

Плівки Ленгмюра – Блоджетт Нанокластери

Плівки Ленгмюра-Блоджетт



Термин пленки Лэнгмюра–Блоджетт (LB-пленки) обозначает моно- или многослойные пленки, перенесенные с границы раздела вода-воздух (в общем случае жидкость–воздух) на твердую подложку. По своим движущим силам процесс формирования таких пленок подчиняется закономерностям самосборки. Молекулярная пленка на границе раздела вода–воздух называется Лэнгмюровской пленкой.

Первые систематические исследования монослоев из амфифильных молекул на границе раздела вода – воздух были выполнены Лэнгмюром в 1917 году. Итогом исследований мономолекулярных (толщиной в одну молекулу) слоев на поверхности жидкости стало присуждение Лэнгмюру в 1932 году Нобелевской премии по химии.



Первое исследование по осаждению многослойной пленки из длинных цепочек карбоновой кислоты на твердую подложку было проведено Кэтрин Бэрр Блоджетт в 1935 году. Метод физического осаждения LB-пленок при погружении (или подъеме) в жидкость, на поверхности которой находится органическая пленка, называется LB-осаждением. Ею же было изготовлено «невидимое стекло» имеющее пленку из 44 слоев стеарата бария.

Головна ідея методу LB

Вещества, монослои которых переносятся LB-технологией и взаимодействуют с водой (растворяются в воде), смачиваются или набухают, называются гидрофильными.

Вещества, которые не взаимодействуют с водой (не растворяются), не смачиваются и не набухают, называются гидрофобными.

Молекулы амфифильных веществ, используемых в LB-технологии, имеют особую структуру: один конец молекулы является гидрофильным и поэтому оказывается предпочтительно погруженным в воду, а другой конец является гидрофобным и поэтому предпочтительно находится в воздухе (или в неполярном растворителе).

Классический пример амфифильного вещества – стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}CO_2H$), в которой длинный гидрокарбонатный —хвост ($C_{17}H_{35}-$) является гидрофобным, а основная (головная) карбоксильная группа ($-CO_2H$) является гидрофильной.

Так как амфифили имеют один гидрофильный конец, а другой конец гидрофобный, то они предпочитают располагаться на границах раздела, таких как воздух-вода или масло-вода, т.е. ведет себя подобно типичным поверхностно-активным веществам.

Отримання багатосарових плівок

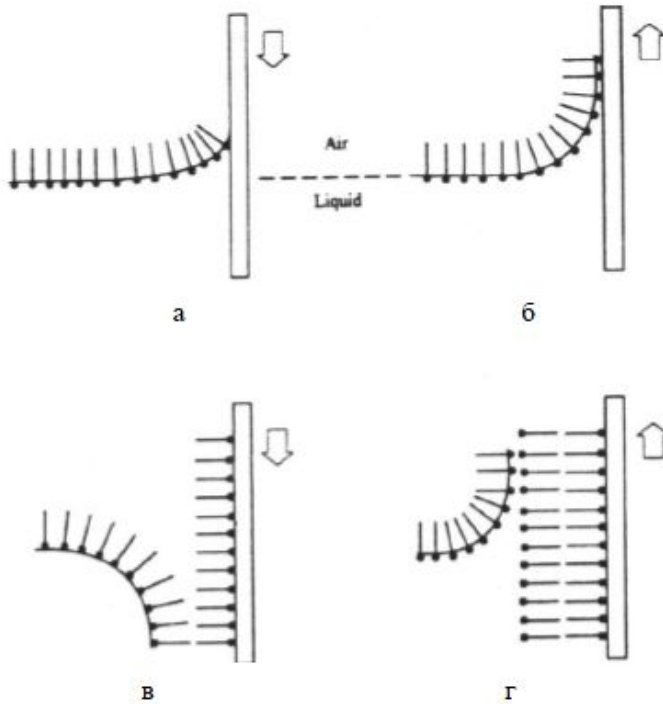


Рис. 8.31. Схема формування багато-
слойних плінок LB-технологією [1]
а – перше погруження; б – перший підйом;
в – друге погруження; г – другий підйом

Если процесс осаждения начинается с гидрофильной подложки, она становится гидрофобной после осаждения первого монослоя, и таким образом второй монослой будет перенесен при погружении.

Этот вариант является наиболее общим способом формирования многослойных пленок для амфифильных молекул, в которых головные части являются сильно гидрофильными ($-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и др.), а хвостовые части представляют собой алкильные цепочки.

Можливі комбінації шарів

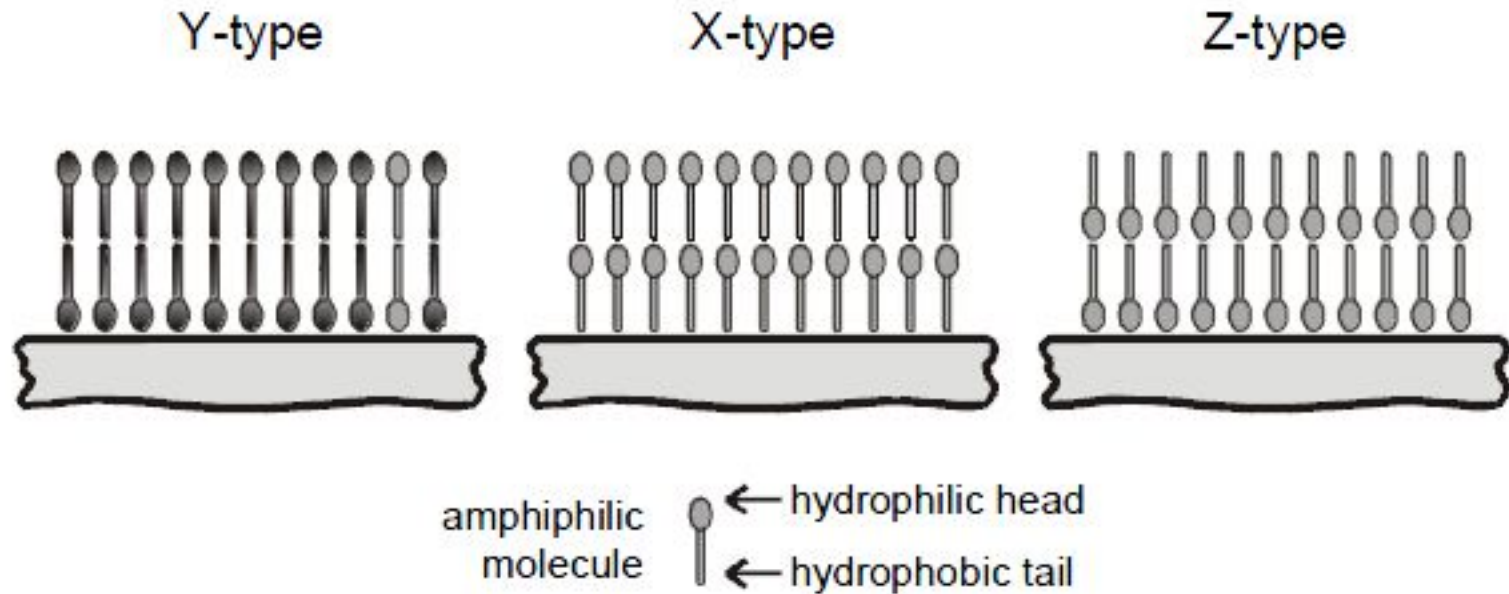


Рис. 8.32. Схематическое изображение пленок Y-, X- и Z-типа [1]

Традиційна установка для нанесення плівок LB

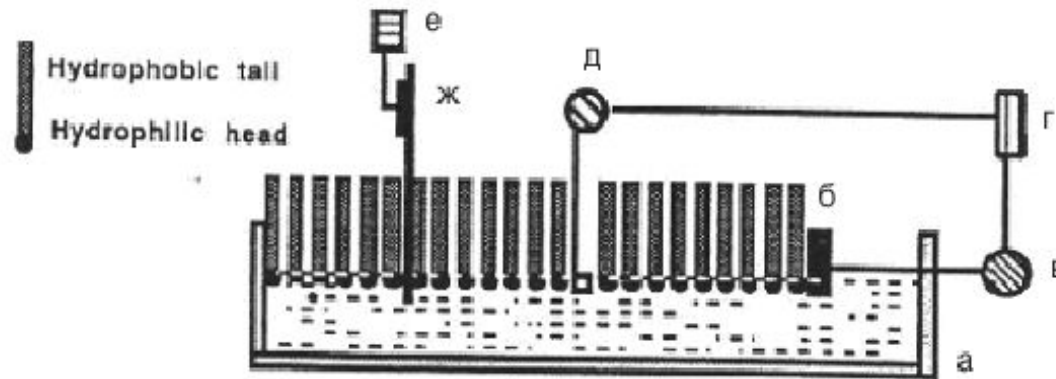


Рис. 8.33. Схема устройства для осаждения пленок Лэнгмюра–Блоджетт [1]

На рисунку представлена схема устройства для осаждения LB-пленок. На этой схеме: а – ванна, обычно изготавливаемая из тефлона; б – движущийся барьер, позволяющий оказывать контролируемое давление на монослой; в – мотор, который двигает барьер; г – измерительный прибор, позволяющий контролировать давление на поверхности воды; д – балансирующее устройство; е – мотор с редуктором (коробкой скоростей); ж – твердая подложка. Были разработаны и другие установки с двумя и более ваннами для осаждения.

Метод Ленгмюра-Шайфера

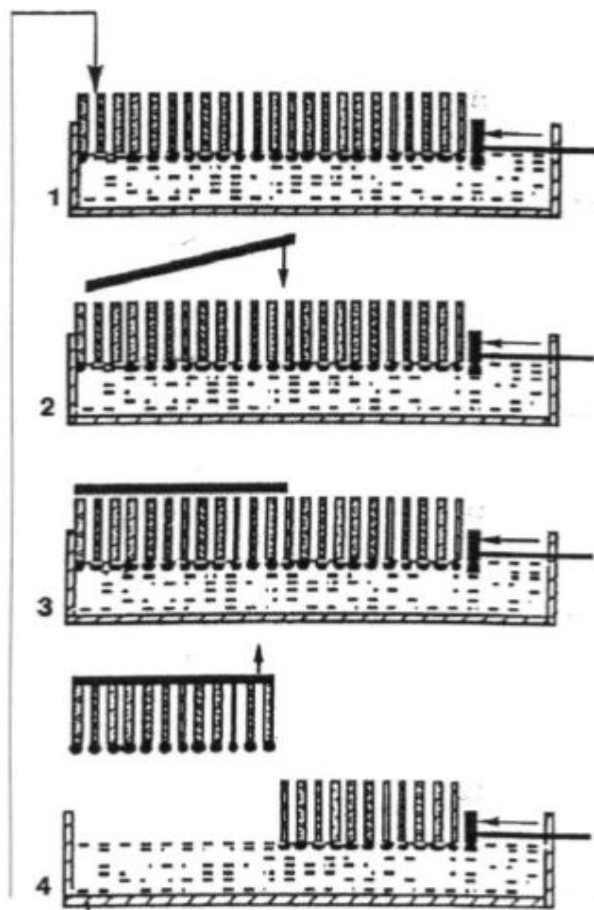
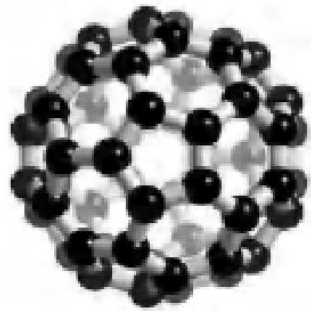


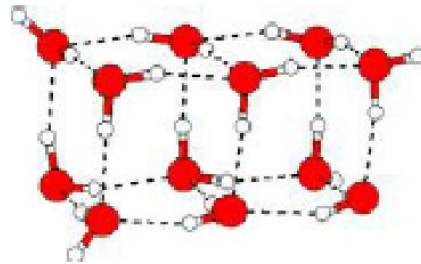
Рис. 8.34. Формирование пленок методом Ленгмюра-Шайфера

Другой метод создания LB-многослойных структур – горизонтальный метод подъема, который был разработан Ленгмюром и Шайфером в 1938 году. Метод Шайфера полезен для осаждения очень твердых (жестких) пленок. В этом методе сначала формируется сжатый монослой на границе раздела вода–воздух (1, рис. 8.34). Затем плоская подложка располагается горизонтально на пленку монослоя (2, 3, рис. 8.34). Когда эта подложка поднимается вверх и отделяется от поверхности воды, монослой переносится на подложку (4, рис. 8.34), сохраняя, теоретически, такое же направление молекул (X-тип).

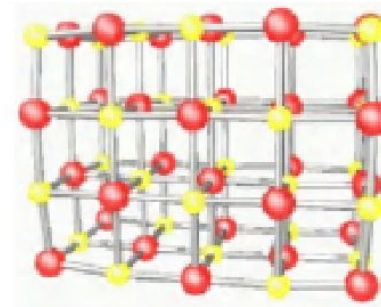
Різновиди нанокластерів



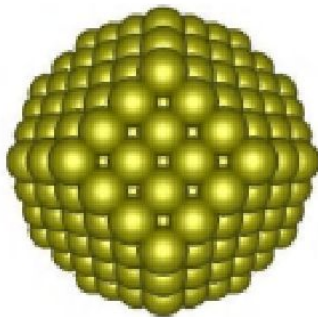
Fullerenes



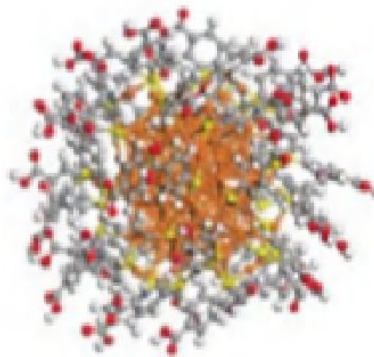
Molecular NPs



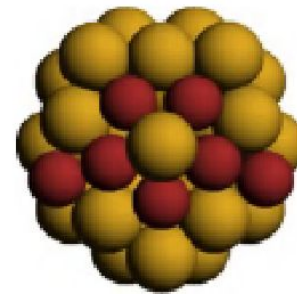
Ionic NPs



Metal NPs



Passivated MNPs



Nanoalloys

Нанокластери, як агрегати атомів

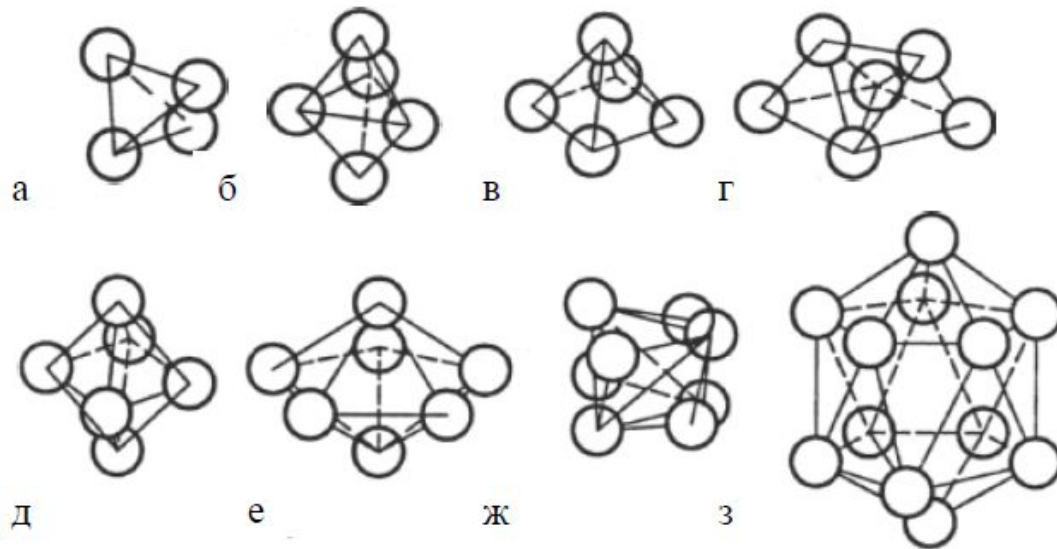



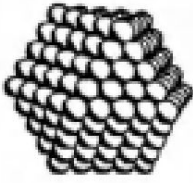
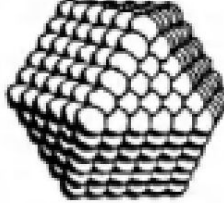


Рис. 4.1. Конфигурации нанокластеров из N плотноупакованных атомов

а – тетраэдр ($N = 4$); б – тригональная бипирамида ($N = 5$) как сочетание двух тетраэдров; в – квадратная пирамида ($N = 5$); г – трипирамида ($N = 6$), образованная тремя тетраэдрами; д – октаэдр ($N = 6$); е – пентагональная бипирамида ($N = 7$); ж – звездообразный тетраэдр ($N = 8$) образован пятью тетраэдрами – к каждой из 4 граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр; з – икосаэдр ($N = 13$) содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников, и имеет шесть осей симметрии 5-го порядка.

Кластери з “магічними числами”

Full-shell “magic number” clusters					
Number of shells	1	2	3	4	5
Number of atoms in cluster	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Percentage surface atoms	92	76	63	52	45

These "magic" sizes corresponded to the closing of atomic shells, analogous to stable nuclear shells from nuclear chemistry or the electronic shells which form the basis of chemical bonding and the periodic table.

The nuclearities corresponding to these peaks were termed “Magic Numbers” and were attributed to the enhanced stability of a cluster as compared with its immediate neighbours.

Впорядкований масив магічних кластерів Al_9Si_3

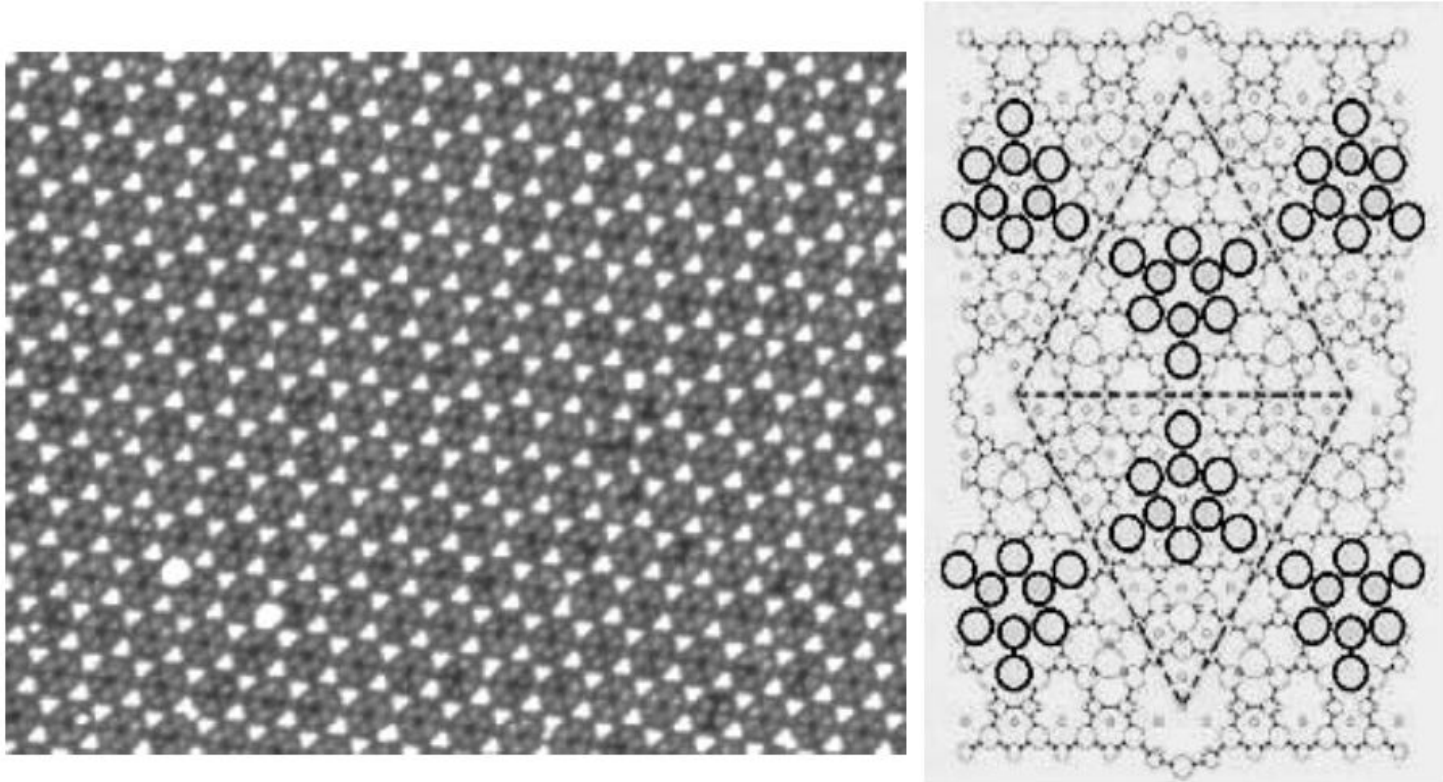
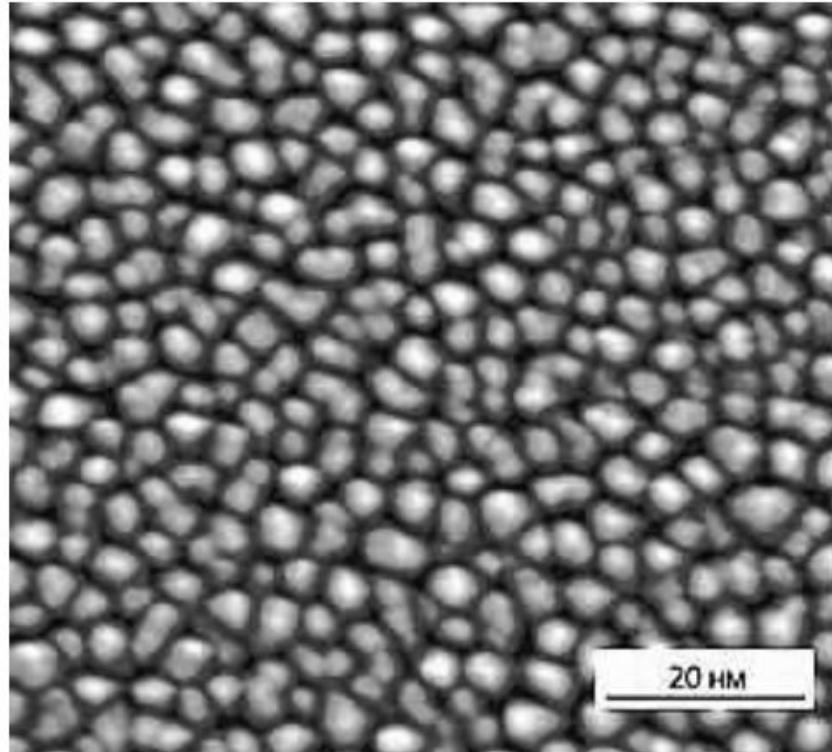


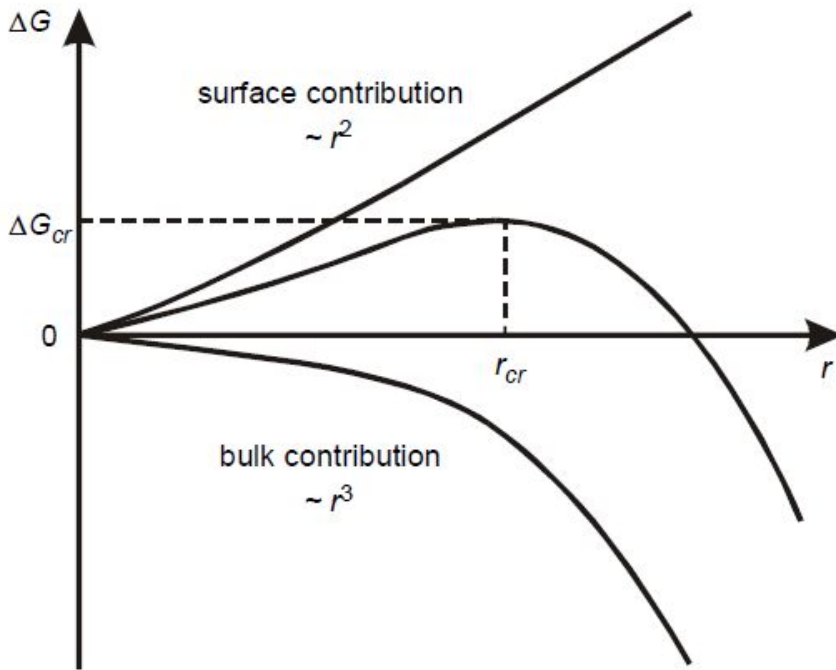
Рис. 4.3. Упорядоченный массив магических кластеров, полученный на поверхности **Si (111)** в результате самоорганизации осажденных атомов **Al**
слева – СТМ-изображение, иллюстрирующее общий вид массива;
справа – схема атомного строения магических кластеров: каждый кластер состоит из шести атомов **Al** (внешние кружки) и трех атомов **Si** (внутренние кружки).

Кластерізація на поверхні



**Рис. 4.2. Массив наноостровков Si,
полученных напылением пяти
моноатомных слоев Si на поверхность Si
(100), покрытую тонким слоем SiO₂ [3]
СТМ-изображение**

Самоорганізація в об'ємі



$$\Delta g = \Delta g_{am} - \Delta g_{cr}$$

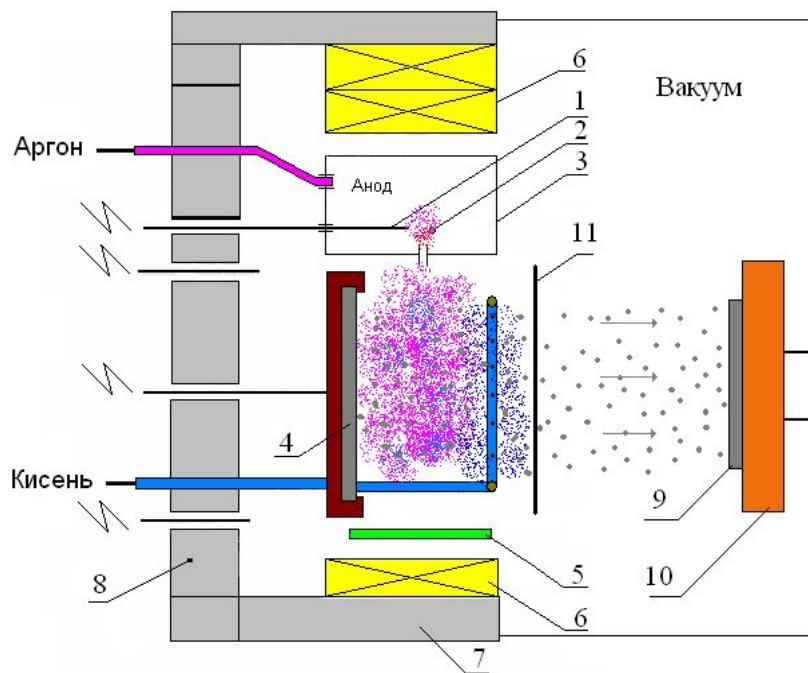
$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g$$

$$r_{cr} = \frac{2\sigma^*}{\Delta g}$$

Рис. 3.4. Изменение свободной энергии кристаллического зародыша в зависимости от его радиуса

$$v_n \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Технологія отримання структур з нанокластерами Si в SiO₂ (IPS та PE CVD)



Схематичне зображення реакційної камери установки іонно-плазмового розпилення: 1 - анод; 2 - катод; 3 - камера розрядна; 4 - мішень; 5 - колектор іонів; 6 - магніти; 7 - система магнітна; 8 - фланець; 9 - підкладка; 10 - нагрівач; 11 - заслонка.

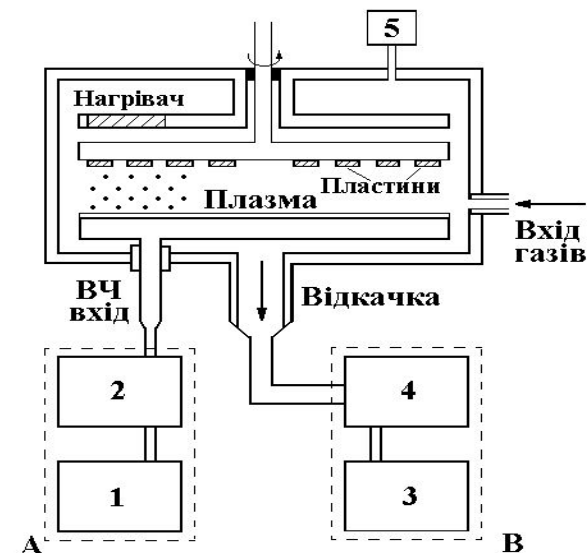
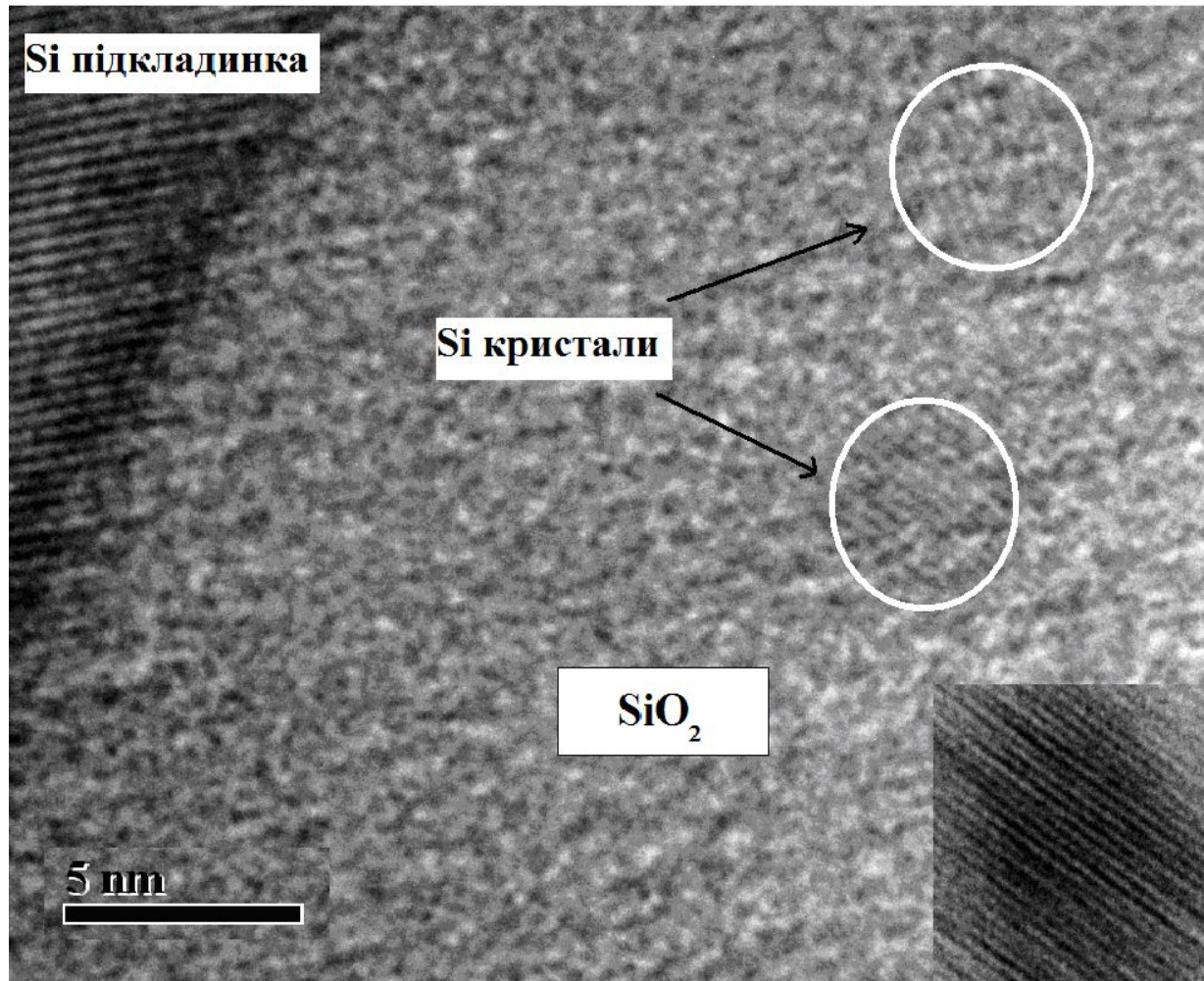


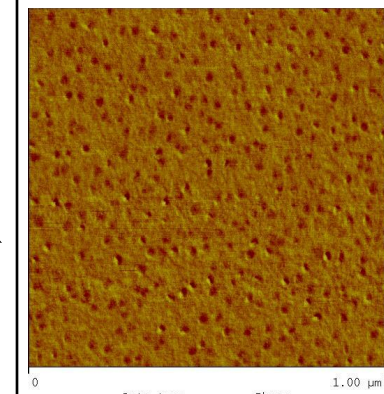
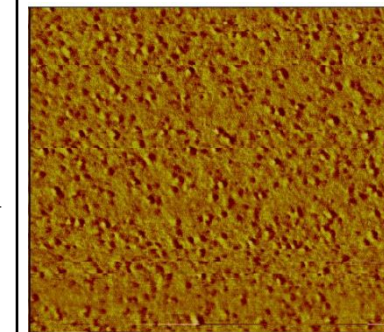
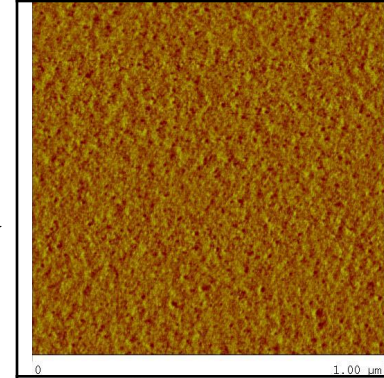
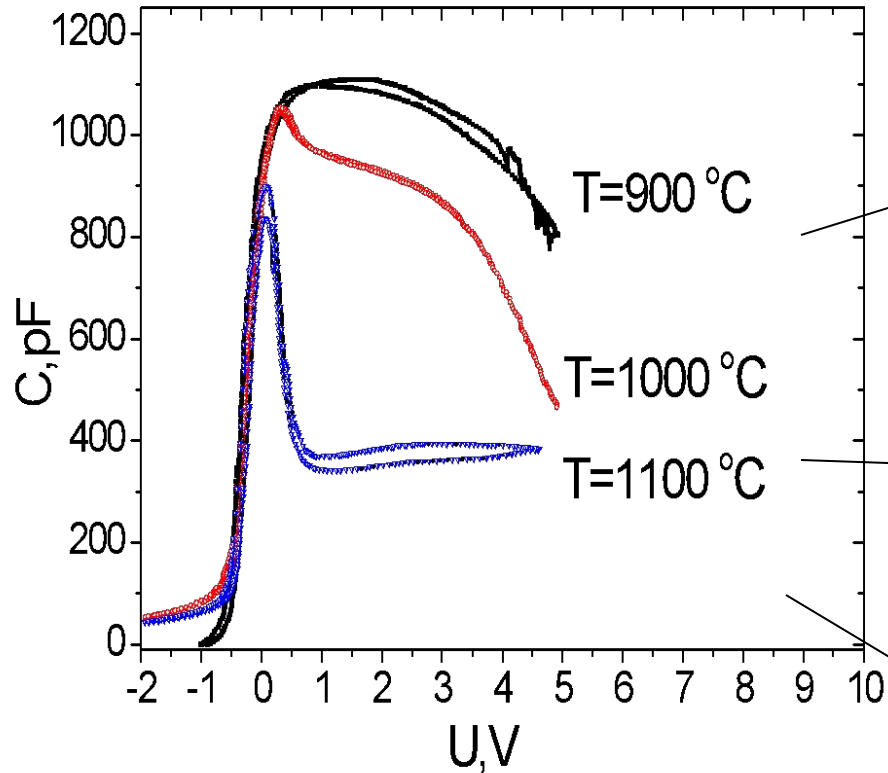
Схема установки плазмохімічного осадження плівок з анодним зв'язком: А- високочастотний генератор: 1- ВЧ генератор; 2- узгоджувачий пристрій. В- вакуумний агрегат (АВР-80): 3- форвакуумний насос (газобаластний пластинчасто-роторний НВПР-16-016, $P_r=10^{-2}$ Тор); 4- двоходовий вакуумний насос (ДВН, $P_r=10^{-5}$ Тор); 5- датчик тиску.

Нанокластери Si в плівках SiO₂



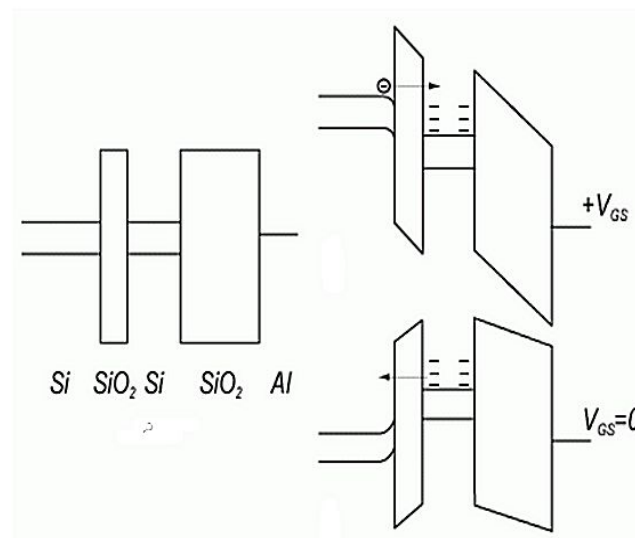
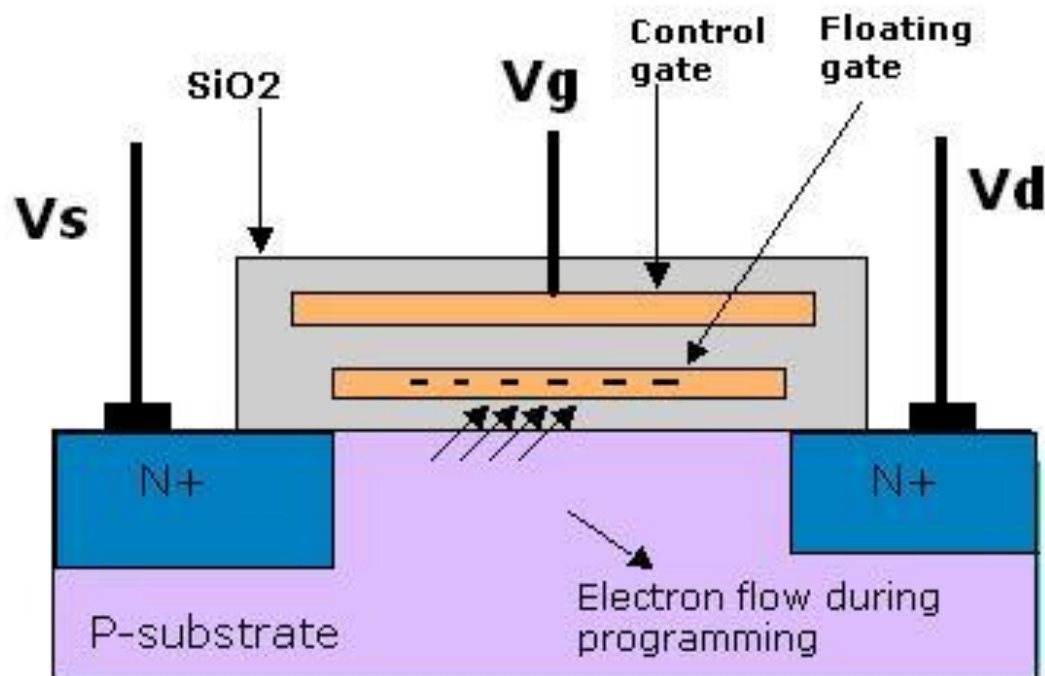
ТЕМ знімок плівки SiO_x (x=1,1), відпаленої при температурі T= 1100 °C

Залежність розмірів нанокластерів від температури відпалу



Вплив температури відпалу на вигляд C–V характеристики.

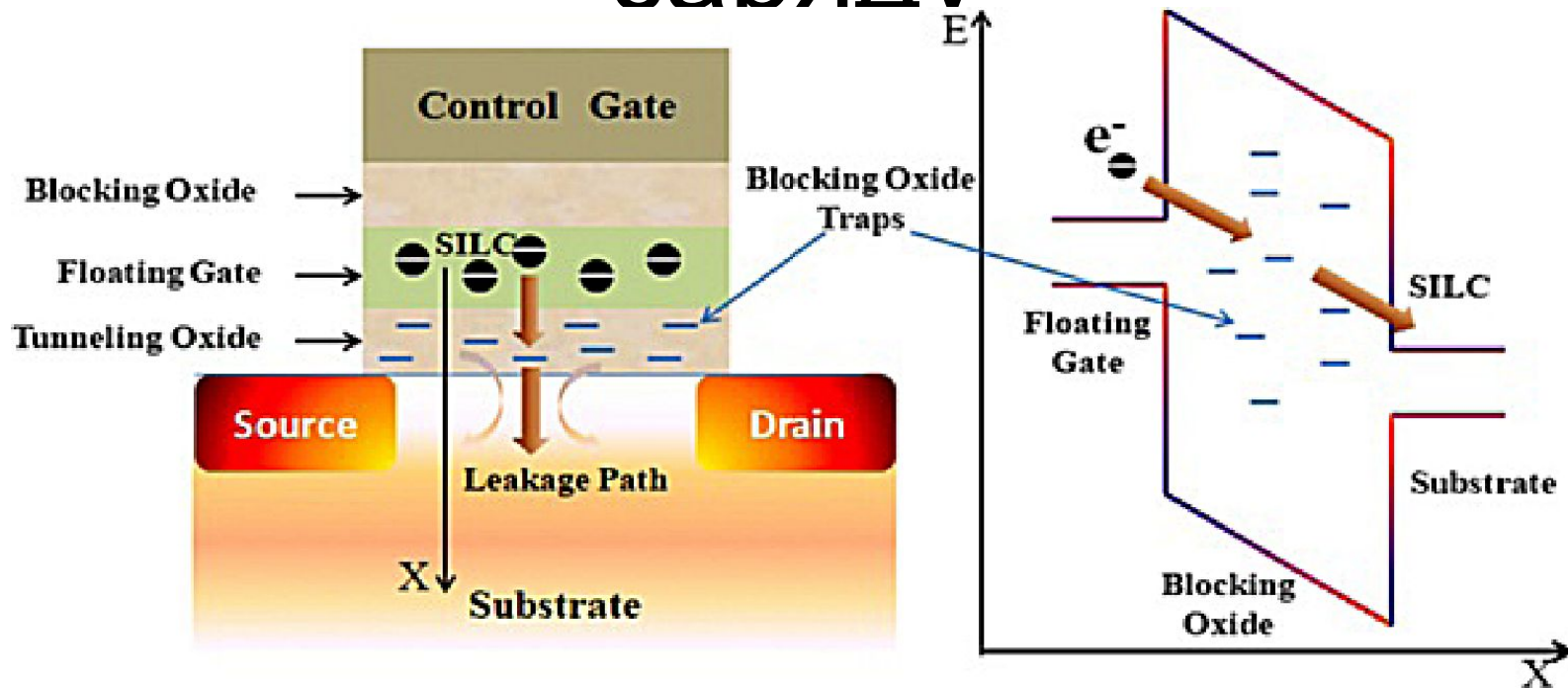
Типовий вигляд структури Flash пам'яті



Fowler-Nordheim (F-N) Tunneling and hot-electron injection are some of the process by which these operations are carried out in the flash cell.

Tunneling is a process where electrons are transported through a barrier. Here the barrier is considered as the thickness of the SiO₂ insulator layer surrounding the floating gate. The tunneling process in oxide was first reported by Fowler and Nordheim, so the name.

Типовий механізм збереження заряду

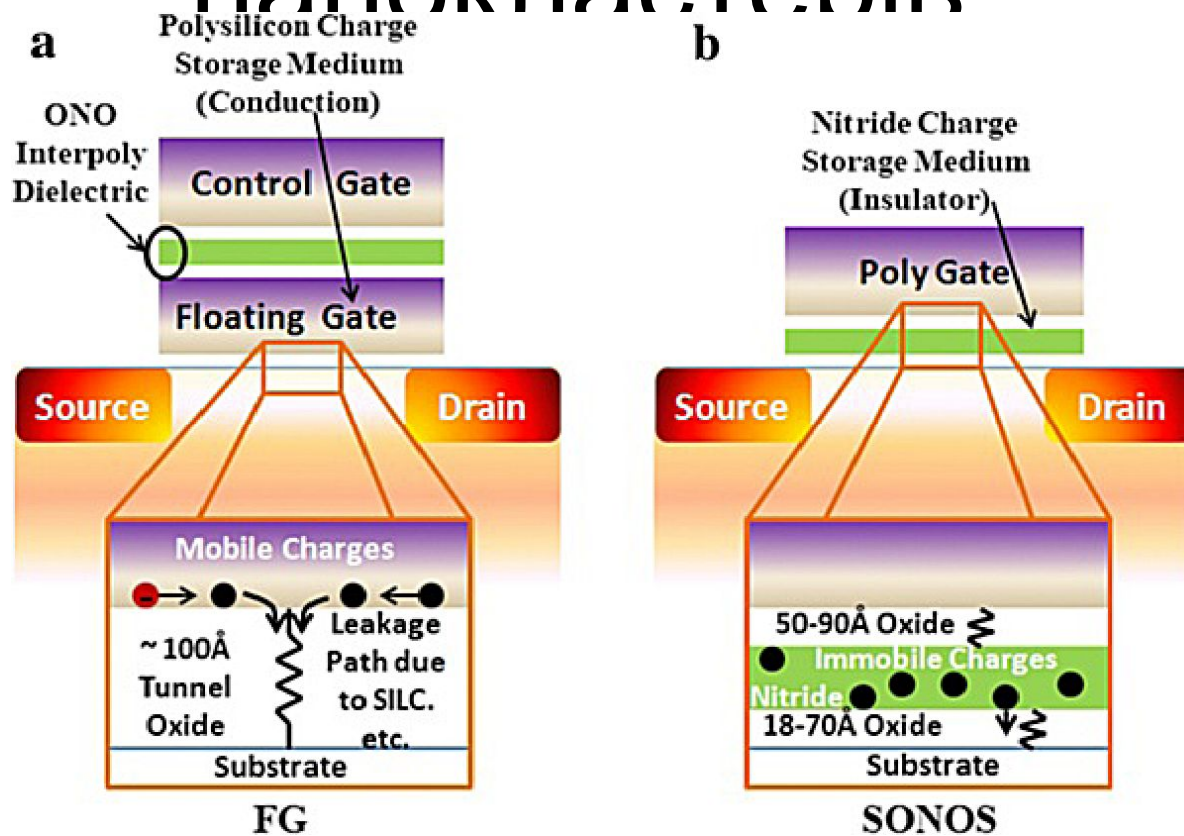


Schematic plots of a Flash memory cell and the degradation of its tunnel oxide.

The degradation leads to the formation of percolation paths responsible for the FG charge loss, hence the loss of the stored information.

SILC – stress induced leakage current

Переваги використання НАНОКПАСТЕРІВ



Schematics of the conventional FG memory and SONOS. Schematics of (a) floating gate and thin-film storage-based embedded nonvolatile memory bit cells, depending on the charge stored inside the gate dielectric of a MOSFET, and (b) the nitride traps (SONOS), embedded into the gate oxide of a MOSFET.

Приклад реалізації нанопамяті

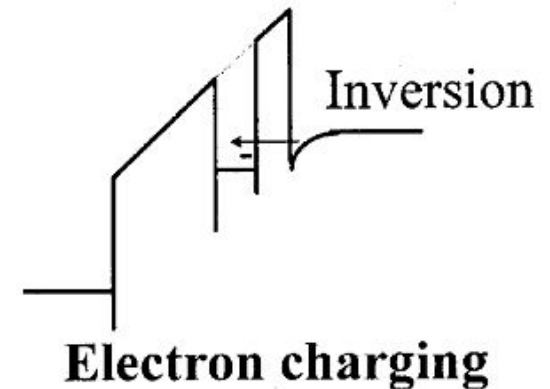
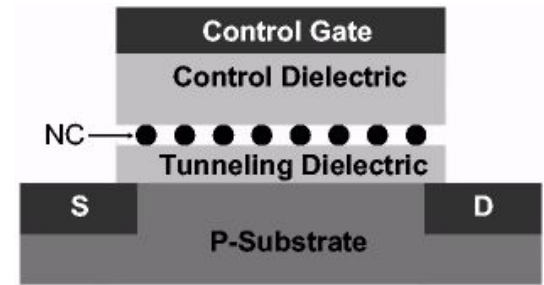
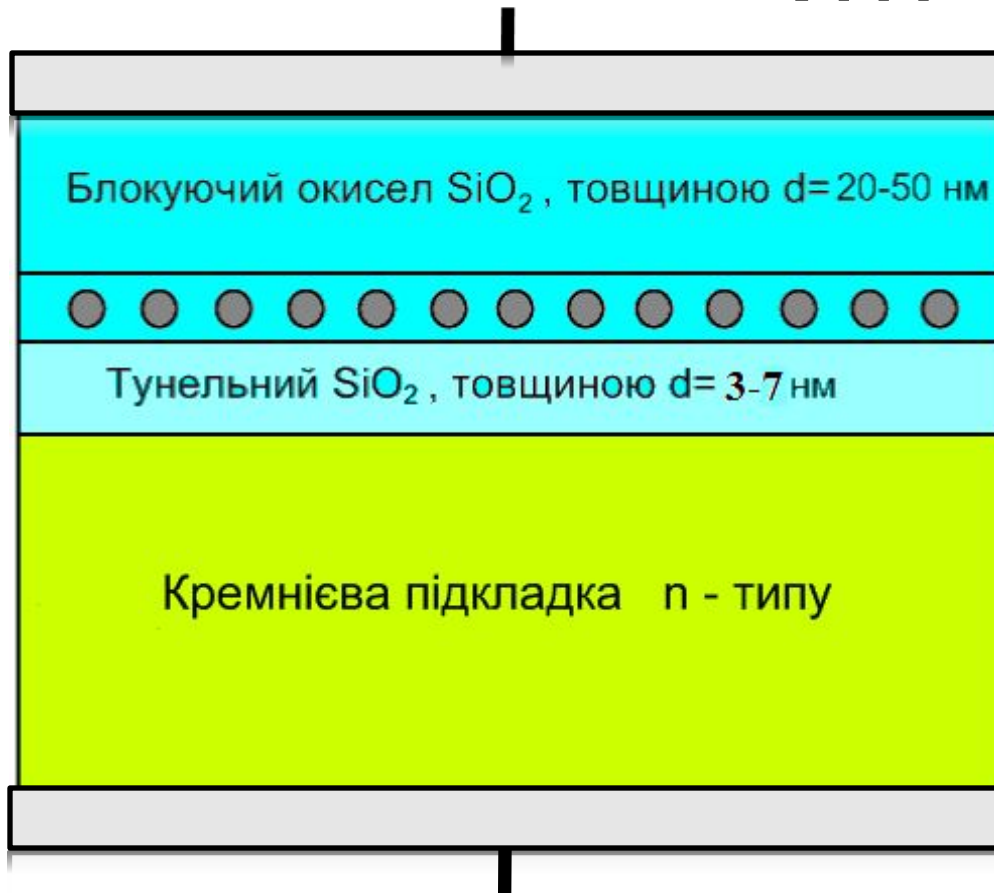


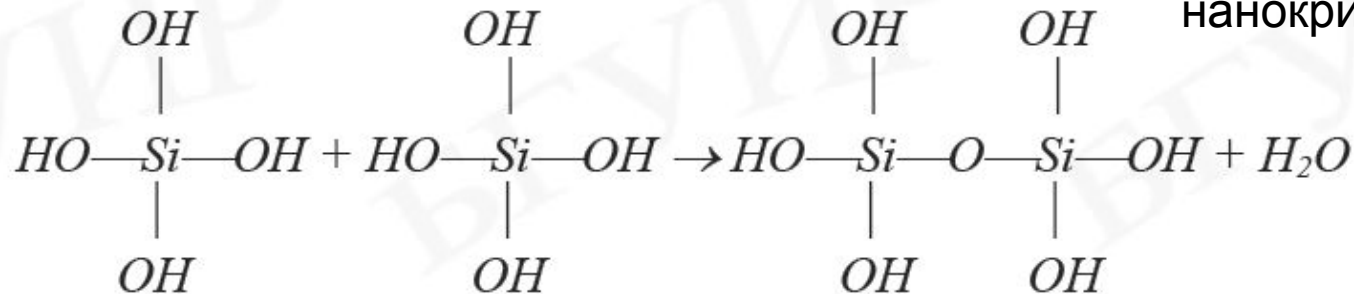
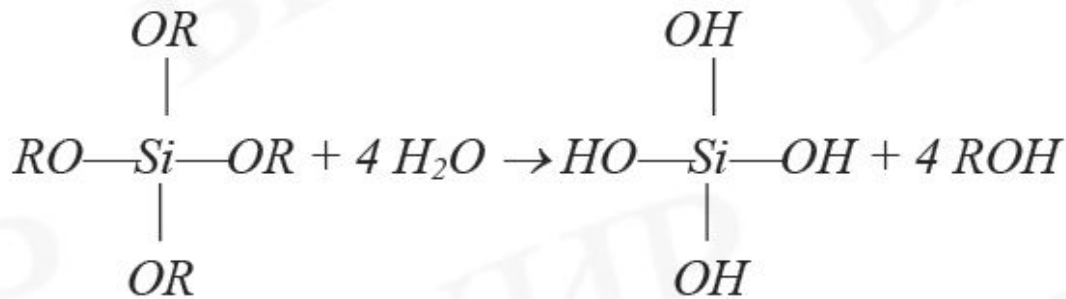
Схема запам'ятовуючої МДН комірки з $\text{SiO}_2(\text{Si})$ плівками

Золь-гель технологія

$Si(OR)_4$ - алкоксисоединения

$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \dots$

Тетраэтилортосиликат (ТЕОС) $Si(O C_2H_5)_4$



Перетворення
 відбуваються при
 температурі до 400 С
 При більш високих
 температурах ~ 600 С
 відбувається
 ущільнення гелю і
 спонтанне зародження
 нанокристалічної фази

Наноккомпозиты

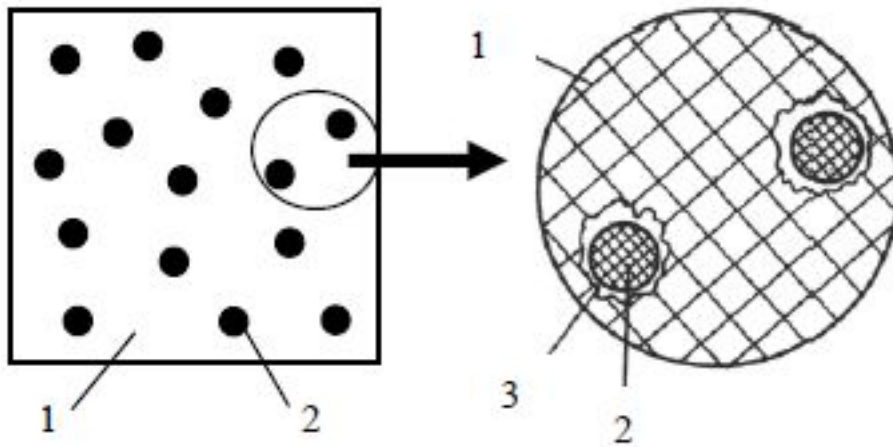


Рис. 7.16. Схема композита,

армированного наночастицами [15]

1 – матрица, 2 – армирующие наночастицы,

3 – зона раздела фаз

Композиционные материалы (композиты) – это материалы, представляющие собой гетерогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, отличающихся по химическому составу, структуре, физическим свойствам и разделенных в материале четко выраженной границей. Варьируя типами материала компонентов, их размерами, объемным соотношением и характером взаимного расположения, можно получать композиты с различными заданными эксплуатационными характеристиками.

Матричні нанокompозити

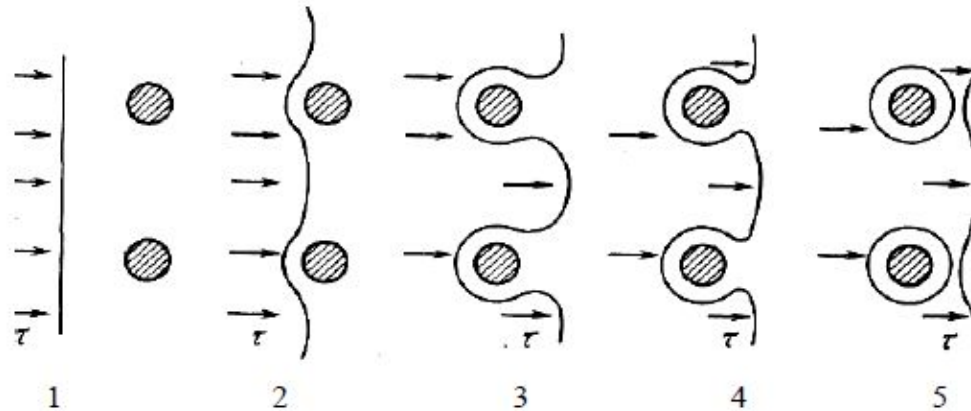


Рис. 7.17. Схемы перемещения дислокации в нанокompозите с образованием дислокационных петель [6]

1-5 – последовательные стадии перемещения дислокаций

Для получения металлических композитов, армированных наночастицами, используют порошковые либо литейные технологии. Соответственно, матрица полученных таким образом композитов имеет поликристаллическую структуру. В пределах матрицы равномерно распределены наночастицы оксидов, карбидов, нитридов или других тугоплавких соединений, включая тугоплавкие металлы и сплавы. Обычно объемная доля наночастиц в матрице не превышает 15%.

Нанокompозити з оксидами металів

Важним достоїнством металлических композитов, армированих наночастицями, являється їх висока температурна стабільність, що дозволяє їм зберігати прочнісні характеристики в широкому температурному інтервалі, вплоть до $(0,7-0,8)T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавлення матеріала матриці.

Металлические композиты, армированные наночастицами, принято классифицировать по группам, различающимся материалом матрицы. Нанокompозиты на матрице из Al чаще всего армируют оксидами. Они весьма эффективно используются в авиационной технике.

Особенно широко применяются нанокompозиты типа САП (спеченная алюминиевая пудра), в которых алюминиевая матрица армирована наночастицами Al_2O_3 .

Нанокompозиты на стальной матрице армируют преимущественно оксидами (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др.).

Наноккомпозити з оксидами металів

Выбор в качестве упрочняющих компонентов оксидов, а не карбидов или нитридов, обусловлен тем, что кислород значительно меньше растворяется в матричном материале, чем углерод или азот.

Наноккомпозиты на матрице из Ni, в которых роль армирующих компонентов играют ThO_2 и HfO_2 , предназначены для работы при температурах выше 1000°C . Они применяются в энергомашиностроении, авиационной и космической технике.

Наноккомпозиты на матрице из Cu, армированные оксидами (Al_2O_3 , BeO, ThO_2), приобретают жаропрочность, которая сочетается с высокой электропроводностью медной матрицы. Такие материалы используются для изготовления электрических контактов, электродов для роликовой сварки, инструментов для искровой обработки и т.д.

Наноккомпозиты на матрице из Ni, в которых роль армирующих компонентов играют ThO_2 и HfO_2 , предназначены для работы при температурах выше 1000°C . Они применяются в энергомашиностроении, авиационной и космической технике.

Псевдосплавы

Особую группу металлических композитов, армированных наночастицами, составляют псевдосплавы, состоящие из металлических компонентов, не образующих растворов и не вступающих в химические реакции.

Их также получают методами порошковой металлургии.

Псевдосплавы систем Cu-W и Ag-W сочетают высокую твердость, прочность и электропроводность. Они применяются для изготовления электрических контактов.

Такое же назначение имеют псевдосплавы систем Cu-Mo и Ag-Ni, которые устойчивы к электроэрозионному изнашиванию и обладающие низким электрическим сопротивлением.

Псевдосплавы системы Cu-Fe износостойки, хорошо работают при воздействии ударных нагрузок, а псевдосплавы систем Pb-Fe и Ag-Fe применяются для изготовления самосмазывающихся подшипников.

Из коррозионно-стойких псевдосплавов системы Mg-Fe изготавливают активные аноды для электрохимической защиты металлических изделий.

Псевдосплавы систем Mg-Ti и Bi-Ti хорошо работают в условиях сухого трения на воздухе, в вакууме и агрессивных средах.

Жаропрочные псевдосплавы систем Mg-Be, Mg-Zr и Mg-Nb применяют в атомной энергетике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов.

Полімерні наноккомпозити

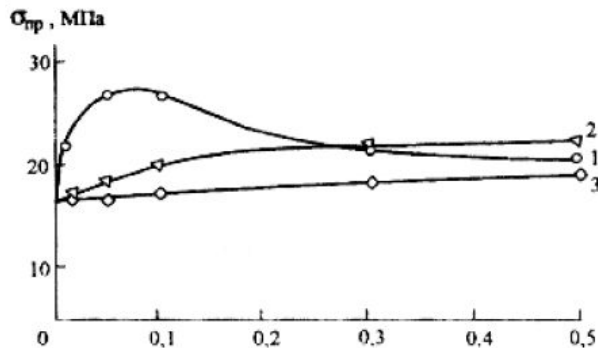


Рис. 7.18. Влияние содержания наполнителя на предел прочности $\sigma_{пр}$ при одноосном растяжении полиэтилена низкого давления (ПЭНД) [18]
Наполнитель: 1- УДАГ; 2 -SiO₂; 3 - технический углерод

Влияние содержания наполнителя (УДАГ) на степень кристалличности полиэтилена высокого давления (ПЭВД) [18]

Содержание наполнителя, γ , %	0	0,01	0,05	0,1
Степень кристалличности	60	73	70	67

УДАГ (алмазо-графитовая смесь с размерами индивидуальных частиц около 4 нм)

Полимерные композиты, армированные наночастицами, обычно называют наполненными пластиками, более конкретно – порошковыми пластиками. Соответственно, наночастицы называют наполнителем. Такие наноккомпозиты имеют матрицу на основе органических полимеров, т.е. таких соединений, молекулы которых содержат атомы углерода, водорода, азота, кислорода, серы и галогенов, входящих в состав главной полимерной цепи и боковых групп.

Приклад надмолекулярної структури

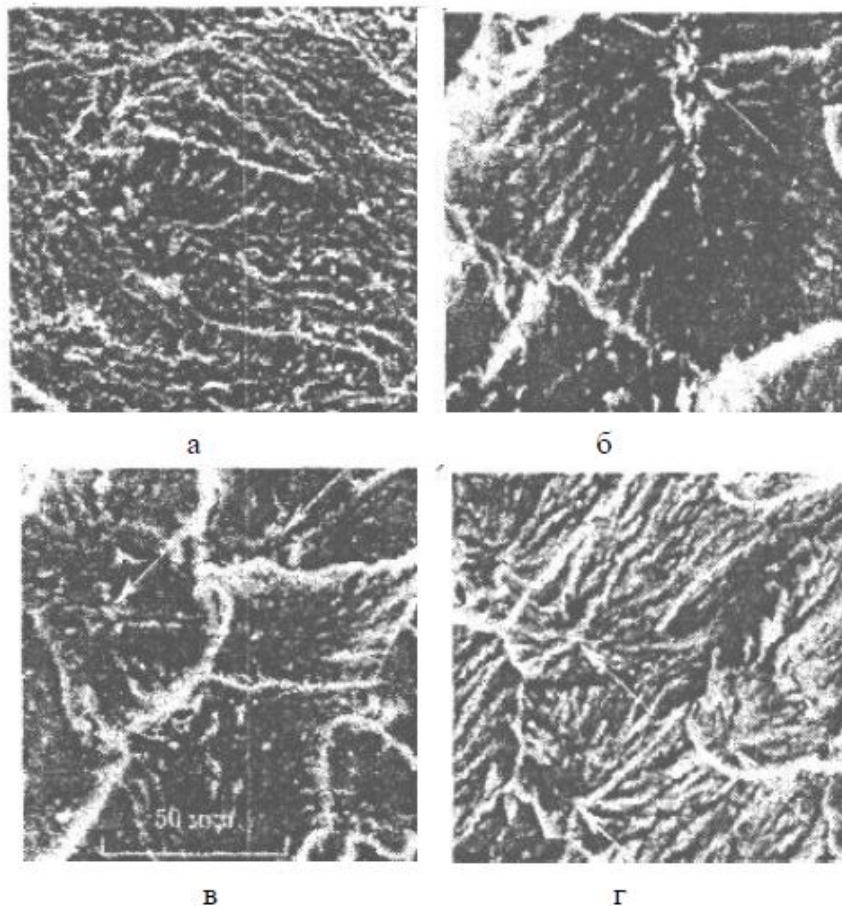


рис. 7.19. Надмолекулярная структура политетрафторэтилата: исходного (а) и наполненного наночастицами SiO_2 (б), Al_2O_3 (в) и TiO_2 (г) [18]

Содержание наполнителей: 2 мас.%

На сьогодні все!
ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!