



Галина Мельникова,
старший научный
сотрудник лаборатории
нанопроцессов и
технологий Института
тепло- и массообмена
им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, кандидат
технических наук, доцент



Александр Соломянский,
ведущий научный
сотрудник
лаборатории микро- и
наноструктурированных
систем Института химии
новых материалов
НАН Беларуси, кандидат
химических наук, доцент



Сергей Чижик,
завлабораторией
нанопроцессов и технологий
Института тепло- и
массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, академик

Технология «молекулярного дизайна» для создания покрытий различного функционального назначения

Накопленный опыт, обширные новые знания в области материаловедения позволяют создавать перспективные структуры и покрытия с новыми уникальными свойствами. Разработка методов получения наноструктур на твердой поверхности путем целенаправленного изменения ее свойств на молекулярном уровне («снизу вверх») – одно из важнейших направлений фундаментальных и прикладных исследований как в Республике Беларусь, так и за ее пределами. Совершенствуются методики формирования органических и неорганических композиционных, многослойных покрытий на твердой поверхности, такие как физическое и химическое осаждение из газовой фазы, лазерная наплавка, электростатическое напыление, послойное осаждение, метод центрифугирования (спин-коатинг) и др.

Одна из перспективных задач – научиться создавать нанокомпозицы, встраивая органические и/или биоорганические молекулы в различные упорядоченные матрицы в качестве новых функциональных элементов, в частности для распознавания изо-

бражений, определения запахов («искусственный нос»), звуковых и химических сигналов, то есть для разработки различных сенсоров, в качестве преобразователей сигналов в информационных системах (биокомпьютеры) и для многих других целей.

Наиболее привлекательной технологией для получения покрытий с прогнозируемой структурой, а также тонких мономолекулярных слоев является метод Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ), или технология «молекулярного дизайна» – простой, но мощный инструмент, позволяющий встраивать в монослой различные молекулы и молекулярные комплексы, в том числе и биологически активные. Он представляет собой симбиоз науки и искусства: исследователь создает новые уникальные «картины» (структуры), смешивая «краски» (составы растворов) в различном соотношении и «прижимая кисть с различными усилиями» (поверхностное давление формирования пленок). Уникальность и перспективность ЛБ – в возможности получать одно- и многослойные покрытия на поверхности материалов раз-

личного функционального назначения с заданной структурой и толщиной в нано- и субмикронном диапазоне.

Основной принцип метода заключается в одно- или многократном пропускании пластины, на которой необходимо получить пленку ЛБ, сквозь предварительно сформированный на водной поверхности слой молекул, имеющих гидрофильную полярную группу («гидрофильную голову») и гидрофобную неполярную часть («гидрофобный хвост») – так называемый ленгмюровский слой амфифильных молекул (рис. 1). Для его получения на поверхность воды (субфазы) наносят определенный объем раствора амфифильного вещества в легколетучем растворителе, после испарения которого на водной поверхности образуется двумерный «газообразный» слой. При уменьшении площади с помощью подвижных барьеров происходит упорядочение и ориентация молекул в ленгмюровском слое, в результате чего он последовательно претерпевает различные двумерные фазовые состояния: от газообразного (G) до твердого (S).

Пример изменения плотности пленки поливинилпиридина на кремниевых подложках при различных поверхностных давлениях выделения моно слоя ЛБ (π) представлен на рис. 2.

История развития способов формирования моно- и мультимолекулярных покрытий ЛБ отсчитывается с 1744 г. Бенджамин Франклин, экспериментируя с масляными пленками на поверхности воды, установил, что толщина такой пленки составляет не более десятка нанометров. В 1882 г. Агнесс Поккельс провела серию опытов по выявлению влияния различных веществ на поверхностное натяжение воды, положив

начало исследованиям в этой области. В 1890 г. лорд Рэлей повторил эксперимент Франклина, показав, что слой масла на поверхности воды имеет толщину в одну молекулу. В 1917 г. Ирвинг Ленгмюр, развивая представления о строении мономолекулярных адсорбционных слоев на поверхности жидкостей, показал, что разреженные монослои обладают свойствами двумерного газа, а в насыщенных монослоях молекулы ориентированы в зависимости от полярности их концевых групп, что в ряде случаев позволяет установить их строение, форму и размеры. В 1932 г. он удостоен Нобелевской премии «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений».

В 1919 г. его ученица Кэтрин Блоджетт разработала метод полу-

чения моно- и полимолекулярных слоев на стеклянных и металлических поверхностях. Используя его, в 1925 г. Гортер и Грендель предсказали двухслойную структуру мембраны биологической клетки, в 1965 г. Кун Ханс использовал данную технологию для создания супрамолекулярных систем. В 1982 г. прошла первая конференция, посвященная достижениям в области создания и применения пленок Ленгмюра – Блоджетт. В 1991 г. появился микроскоп Брюстера для изучения тонких пленок на жидкой поверхности (рис. 3).

Пленки ЛБ находят практическое применение в различных областях науки и техники: электроника (наноитография; изолирующие и проводящие ультратонкие пленки; туннельные диэлектрики; матрицы, содержащие полупроводниковые

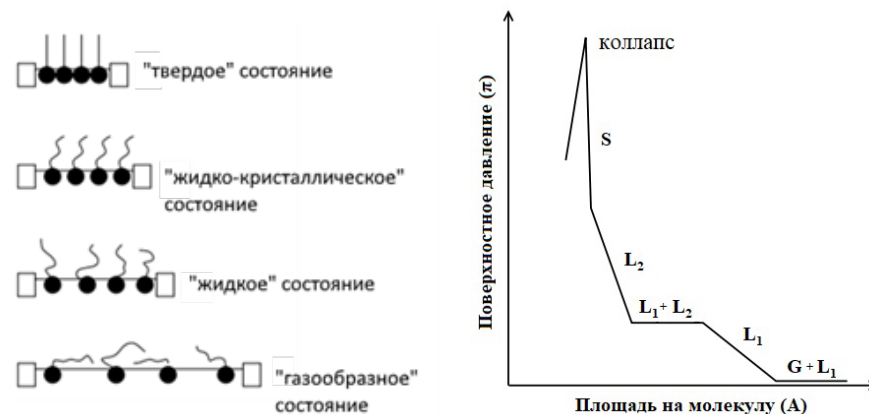


Рис. 1. Формирование ленгмюровского слоя

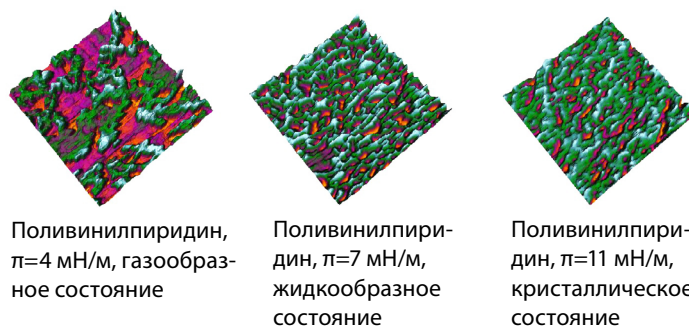


Рис. 2. Пленка поливинилпиридина на кремниевых подложках при различных поверхностных давлениях выделения моно слоя ЛБ (π)

наночастицы; для создания ультратонких слоев оксидов металлов; как элементная база молекулярной электроники; пассивирующие и защитные покрытия), оптика (активные слои для записи информации; фотохромные и просветляющие покрытия; интерференционные и поляризационные светофильтры; плоские моно- и полимодовые световоды; удвоители частот; барьерные слои в фотодиодах), микромеханика (антифрикционные покрытия для прецизионных узлов трения), прикладная химия (химия поверхностных явлений; катализ; фильтрация и обратный осмос мембран; адгезия), биосенсоры и датчики (электронные и электрохимические сенсоры с чувствительными слоями на основе упорядоченных молекулярных структур), а также в фундаментальных исследованиях в качестве модельных объектов для изучения физических свойств упорядоченных двумерных структур, межмолекулярных взаимодействий в условиях, когда расстояния между молекулами и их взаимная ориентация строго фиксированы.

С конца XX в. мировой фундаментальной наукой получено немало результатов о влиянии различных факторов (температуры, концентрации, состава растворов) на структуру формируемых пленок ЛБ. В начале XXI в. особый интерес вызвали работы, направленные на увеличение проводимости пленок ЛБ путем введения катионов металлов за счет их связывания с поверхностно-активными веществами (например, комплексообразования). Перспективна задача применения пленок ЛБ в качестве тонких диэлектрических слоев в системе «металл – диэлектрик – полупроводник» как полупроводника некоторых современных материалов, не выдерживающих высокотемпературной обра-



Устройство LT-103 для выделения слоев ЛБ вертикальным и горизонтальным способом



Устройство LT-111 для выделения слоев ЛБ вертикальным способом

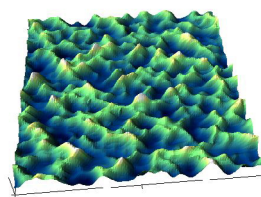


Рис. 3. Структура ЛБ-пленки полиметакрилата

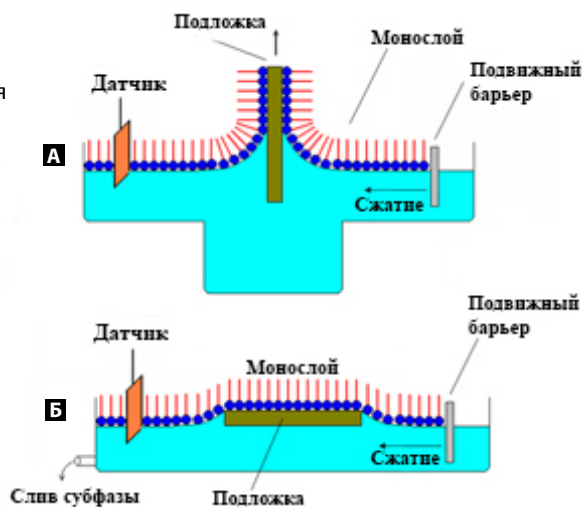


Рис. 4. Установки и способы получения пленок ЛБ:
а – вертикальный способ выделения; б – горизонтальный способ



Рис. 5. Установка LT-201

ботки. Характерно, что, в отличие от ряда других методов формирования диэлектрического слоя, нанесение пленок ЛБ не меняет свойств подложки. Следует отметить большой интерес исследователей к созданию гибких акустоэлектронных устройств на основе пленок поливинилиденфторида. Этот материал обладает пьезосвойствами и в последние годы активно используется для создания гибких звукопроводов и сенсорных устройств. Немало-

важными являются работы по формированию композиционных слоев ЛБ, содержащих наночастицы (керамические, металлов и их оксидов и др.), углеродные нанотрубки, фуллерены, с целью расширения функциональных свойств формируемых покрытий.

Большое внимание уделяется и приборной реализации метода. Широко распространен классический способ получения пленок ЛБ – вертикальный, позволяющий формировать как моно-, так и многослойные покрытия. В 2002 г. специалистами Института химии новых материалов НАН Беларуси (Агабеков В.Е., Жавнерко Г.К. и др.), предприятия «Микротест-машины» (Сулов А.А., Шашолко Д.И. и др.) и Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси (Чижик С.А., Чичу-

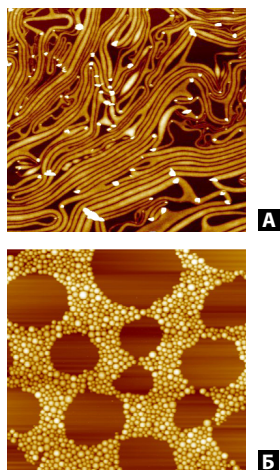
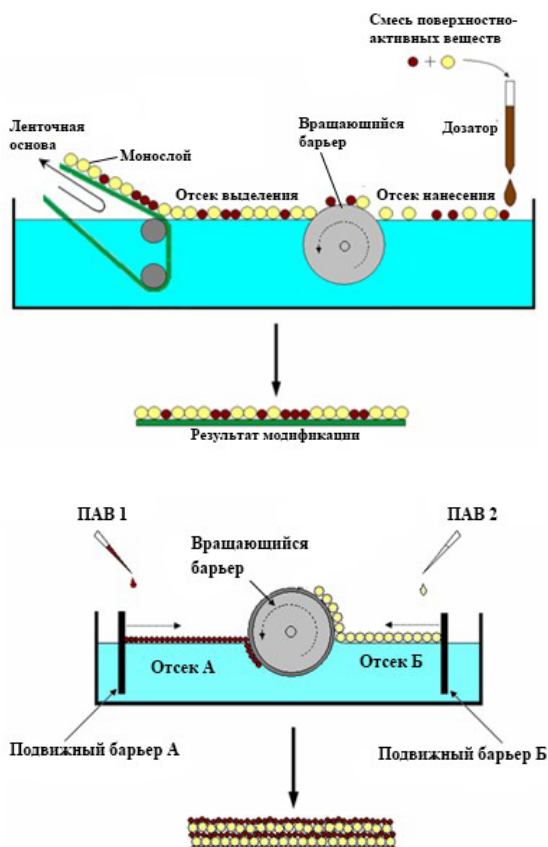


Рис. 6. Формирование монослоя ЛБ на ленточной основе (а) и чередующихся слоев ЛБ двух различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и/или наночастиц на полимерной пленке, закрепленной на вращающийся барьер цилиндрической формы (б)

нов В.В. и др.) разработано устройство, в котором реализован принципиально новый метод формирования мономолекулярных покрытий ЛБ – способ горизонтального осаждения, позволяющий получать более упорядоченные и бездефектные монослои по сравнению с традиционной технологией ЛБ, что существенно расширяет спектр пленкообразующих соединений, в частности, формировать полимер-липидные пленки ЛБ на пористой основе и др. Способ заключается в понижении уровня субфазы и осаждении слоя на поверхность пластины, предварительно размещенной под ее поверхностью (рис. 4).

В 2008 г. для фундаментальных исследований в области приоритетных научных направлений и нанотехнологий, а также разработки подходов формирования композиционных структур с заданными свойствами (износостойкость, проводимость, намаг-

ниченность и т.д.) и функциями (сенсорный слой, магнитная сепарация и т.д.) разработана универсальная установка LT-201 (рис. 5), с применением которой возможно получение широкого спектра тонкопленочных покрытий, в том числе композиционных и наноструктурированных. Основным отличием устройства от отечественных и зарубежных аналогов является ее многофункциональность. Она позволяет формировать моно- и мультислойные композиционные покрытия на твердой поверхности из органических соединений, высокомолекулярных веществ и неорганических наночастиц как методами самоорганизации, послойного осаждения веществ на поверхность из их растворов, так и по технологии ЛБ. Установка может быть использована для формирования пленок с помощью «рулонных» технологий за счет согласованного движения вращающегося цилиндра

(ВЦ), разделяющего ванну ЛБ на два отсека (рис. 6). В первом случае вещество перемещается из одного отсека в другой с последующим выделением пленки ЛБ на гибкую основу площадью более 1 м² (рис. 6а). Во втором – чередующиеся слои ЛБ двух различных органических соединений и/или частиц формируются на ВЦ за счет его вращения (рис. 6б).

В 2012 г. в Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова совместно с Институтом химии новых материалов НАН Беларуси создан автоматизированный комплекс для формирования молекулярных и ультратонких слоев различного функционального назначения на подложках с широким спектром геометрических форм: ленточной, плоской, цилиндрической (рис. 7).

Разработанные стандартные, а также специализированные, по требованиям заказчика, установки (более двух десятков) имеют широкую географию поставок в страны ближнего и дальнего зарубежья: Российская Федерация, Польша, Украина, Италия, Корея, Малайзия, Словакия, Швеция, Саудовская Аравия.

Следует также отметить достижения ООО «Изовак», где были предприняты успешные попытки масштабирования устройства ЛБ. В частности, разработана установка, позволяющая формировать покрытия способом горизонтального осаждения, защищающие от различных загрязнений изделия из стекла вплоть до размера стандарта Jumbo (6000×3210 мм).

В Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси проведен ряд фундаментальных исследований по изучению свойств функциональных покрытий на основе полимерных соединений с различным содержанием неорганических

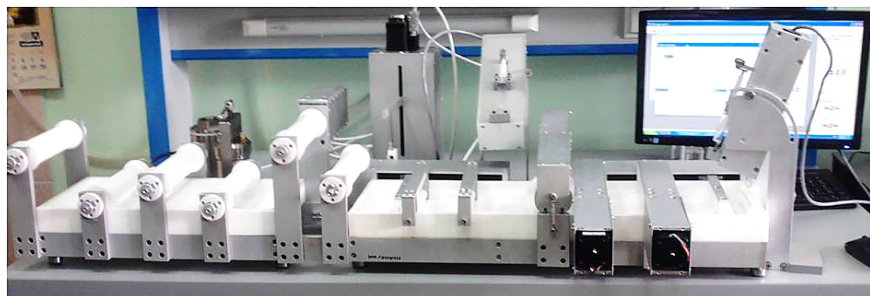


Рис. 7. Установка для формирования молекулярных и ультратонких слоев на образцах различной геометрической формы

наночастиц. Исследованы термомеханические характеристики нанопленок амфифильных полимерных соединений. На основании данных локальных механических свойств пленок толщиной от 10 до 20 нм показан сдвиг фазовых переходов в область более низких температур по сравнению с пленками толщиной от нескольких микрон и более. Совместно с Институтом физико-органической химии НАН Беларуси разработана технология модифицирования монослоями амфифильных полимеров поверхности ультрафильтрационных мембран, что позволило придать им антибактериальные свойства относительно бактерий *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli*, а также уменьшить их засорение в процессе фильтрации белковых систем.

С 2020 г. продолжены исследования в области модифицирования поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран (рис. 8) в сотрудничестве с Евразийским национальным университетом им. Л.Н. Гумилева и Астанинским филиалом Института ядерной физики (Республика Казахстан). Разработаны композиционные трековые мембраны, модифицированные амфифильными полимерными монослоями ЛБ, позволяющие разделять водо-масляные эмульсии, что экспериментально подтверждено на

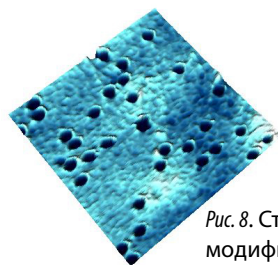


Рис. 8. Структура модифицированной полиэтилентерефталатной мембраны

примере смазочно-охлаждающих жидкостей. Активно проводятся работы по созданию гибких датчиков на основе модифицированных ПЭТ ТМ для мониторинга катионов металлов в воде. Для анализа их содержания в области предельно допустимой концентрации (ПДК) разработаны гибкие датчики с чувствительным слоем на основе высших фторированных кислот.

В Институте химии новых материалов НАН Беларуси установлены закономерности формирования и трибологические свойства моно- и мультислоев ЛБ низкомолекулярных соединений, что позволило, в частности, получить покрытия из высших органических кислот с неорганическими наночастицами (дисульфид молибдена, нитрид бора и др.). Данные покрытия применяли для защиты от изнашивания деталей манометров на Минском часовом заводе. Разработаны «рулонные» технологии изготовления композиционных тонкопленочных нано-

структурированных покрытий с заданными свойствами (оптическими, магнитными, механическими и др.). Сформированы слои ЛБ из различных красителей для светофильтров с заданным спектром поглощения, а также композиционные пленки ЛБ липида и флуоресцентных частиц для различных биосенсоров.

В лаборатории нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси дан старт развитию «молекулярного дизайна» пленок ЛБ в качестве сенсорных слоев датчиков портативных устройств контроля температуры, анализа содержания тяжелых металлов и летучих органических соединений в водных растворах, что актуально для решения задач современной аналитической химии в интересах медицины, пищевой промышленности, ветеринарии, мониторинга окружающей среды. В лаборатории микро- и наноструктурированных систем Института химии новых материалов НАН Беларуси разрабатываются и совершенствуются способы создания водоотталкивающих покрытий из неорганических наночастиц и кремнийорганических соединений, которые могут быть использованы для защиты от влаги, биообрастания, коррозии, обледенения и органических загрязнений поверхности материалов различного функционального назначения. Результаты работы способствуют продвижению фундаментальных исследований в области химии и физики поверхностных явлений, материаловедения и востребованы в инженерии поверхности материалов, при создании композиционных наноструктурированных пленок для микромеханики, электроники, фотоники, спинтроники. ■