёмкостные или туннельные сенсоры[48-49]. По величине отклонения зонда можно судить о высоте рельефа – топографии поверхности и об особенностях межатомных взаимодействий. В идеальных условиях могут быть измерены силы взаимодействия от 10^{-13} Н до 10^{-4} Н, что дает возможность достичь пространственного и плоскостного разрешения порядка ангстрем.

С помощью атомно-силового микроскопа можно сканировать поверхность в различных режимах, таких как, “режим при постоянной силе”, “режим при постоянной высоте” и т.д.

АСМ позволяет получить трёхмерный рельеф поверхности. С помощью этого микроскопа можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

§3.1. Химические реактивы, используемые в экспериментах

Вещество, распыляемое на поверхность субфазы, – стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, ее молекула изображена на Рис. 9.

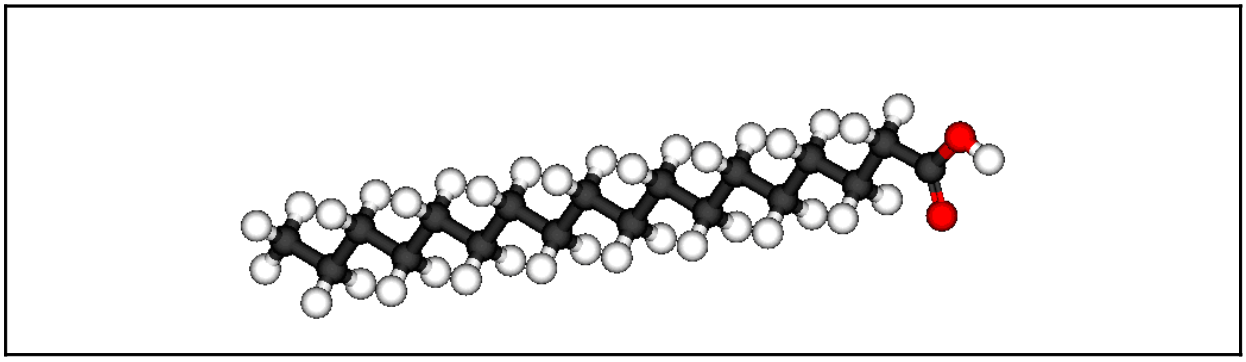


Рис. 9. Молекула стеариновой кислоты $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

Используя молярный вес углерода, кислорода и водорода, рассчитывается молярная масса стеариновой кислоты:

$M_C \approx 12{,}01$ г/моль, $M_O \approx 15{,}99$ г/моль, $M_H \approx 1{,}01$ г/моль $\Rightarrow$

$M_{стеар} = 18\ M_C + 36\ M_H + 2\ M_O \approx 284{,}5$ г/моль

Стеариновая кислота имеет вид белых кристаллов, которые нерастворимы в воде, но растворимы в диэтиловом эфире, хлороформе, этаноле. В качестве растворителя в работе использовался хлороформ.

В эксперименте использовался раствор стеариновой кислоты различной концентрации:

1) Объем раствора V=100 мкл, концентрация n=1 мг/мл

2) Объем раствора V=700 мкл, концентрация n=0,142 мг/мл

Вещества, используемые для субфазы:

1) Дистиллированная вода

Объем V=2.5 л

2) Раствор хлорида марганца $MnCl_2$

Концентрация в водной субфазе n=1 мг/мл

Объем раствора V=2.5 л

3) Раствор ацетата гадолиния $Gd(CH_3COO)_3$ с добавлением соляной кислоты HCl для создания pH субфазы, равной 5,6

Концентрация ацетата гадолиния в водной субфазе n=0,078 мг/мл

Концентрация соляной кислоты в водной субфазе n=0,059 мг/мл

Объем раствора V=2.5 л

В качестве подложки использовались шлифованные кремниевые и стеклянные пластинки толщиной 0,37 мм и 0,15 мм соответственно.

§3.2 Контроль точности измерений характеристик монослоя

Точность измерений характеристик монослоя, чистоты используемых веществ и условий проведения эксперимента иллюстрируют полученные изотермы классической для технологии ЛБ стеариновой $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ кислоты. На рис.10 предоставлена кривая изотермы, приведенная в литературе [50].

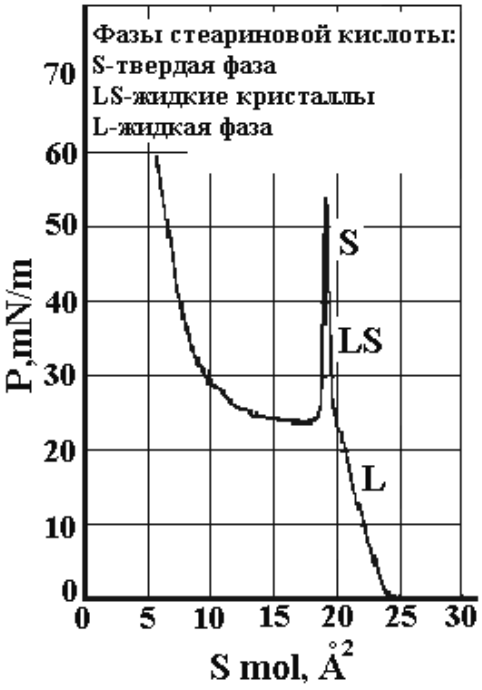


Рис. 10

Была проведена серия экспериментов по снятию изотерм стеариновой кислоты при различных концентрациях ее раствора. Одна из полученных изотерм представлена на Рис.11 (для концентрации n=1мг/мл).

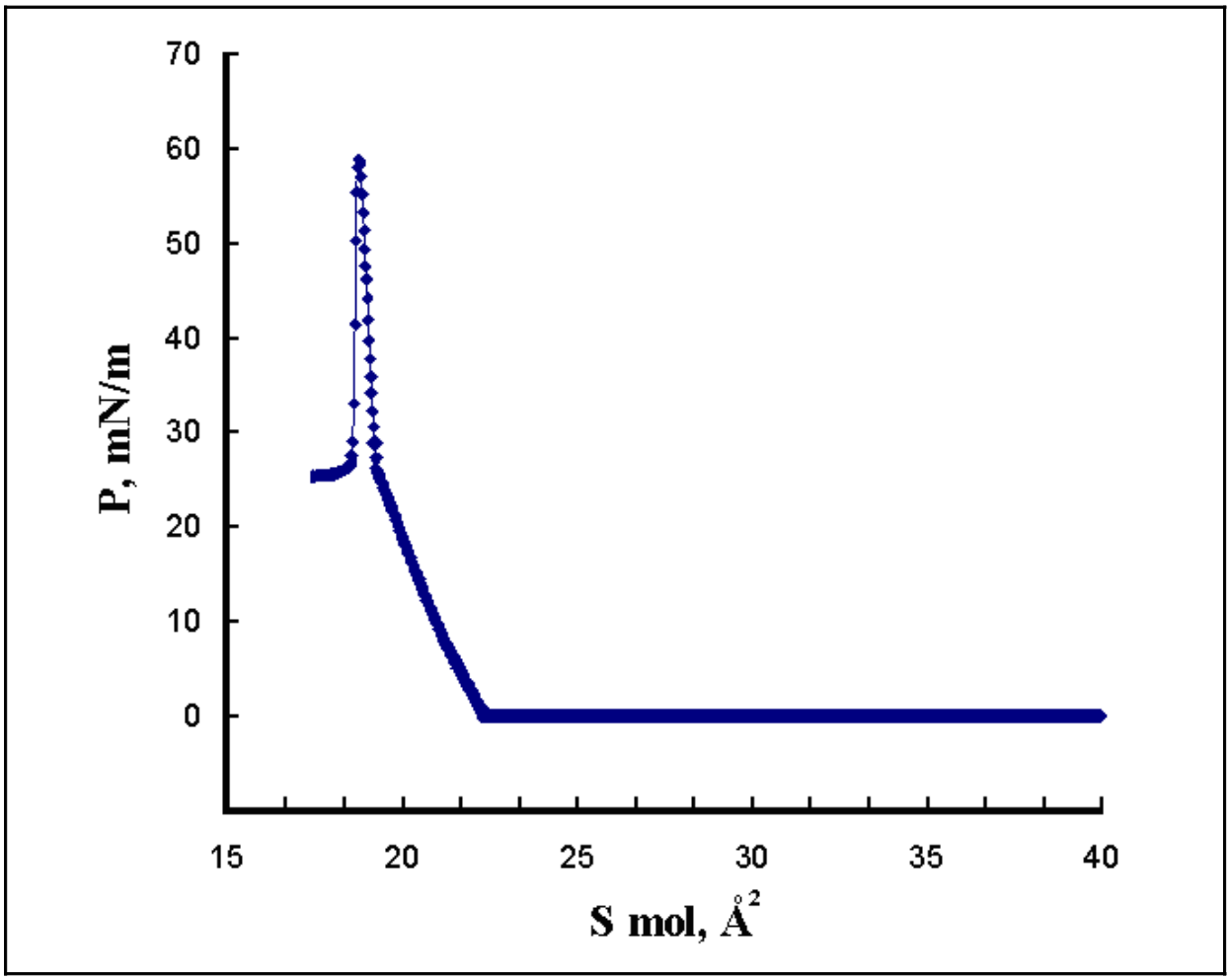


Рис. 11. Изотерма стеариновой кислоты $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ концентрации n=1мг/мл

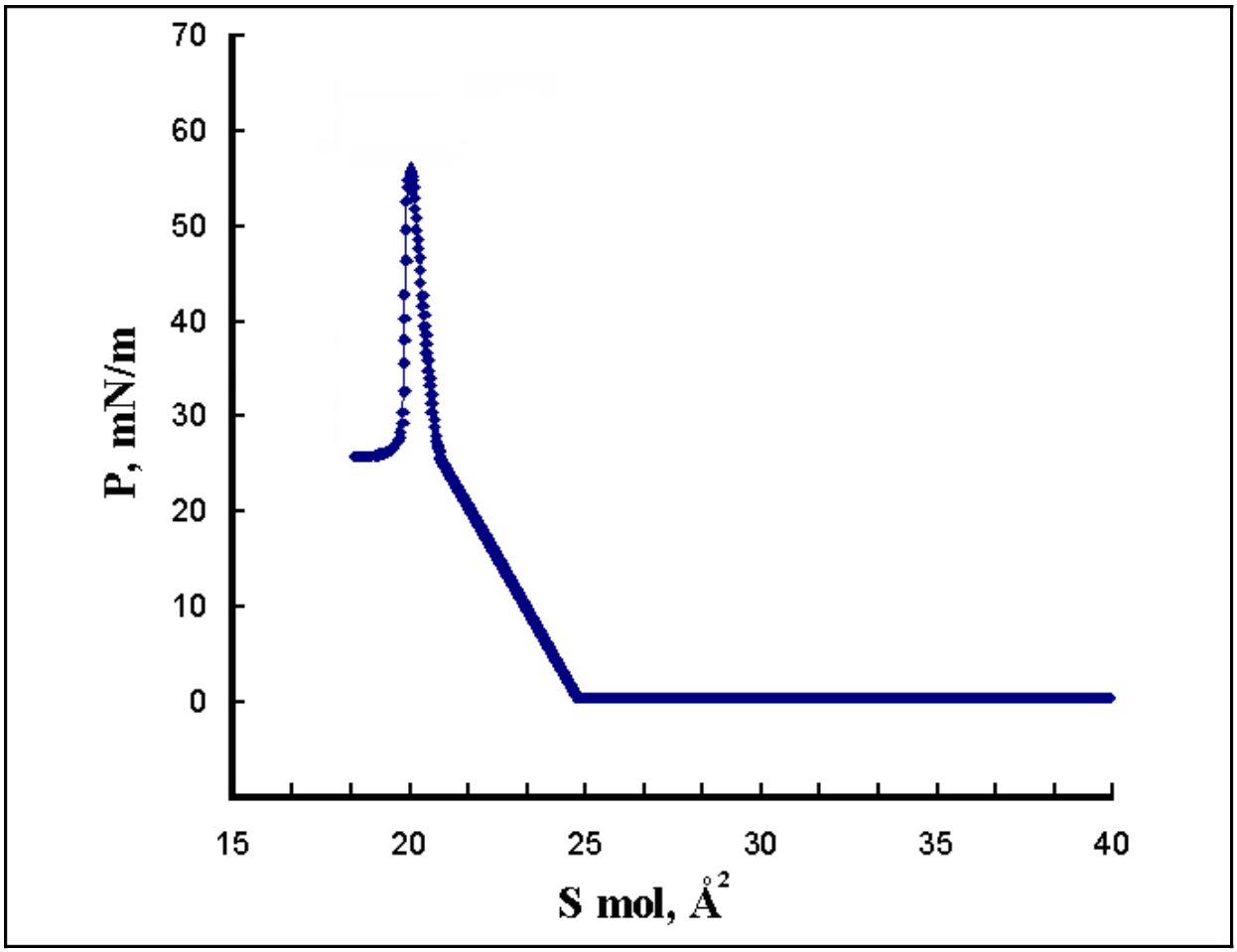


Рис. 12. Изотерма стеариновой кислоты $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ концентрации n=0,142 мг/мл

Черты, свойственные изотерме сжатия стеариновой кислоты на водной субфазе:

1) Поверхностное давление начинает резко возрастать при значении площади, приходящейся на молекулу, S≈23Å^2 /мол.

2) Кривой изотермы свойственен характерный излом, соответствующий переходу монослоя из жидкого состояния в жидкокристаллическое.

Однако, когда изотерма сжатия, полученная в ходе эксперимента, имеет отличительный от стандартной изотермы вид, например как на Рис.12, то это свидетельствует о неточности задаваемых данных, использующихся в программе обработки, таких как концентрация раствора, его объем и др. Тогда для проверки характеристик монослоя рассчитываются коэффициенты сжимаемости:

$$K=-\frac{1}{S_n}\times\frac{S_n-S_{n-1}}{P_n-P_{n-1}}$$

где (S,P) — координаты начала и конца линейного участка изотермы

Для изотермы, приведенной на Рис.12 были рассчитаны коэффициенты сжимаемости:

$$K_1 = -\frac{1}{21} \cdot \frac{21-25}{24,5} \approx 7,8 \cdot 10^{-3}$$
$$K_2 = -\frac{1}{20,5} \cdot \frac{20,5-21}{58-24,5} \approx 0,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma K_2 = \sqrt{\left(\frac{0,5}{21}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{25}\right)^2} + \frac{0,5}{21} + \frac{0,5}{24,5} \approx 0,075$$
$$\delta K_1 = 7,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,075 \approx 0,5 \cdot 10^{-3}$$
$$K_1 = (7,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma K_2 = \sqrt{\left(\frac{0,5}{21}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{20,5}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{0,5}{58}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{24,5}\right)^2} + \frac{0,5}{20,5} \approx 0,077$$
$$\delta K_2 = 0,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,077 \approx 0,1 \cdot 10^{-3}$$
$$K_2 = (0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$$

Рассчитанные значения соответствуют справочным данным.

Расчет начальной площади, приходящейся на молекулу:

Известно, что площадь ванночки S=85000мм^2, объем раствора стеариновой кислоты V=100мкл, молярный вес M=284г/моль, концентрация раствора n= 1 мг/мл.

Получаем, что в 100мкл раствора содержится 100мкг стеариновой кислоты.

Тогда количество вещ-ва v=m/M= $\frac{0,1*10^{-3}\text{ г}}{284\text{ г/моль}}$ =3,5*10^{-7} моль.

Число молекул N=v*N$_A$ =3.5*6*10^{-7} *10^{23} =2.1*10^{17} молекул.

Тогда средняя площадь на молекулу Mma= $\frac{85000 * 10^{-6} м^2}{2,1 * 10^{17} мол} \approx 40,5 Å^2$.

Значение, выдаваемое программой установки при введении соответствующих данных, совпадает с рассчитанным выше.

§3.3 Снятие изотерм сжимаемости монослоев и осаждение пленок

Так как воспроизводимость экспериментов выполнялась с хорошей точностью, то были проведены последующие эксперименты по снятию изотерм сжатия монослоев и их осаждению на подложку.

Снятие изотермы сжатия монослоя стеариновой кислоты на субфазе раствора хлорида марганца.

Вещество монослоя: стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, концентрация n= 1мг/мл, объем V=100 мг

Субфаза: водный раствор хлорида марганца $MnCl_2$, концентрация раствора n= 1мг/мл, объем V= 2.5л

В результате взаимодействия ионов марганца Mn^{2+} с гидрофильными карбоксильными группами –COOH монослоя стеариновой кислоты на поверхности субфазы образовывается электронейтральная система комплексов с высокой поверхностной концентрацией катионов марганца. В результате такого взаимодействия угол наклона углеводородного хвоста амфифильной молекулы монослоя изменяется. Взаимодействие стеариновой кислоты и ионов марганца приводит к образованию так называемого «мыла»: в среднем свободный ион марганца Mn^{2+} связывается с двумя молекулами стеариновой кислоты, и каждый комплекс $Mn(OH)^{+}$ образует связь с одной молекулой кислоты.

Изотерма сжатия полученного монослоя приведена на Рис.13.

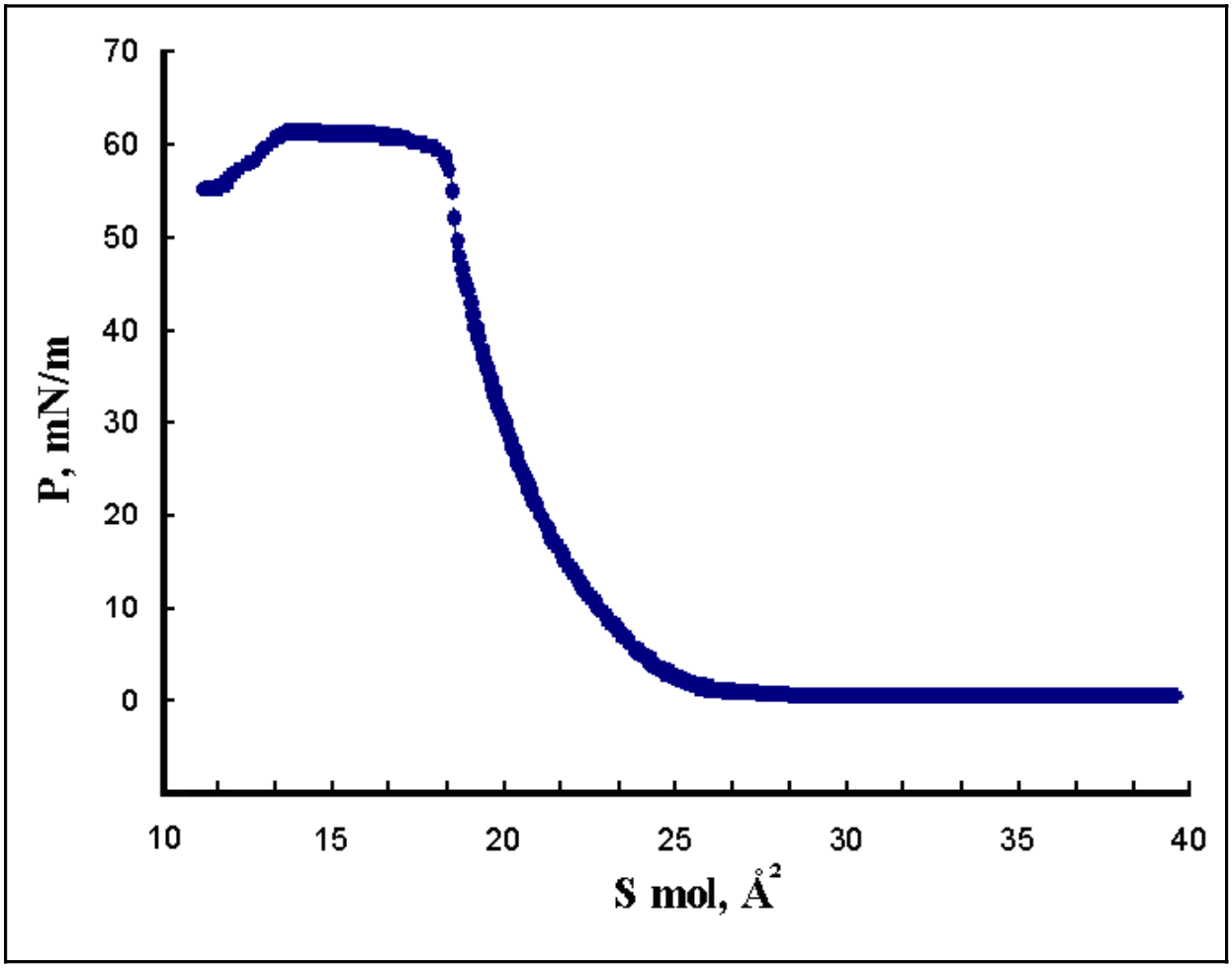


Рис. 13. Изотерма стеариновой кислоты на субфазе раствора хлорида марганца

Отличительные черты изотермы сжатия стеариновой кислоты на субфазе раствора хлорида марганца:

1) Поверхностное давление начинает возрастать при значении площади, приходящейся на молекулу, $S=25Å^2$ /мол

2) Отсутствует характерный излом кривой, соответствующий переходу из жидкой фазы в жидкокристаллическую.

Снятие изотермы сжатия монослоя стеариновой кислоты на субфазе раствора ацетата гадолиния.

Вещество пленки: стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, концентрация n=1мг/мл, V=100мкл.

Субфаза: Раствор ацетата гадолиния $Gd(CH_3COO)_3$ с примесью соляной кислоты HCl для создания pH субфазы, равной 5,6. Объем V= 2.5л.

Концентрация ацетата гадолиния в водной субфазе n=0,078мг/мл.

Концентрация соляной кислоты в водной субфазе n=0,059мг/мл.

В результате химической реакции между компонентами монослоя и субфазы, на поверхности субфазы образовывается электронейтральная система комплексов с высокой поверхностной концентрацией катионов гадолиния. Изотерма сжатия полученного монослоя приведена на Рис.14.

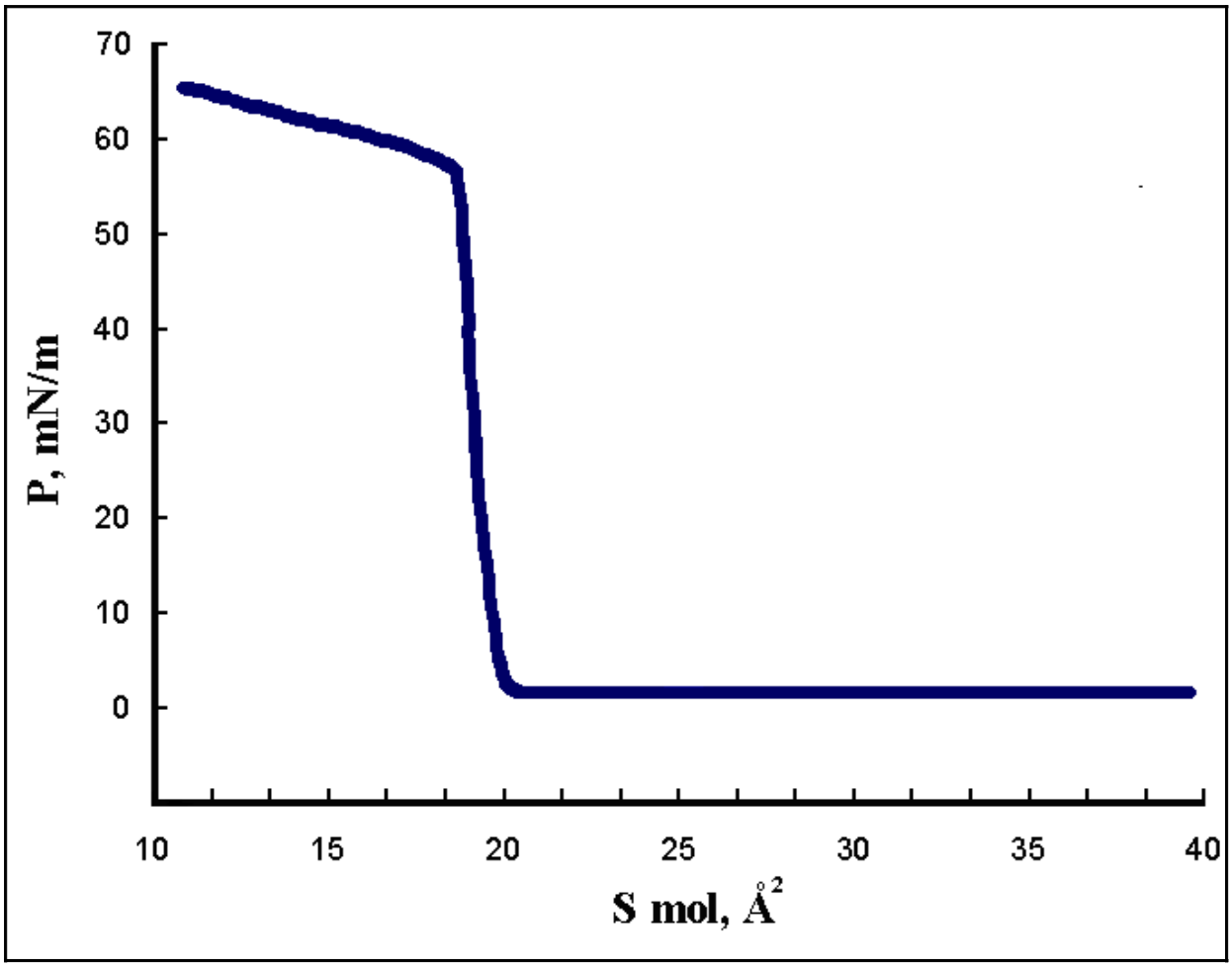


Рис. 14. Изотерма стеариновой кислоты на субфазе раствора ацетата гадолиния

Отличительные черты изотермы сжатия стеариновой кислоты на субфазе раствора ацетата гадолиния:

1) Поверхностное давление начинает резко возрастать при значении площади, приходящейся на молекулу, $S=20Å^2$ /мол.

2) Поверхностное давление возрастает более резко, чем в случае изотермы стеариновой кислоты на чистой субфазе (Рис. 11) или на субфазе хлорида марганца (Рис. 13). Наблюдается сдвиг изотермы влево, т.е. происходит сжатие монослоя. Отсутствует характерный изгиб изотермы, относящийся к переходу монослоя из жидкой фазы в жидкокристаллическую. Происходит конденсация двумерного молекулярного газа непосредственно в твердое состояние.

При связывании ионов гадолиния с поверхностным монослоем образуются координационные соединения. Лиганды монослоя стеариновой кислоты занимают лишь часть мест в координационной сфере редкоземельного иона гадолиния Gd^{3+} , а оставшиеся места заполняются анионами ацетата, хлора и гидроксида. Учитывая, что константа связывания гадолиния и ацетата больше соответствующих констант связывания гадолиния и хлора и гадолиния и гидроксида, ясно, что ацетат будет эффективно конкурировать с другими лигандами. В результате на поверхности монослоя образуется электронейтральная система поверхностных комплексов стеариновая кислота/гадолиний/ацетат с высокой поверхностной концентрацией катионов гадолиния. При этом в системе образуются дополнительные сшивки и планарные интегральные комплексы за счет бидентатного характера карбоксильной группы ацетата.

Осаждение монослоев стеариновой кислоты на стеклянную подложку с субфазой раствора хлорида марганца.

Вещество монослоя: стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, концентрация n=1 мг/мл, V=100 мкл.

Субфаза: чистая дистиллированная вода, объем V= 2.5 л

Подложка: стеклянная пластинка 20 20 мм, толщина 0,15 мм

Используя изотерму сжатия стеариновой кислоты на субфазе раствора хлорида марганца (Рис. 13), было выбрано значение поверхностного давления, при котором производилось осаждение трех монослоев на подложку. В качестве такого значения была выбрана точка из середины линейного участка изотермы, соответствующего конденсированному состоянию монослоя – 38 мН/м. Такое давление обеспечивает хорошее «сцепление» молекул в монослое, так что пленка осаждается гомогенно. После достижения заданного значения поверхностного давления происходила стабилизация монослоя в течение 10-15 минут, и затем производилось осаждение. Важные параметры, влияющие на точность эксперимента по осаждению:

- Форма подложки
- Ширина подложки
- Толщина подложки
- Глубина погружения подложки в субфазу

Осаждение выполнялось при следующих параметрах:

– Поверхностное давление 38 мН/м
– Максимальная скорость движения барьеров 8 мм/мин
– Температура воздуха 24º С
– Скорость движения подложки 7 мм/мин
– Глубина погружения подложки 15 мм

Изотерма сжатия стеарата марганца в эксперименте по осаждению 3-х монослоев представлена на Рис 15.

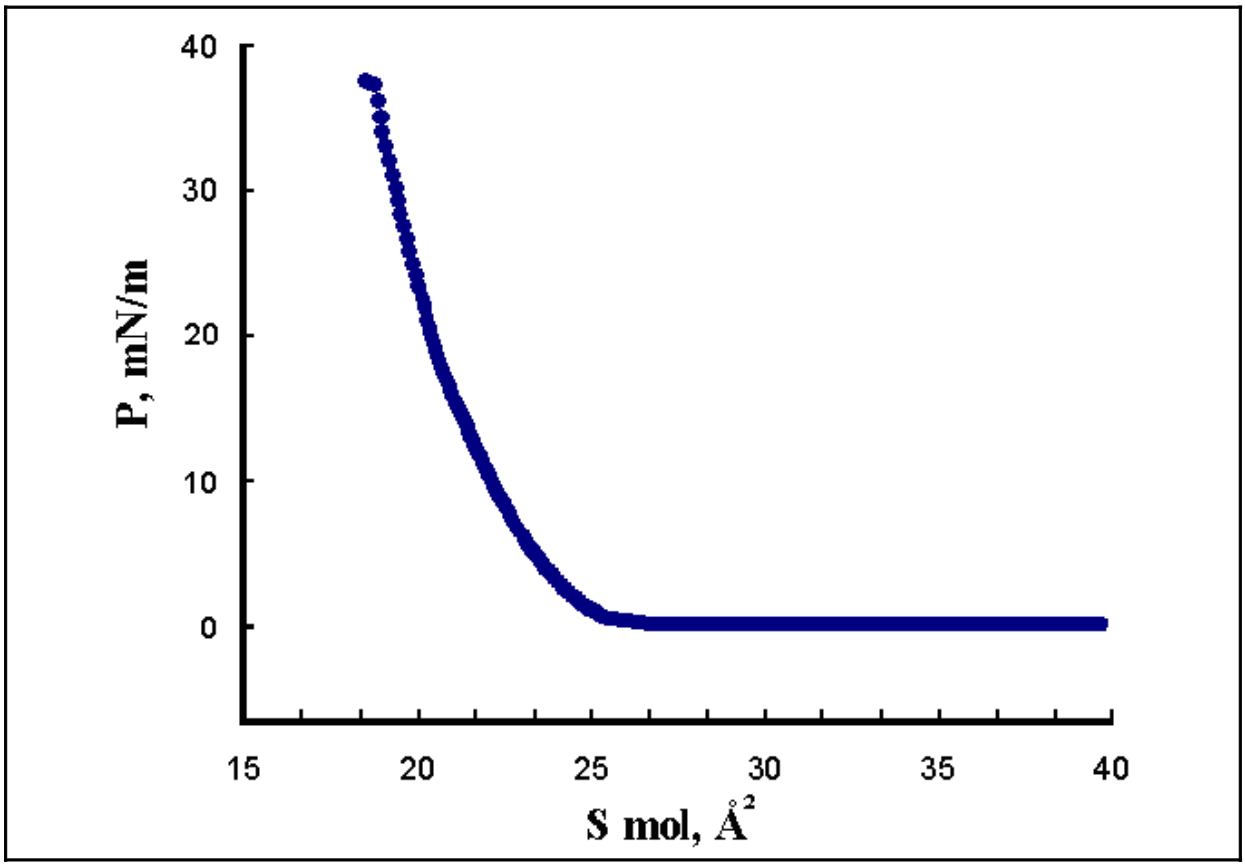


Рис. 15. Изотрема сжатия стеариновой кислоты с субфазой хлорида марганца в эксперименте по осаждению монослоев на подложку

Осаждение монослоев стеариновой кислоты на кремниевую подложку с водной субфазой.

Вещество пленки: стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$,

концентрация n=1 мг/мл, V=100 мкл.

Субфаза: чистая дистиллированная вода, объем V= 2.5 л.

Количество осаждаемых монослоев: 19

Подложка: шлифованная кремниевая пластинка шириной 18 мм, высотой 25 мм, толщиной 0,37 мм.

Осаждение выполнялось при следующих параметрах:

- Поверхностное давление 38 мН/м
- Максимальная скорость движения барьеров 10 мм/мин
- Температура воздуха 25º С
- Скорость движения подложки 8 мм/мин
- Глубина погружения подложки 18 мм

Количество и качество осаждения монослоя на твердую подложку определяется так называемым отношением переноса (transfer ratio или Tr). Tr – это отношение между уменьшением площади монослоя в процессе осаждения A_l и площадью подложки A_s. Для идеального переноса монослоя это отношение равно 1. Условия эксперимента по осаждению подбирались таким образом, чтобы отношение переноса для каждого слоя равнялось 1. На рисунке 16 и 17 представлены зависимости поверхностного давления и отношения переноса от длины монослоя в случае эксперимента по осаждению 19 монослоев стеариновой кислоты.

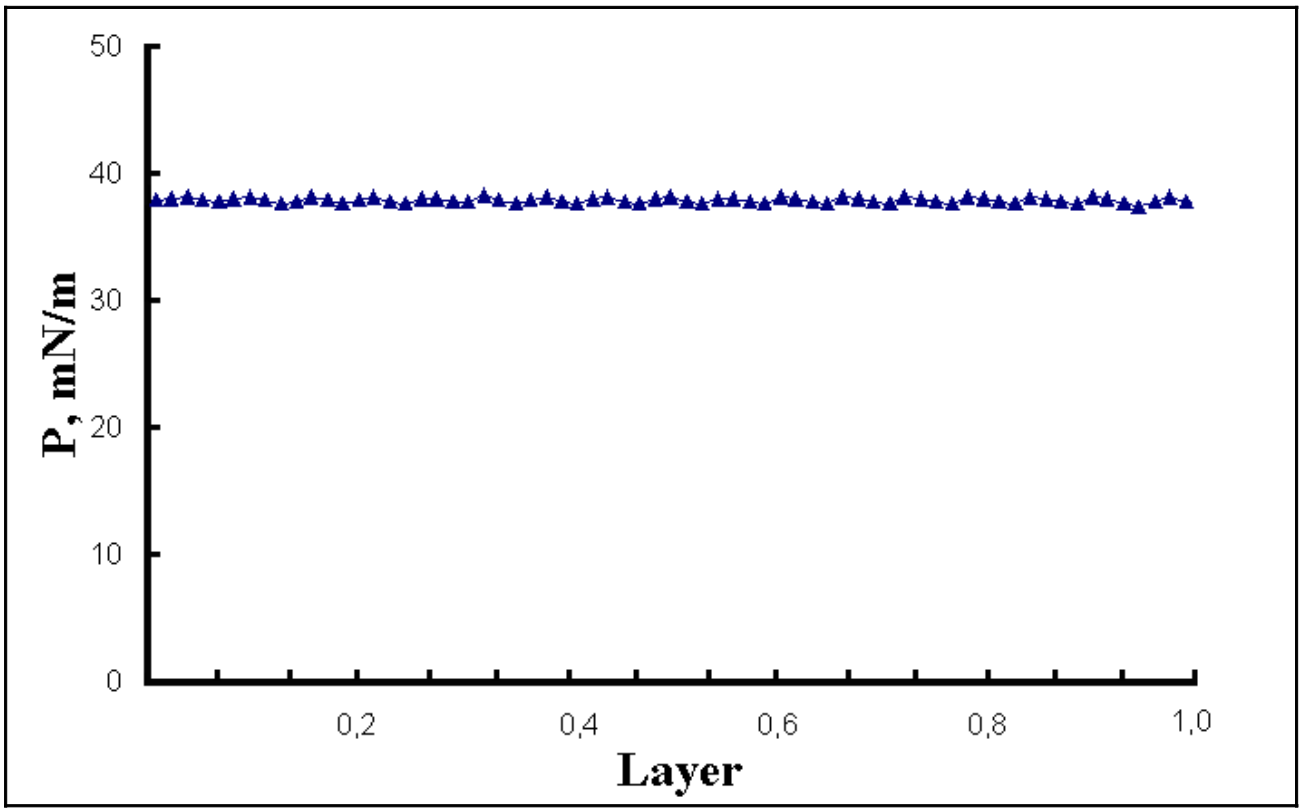


Рис. 16. Зависимость поверхностного давления от длины осаждаемого слоя

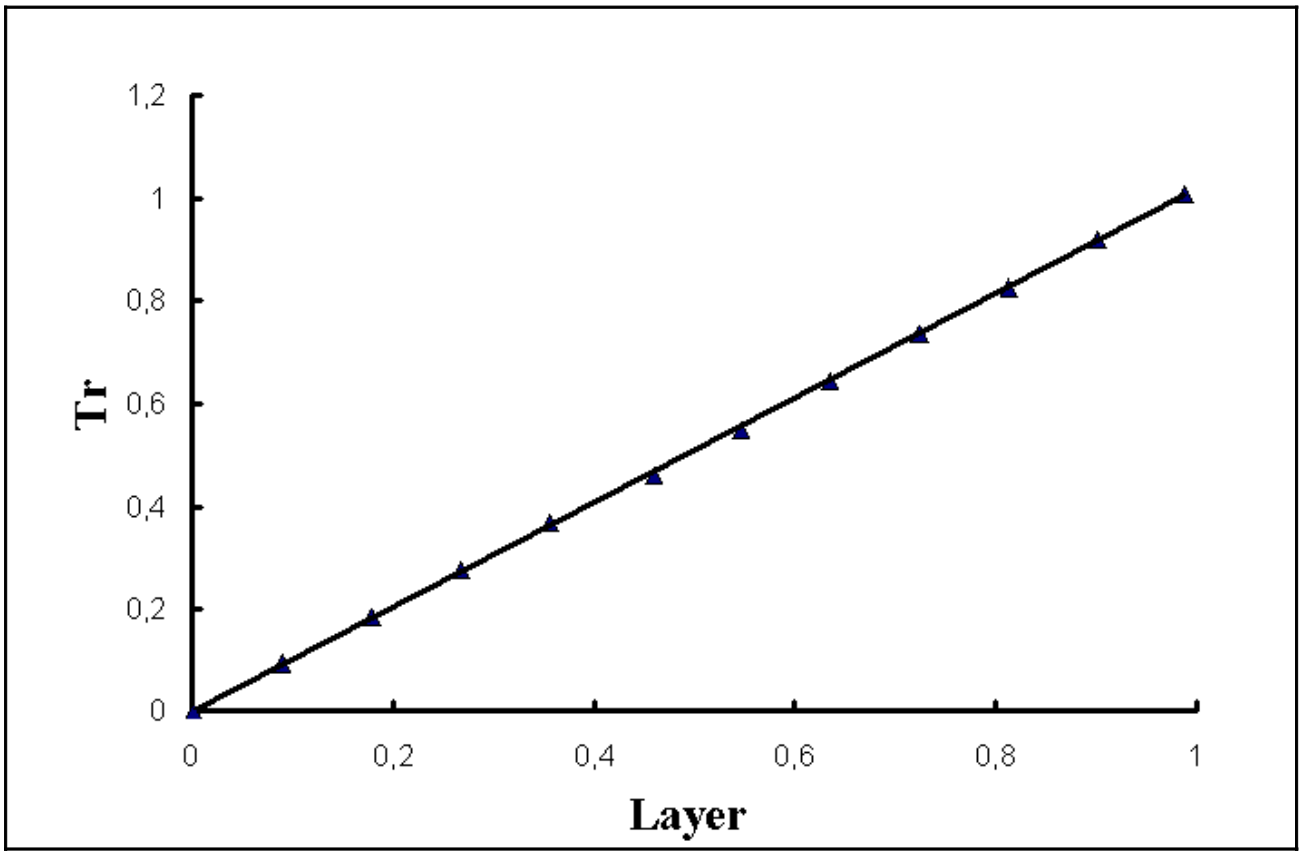


Рис. 17. Зависимость отношения переноса от длины осаждаемого слоя

Осаждение монослоев стеариновой кислоты на кремниевую подложку с субфазой ацетата гадолиния.

Вещество пленки: стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, концентрация n=1 мг/мл, V=100 мкл.

Субфаза: Раствор ацетата гадолиния $Gd(CH_3COO)_3$ с примесью соляной кислоты HCl для создания pH субфазы, равной 5,6 , объем V= 2.5 л.

Концентрация ацетата гадолиния в водной субфазе n=0,078 мг/мл

Концентрация соляной кислоты в водной субфазе n=0,059 мг/мл

Количество осаждаемых монослоев: 19

Подложка: шлифованная кремниевая пластинка шириной 18 мм, высотой 25 мм, толщиной 0,37 мм.

Используя снятую раннее изотерму сжатия (Рис. 14), было выбрано значение поверхностного давления, при котором производилось осаждение монослоя на подложку. Осаждение выполнялось при следующих параметрах:

- Поверхностное давление 38 мН/м
- Максимальная скорость движения барьеров10 мм/мин
- Температура воздуха 25º С
- Скорость движения подложки 8 мм/мин
- Глубина погружения подложки 18 мм

На Рис. 18 и Рис. 19 соответственно представлены зависимости положения барьеров и глубины погружения подложки от номера осаждаемого слоя. Данные графики свидетельствуют о равномерном осаждении монослоев на подложку.

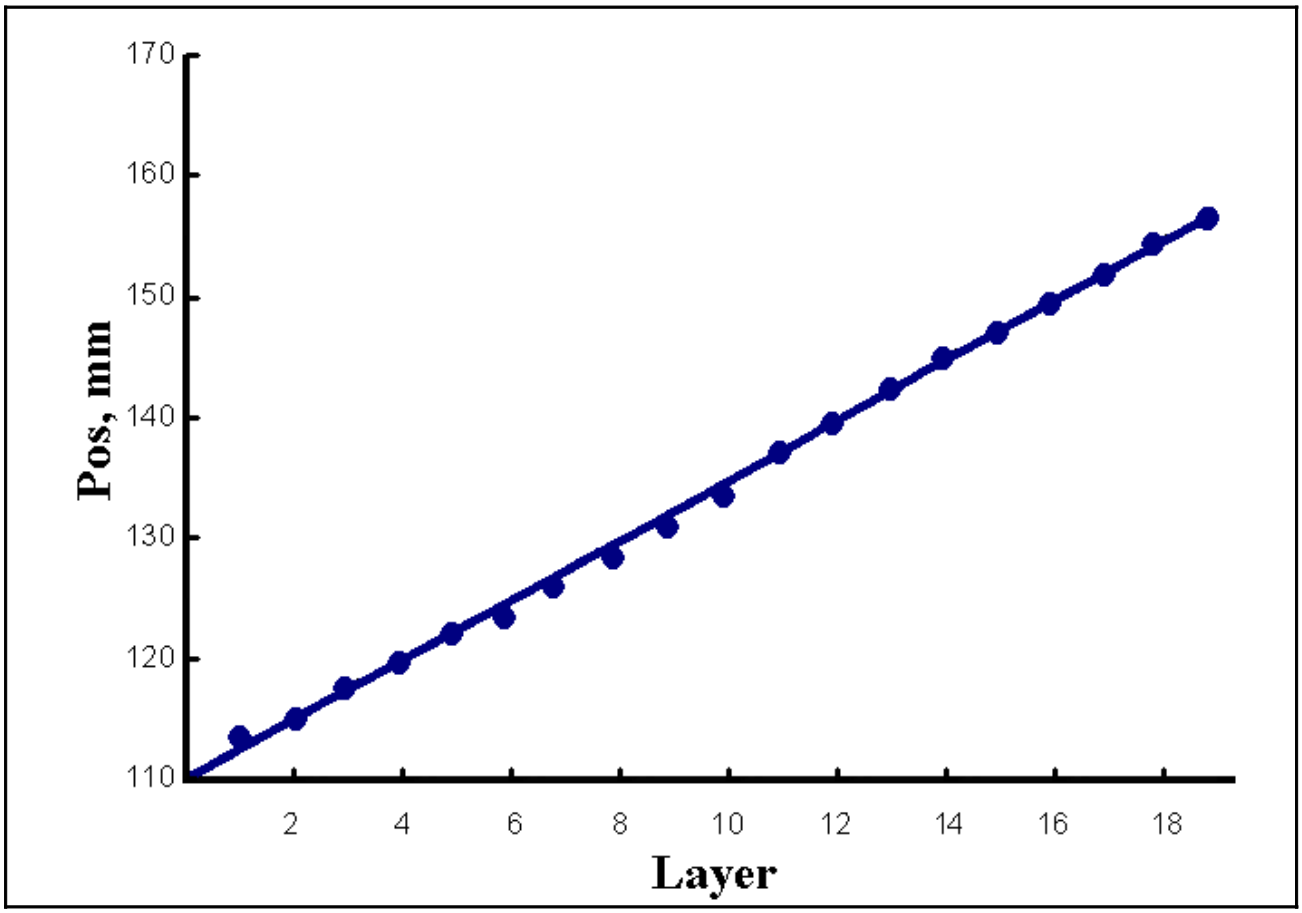


Рис. 18. Изменение положения барьеров в процессе осаждения монослоев стеариновой кислоты с субфазой, содержащей ионы гадолиния

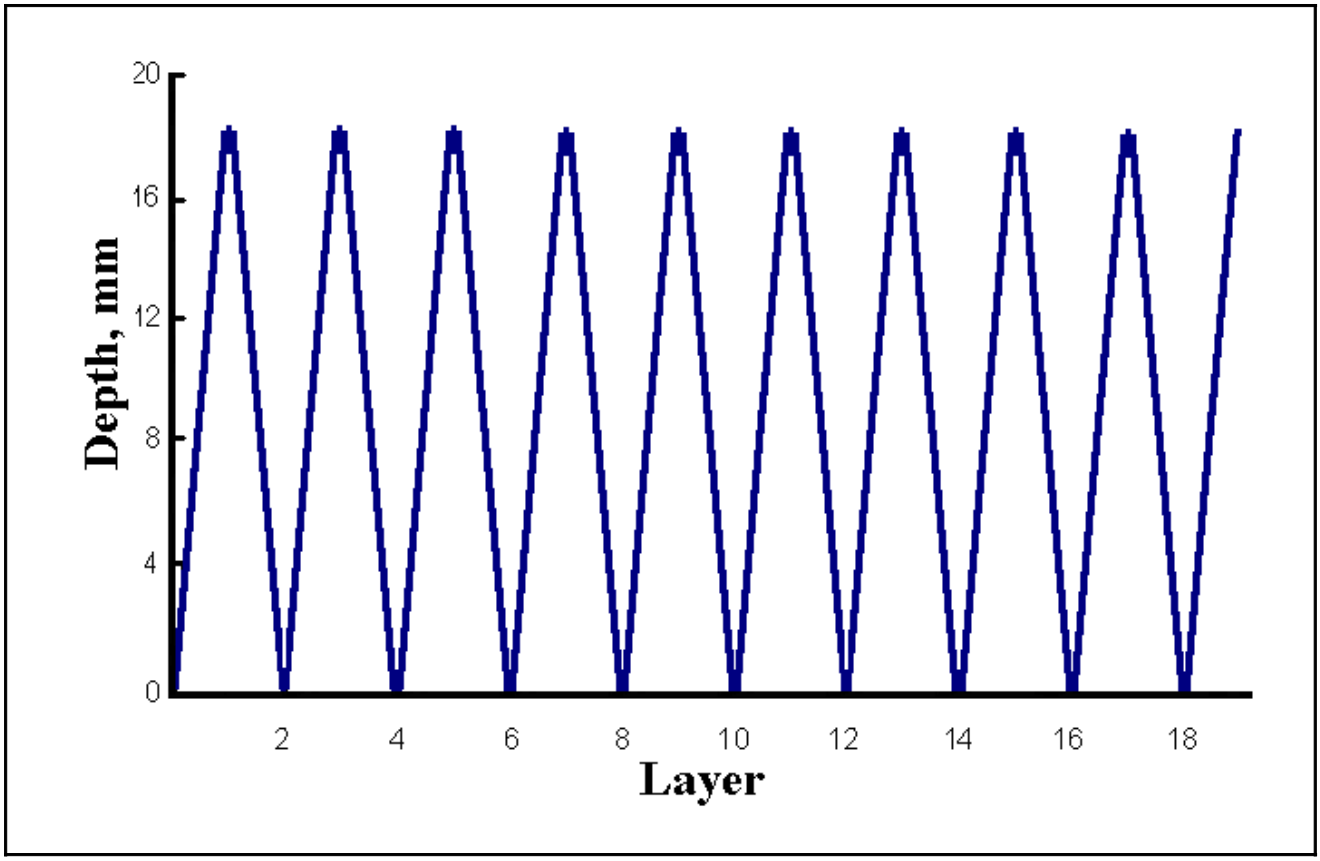


Рис. 19. Изменение глубины погружения подложки в процессе осаждения монослоев стеариновой кислоты с субфазой, содержащей ионы гадолиния

§3.4 Исследование поверхности пленки

Пленка стеариновой кислоты с внедренными атомами гадолиния была исследована на атомно-силовом микроскопе. На Рис.20а) и Рис.20б) соответственно представлены АСМ-изображения поверхности кремниевой подложки с осажденной пленкой стеариновой кислоты с атомами гадолиния и кремниевой подложки без пленки. На Рис. 21 изображен 3-D снимок поверхности стеариновой пленки с гадолинием.

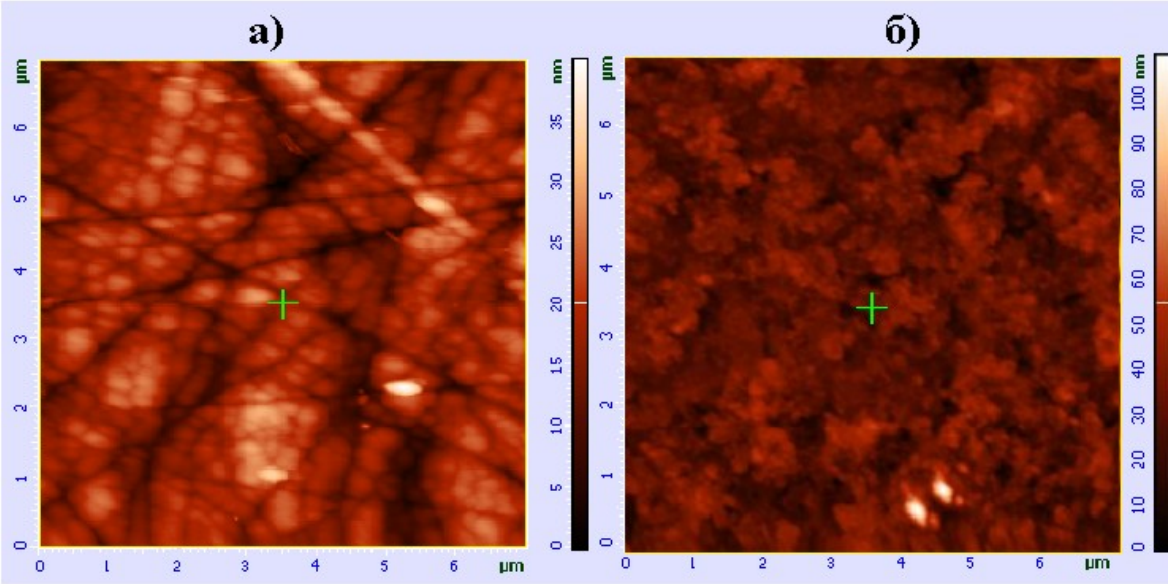
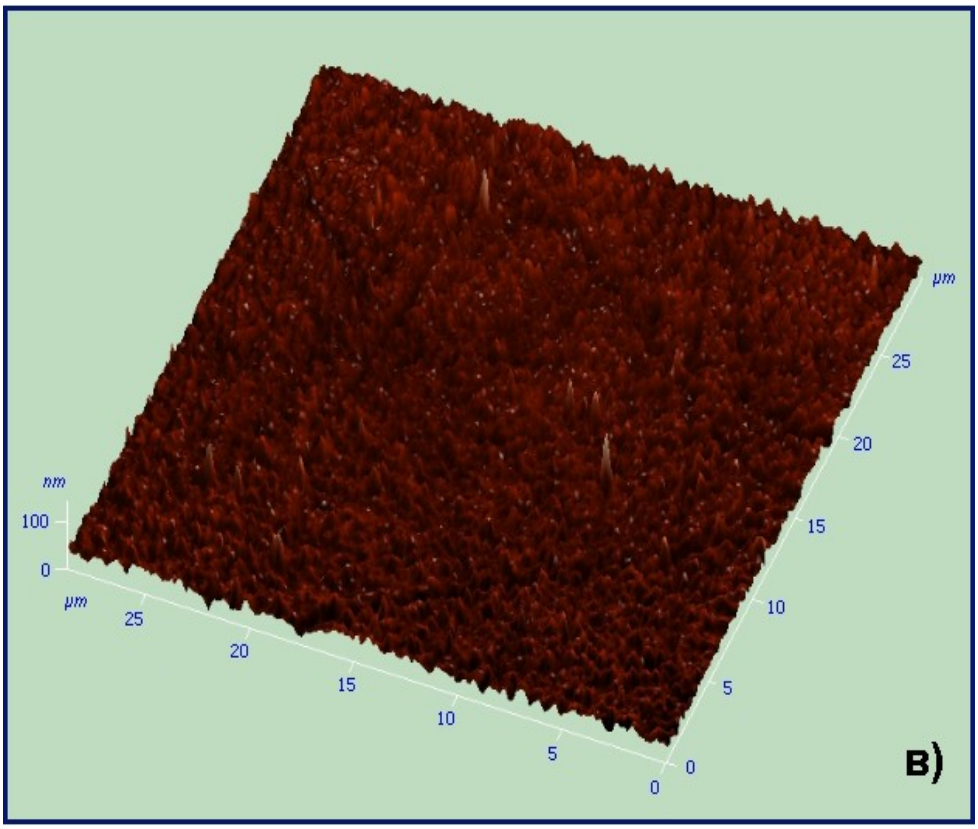


Рис. 20.

а) поверхность кремниевой подложки, б) поверхность пленки стеариновой кислоты с внедренными атомами гадолиния, осажденной на кремниевую подложку



\

Рис. 21.

3-D изображение поверхности пленки стеариновой кислоты с атомами гадолиния

§3.5 Исследование оптических свойств пленок

Полученные мультислойные пленки стеариновой кислоты и стеариновой кислоты с атомами гадолиния на кремниевых подложках были исследованы на ИК Фурье спектрометре. Спектры карбоновых кислот обладают высокой характеристичностью, поэтому ИК спектроскопия является очень надежным методом определения наличия в молекулах COOH и COO^- групп. ИК спектры полученных образцов доказывают присутствие в молекулах осажденных пленок групп COOH и COO^- .

Полученные ИК спектры пленки стеариновой кислоты и пленки стеариновой кислоты с атомами гадолиния представлены на Рис.22 и Рис.23 соответственно. На Рис. 22 присутствует пик около длины волны 1700 $см^{-1}$, связанный с валентными колебаниями C=O в неионизованных карбоксильных группах COOH молекул стеариновой кислоты. На Рис. 21 отсутствует пик около 1700 $см^{-1}$, и наблюдается пик при длине волны 1550 $см^{-1}$, возникающий из-за валентного колебания C=O в ионизованной группе COO^- . Эти данные свидетельствуют о том, что практически все молекулы стеариновой кислоты были ионизованы и связаны с катионами гадолиния Gd^{3+} .

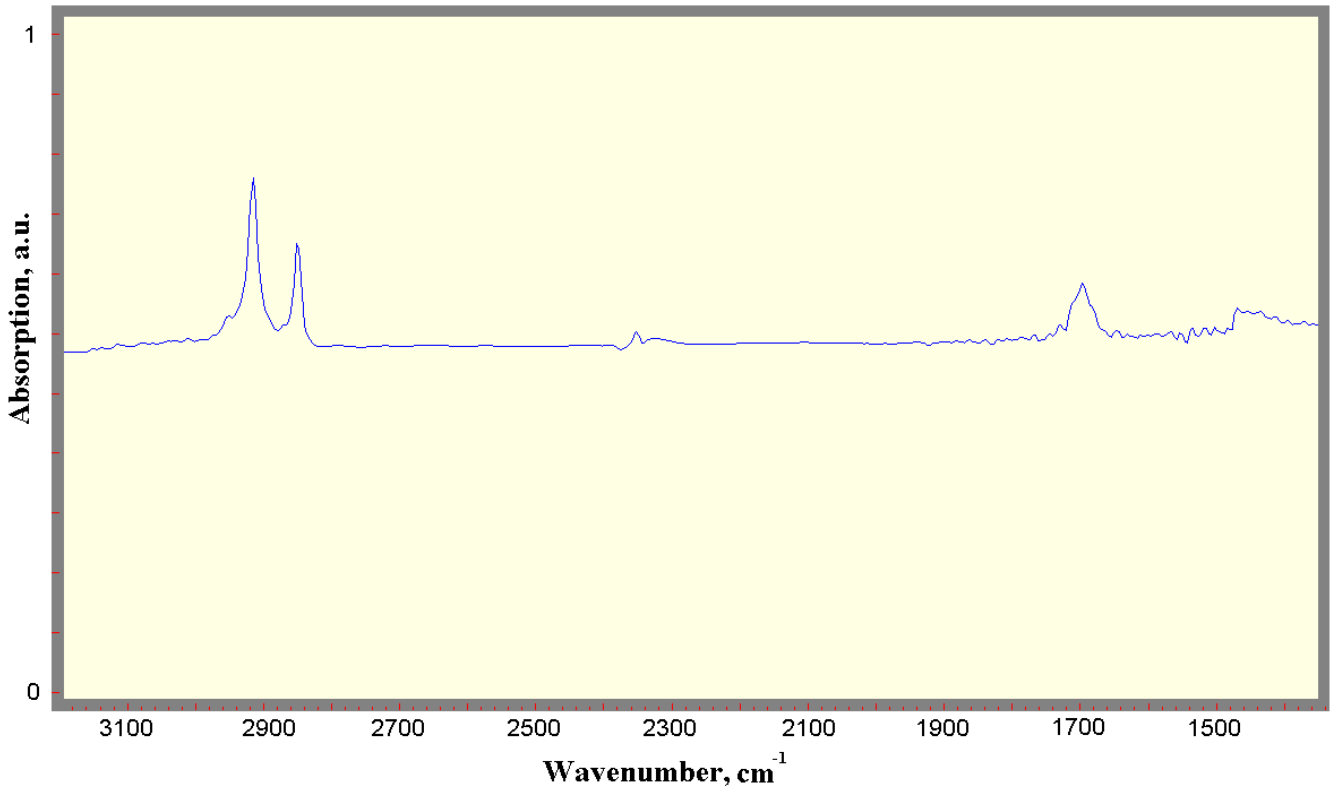


Рис. 22. ИК-спектр пленки стеариновой кислоты

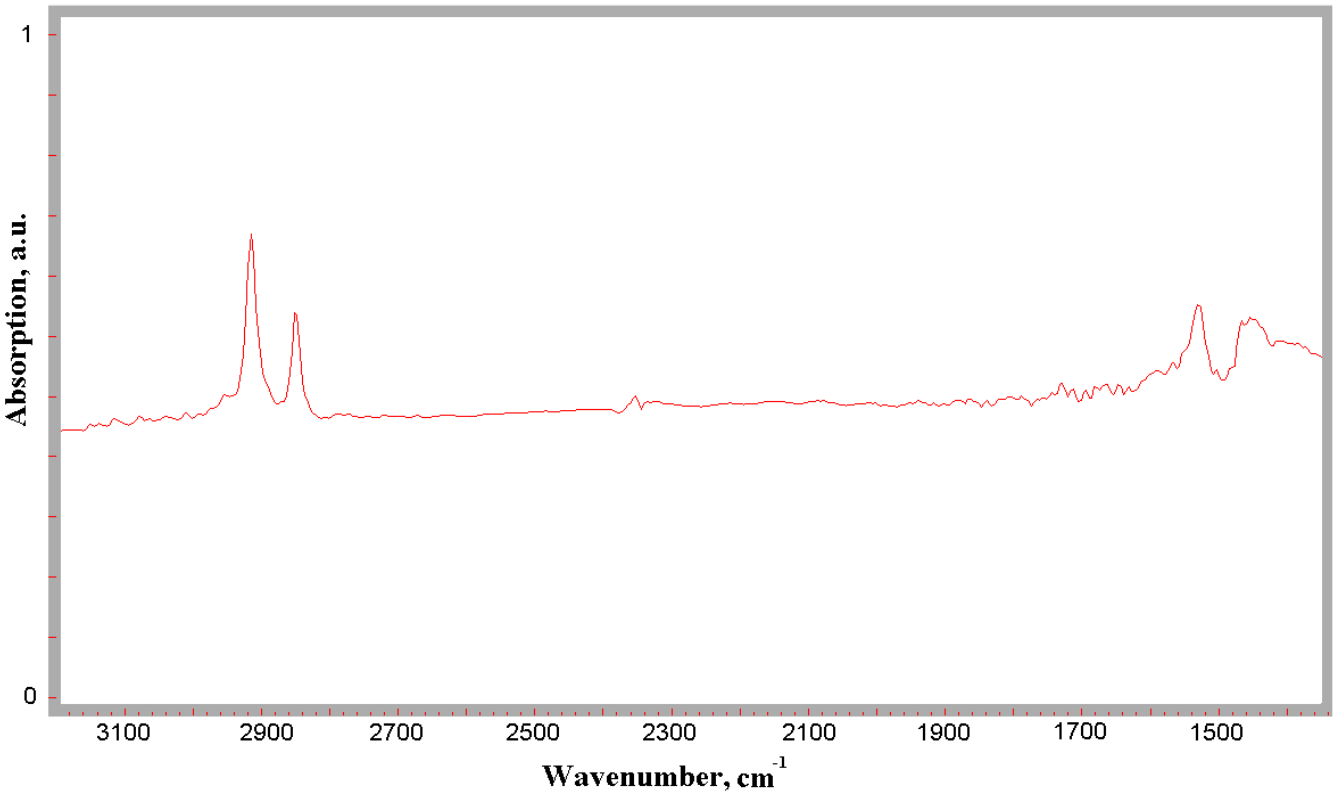


Рис. 23. ИК-спектр пленки стеариновой кислоты с внедренными атомами гадолиния

После снятия ИК-спектров для пленки с гадолинием была проведена серия экспериментов по изучению влияния температуры на интенсивность пика (при длине волны 1550 см$^{-1}$), обусловленного валентными колебаниями C=O в ионизованной группе COO^{-} молекул осажденного вещества. Исследуемый образец вместе с держателем охлаждался до -15º С и впоследствии нагревался до температуры 26º С. ИК-спектры снимались во время нагревания. На Рис. 24 представлены ИК-спектры пленки при различных значениях температуры: кривая 1 соответствует температуре 1º С, кривая 2 – 12º С, кривая 3 – 24º С.

На рис. 25 представлена зависимость интенсивности пика при длине волны 1550 см$^{-1}$ от времени нагревания образца.

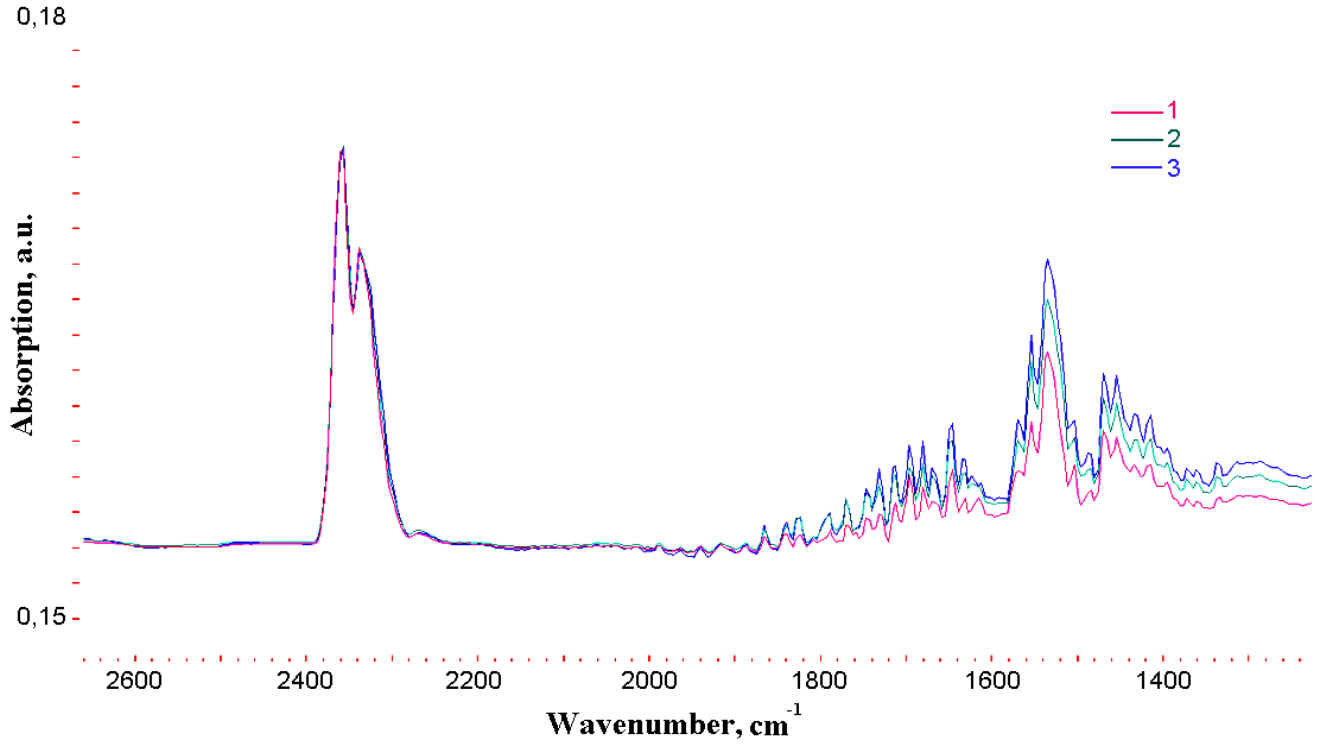


Рис. 24. ИК-спектры пленки стеариновой кислоты с атомами гадолиния при различных значениях температуры

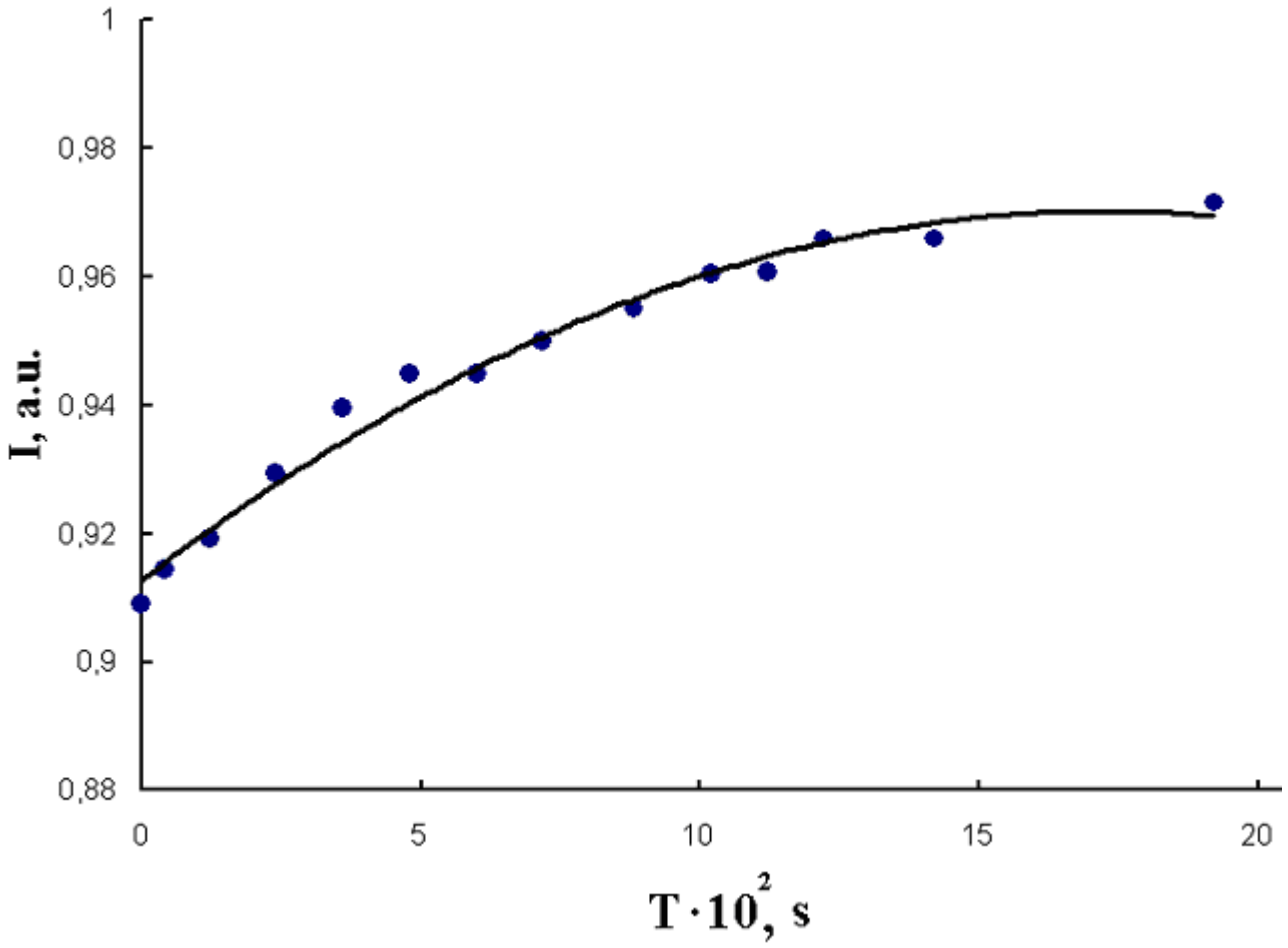


Рис. 25. Изменение интенсивности пика 1550 см $^{-1}$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Собрана и протестирована автоматизированная установка для осаждения тонких пленок.

2. Освоена методика получения наноматериалов методом Ленгмюра-Блоджетт.

3. Исследованы фазовые изменения молекулярного слоя стеариновой кислоты на водной субфазе и субфазе с ионами переходных металлов.

4. Получены мультислойные пленки стеариновой кислоты и стеариновой кислоты с атомами марганца на твердых подложках.

5. Получены мультислойные пленки стеариновой кислоты с внедренными атомами гадолиния на кремниевой подложке.

6. Обнаружено возникновение валентных колебаний в ионизованных группах COO^- молекул стеариновой кислоты в пленке стеариновой кислоты с внедренными атомами гадолиния.

7. Выявлено влияние температуры на интенсивность пика, связанного с валентными колебаниями в ионизованных группах COO^- молекул стеариновой кислоты, для пленки стеариновой кислоты с внедренными атомами гадолиния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Feynman R. Eng. Sci. V.23, P. 22, 1960

2. Taniguchi N. Proc. Int. Conf. Prog. Eng, Part II, Tokyo, 1974

3. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. Российский химический журнал. Т.46, №5, С.50-56, 2002

4. Schmid G. Nanoparticles: From Theory to Application. New York, Wiley Interscience, 2004

5. Ashoori R.C. Electrons in Artificial Atoms, Nature, 379, 413- 419, 1996

6. М.В. Ковальчук, В.В. Клечковская, Л.А. Фейгин Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт. Природа, 2003

7. Blodgett, Katherine B. Use of Interface to Extinguish Reflection of Light from Glass. Physical Review, 55, 1939

8. Блинов Л.М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур. Успехи химии, Т. 52, Вып. 8, 1989

9. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки. Успехи физических наук, Т. 155, Вып. 3, с.433- 480, 1988

10. Чечель О.В., Николаев В.Н. Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве регистрирующих слоев оптических носителей информации. Успехи химии, 1990

11. Тодуа П.А., Шестакова В.Н. Применение сверхтонких слоев органических материалов в перспективных устройствах твердотельной электроники, Изд-во стандартов Сер. Образцовые и высокоточные измерения, 1989

12. Zylberajch C., Ruaudel-Teixier A., Barraud A. 2D monomolecular inorganic semiconducters inserd in a Langmuir-Blodgett matrix. Synth. Met, 1990

13. Brugger A. Ultrathin Fe-oxided layers made from Langmuir-Blodgett films. Thin Solid Films, V. 338. №1-2, P.231- 240, 1999

14. Ajarsuka T., Tanaka H., Toyama J. Chemistry letters, P 975-978, 1990

15. Blinov L.M., Fridkin V.M., Palto S.P., Bune A.V., Dowben P.A., Ducharme S. Two-dimensional ferroelectrics. Physics Uspekhi, 2000

16. В.В. Лучинин, Д.А. Козодаев, С.И. Голоудина, В.М. Пасюта, А.В. Корляков, В.И. Закржевский, В.В. Кудрявцев, В.П. Склизкова. Микроэлектронная структура на основе кремний-диэлектрик для изготовления полупроводниковых приборов и способ ее получения. Итоги науки и техники, 2000

17. Рамбиди Н.Г., Замалин В.М., Сандлер Ю.М. Молекулярная элементная база перспективных информационно-логических устройств. Итоги науки и техники, 1997

18. Чечель О.В., Николаев В.Н. Сверхплотная запись информации. Зарубежная радиоэлектроника, 1989

19. Nyffeneger R.M., Penner R.M. Nanometr-Scale surface Modulation using the Scaning Probe Microscope. Progress science, 1991

20. Кудрявцев В.В., Баклагина Ю.Г., Биценко М.И и др. Информационный бюллетень РФФИ, Т.3, 1995

21. Wu A., Akagi T., Jikei M. Thin Solid Films, 1996

22. Ried T. Gas permeability of LB films: characterization and application, 2000

23. Marek M. Ultra-thin polyimide film as a gas seperation layer for composite membranes. Polymer, 1996

24. B. Tieke, F. van Ackern, L. Krasemann, A. Toutianoush .Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes. The European Physical Journal E, 2001

25. Buzdugan E., Ghioca P., Badea E.G., Serban S., Stribeck N. Crosslinced ultra-thin polyimide film as a gas-separation layer for composite membranes, 1997

26. Polotskaya G.A., Sklizkova V.P., Gofman I.V.,Pasuta V.M. Polyimide Langmur-Blodgett layers in gas separating composite membranes, 2002

27. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства, Успехи химии, с.74, 2005

28. Yu.A. Koksharov, I.V. Bykov, A.P. Malakho, S.N. Polyakov, G.B. Khomutov, J. Bohr. Radicals as EPR probes of magnetization of gadolinium stearate Langmuir–Blodgett film. Materials Science and Engineering C 22, 201–207, 2002

29. D.D. Awschalom, N. Samarth. , J. Magn. Magn. Mater, 200, 130, 1999

30. Srajer G., Lewis L.H., Bader S.P., Epstein A.J., Fadley C.S. et al. Advances in nanomagnetism via X-ray techniques. JMMM, 307, 1-31, 2006

31. Р. Розенцвейг. Феррогидродинамика. Мир, Москва, 1989

32. С.Такетоми, С.Тикадзуми. Магнитные жидкости. Мир, Москва, 1993

33. В.П.Пискорский, Г.А.Петраковский, С.П.Губин, И.Д. Косодубский. Физика магнитоупорядоченных веществ. Физика твердого тела, 22, 1980

34. С.П. Губин, И.Д. Косодубский. Магнитные жидкости. Успехи химии, 1983

35. Zylberajch C., Ruaudel-Teixier A., Barraud A. 2D monomolecular inorganic semiconducters inserd in a Langmuir-Blodgett matrix, Synth. Met, 1990

36. M.N. Antipina, I.V. Bykov, R.V. Gainutdinov, Yu.A. Koksharov, A.P. Malakho, S.N. Polyakov, A.L. Tolstikhina, T.V. Yurova, G.B. Khomutov. Structural control of Langmuir–Blodgett films containing metal cations by ligands exchange, Materials Science and Engineering C 22, 171–176, 2002

37. Outka D.A., Stohr J., Rabe JP., Swalen J.D., Rotermund H.H. Phys. Rev. Lett. 59, 1321, 1987

38. Rabe J.P., Swalen J.D., Outka D.A., Stohr J. Thin Solid Films, 159, 275, 1988

39. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А. и др. Химия редкоземельных элементов. Наукова Думка, Киев, 1966.

40. Tishin A. M., Koksharov Y. A., Khomutov G. B., Bohr J. Phis. Rev. B., pp. 11064-11067, 1997

41. Khomutov G.B., Antipina M.N., Bykov I.V., Gainutdinov R.V., Dembo K.A., Klechkovskaya V.V., Tolstikhina A.L., Yurova T.V., Bohr J., Structural studies of Langmuir-Blodgett films containing rare-earth metal cations, Colloids and Surfaces A, Vol. 198-200, p. 261-274, 2002

42. T. V. Bukreeva, V. V. Arslanov, and I. A. Gagina. Langmuir–Blodgett Films of Fatty Acid Salts of Bi- and Trivalent Metals: Y, Ba, and Cu Stearates. Colloid Journal, Vol. 65, 2003

43. Yazdanian M., Yu H., Zografi G. . Ionic interaction of fatty aid monolayers at the air/water interface. Langmuir 6, 1093-1098, 1990

44. Yang J., Peng X. G., Li T. J. Size dependent FTIR spectroscopy of nanoparticulate Fe_2O_3-stearate alternating Langmuir-Blodgett films. Nuovo Cimento Della Sosieta Italiana Di Fisica, V. 18 D, N 2-3, P. 305, 2001.

45. Арсланов, В.В., Зотова Т.В., Гагина И.А. Монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт стеарата иттрия. Коллоидный журнал, т. 59, №5, с. 603-607, 1997

46. Stickland F. G. W. A study of reactions between cupric or ferric sulphate solution, 1998

47. Morris V. J., Pergamon, Prog. Biological applications of scanning probe microscopies. Biophys. molec. Biol., Vol. 61, pp. 131-185, 1994

48. Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch., Phys. Rev. Lett. 56, 930- 933, 1986

49. Meyer E. & Heinzelmann H. Scanning Tunneling Spectroscopy. II, Springer Ser. in Surface Sci. 28, pp. 100-149, 1992

50. А.А. Абрамзон, С.И. Голоудина. Об агрегатном состоянии монослоев ПАВ на поверхности жидкости. В кн. Успехи коллоидной химии.-Л.: Химия, стр. 239-261, 1991

Благодарю за помощь:

Научного руководителя Усманова С.Н., заведующего кафедрой общей физики Салецкого А.М., а также Хомутова Г.Б., Семенова А.М., Дурасову Ю.А., Каменскую Т.П., Попова В.В., Кокшарова Ю.А., Крашенинникова В.В., Старокурова Ю.В.