

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 14.05.2022 23:52:55  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb17c5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Юго-Западный государственный университет»**  
**(ЮЗГУ)**

**Кафедра нанотехнологий и инженерной физики**

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебной работе  
О. Г. Локтионова  
« 4 » 02 2017 г.



**Процессы получения наночастиц и наноматериалов**  
**Методические указания к выполнению лабораторных работ**  
**для студентов направления подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и**  
**микросистемная техника»**

Курск – 2017

УДК 532.74

Составители: И.А. Шабанова, А.М. Стороженко

Рецензент

Кандидат физико-математических наук, доцент А.Е. Кузько

Процессы получения наночастиц и наноматериалов: методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направления подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: И.А. Шабанова, А.М. Стороженко. Курск, 2017. 67 с.

Изложены основные требования к организации лабораторных работ студентов. Перечислены виды и формы проведения работы и ее контроля, раскрыты особенности организационно-методического обеспечения.

Материал предназначен для студентов направления подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», а также будет полезен студентам всех других направлений подготовки, изучающих дисциплины нанотехнологического цикла.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать. 17.02.17                      Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 1,57 Уч.-изд. л. 1,53 Тираж 30 экз. Заказ.                      Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## Получение концентрата магнитных жидкостей

Цель работы: синтез магнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в водной фазе и стабилизация полученных наночастиц с помощью поверхностно-активного вещества.

Приборы и принадлежности: колбы (с круглым или плоским дном); химический стакан, фильтровальная бумага и воронка, кольцевой магнит, фарфоровый стакан на 150–200 мл, индикаторная бумаги фирмы «Лахема».

Растворы: Соли двух- и трёхвалентного железа (хлорные или серноокислые). Аммиачная вода 25%-ной концентрации (нашатырный спирт). Олеиновая кислота в качестве ПАВ. Дистиллированная вода.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; освоить правила и технику безопасной работы с мешалкой (см. инструкцию!).

### Введение

Магнитная жидкость (МЖ) с точки зрения коллоидной химии представляет собой устойчивую высокодисперсную гетерогенную систему лиофобного типа с высокой степенью лиофилизации стабилизированных частиц магнитного материала в дисперсионной среде. Обладая свойствами жидкого ферромагнетика, она позволяет по-новому решить многие научно-технические и медико-биологические задачи.

Магнитные жидкости обладают уникальным сочетанием текучести и способности ощутимо взаимодействовать с магнитным полем. Их свойства определяются совокупностью характеристик входящих в неё компонентов (твёрдой магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора), варьируя которыми можно в довольно широких пределах изменять физико-химические параметры МЖ в зависимости от условий их применения.

В большинстве своём, магнитные жидкости имеют сильно выраженную чёрную окраску в объёме, благодаря присутствию в них в качестве высокодисперсной магнитной фазы магнетита.

Феррожидкости на основе магнетита обладают рядом существенных преимуществ перед феррожидкостями других типов; они имеют более высокие магнитные характеристики, большую устойчивость при длительном хранении и в магнитном поле, могут быть получены в различных средах и в промышленных масштабах.

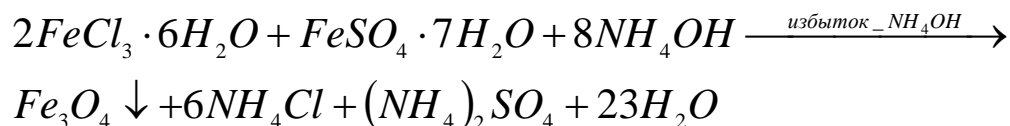
Выбор МЖ данного типа обусловлен их высокой однородностью и стабильностью в течение длительного времени.

### **Получение магнитных жидкостей методом химической конденсации**

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных размеров и стабилизации их в жидкой основе. Основная особенность этого процесса состоит в том, что обе стадии совмещены во времени: чтобы предотвратить слипание частиц под действием сил притяжения, образование адсорбционных слоев на поверхности

магнитных частиц должно происходить в момент появления последних. Малые частицы можно получить, измельчая более крупные или выращивая и к из молекул раствора.

В основе метода лежит химическая конденсация высокодисперсного магнетита:



Использование гидроксида аммония позволяет проводить реакцию соосаждения при температуре 25 – 40 °С.

Универсальная лабораторная технологическая схема по производству магнитных жидкостей включает следующие основные этапы:

1. Получение высокодисперсного магнетита методом химической конденсации, его осаждение и отмывка от сопутствующих продуктов.

2. Пептизация («отбивка воды») путем добавления ПАВ с малым количеством дисперсионной среды с получением пасты (концентрата магнитной жидкости).

3. Обезвоживание концентрата магнитной жидкости путем промывки ее этиловым спиртом.

4. Диспергирование пасты в дисперсионной среде с получением технической магнитной жидкости.

5. Магнитная сепарация и центрифугирование.

6. Измерение физико-химических свойств магнитных жидкостей (плотность, намагниченность, вязкость и т. д.)

Магнитные жидкости могут подвергаться воздействию центробежных и магнитных сил, превышающих гравитационные силы в  $10^3 \dots 10^4$  раз. В результате этого воздействия магнитные жидкости быстро расслаиваются. Поэтому необходимым и важнейшим этапом изготовления магнитных жидкостей является удаление коллоидно-нестабильной фракции дисперсной фазы из технических магнитных жидкостей.

Центрифугирование приводит к разрушению межчастичных связей, удаляя крупные агрегаты, образованные в процессе изготовления исходного магнитного коллоида.

При магнитной сепарации крупные агрегаты притягивают к себе более мелкие частицы за счет магнитного взаимодействия. Сформированные таким образом крупномасштабные структуры, оседая в градиентном магнитном поле, образуют пастообразный осадок. Отличием осадка от концентрата МЖ, полученного на стадии пептизации, является отсутствие у первого остаточной намагниченности, что свидетельствует об антиферромагнитной упаковке частиц вокруг агрегата.

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

**ВНИМАНИЕ ! Перед началом работы надеть перчатки.**

1. Растворите в 500 мл дистиллированной воды (можно при слабом подогреве и несильном помешивании) 24 грамма трехвалентной соли железа (хлорного или сернокислого) и 12 граммов двухвалентной соли железа (хлористого или сернокислого).

2. Полученный раствор отфильтруйте на воронке в другую колбу через фильтровальную бумагу для отделения механических примесей.

3. В первую колбу, предварительно промыв её водой, залейте (осторожно!) около 100–150 мл аммиачной воды (работу лучше проводить под тягой или на открытом воздухе).

**ВНИМАНИЕ! Раствор аммиака является едким, избегайте попадания на кожу!**

4. Очень осторожно, тонкой струёй вливайте из второй колбы отфильтрованный раствор в первую, содержащую аммиачную воду, и интенсивно взбалтывайте её. Коричневато-оранжевый раствор мгновенно превратится в суспензию чёрного цвета. Долейте немного дистиллированной воды и поставьте колбу с образовавшейся смесью на постоянный магнит на полчаса.

5. После того, как образовавшиеся частицы магнетита в виде «дождя» под действием сил магнитного поля выпадут на дно колбы, осторожно слейте около двух третей раствора в канализацию, удерживая осадок магнитом, и снова залейте в колбу дистиллированную воду. Хорошенько её взболтайте и опять поставьте на магнит. Операцию повторяйте до тех пор, пока рН

раствора не достигнет 7.5–8.5 (нежно-зелёная окраска индикаторной бумаги фирмы «Лахема» при смачивании её промывным раствором).

6. После того, как последний промывной раствор на две трети слит, загущённую суспензию отфильтруйте через бумажный фильтр на воронке и полученный осадок чёрного цвета смешайте с 8 мл олеиновой кислоты.

7. Смесь поместите в фарфоровый стаканчик и прогрейте до 80°C на электрической плитке, хорошо перемешивая, в течение часа.

8. Полученную «патоку» чёрного цвета охладите до комнатной температуры. Долейте 50–60 мл дистиллированной воды и тщательно размешайте получившуюся коллоидную систему.

9. Разведённую водой «патоку» подвергните центрифугированию при 4000 об/мин в течение одного часа. Перелейте полученную магнитную жидкость в химический стакан и поднесите снаружи магнит. Жидкость потянется за ним. После того, как Вы уберёте магнит, на стекле останется след от жидкости. Он должен иметь коричневатую-оранжевую окраску и не содержать посторонних частиц.

10. Хранить водную магнитную жидкость желательно в светонепроницаемой таре в прохладном месте.

### **Обработка и представление результатов**

*Отчет должен быть представлен руководителю в письменном виде и содержать следующие разделы:*

*1. Введение (цель работы и ее обоснование);*



*2. Литературный обзор (краткая теоретическая часть об особенностях наночастиц и способах их получения; классификация методов синтеза наночастиц, описание их преимуществ и недостатков);*

*3. Экспериментальная часть (подробное описание эксперимента и методов исследования);*

*4. Результаты и их обсуждение (результаты должны быть представлены в виде записей в рабочем журнале о структурных изменениях, соответствующих каждой стадии синтеза, схемы и уравнения реакции синтеза магнитной жидкости). В обсуждении необходимо сравнить применявшиеся методы синтеза наночастиц, указать на их особенности, достоинства и недостатки;*

*5. Выводы (в нескольких пунктах должны быть кратко сформулированы итоги проведенной работы).*

### **Контрольные вопросы:**

1. Какие соединения и в каком соотношении используются для синтеза магнитных наночастиц в водной среде?

2. Как можно увеличить устойчивость магнитной жидкости к седиментации?

3. При синтезе в каких условиях образуются более мелкие магнитные наночастицы?

### **Библиографический список**

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А. И. Гусев. - 2-е изд., испр. - М.: Физматлит, 2009. - 416 с. - ISBN 978-5-9221-0582-8
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы/ Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
3. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.
4. Пул Ч., Оуэнс Ф., Нанотехнологии (4-е изд.), М., Техносфера. 2009 г. - 336 с.

## Получение магнитных жидкостей на основе керосина в качестве дисперсионной среды

Цель работы: синтез магнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и стабилизация полученных наночастиц с помощью поверхностно-активного вещества на основе керосина в качестве дисперсионной среды.

Приборы и принадлежности колбы (с круглым или плоским дном); химический стакан, фильтровальная бумага и воронка, кольцевой магнит, фарфоровый стакан на 150–200 мл, термopара, индикаторная бумага фирмы «Лакhема».

Растворы: Соли двух- и трёхвалентного железа (хлорные или сернокислые). Аммиачная вода 25%-ной концентрации (нашатырный спирт). Олеиновая кислота в качестве ПАВ. Дистиллированная вода, керосин.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; освоить правила и технику безопасной работы с мешалкой (см. инструкцию!).

### ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные жидкости представляют собой коллоидные системы, состоящие из ферромагнитных или ферримагнитных частиц нанометровых размеров, находящихся во взвешенном состоянии в несущей жидкости, в качестве которой обычно выступает органический растворитель или вода. Для обеспечения устойчивости такой жидкости ферромагнитные частицы связываются с

поверхностно-активным веществом (ПАВ), образующим защитную оболочку вокруг частиц и препятствующем их слипанию из-за Ван-дер-Ваальсовых или магнитных сил.

Несмотря на название, ферромагнитные жидкости не проявляют ферромагнитных свойств, поскольку не сохраняют остаточной намагниченности после исчезновения внешнего магнитного поля. На самом деле ферромагнитные жидкости являются парамагнетиками и их часто называют «суперпарамагнетиками» из-за высокой магнитной восприимчивости.

Ферромагнитные жидкости состоят из частиц нанометровых размеров (обычный размер 10 нм или меньше) магнетита, гематита или другого материала, содержащего железо, взвешенных в несущей жидкости. Они достаточно малы, чтобы тепловое движение распределило их равномерно по несущей жидкости, чтобы они давали вклад в реакцию жидкости в целом на магнитное поле. Аналогичным образом ионы в водных растворах парамагнитных солей (например, водный раствор сульфата меди(II) или хлорида марганца(II)) придают раствору парамагнитные свойства.

Ферромагнитные жидкости - это коллоидные растворы — вещества, обладающие свойствами более чем одного состояния материи. В данном случае - это два состояния - твердый металл и жидкость, в которой он содержится[2]. Эта способность изменять состояние под воздействием магнитного поля позволяет использовать ферромагнитные жидкости в качестве уплотнителей,

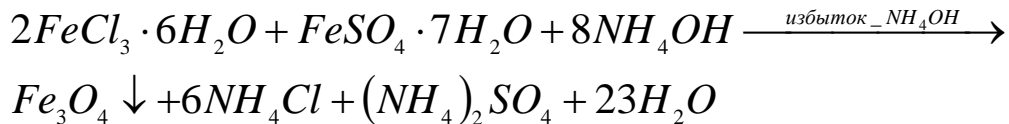
смазки, а также может открыть другие применения в будущих наноэлектромеханических системах.

Ферромагнитные жидкости устойчивы: их твердые частицы не слипаются и не выделяются в отдельную фазу даже в очень сильном магнитном поле. Тем не менее, ПАВ в составе жидкости имеют свойство распадаться со временем (примерно несколько лет), и в конце концов частицы слипнутся, выделятся из жидкости и перестанут влиять на реакцию жидкости на магнитное поле. Также ферромагнитные жидкости теряют свои магнитные свойства при своей температуре Кюри, которая для них зависит от конкретного материала ферромагнитных частиц, ПАВ и несущей жидкости.

## ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных размеров и стабилизации их в жидкой основе. Основная особенность этого процесса состоит в том, что обе стадии совмещены во времени: чтобы предотвратить слипание частиц под действием сил притяжения, образование адсорбционных слоев на поверхности магнитных частиц должно происходить в момент появления последних. Малые частицы можно получить, измельчая более крупные или выращивая их из молекул раствора.

В основе метода лежит химическая конденсация высокодисперсного магнетита:



Использование гидроксида аммония позволяет проводить реакцию соосаждения при температуре 25 – 40 °С. И

Исходная лабораторная технологическая схема по производству магнитных жидкостей на основе керосина, отражающая указанные выше этапы, представлена на рисунке 1.

Магнитные жидкости могут подвергаться воздействию центробежных и магнитных сил, превышающих гравитационные силы в  $10^3 \dots 10^4$  раз. В результате этого воздействия магнитные жидкости быстро расслаиваются. Поэтому необходимым и важнейшим этапом изготовления магнитных жидкостей является удаление коллоидно-нестабильной фракции дисперсной фазы из технических магнитных жидкостей.

Центрифугирование приводит к разрушению межчастичных связей, удаляя крупные агрегаты, образованные в процессе изготовления исходного магнитного коллоида.

При магнитной сепарации крупные агрегаты притягивают к себе более мелкие частицы за счет магнитного взаимодействия. Сформированные таким образом крупномасштабные структуры, оседая в градиентном магнитном поле, образуют пастообразный осадок. Отличием осадка от концентрата МЖ, полученного на стадии пептизации, является отсутствие у первого остаточной намагниченности, что свидетельствует об антиферромагнитной упаковке частиц вокруг агрегата.



Рис. 1 - Исходная лабораторная технологическая схема по производству магнитных жидкостей

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

### **ВНИМАНИЕ ! Перед началом работы надеть перчатки.**

1. В отдельном стакане растворить в 400 мл дистиллированной воды 54 г трехвалентной соли железа.

2. В другом химическом стакане в 400 мл дистиллированной воды растворить 30 г двухвалентной соли железа.

3. Растворы солей смешать при комнатной температуре при несильном помешивании.

4. Полученный раствор отфильтровать на воронке в другую колбу через фильтровальную бумагу для отделения механических примесей.

5. Приготовить раствор аммиака. Для этого 200 г 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$  растворить в 200 мл дистиллированной воды.

**Внимание!** Работу необходимо проводить под тягой или на открытом воздухе.

**ВНИМАНИЕ!** Раствор аммиака является едким, избегайте попадания на кожу!

6. Очень осторожно, тонкой струёй влить раствор солей в колбу с аммиаком, и интенсивно перемешивать. Коричневато-оранжевый раствор мгновенно превратится в суспензию чёрного цвета.

7. Выпадает осадок, в котором 23 г магнетита.

8. В полученный раствор залить дистиллированную воду. Хорошенько её взболтать и поставить на магнит. Операцию повторять до тех пор, пока рН раствора не достигнет 7.5–8.5 (нежно-



зелёная окраска индикаторной бумаги фирмы «Лаксма» при смачивании её промывным раствором).

9. После того, как последней промывной раствор на две трети слит, поставить колбу в колбонагреватель и нагреть раствор до  $90^{\circ}\text{C}$ .

10. Приготовление раствора ПАВ: взять олеиновой кислоты 20 % по массе от массы магнетита.

11. Полученный 10%-ый раствор олеиновой кислоты в керосине налить в колбу с магнетитом.

12. Смесь нагревать в течение часа при  $80-90^{\circ}\text{C}$

10. Хранить магнитную жидкость желательно в светонепроницаемой таре в прохладном месте.

### ***Требования к отчету***

Отчет должен быть представлен руководителю в письменном виде и содержать следующие разделы:

1. Введение (цель работы и ее обоснование, оборудование);
2. Литературный обзор (краткая теоретическая часть об особенностях наночастиц и способах их получения; классификация методов синтеза наночастиц, описание их преимуществ и недостатков);
3. Экспериментальная часть (подробное описание эксперимента и методов исследования);
4. Результаты и их обсуждение (результаты должны быть представлены в виде записей в рабочем журнале о структурных изменениях, соответствующих каждой стадии синтеза, схемы и уравнения реакции синтеза магнитной жидкости). В обсуждении необходимо сравнить применявшиеся методы синтеза наночастиц,

указать на их особенности, достоинства и недостатки;

5. Выводы (в нескольких пунктах должны быть кратко сформулированы итоги проведенной работы).

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие соединения и в каком соотношении используются для синтеза магнитных наночастиц на основе керосина?

2. Как можно увеличить устойчивость магнитной жидкости к седиментации?

3. При синтезе в каких условиях образуются более мелкие магнитные наночастицы?

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А. И. Гусев. - 2-е изд., испр. - М. : Физматлит, 2009. - 416 с. - ISBN 978-5-9221-0582-8

2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы/ Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.

3. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.

4. Пул Ч., Оуэнс Ф., Нанотехнологии (4-е изд.), М., Техносфера. 2009 г. - 336 с.

## Получение наночастиц сульфида кадмия в микроэмульсии

Цель работы: синтезировать наночастицы сульфида кадмия в микроэмульсии, получить наглядное подтверждение изменения цвета дисперсии наночастиц в зависимости от их размера.

Приборы и принадлежности: *стеклянная химическая посуда:* термостойкий стаканчик на 100 мл, стаканчик на 50 мл – 2 шт., пипетки на 2 и 5 мл, стеклянный пузырек с крышкой на 50 мл, пробирки – 4 шт., магнитик в термостойкой оболочке.

Растворы: диоктилсульфосукцинат натрия  $(C_8H_{17})O_2CCH_2CH(SO_3Na)CO_2(C_8H_{17})$ ,  $Na_2S$ ,  $Cd(NO_3)_2$ .

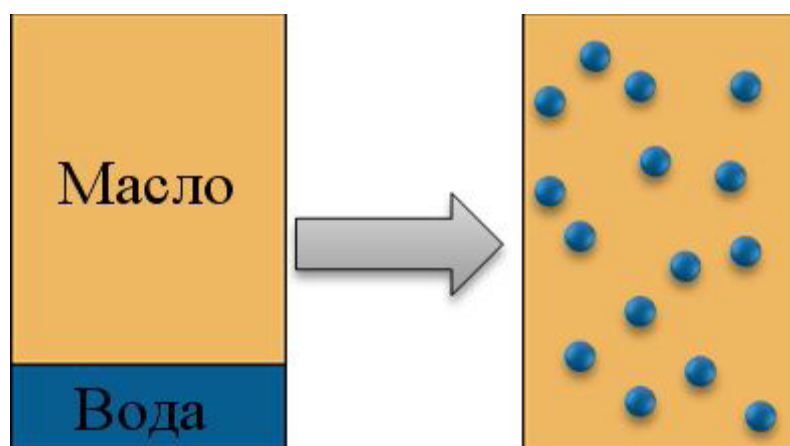
Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; освоить правила и технику безопасной работы с механической мешалкой (см. инструкцию); изучить разделы, рекомендованные в библиографическом списке.

### Введение

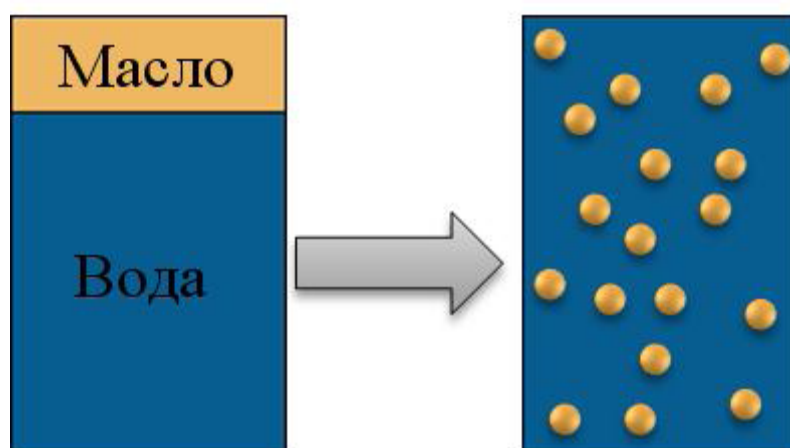
В последние десятилетия резко возрос интерес к нанообъектам самой различной природы. Это связано с тем, что частицы таких размеров обладают уникальными свойствами, отличающими их от соответствующей макрофазы [1, 2]. Изучение свойств наночастиц является одной из основных целей нового направления физикохимии наночастиц. Развитие этого направления тесно связано с разработкой простых и доступных методов синтеза, позволяющих получать наночастицы заданного размера с достаточно узким распределением

по размерам. Для этих целей в последнее время начинают использоваться дисперсные системы, например пленки Ленгмюра–Блоджетт, цеолиты, полимерные матрицы, везикулы, обратные микроэмульсионные системы (м/э).

Микроэмульсии – это многокомпонентные двухфазные системы, содержащие несмешивающиеся компоненты, такие как масло и вода, а также некоторое количество поверхностно-активных веществ. Образование капель микроэмульсии происходит самопроизвольно. Существуют прямые микроэмульсии (типа М/В), в которых капли органической фазы распределены в водной среде, и обратные микроэмульсии (типа В/М) – капли водной фазы расположены в органической жидкости (рис. 1).



Образование микроэмульсии  
типа в/м



Образование микроэмульсии  
типа м/в

Рис. 1. Схема образования различных типов микроэмульсий

Для синтеза наночастиц, как правило, используются обратные микроэмульсии.

Для проведения синтеза необходимо получить две микроэмульсии. В каплях первой микроэмульсии содержится водный раствор, например, соли металла, в каплях второй микроэмульсии - раствор восстановителя. Затем эти две микроэмульсии смешиваются

друг с другом.

При синтезе наночастиц капли микроэмульсии служат «нанореактором», в котором протекает синтез необходимого вещества. Капли микроэмульсии участвуют в броуновском движении, сталкиваются, обмениваются содержимым. В результате в каплях микроэмульсии протекает химическая реакция, приводящая к образованию наночастиц.

Этот процесс схематически проиллюстрирован на рис. 2.

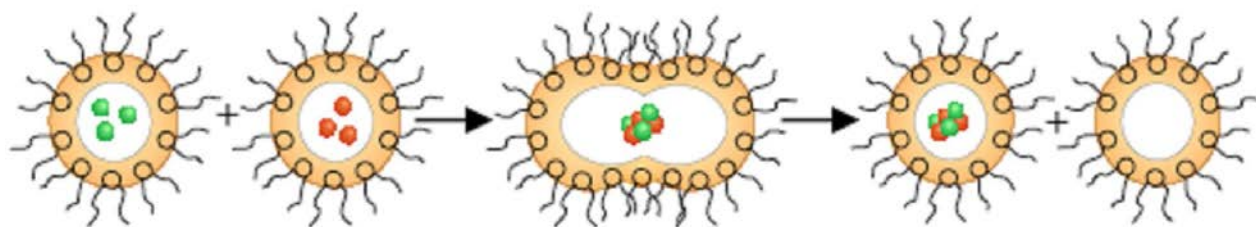


Рис. 2. Схема процесса образования наночастиц в микроэмульсии

Микроэмульсионный синтез может быть использован для получения сплавов металлов или смеси металлов с чрезвычайно малым размером доменов отдельных металлов.

Для получения сплава двух металлов необходимо смешать три микроэмульсии, одна из которых содержит соль первого металла, вторая - соль второго металла, а третья - восстанавливающий реагент. Или взять две микроэмульсии, в каплях первой микроэмульсии содержатся соли двух металлов, в каплях второй микроэмульсии - восстанавливающий реагент.

## Порядок выполнения работы

### Опыт 1.

Приготовить раствор ПАВ (добавить 3,1 г диоктилсульфосукцината натрия  $(C_8H_{17})O_2CCH_2CH(SO_3Na)CO_2(C_8H_{17})$  к 35 мл гептана в конической колбе с притертой пробкой емкостью 50 мл). Второе название данного ПАВ – аэрозоль ОТ

**ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ:** аэрозоль ОТ гигроскопичное вещество, поэтому после использования плотно закройте крышку и поставьте флакон в эксикатор.

Налить по 10 мл раствора аэрозоля в три пронумерованные конические колбы, поставьте их на магнитную мешалку и аккуратно пипеткой внесите: 0,05 мл 0,15 М водного раствора  $Na_2S$  в колбу № 1, 0,10 мл 0,15 М водного раствора  $Na_2S$  в колбу № 2, 0,15 мл 0,15 М водного раствора  $Na_2S$  в колбу № 3. Плотно закройте колбы притертыми пробками, чтобы не происходило испарения гептана. Полученные растворы представляют собой мутные жидкости.

Поместите в колбы механические мешалки и перемешивайте пока раствор не станет абсолютно прозрачным. Приблизительное время перемешивания - 30 мин. Посмотрите, не остались ли на дне колбы не растворившиеся капли водного раствора. Надо перемешивать пока не растворятся все капли.

Оставьте колбы стоять без перемешивания 7-10 мин. Растворы должны быть прозрачными и бесцветными.

С помощью пипетки (чистой, не той которой наливали  $Na_2S$ !) медленно и аккуратно добавьте:

0,05 мл 0,56 М водного раствора  $Cd(NO_3)_2$  в колбу № 1,

0,10 мл 0,56 М водного раствора  $Cd(NO_3)_2$  в колбу № 2,

0,15 мл 0,56 М водного раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  в колбу № 3.

Осторожно перемешайте содержимое легким вращением колб и оставьте стоять в покое не менее 15 мин. Обратите внимание на изменение цвета растворов. Быстро поворачивайте колбы для тщательного перемешивания.

Цвет растворов становится более насыщенным с увеличением размера наночастиц сульфида кадмия. Измерьте спектры поглощения в интервале длин волн от 200 до 600 нм с интервалом 20 (50) нм. В качестве раствора сравнения используйте оставшийся раствор аэрозоля ОТ в гептане.

**ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!** Кюветы для измерения оптической плотности должны быть абсолютно сухими. Промойте их ацетоном и тщательно высушите.

**ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!** При использовании пластиковых кювет, наливайте растворы непосредственно перед измерениями. Не оставляйте стоять кюветы с налитым раствором в течение длительного времени, так как гептан растворяет пластик.

### **Оформление отчета по проделанной работе**

Отчет должен быть представлен руководителю в письменном виде и должен содержать следующие разделы:

1. Введение (цель работы и ее обоснование).
2. Литературный обзор (краткая теоретическая часть об особенностях наночастиц и способах их получения; классификация методов синтеза наночастиц, описание их преимуществ и недостатков).



3. Экспериментальная часть (подробное описание эксперимента и методов исследования).
4. Результаты и их обсуждение (результаты должны быть представлены в виде спектров поглощения в нормированных координатах, а также в виде таблиц с найденными значениями  $E_g$  и размеров полученных наночастиц). В обсуждении необходимо сравнить применявшиеся методы синтеза наночастиц, указать на их особенности, достоинства и недостатки.
5. Выводы (в нескольких пунктах должны быть кратко сформулированы итоги проведенной работы).

#### **Контрольные вопросы:**

1. Какие операции используются для прекращения роста полупроводниковых наночастиц при синтезе с использованием метода контролируемой нуклеации?
2. Какие соединения используются в качестве молекулярных прекурсоров при синтезе полупроводниковых наночастиц?
3. При каких условиях получается более узкое распределение наночастиц по размерам при использовании метода молекулярных прекурсоров для синтеза полупроводниковых наночастиц?
4. При протекании каких химических реакций можно синтезировать наночастицы в микроэмульсиях?

#### **Библиографический список**

1. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г.

Золотые наночастицы: Синтез, свойства и биомедицинские применения. М.: Наука, 2008. – 318 с.

2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 2008.

3.Евдокимов Ю.М., Сычов В.В.//Успехи химии 2008, 2, 194-206.

5.Крутяков Ю.А., Кудринский А.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии 2008, 77(3), 242-265.

6.Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: ООО «Азбука-2000», 2006, 156 с.

## Метод магнетронного напыления покрытий

**Цель работы:** изучить особенности магнетронного напыления, получить образцы тонкопленочной термопары.

**Приборы и принадлежности:** технологическая установка для нанесения нанослоев методом магнетронного распыления МВУ ТМ Магна (Россия); установка плазменной очистки и активации поверхности PICO (Diener Electronic GmbH) / 1,0; подложки из ситалла размером 15x16 мм

### Краткая теория

**Тонкие пленки** – это слои вещества толщиной от долей нанометра до нескольких микрометров, обладающие рядом особенностей атомно-кристаллической структуры, магнитных, электрических и других физических свойств.

Тонкие пленки – это особый вид состояния конденсированных веществ. Это обусловлено спецификой процесса их формирования: тонкие пленки получаются конденсацией молекулярных или атомных потоков вещества на поверхности, путем внедрения атомных частиц (ионов) в тонкий приповерхностный слой, химическим вакуумным осаждением, лазерной абляцией и др.

Формирование тонких пленок путем осаждения на поверхности включает несколько процессов, а именно: переход вещества из конденсированной фазы, которая может быть твердой или жидкой, в газообразную; перенос паров вещества в пространстве от испарителя

к подложке (обычно при пониженном давлении); конденсация паров вещества при достижении подложки. Кинетика процессов конденсации включает процессы адсорбции, зародышеобразования, роста и коалесценции новой фазы.

**Магнетронное распыление.** Этот метод нанесения пленок является дальнейшим развитием ионно-плазменного напыления. Он основан на распылении материала за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа (обычно аргона), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда. Для повышения эффективности ионизации рабочего газа и создания над поверхностью катода-мишени области плотной плазмы разряд возникает в неоднородных скрещенных электрическом и магнитном полях. Среди рассмотренных методов этот метод имеет более широкие возможности применения и является наиболее перспективным. Магнетронное распыление можно осуществлять как на постоянном, так и на переменном токе.

Основными элементами магнетронных распылительных систем (МРС) рис.1) являются катод-мишень 1, анод 2 и магнитная система 3.

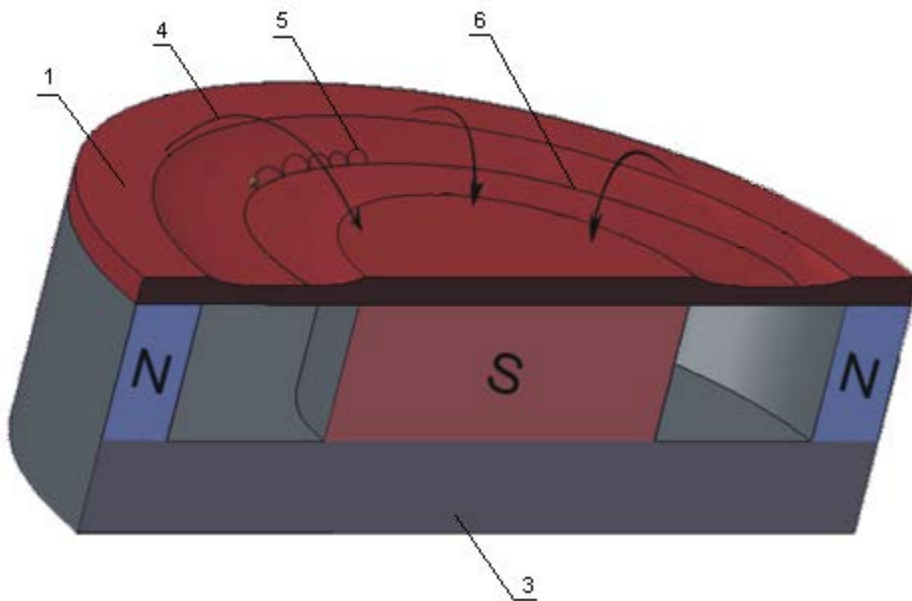


Рис. 1. Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью: 1 – катод-мишень; 2 – анод; 3 – магнитная система; 4 – силовая линия магнитного поля; 5 – траектория движения электронов; 6 - зона наибольшей эрозии поверхности катода

При подаче постоянного напряжения между электродами МРС инициируется аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Электроны, образующиеся в результате вторичной ионно-электронной эмиссии, захватываются магнитным полем и движутся по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Они оказываются в ловушке,

создаваемой с одной стороны магнитным полем, удерживающим электроны у поверхности катода, а с другой стороны – тормозящим электрическим полем, отталкивающим их. В результате эффективного удержания электронов и их интенсивной энергетической релаксации, значительно возрастает концентрация положительных ионов у поверхности катода. Что в свою очередь обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки поверхности мишени и плотности потока расплывённых атомов. Наиболее интенсивно расплывается поверхность мишени в области сильного магнитного поля. Эта часть поверхности имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

Основные рабочие характеристики магнетронных распылительных систем – напряжение горения разряда, ток разряда, плотность тока на мишени, удельная мощность, величина индукции магнитного поля и рабочее давление. От величины и стабильности перечисленных параметров, которые взаимно связаны между собой, зависят стабильность разряда и воспроизводимость характеристик формируемых на образцах тонких пленок.

Существенное влияние на качество формируемых покрытий, их адгезию к основе оказывает состояние поверхности образцов. Как правило, на поверхности образцов существует оксидный слой, который ухудшает адгезию покрытия. Технологический цикл нанесения покрытий включает в себя этап чистки поверхности образцов. С этой целью используют направленные потоки ионов

инертных газов, генерируемых источниками ионов. Кроме того, ускоренными ионами можно воздействовать на обрабатываемую поверхность в процессе роста плёнки (ионное ассистирование), что позволяет изменять структуру, а, следовательно, и свойства покрытия. Улучшается микроструктура, в частности увеличивается плотность и однородность, размельчается столбчатая структура, исчезает сквозная пористость, что приводит к улучшению износостойкости и коррозионной стойкости изделий с покрытиями.

### **Ионная очистка**

Очистка поверхности от различного рода загрязнений и окислов имеет важное значение при нанесении разнообразных покрытий. Существующие классические методы очистки поверхности - химические, гальванические, пескоструйные, которые не в полной мере удовлетворяют современным требованиям по качеству результата. Ионная очистка поверхности позволяет получать атомночистую поверхность, благодаря чему улучшается адгезия наносимого покрытия с подложкой.

Данный метод очистки осуществляется следующим образом. Ионный источник формирует направленный поток ионов инертного газа, ускоренных до высокой энергии. Они бомбардируют подложку, вызывая её распыление.

Распыление наблюдается при энергии ионов  $E_i$  выше энергии связи атомов обрабатываемого материала в твердом теле  $E_0$  (пороговая энергия). Значения  $E_0$  для различных элементов колеблются от единиц до нескольких десятков эВ. При энергиях

меньше пороговой распыление отсутствует.

Коэффициент  $S$  является количественной характеристикой распыления и равен числу атомов, выбитых одним ионом. Вблизи порога  $S$  очень мал (10–5 атомов/ион), а при оптимальных условиях может достигать нескольких десятков. На величину  $S$  влияют как параметры бомбардирующих ионов — их энергия, масса, угол падения на образец, так и свойства распыляемого вещества — чистота поверхности, температура, кристаллическая структура, масса атомов вещества. Энергии распылённых частиц колеблются от нескольких долей эВ до величин порядка энергии первичных ионов. Средние энергии распыляемых частиц составляют обычно десятки эВ и зависят от свойств материала мишени и характеристик ионного пучка.

Согласно теории Зигмунда для аморфных и поликристаллических материалов для энергий ионов до 1 кэВ коэффициент распыления определяется следующим выражением:

$$S = \frac{3}{\pi^2} \alpha \frac{M_i M_a}{(M_i + M_a)^2} \frac{E_i}{2E_{sub}},$$

где  $M_i$  и  $M_a$  - атомные массы ионов и атомов распыляемого материала, г/моль;

$E_i$  - энергия падающих ионов, эВ;

$E_{sub}$  - энергия сублимации атомов подложки, эВ;

$\alpha$  - безразмерный параметр, зависящий от  $M_i/M_a$ .

**Расчет распределения толщины покрытия по поверхности**



## образцов

При расчёте распределения толщины плёнки, формируемой методом осаждения распыленного материала из кольцевого испарителя, сделаем следующие допущения:

- распыленные атомы распределяются в пространстве по закону косинуса;
- распыленные атомы не сталкиваются друг с другом и с атомами рабочего газа;
- распыленные атомы осаждаются в точке соударения с подложкой.

В общем случае толщина пленки на единицу площади в произвольной точке подложки описывается выражением:

$$h = Vt \cos\varphi \cos\psi / \pi r^2, \quad (1)$$

где  $V$  - скорость распыления мишени;  $\varphi$  - угол между нормалью к поверхности распыления и направлением распыления;  $\psi$  - угол между нормалью к поверхности подложки и направлением осаждения;  $r$  - расстояние от элемента распыления до точки осаждения;  $t$  - время распыления.

Модель процесса напыления плёнки будем строить для случая, показанного на рис. 2, когда мишень 1 и подложка 2 параллельны и соосны. В этом случае угол распыления равен углу конденсации, т.е.  $\varphi = \psi$ .

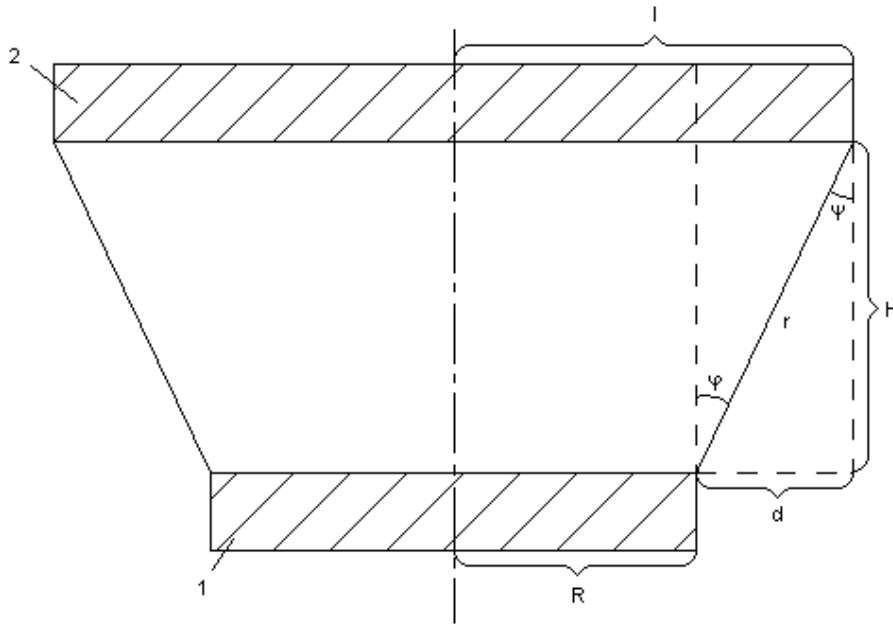


Рис.2. 1-мишень; 2-подложка;

Распределение распыленного материала по подложке является центрально-симметричным (рис.3), и описывается одной переменной - расстоянием от центра  $l$ .

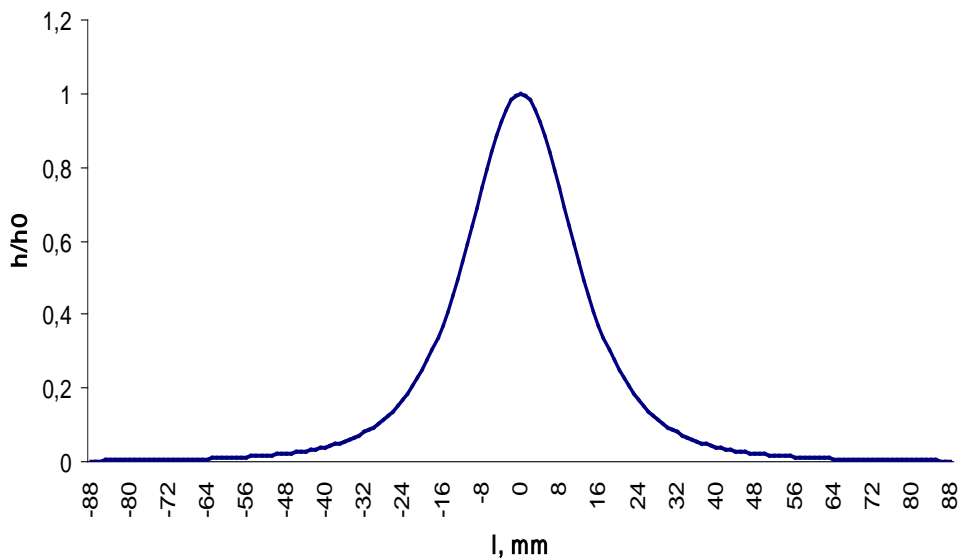


Рис.3. Распределение толщины покрытия, при  $H=20\text{мм}$ ;

$R=10\text{мм}$ ;  $V=1\text{мм/ч}$ ;  $t=1\text{ч}$ .

Угол  $\varphi = \psi$  можно выразить через расстояние от мишени до подложки  $H$  и расстояние от точки распыления атома до точки осаждения  $r$ :  $\cos\varphi = H/r$ . Подставляя в исходное уравнение (1), получим:

$$h = Vt H^2 / \pi r^4, \quad (2)$$

Выразим расстояние  $r$  через элементы  $l, R, d, H$ :

$$l = R + d; \quad d = l - R; \quad r^2 = H^2 + d^2; \quad r^2 = H^2 + l^2 + R^2 - 2lR;$$

Подставим в уравнение (2) и получим конечное выражение для толщины покрытия:

$$h = Vt H^2 / \pi (H^2 + l^2 + R^2 - 2lR)^2.$$

Выразим  $h$  в относительных единицах:

$$h/h_0 = (Vt H^2 / \pi h_0 (H^2 + l^2 + R^2 - 2lR)^2),$$

где  $h_0$  – толщина покрытия в центре подложки ( $l=0$ ), при  $H=20$ мм.

### **Методика эксперимента. Описание установки**

Общий вид установки «МВУ ТМ – Магна Т» представлен на рисунке 4.

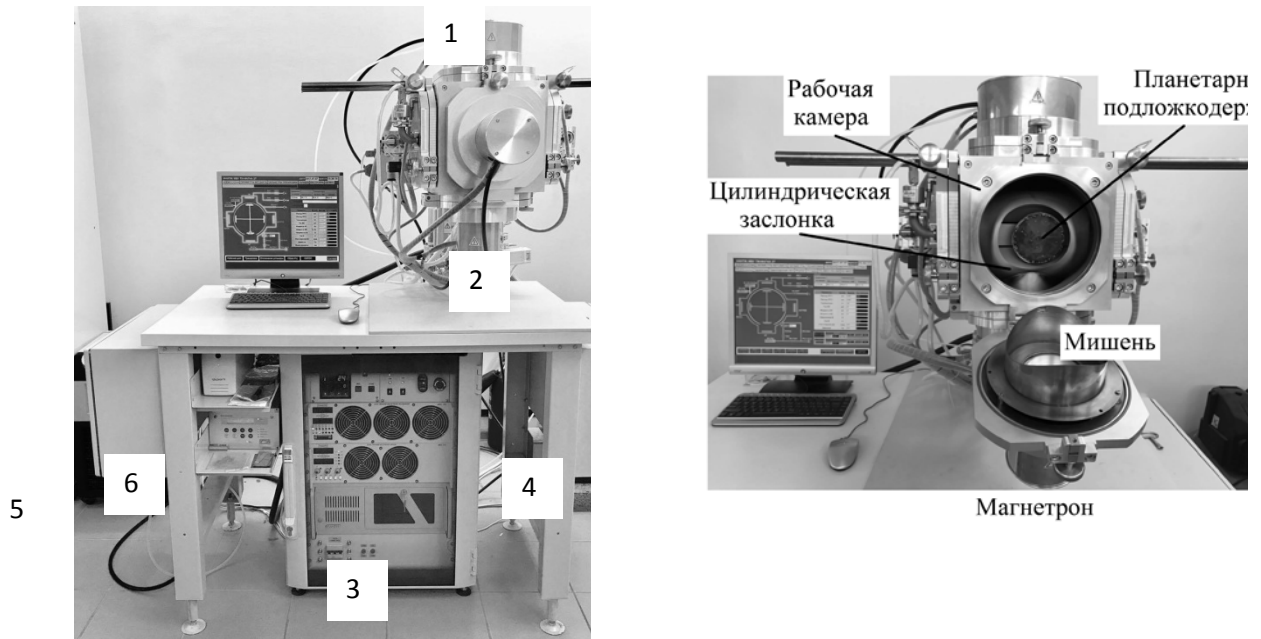
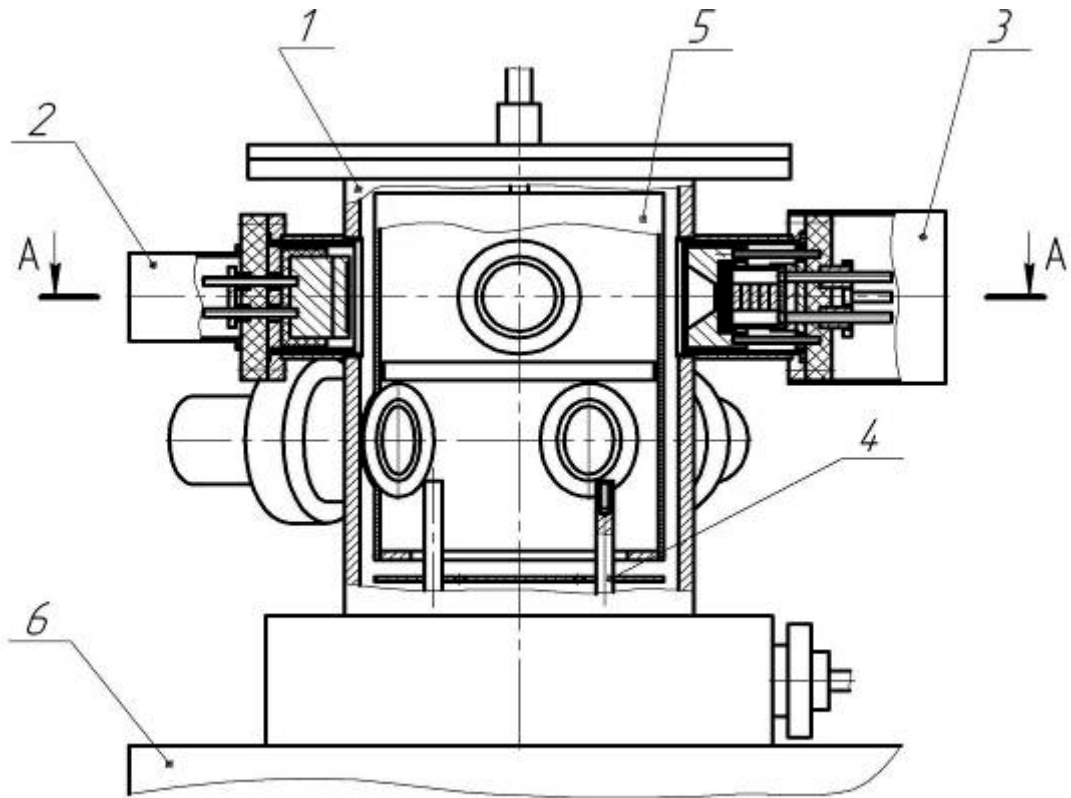


Рис. 4 .Общий вид установки «МВУ ТМ – Магна Т» – *а* и открытая рабочая камера – *б*

Схема установки для нанесения покрытий представлена на рисунке 5.



A-A

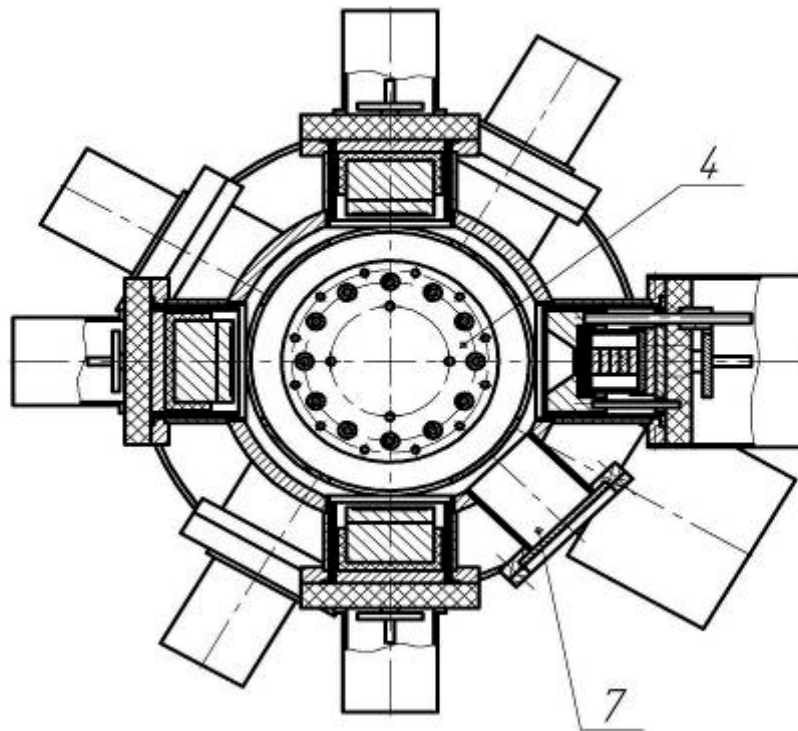


Рис.5. Схема установки для нанесения покрытий. 1-вакуумная камера; 2-магнетрон; 3-источник ионов; 4-манипулятор; 5-экран; 6-

вакуумный стенд; 7-смотровое окошко.

Конструктивно установка «МВУ ТМ – Магна Т» (рис.4) включает: 1-технологический модуль, 2- корпус со столом оператора, 3- стойку с блоками электропитания и интерфейсного управления, 4- газовый шкаф, 5- гидropневмопанель, 6- контроллер турбомолекулярного насоса. Помимо этого имеется шкаф для хранения баллонов со сжатым газом.

Для начала работы на МВУ ТМ-Магна Т необходимо выполнить следующие действия:

1. Подать питание на установку, на силовой панели шкафа должны загореться три желтые индикационные лампы слева от автоматического выключателя «Сеть ~380В,50Гц»;

2. Включить автоматический выключатель «Сеть ~380В,50Гц»;

3. На индикационной панели шкафа нажать кнопку «ПУСК», на силовой панели шкафа должны загореться три желтые индикационные лампы справа от автоматического выключателя «Сеть ~380В,50Гц»;

4. Включить источник бесперебойного питания «ИБП», на нем должен загореться зеленый светодиод;

5. С помощью ключа открыть стеклянную дверцу контроллера «iROBO» и включить кнопку «POWER», должен загореться зеленый светодиод «POWER»;

6. На экране монитора появится мнемосхема установки (рис. 6 .)

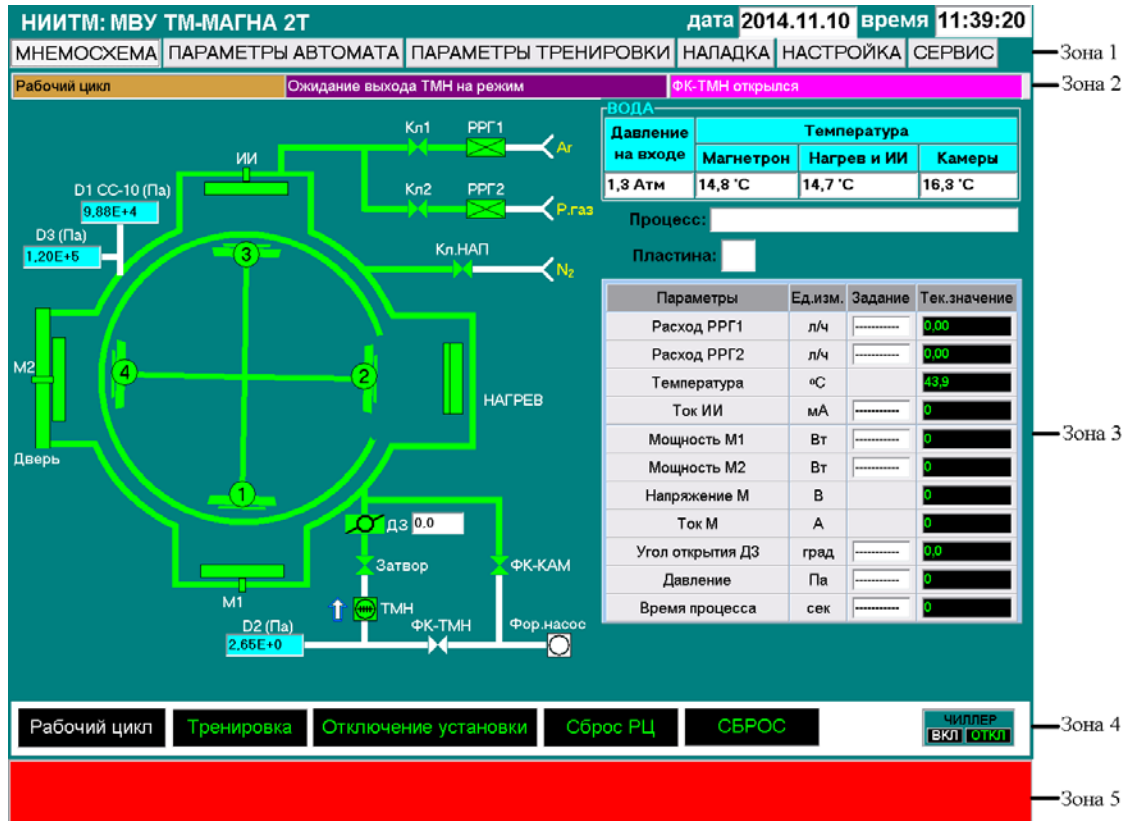


Рис. 6.- Мнемосхема установки МВУ ТМ-Магна Т

Весь экран разделен на 5 информационных зон ( рис. 7):

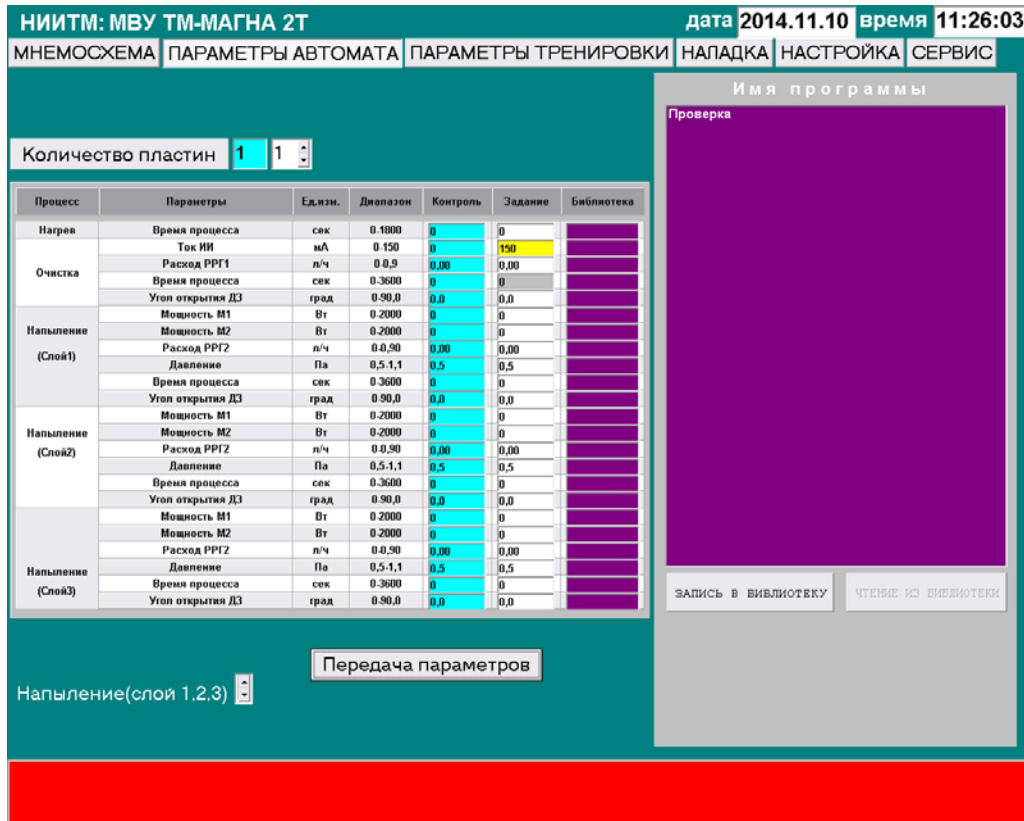


Рис.7 Меню «Параметры автомата»

Зона 1 - верхняя строка - клавиши выбора меню (страниц отображения информации);

Зона 2 - вторая строка - отображение текущего состояния процесса;

Зона 3 - мнемоническая схема или таблица с заданными и текущими значениями технологического процесса;

Зона 4 - клавиши запуска режимов установки;

Зона 5 - зона отображения диагностических сообщений и отказов (красная).

7. Открывается рабочая камера технологического модуля установки, закрепляется подложка в узел подложкодержателей.

Для ввода параметров автоматического режима необходимо войти в меню «Параметры автомата» (рис.7)



Перед запуском автоматических режимов, необходимо включить замкнутую систему водяного охлаждения – запустить режим «Чиллер». Для этого:

- в меню «Мнемосхема» с помощью мыши подвести курсор к клавише «Вкл» запуска режима «Чиллер» и щелкнуть левой кнопкой мыши; на экране появится запрос на подтверждение запуска данного режима (рис. 6);
- ввести «Да» для подтверждения запуска режима.

После запуска режима название режима на клавише изменит свой цвет с зеленого на белый. В зоне отказов должны погаснуть диагностики: «Нет давления в гидросети», «Нет охлаждения магнетронов», «Нет охлаждения позиции нагрева и ИИ (индукционный ток ионов)», «Нет охлаждения камеры».

Для отключения системы водяного охлаждения необходимо произвести аналогичные действия, нажав клавишу «Чиллер» «Откл».

Перед запуском «Рабочего цикла» необходимо ввести и передать технологические параметры рабочего цикла вручную или из библиотеки параметров.

Программа дает возможность проводить многостадийный технологический цикл, максимальное количество стадий (слоев напыления) равно 6. На одной стадии напыления разрешена работа только одной мишени (магнетрона), поэтому при вводе значения мощности одной из мишени (любой), ввод мощности другой мишени блокируется.

Для запуска режима «Рабочий цикл» необходимо (рис. 7):

- в меню «Мнемосхема» с помощью мыши подвести курсор к клавише запуска режима «Рабочий цикл» и щелкнуть левой кнопкой мыши; на экране появится запрос на подтверждение запуска данного режима;

- ввести «Да» для подтверждения запуска режима.

В результате включается мягкий напуск аргона в камеру (по каналу РРГ1) до давления 8 Па, определяемого по вакуумметру D1. Затем канал РРГ1 перекрывается и открывается клапан напуска атмосферного воздуха в камеру. При этом заслонка переместится в позицию переукладки, подложкодержатель повернется в позицию переукладки для загрузки первой пластины. На экране монитора появится окно. Оператор должен открыть камеру, загрузить первую пластину, затем закрыть камеру и с помощью мыши нажать клавишу «Да» в этом окне.

Начнется технологический процесс, включающий в себя последовательную обработку пластин по следующему циклу: нагрев пластины, очистку пластины, отпыл заданного магнетрона на заслонку, напыление этим магнетроном первого слоя, затем отпыл заданного магнетрона на второй стадии на заслонку, напыление этим магнетроном второго слоя, и т.д. по заданным технологическим параметрам. После каждого технологического процесса идет прокачка камеры до вакуума  $5 \times 10^{-2}$  Па.

Образцы с напыленным покрытием представлены на рисунке 8.



Рис. 8. - Полученные образцы

Для отключения питания установки необходимо:

1. с помощью ключа открыть стеклянную дверцу контроллера «iROBO» и выключить кнопку «POWER»;
2. дождаться, пока экран монитора погаснет;
3. выключить источник бесперебойного питания «ИБП»;
4. на индикационной панели нажать кнопку «СТОП»; три желтые индикационные лампы справа от автомата должны погаснуть;
5. выключить автомат «Сеть ~380В,50Гц» шкафа управления;
6. отключить силовое питание на установку, желтые индикационные лампы слева от автомата должны погаснуть

### **Порядок выполнения работы**

1. Предварительно подготовить несколько подложек из ситалла размером 15x16 мм. Подложки очистить салфеткой, смоченной изопропиловым спиртом, затем высушить их.
2. Аккуратно поместить подложки в плазменную установку низкого давления PICO для очистки. Задать время очистки 20-25 минут.
3. Перед запуском установки МВУ ТМ МАГНА 2Т извлечь подложкодержатель из камеры для напыления и аккуратно закрепить на нем предварительно очищенные подложки.
4. В интерфейсе библиотеки МВУ ТМ МАГНА 2Т выбрать программу с режимами напыления для соответствующей мишени. Запустить программу. Процесс проводить при различном времени напыления.
5. По окончании процесса напыления извлечь образец из подложкодержателя.

**Внимание! Работу проводить в перчатках! Высокая температура!**

6. С помощью атомно-силовой микроскопии провести сравнительный анализ толщины напыленной пленки образцов в зависимости от времени напыления.

### **Список используемой литературы**

1. Данилин Б.С., Сырчин В.К., Магнетронные

распылительные системы, М.: Радио и связь, 1982.

2. Берлин Е., Двинин С., Сейдман Л., Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок, М.: Техносфера, 2007.

3. Жуков В.В., Кривобоков В.П., Янин С.Н., Распыление мишени магнетронного диода в присутствии внешнего ионного пучка, Журнал технической физики, 2006, том 76, вып. 4.

4. Никоненко В.А., Математическое моделирование технологических процессов: Моделирование в среде MathCAD. Практикум, под ред, Кузнецова Г.Д., М.: МИСиС, 2001.

5. Майссел Л., Глэнг Р., Технология тонких пленок. Справочник, пер, с англ, под ред., Елинсона М.И., Смолко Г.Г., М.: Советское радио, 1977.

6. Свирин В.Т., Стогний А.И., Формирование пучка равномерной плотности в холловском ионном источнике с открытым торцом, Приборы и техника эксперимента, 1996, №5.

7. Моргулис Н. Д., Катодное распыление, Успехи физических наук, 1946, т. 28.

8. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой, под ред. Р. Бериша, пер. с англ. Куклин А.М., М: Наука, 1984-86.

9. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел. Сб. ст., пер. с англ. Засечкин Л.К., М: Наука, 1989.

10. Яковлев Г.П., Краткие сведения по обработке результатов физических измерений: методические указания для студентов физического факультета, Екатеринбург: Издательство Уральского

Университета, 2004.

## **Получение тонкопленочных структур на границе раздела фаз «вода-воздух» методом Ленгмюра-Блоджетт**

**Цель работы:** получение навыков работы на установке Ленгмюра-Блоджетт, получение пленки стеариновой кислоты методом Ленгмюра-Блоджетт.

**Приборы и принадлежности:** установка для получения монослоев методом Ленгмюра-Блоджетт KSV; дистиллированная вода; амфифильное вещество - (HSt) стеариновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , гексан.

### **Теоретические сведения**

Пленки Ленгмюра-Блоджетт находят применение в интегральной и нелинейной оптике, электронике, микролитографии, химическом катализе и биологии, а также являются перспективными при использовании композиций в виде чередующихся слоев различного состава или структуры.

Методики, основанные на технологии Ленгмюра-Блоджетт позволяют воспроизводимо получать двумерные молекулярные текстуры на основе амфифильных веществ. Особенностью данных методик является то, что сплошной упорядоченный мономолекулярный слой, представляющий собой своего рода "двумерный кристалл", предварительно формируется на поверхности

жидкой фазы (субфазы) и впоследствии переносится на поверхность подложки (рисунок 1).

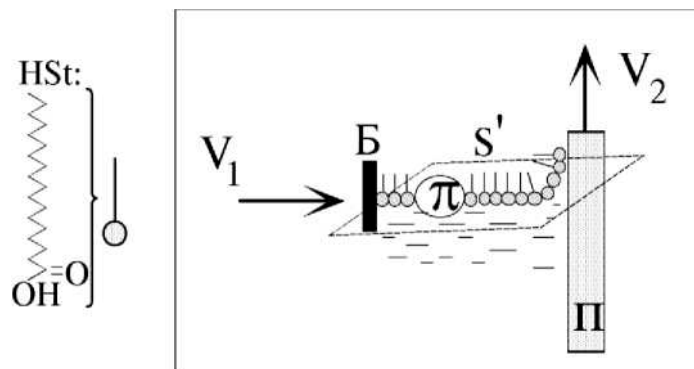


Рис. 1 – Методика нанесения моно- и мультислоев АМФВ.

Б - подвижный барьер, П - подложка,  $V_1$  и  $V_2$  - скорости движения Б и П соответственно,  $S'$  - площадь монослоя,  $\pi$  - поверхностное давление.

Фазовая диаграмма формируемого монослоя даже для простейшего поверхностно- активного вещества — жирной кислоты — достаточно сложна (рис.2). Изменяются симметрия и параметры элементарных ячеек, взаимные наклоны цепочек в упорядоченных доменах. Но, изучив фазовое состояние монослоя данного вещества, можно понять, в каком диапазоне параметров эксперимента удастся получить монослои с заранее заданной структурой.



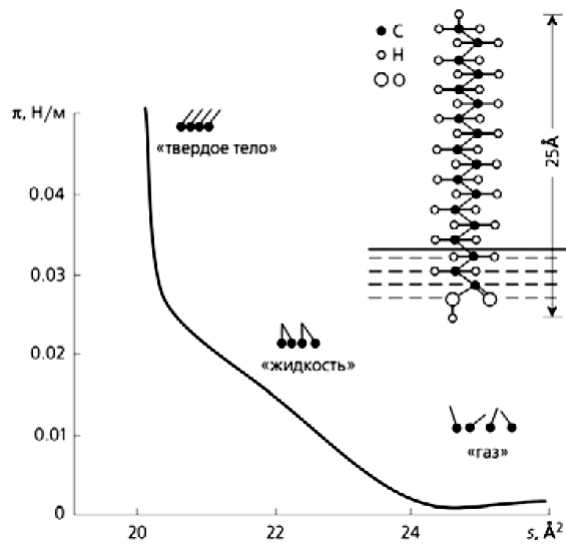


Рис. 2 – Строение молекулы жирной кислоты и  $\pi$ -A изотерма. Три участка изотермы отвечают различным степеням уплотнения слоя, условно обозначенным на рисунке по аналогии с объемными фазами.

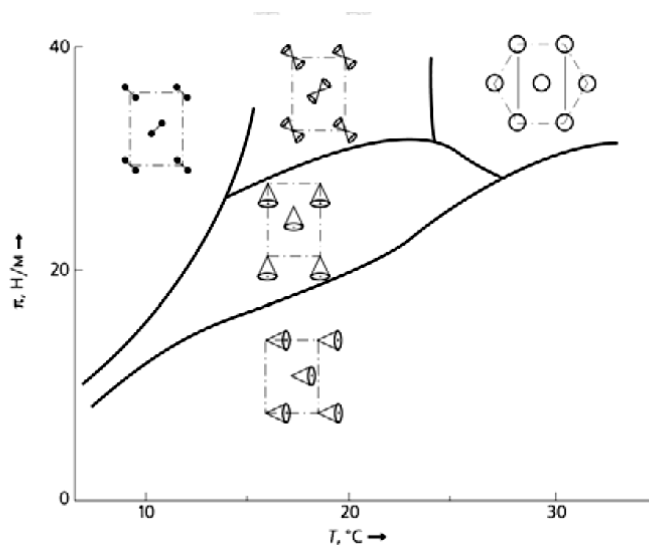


Рис.3 – Фазовая диаграмма состояния монослоя арахидиновой кислоты.

Важный этап получения пленки – перенос ее на твердую подложку. Для этого подложка вертикально погружается в воду через монослой и затем поднимается (метод Ленгмюра–Блоджетт, вертикальный «лифт») или горизонтально касается поверхности

(метод Ленгмюра–Шеффера, горизонтальный «лифт»). Последовательным переносом монослоев мы можем приготовить многослойную наноразмерную пленку из мономолекулярных (по толщине) слоев, причем в зависимости от способа переноса и типа подложки (гидрофильной или гидрофобной), формируются структуры с различной укладкой молекул в смежных слоях, так называемые X, Y, Z структуры.

### **1. Порядок выполнения экспериментальных исследований.**

В данном эксперименте в качестве субфазы используется дистиллированная вода. Амфифильное вещество - (HSt) стеариновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . В ходе экспериментальной работы будет получена пленка ЛБ на поверхности стеклянной пластины, содержащая 9 монослоев. Монослои стеариновой кислоты будут перенесены с поверхности субфазы.

#### **1.1. Приготовление исходного раствора стеариновой кислоты, наносимого на поверхность субфазы**

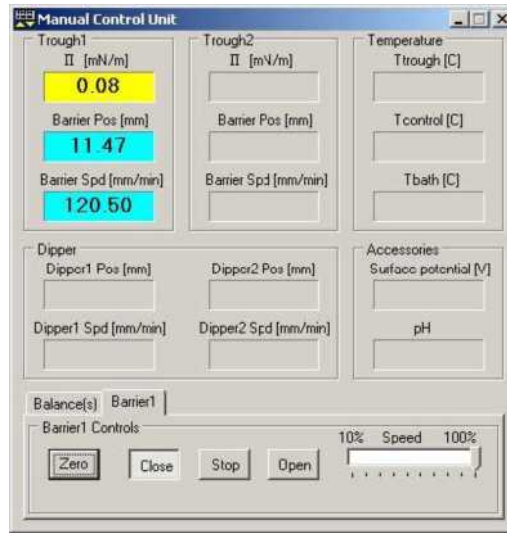
Наносимый на поверхность субфазы состав представляет собой раствор HSt в легколетучем растворителе гексане. Концентрация раствора  $c = 0,8$  мг/мл.

#### **1.2. Перенос монослоев стеариновой кислоты на стеклянную подложку с поверхности субфазы**

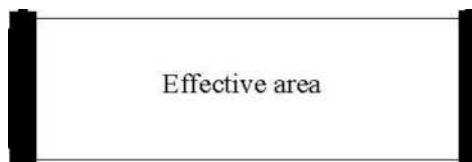
Залейте в ванну дионизированную воду таким образом, чтобы поверхность субфазы была на несколько миллиметров выше краев ванны.

Дождитесь пока температура субфазы стабилизируется.

Используя **ManualControlUnit** сведите барьеры к центру ванны и устройством очистки очистите поверхность субфазы между барьерами. Затем вновь откройте барьеры и повторите очистку. Процедуру повторите два-три раза.



При последнем закрытии барьеров очищайте поверхность субфазы до тех пор, пока уровень жидкости не станет на незначительную величину выше или не сравняется с краями ванны. Затем откройте барьеры полностью, т.е. поставьте их в нулевую позицию, как указано на рисунке ниже.



Протрите пластинку Вильгельми чистым этанолом и деионизованной водой. Повесьте пластинку на крючок датчика давления таким образом, чтобы две ее трети были над уровнем поверхности субфазы.

Используя **ManualControlUnit** установите нулевые показания датчика поверхностного давления. Проверьте чистоту поверхности субфазы, сжав барьеры и наблюдая за изменениями показаний датчика поверхностно давления, величина которого не должна измениться более чем на 0.2-0.3 mN/мв процессе сжатия. Если величина поверхностного давления изменится более, чем на 0.3 mN/m, то нужно повторить очистку поверхности субфазы.

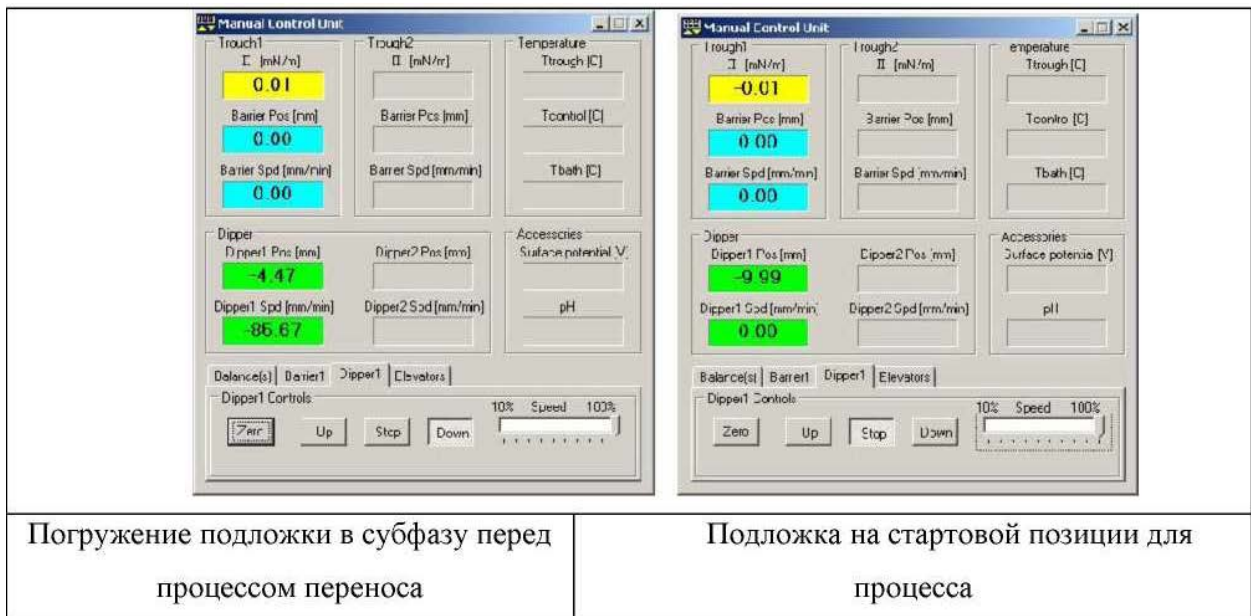
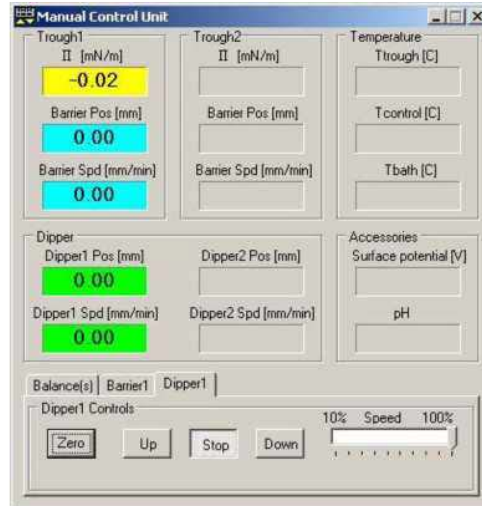
Очистите стеклянную пластинку, например хромовой смесью, погрузив в раствор на несколько минут. Затем удалите остатки хромовой смеси в деионизованной воде и просушите стеклянную пластинку.

Сухую стеклянную пластину закрепите в держателе-клипсе и установите его на подъемное устройство - dipper. При этом плоскость поверхности стеклянной пластинки должна быть параллельна длинным сторонам барьеров.

С помощью **ManualControlUnit** опустите держатель со стеклянной пластинкой вниз так, чтобы край пластинки едва коснулся поверхности субфазы и сразу нажмите «**stop**».

В **ManualControlUnit** зафиксируйте эту позицию держателя, как нулевую. В дальнейшем не изменяйте значение нулевой позиции держателя, т.к. это приведет к искаженным вычислениям коэффициента переноса.

При помощи **ManualControlUnit** погрузите подложку в субфазу на глубину, например 10 мм. Эта часть подложки будет покрыта пленкой ЛБ



Погружение подложки в субфазу перед процессом переноса

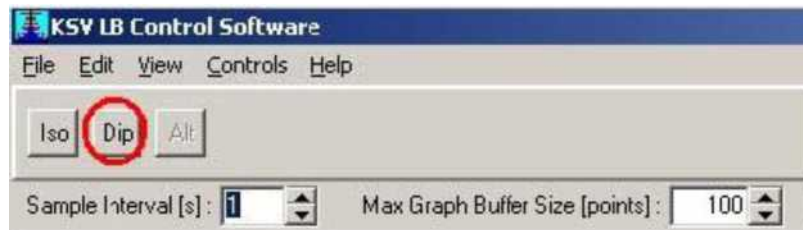
Подложка на стартовой позиции для процесса

Очистите шприц, погрузив иглу в гексан или хлороформ, набрав и опустошив объем шприца 5-6 раз, или наденьте на микропипетку новый чистый наконечник. Встряхните емкость с раствором стеариновой кислоты. Наберите в шприц или микропипетку 25  $\mu$ l раствора HSt.

Перед нанесением раствора HSt на поверхность субфазы в **Manua IControl Unit** установите нулевые значения показаний датчика поверхностного давления и положения барьеров. **Нулевое значение положения держателя подложки не изменять!**

Нанесите малыми каплями раствор HSt на всю поверхность субфазы. При этом значение поверхностного давления может кратковременно измениться на 0.5 мН/м. Дождитесь испарения растворителя (10 минут).

Пока растворитель испаряется в окне **KSVLB Control Software** нажмите кнопку **DIP**.



Это позволит получить доступ к заполнению параметров переноса в **Experimental Setup**.

Заполните поля в форме **Experimental Setup**, приведенной ниже. Особо отмечены параметры, точность значений которых важны для получения корректных результатов измерений в процессе переноса:

**Experimental Setup**

Name: SA MnCl2 Dip    User: Jaakko    Date: 5.1.2006 13:29:39

Probe for Balance1: Name: Wilhelmy    Perim.: 39,240 mm

Probe for Balance2: Name: micro wilhelmy    Perim.: 20,000 mm

Trough: Name: Mini    Width: 75,0 mm    Area: 24300,0 mm<sup>2</sup>     Symmetric Barriers

Subphase: Name: water    Mixed with: MnCl2

T:    °C    pH:    Conc: 5    Unit: umoles/ml

Substance1: Name: stearic acid    Conc: 1,04    Unit: mg/ml    MW: 284,5    Volume: 24,00 µl

Substance2: Name:    Conc:    Unit: Unknown    MW:    Volume:    ml

Substrate: Name: lasilevy    Shape: Rectangle    Height: 10,00 mm    Width: 20,00 mm    Thickness: 0,20 mm

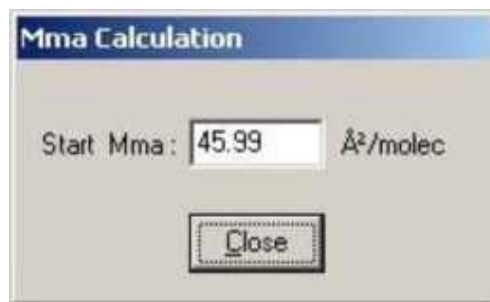
Comments:

Accept Edits    Cancel    Edit Data Base

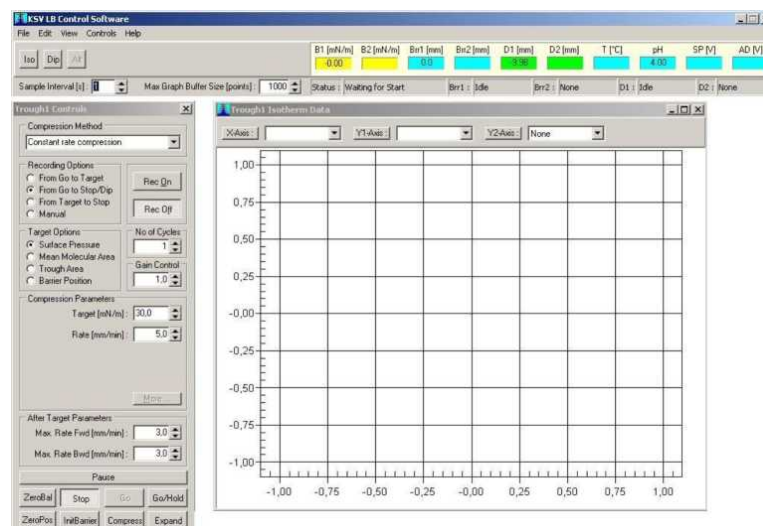
- Форма стеклянной пластинки (подложки)

- Точность определения ширины стеклянной пластины (подложки)
- Толщина стеклянной пластины (подложки)
- Глубина (высота), на которую стеклянная пластина (подложка) была погружена или будет погружена в ходе процесса переноса.

В разделе **Substancel** нажмите кнопку **Area**, чтобы увидеть начальное значение эффективной площади, приходящейся на молекулу в монослое HSt:



После заполнения требуемых полей в окне **Experimental Setup**, нажмите кнопку **Start**. Это не приведет к началу процесса переноса или процесса сжатия монослоя, но будут открыты окна **Trough Controls** и **Trough Isotherm Data**, как показано ниже



Установите параметры в окне **Trough Controls**, как показано на рисунке.

В графе **Rate** установите скорость сжатия монослоя - 10 мм/мин.

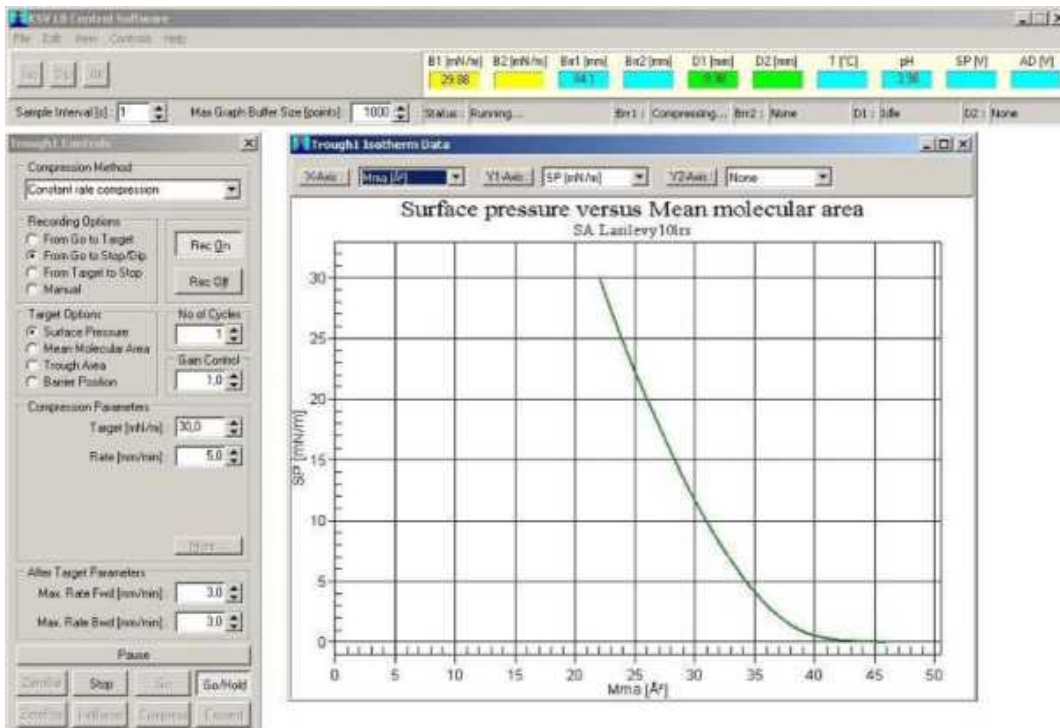
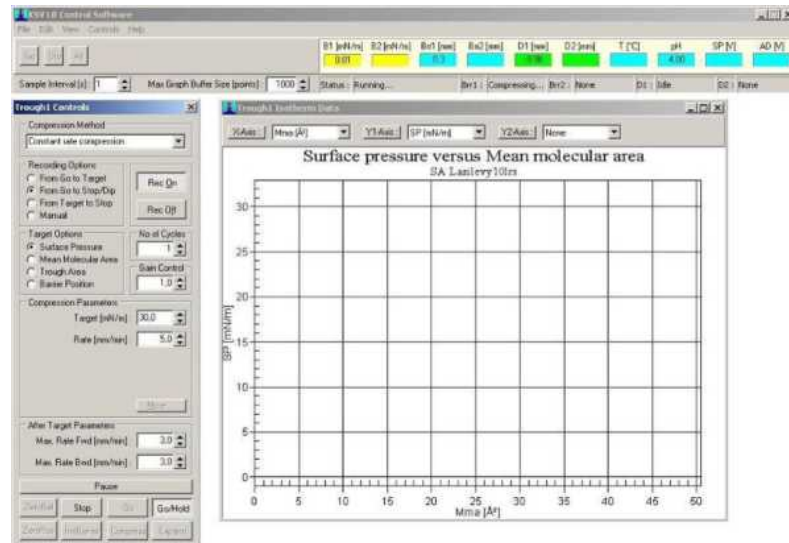
**Примечание!** Здесь значение поверхностного давления, при котором переносится монослой, уже определено - 30 mN/m.

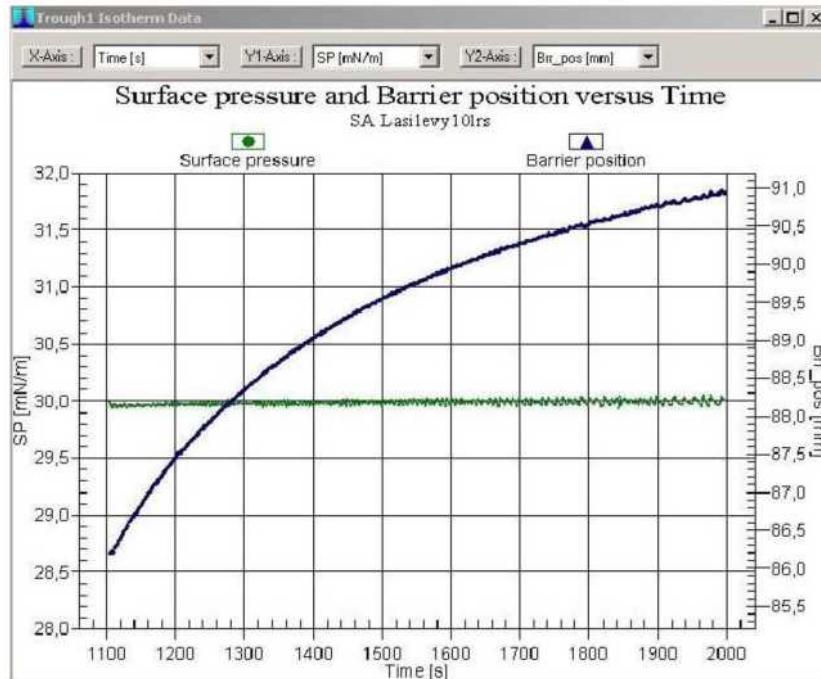
После испарения растворителя (10 мин) нажмите кнопку **GO/HOLD** в окне **Trough Controls**. После этого все кнопки в окне **Trough Controls** будут неактивны, за исключением кнопки **STOP** и начнется процесс сжатия монослоя. В окне **Trough Isotherm Data** будет отображаться график изотермы сжатия. Статус в окне **KSV LB Control Software** изменится с **Waiting for Start** на **Running**. Параметры **Compression Parameters** в окне **Trough Controls** могут быть изменены в ходе процесса, внесенные изменения будут учтены немедленно.

Когда давление в монослое достигнет установленного значения, окно **Trough Controls** автоматически закроется и появится окно **Dipper Controls**. На представленном графике будут отображены зависимости поверхностного давления и положения барьера, как функции времени.

Необходимо дождаться когда монослой стабилизируется, т.е. выдержать монослой при давлении переноса в течении 10-20 минут. В течении этого времени нужно ввести значения параметров в окне **Dipper Controls**, как показано ниже.







**Dipper Controls**

Dipping Method: Single

Upper Limit Parameters:

- Upper limit [mm]: 2.0
- Speed Up [mm/min]: 5.0
- Wait when Up [s]: 1200

Lower Limit Parameters:

- Lower limit [mm]: -10.0
- Speed Down [mm/min]: 5.0
- Wait when Down [s]: 0.0

General Parameters:

- Number of Layers: 8
- Ignore First [mm]: 2.0
- Averaging [mm]: 2.0

Trough selection: Rear, Center, Front

Keep pressure control after dipping

IntAirHead, Stop, Start

D1 Zero, D1 Up, D1 Stop, D1 Down

D2 Zero, D2 Up, D2 Stop, D2 Down

### Установка параметров погружения (LowerLimitParameters).

В случае использования гидрофильной подложки определенная ранее глубина погружения (высота подложки) устанавливается нажатием кнопки «set», расположенной рядом с полем значения

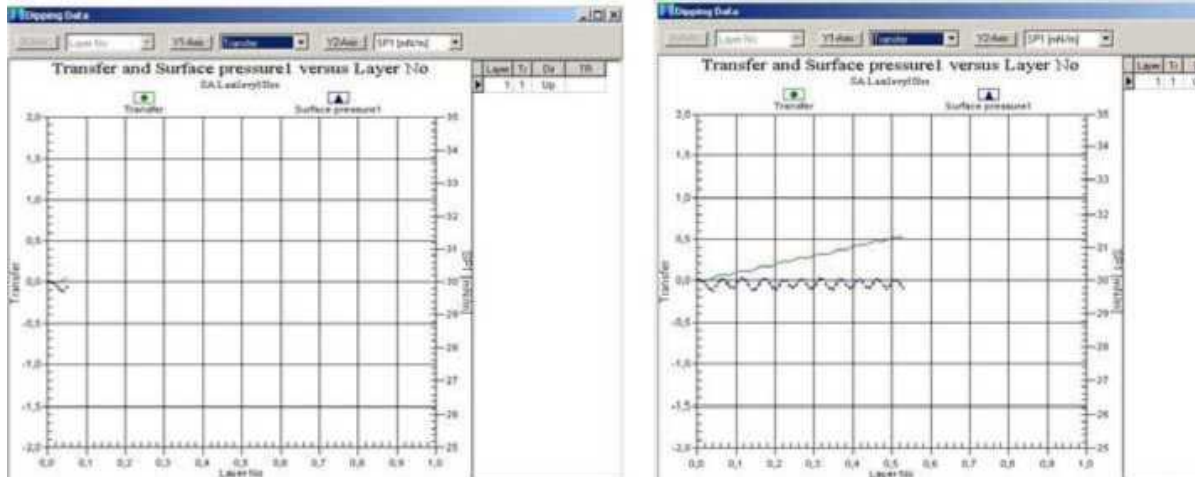
«LowerLimit». Если используется гидрофобная подложка, то перед началом процесс переноса необходимо ввести глубину погружения подложки в миллиметрах. Установка параметров поднятия (Upper Limit Parameters).

В поле «**upperlimit**» необходимо ввести значение 2 мм для того, чтобы при поднятии подложка оторвалась от границы раздела фаз субфаза-воздух на время сушки. Если подложка будет иметь контакт с границей раздела, то перенесенный монослой не высохнет полностью и это может привести к его сползанию с поверхности подложки при следующем цикле переноса.

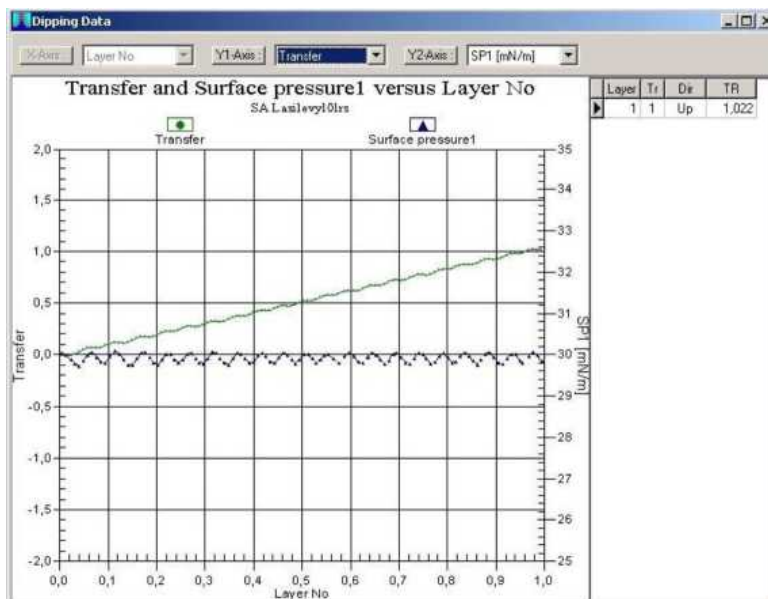
Обычно скорость движения подложки при переносе монослоя составляет 5-10 mm/min, что обеспечивает достаточное качество переноса.

После стабилизации монослоя в течении 10 минут нажмите кнопку **Start** в окне **Dipper Controls**.

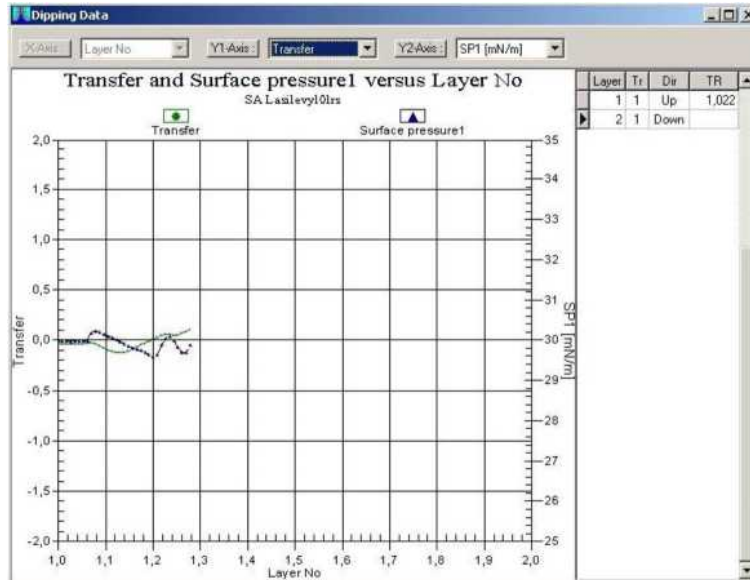
В процессе переноса стеклянная полочка будет подниматься из субфазы, а установленное значение поверхностного давления будет поддерживаться постоянным автоматически. В ходе процесса переноса изменение поверхностного давления и коэффициента переноса, как функции времени, отображается на графических зависимостях.



После осаждения первого монослоя на панели справа будет показан вычисленный коэффициент переноса, а стеклянная пластинка находится неподвижно в воздухе для сушки. Для удовлетворительной сушки перед следующим циклом переноса достаточно 15-20 минут.



Первый монослой перенесен.

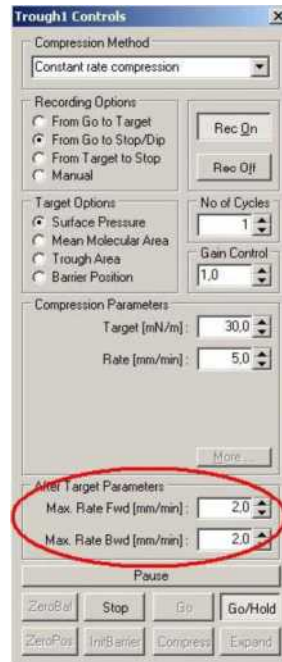


### *Перенос второго монослоя.*

Если значение поверхностного давления в монослое вдруг уменьшилось, то это означает, что барьеры не могут поддерживать установленное для переноса значение давления. В этом случае требуется увеличить скорость барьеров, выбрав окно **Controls->ToughControls**:

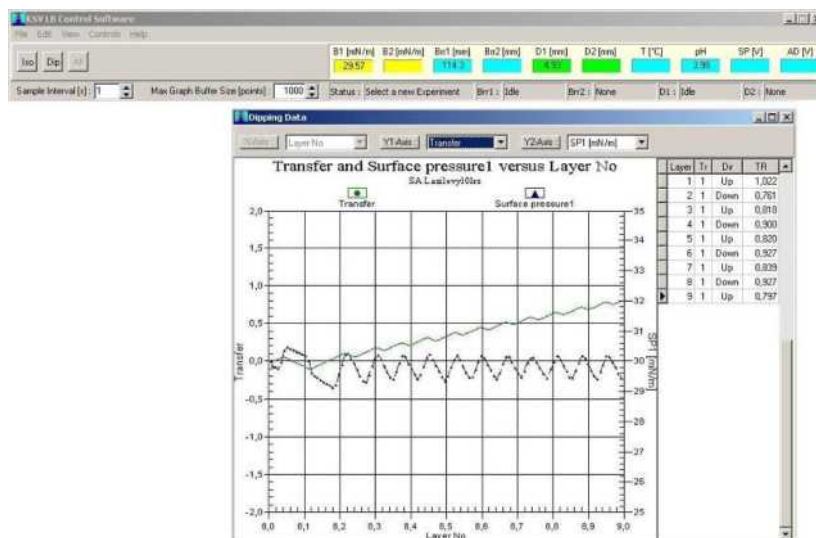


В окне **Trough Controls** в разделе **After Target Parameters** нужно изменить значения скорости движения барьеров после достижения величины давления переноса: **Max. RateFwd** и **Max. RateBwd**.



При необходимости параметры для следующих циклов переноса могут быть изменены в окне **DipperControls**.


После переноса всех слоев (в данном случае 9), указанных в окне **DipperControls**, процесс переноса автоматически остановится и появится **MainMenu**. В правой части окна **DippingData** отображен список, в котором указано значение коэффициента переноса для каждого осажденного монослоя.

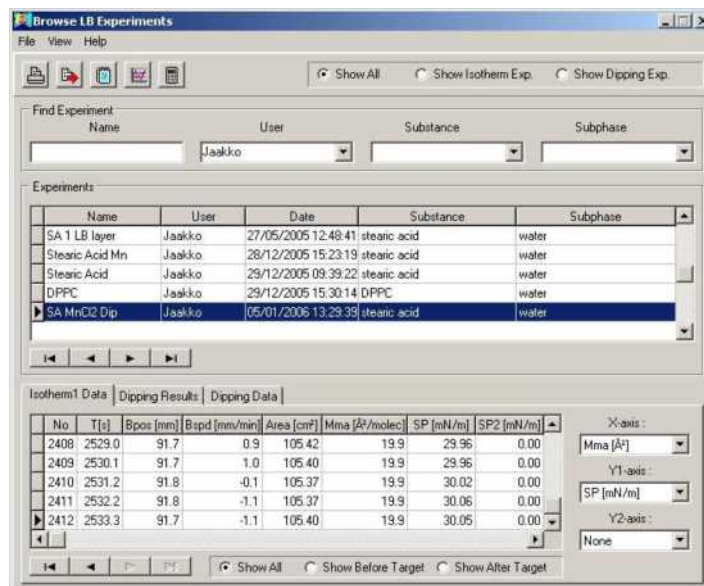


Вы можете остановить процесс переноса в любой момент нажав кнопку **STOP**. При этом появится окно с вопросом подтверждения остановки измерений и сохранения данных.

При нажатии кнопки **Yes** процесс будет остановлен, а данные сохранены.



Данные, собираемые в ходе эксперимента, сохраняются в базе данных и могут быть позже извлечены для анализа при помощи кнопки **BrowseLB**  в окне **Experiment**, которое можно открыть, нажав иконку **MainMenu**.

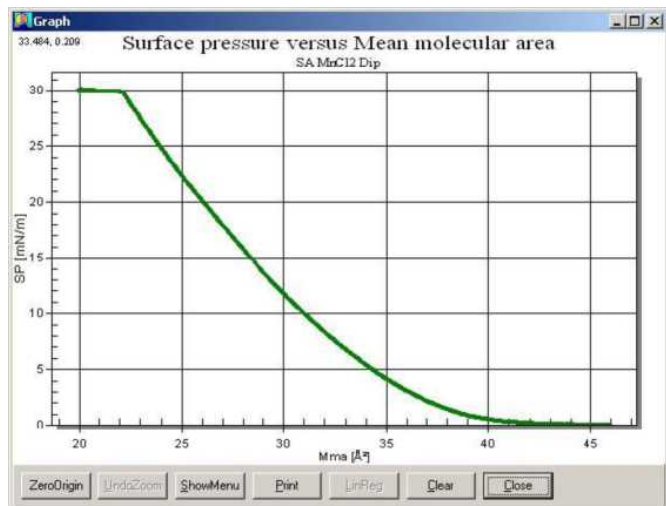
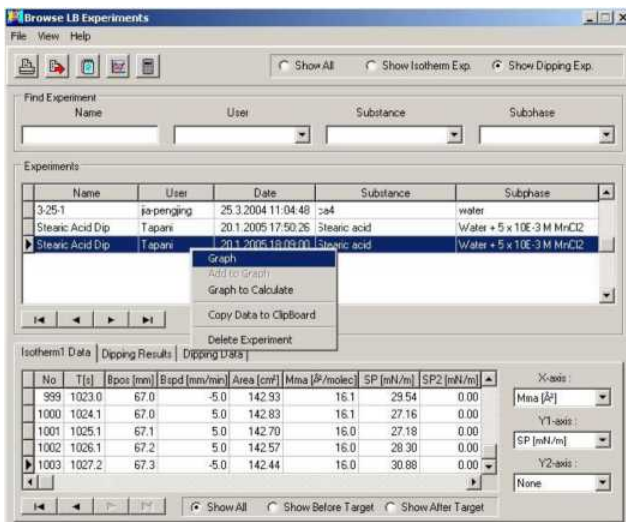


Данные по изотермам могут быть открыты, выбрав закладку **Isotherm Data**, в окне **Experiments** на выбранном эксперименте (подсвеченная строка) щелкните правой кнопкой мышки и в выпавшем меню выберите пункт **Graph**.

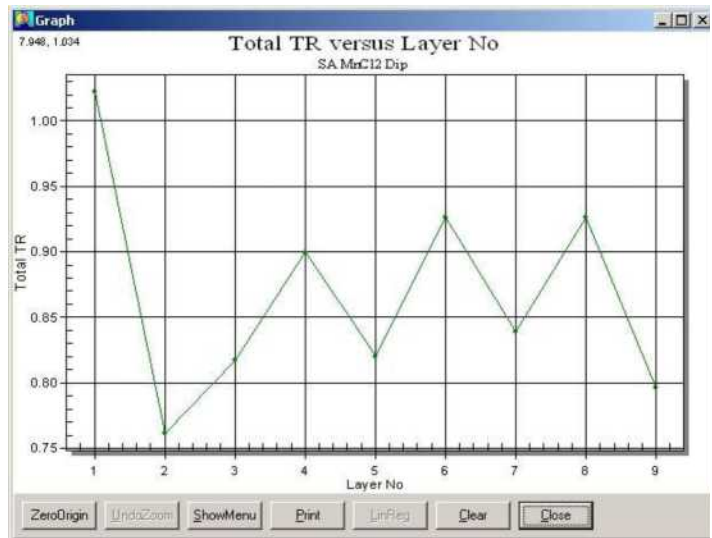
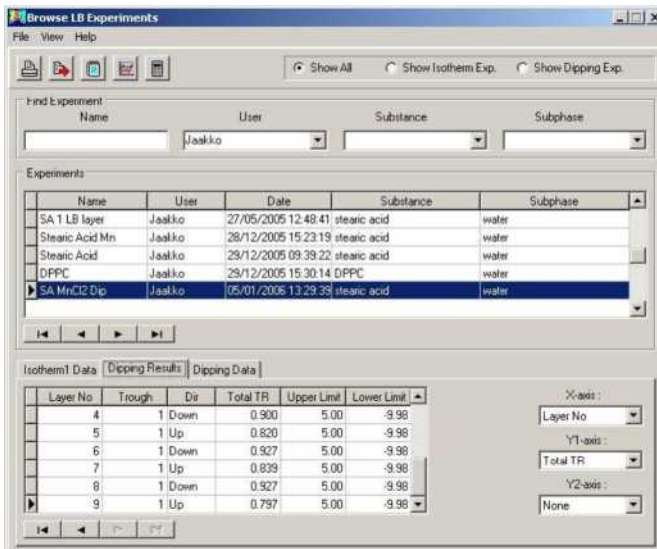
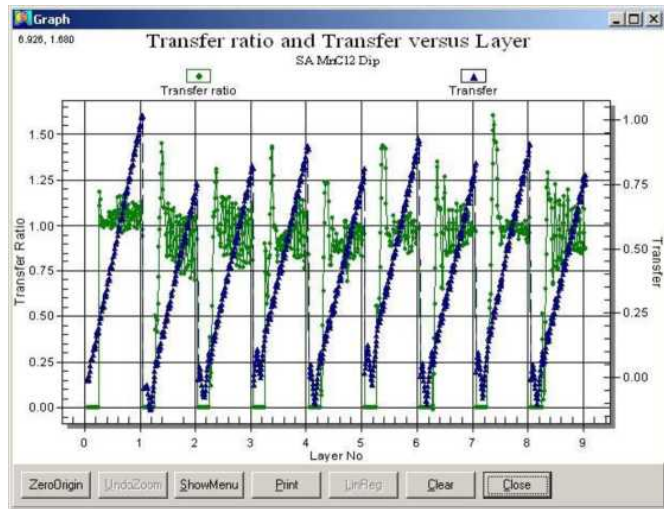
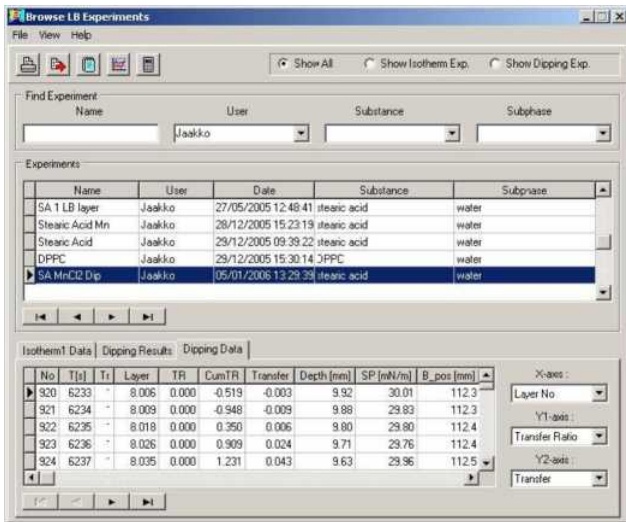


Данные по переносу могут быть открыты, выбрав закладку **Dipping data**, в окне **Experiments** на выбранном эксперименте (подсвеченная строка) щелкните правой кнопкой мышки и в выпавшем меню выберите пункт **Graph**. Окно со значениями коэффициента переноса схоже с тем, которое было представлено выше. Величина коэффициента переноса равная 1 является оптимальной. Значение коэффициента переноса меньше 1 говорит о том, что перенос прошел недостаточно полно, величина большая 1 говорит о нестабильности в пленке или о переносе многослойной пленки за один проход подложки.

Данные по коэффициенту переноса для каждого слоя могут быть открыты, выбрав закладку **DippingResults**, в окне **Experiments** на выбранном эксперименте (подсвеченная строка) щелкните правой кнопкой мышки и в выпавшем меню выберите пункт **Graph**.








После проведения эксперимента очистите поверхность субфазы и удалите воду из ванны при помощи устройства очистки. Снимите пластинку Вильгельми и очистите ее дистиллированной водой и чистым этанолом и поместите на хранение в емкость с водорастворимым органическим растворителем. После удаления субфазы из ванны, снимите барьеры и очистите ванну и барьеры согласно инструкции.

Перед проведением нового эксперимента повторите все этапы подготовки и очистки.

После проведения измерений возможно использование других функций обработки даны, выбрав иконку  **Browse LB Experiments.**

После проведения экспериментов и расчетов закройте программное обеспечение и выключите компьютер. Очистите пластинку Вильгельми, ванну и барьеры и храните их в помещении свободном от пыли.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем заключается уникальность метода Ленгмюра-Блоджетт?
2. Как определяется коэффициент переноса?
3. Опишите методики осаждения пленок с разными типами подложек

### **Список литературы**

1. Блинов Л.М. / Лэнгмюровские пленки // УФН. 1988. Т.155. В. 1. С. 443 – 480.
2. Суходолов Н. Г., Иванов Н. С., Подольская Е. П. / Новые материалы, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (Ч. 1. Гибридные материалы) Научное приборостроение, 2013, том 23, № 1, с. 86–105.
3. Иванова В.Н., Кудрявцев В.В., Масляницын И.А., Чудинова Г.К., Шигорин В.Д. Генерация второй гармоники в полимерной пленке Ленгмюра-Блоджетт. «Квантовая электроника», 25, № 9, 1998, с. 814-816

4. Ященко А.М., Горин Д.А., Панкин К.Е., Невешкин А.А., Гецьман М. А., Климов Б.Н., Штыков С.Н. Электрофизические свойства МДП-структур, содержащих наноразмерные пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе  $\beta$ -циклодекстрина. Журнал технической физики, 2006, том 76, вып.4, с. 105-108

5. Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Форш П.А., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Структура и электрофизические свойства пленок жидких // Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 2. С. 371 – 374.

6. Кагановский Ю.С., Птицын Ю.В., Семиноженко В.П., Ткачев В.А., Толмачев А.В. / Пленки Ленгмюра-Блоджетт фуллерена  $C_{60}$  // Письма в ЖЭТФ. Т. 60. В. 5. С. 361 – 365.

7. М.В. Ковальчук, В.В. Ключковская, Л.А. Фейгин Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт. Природа, 2003

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. Сумм Б.Д., Основы коллоидной химии: учеб, пособие для студ. высш.учеб, заведений / Б.Д. Сумм. – 3-е изд., стер.– М.: Издательский центр «Академия», 2009.– 240 с.