

A!

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

CHEM-C2230 Pintakemia

Barnes & Gentle: luku 5

L5 Monokerrokset ja ohutkalvojen valmistus ja käyttö

Prof. Monika Österberg

Langmuir–Blodgett-monokerrosten muodostus

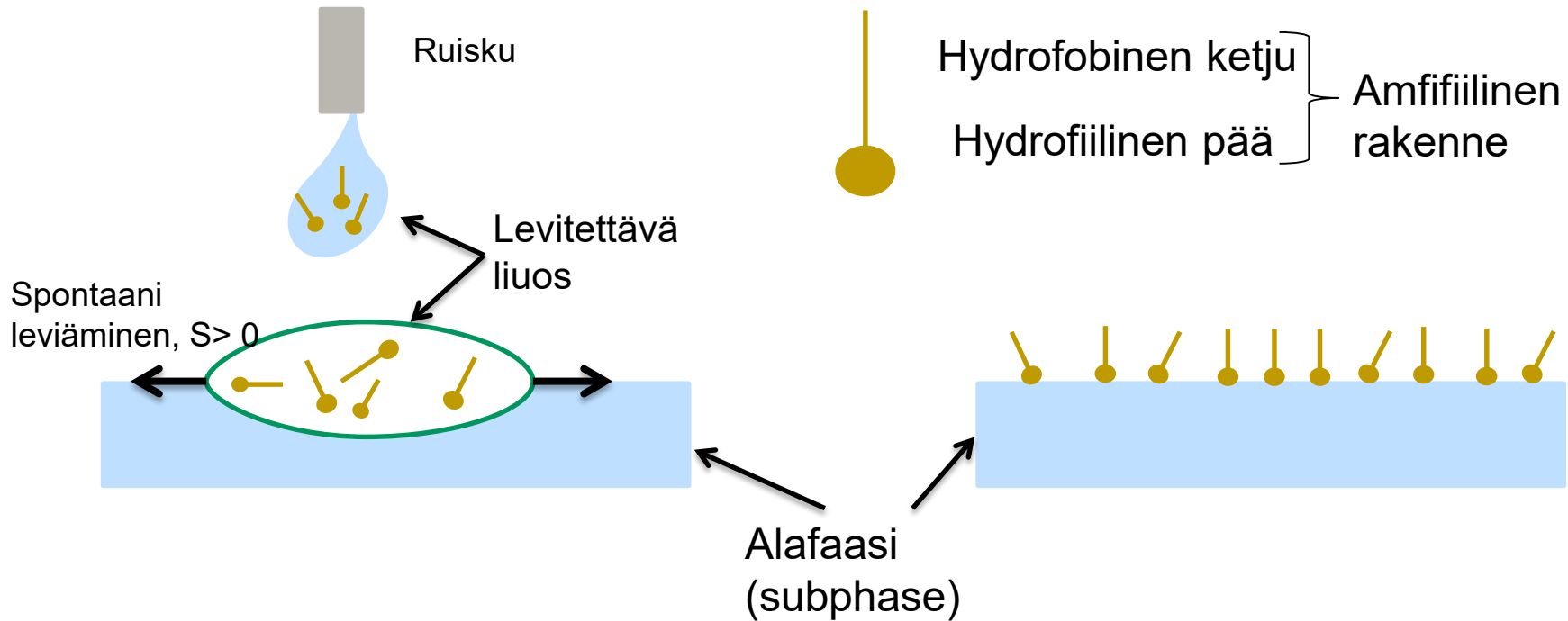
- Edellisellä kerralla puhuttiin amfifiilisistä aineista, jotka liukenevat veteen.
- *Tänään:* veteen liukenemattomat amfifiiliset aineet.

Mitä tulet oppimaan:

- **Mitä tarvitaan monokerroksen kasvatukseen**
 - Monokerroksen faasit
 - Mikä vaikuttaa kerroksen muodostukseen/järjestäytymiseen
- **Langmuir–Blodgett- ja Langmuir–Schaefer-menetelmien periaatteet**
 - Miten optimoidaan kalvo-ominaisuuksia
 - Hyödyt/haitat
- **Sovellukset**

Monokerrokset

Monokerrokset



Kysymys:

Mitä ominaisuuksia liuottimella ja levitettävällä aineella pitäisi olla?

Levitettävä aine: amfifiilinen, ei saa liueta alafaasiin.
Liuotin: pitää levitä hyvin, $S > 0$, (mielellään myös nopeasti haihtuva)

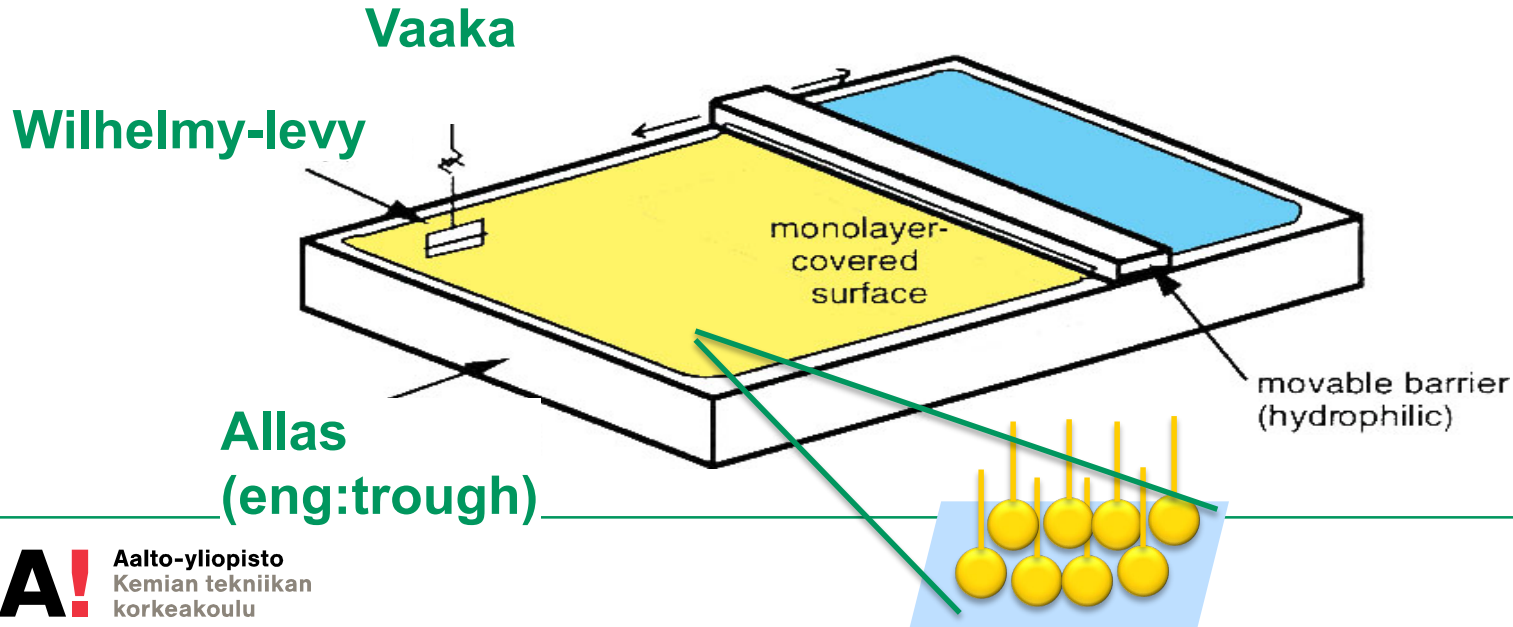
Langmuir-allas (Eng: trough)

Monokerroksen läsnäolo vaikuttaa nesteen pintajännitykseen

γ_0 = puhtaan alafaasin pintajännitys (esim. veden pintajännitys)

γ = pintajännitys monokerroksen leviämisen jälkeen

Pintapaine (Π): $\Pi = \gamma_0 - \gamma$



Monokerroksen faasit

Monokerros käy läpi faasimuutoksia kun sitä puristetaan

Nämä identifioidaan tarkastamalla pintapaine/pinta-ala isotermiä

Kalvon (monokerroksen) pinta-ala A jaetaan usein molekyylien määrällä jotta saadaan pinta-ala/molekyyli, a :

$$a = \frac{AM}{cN_A V}$$

M = molekyylipaino

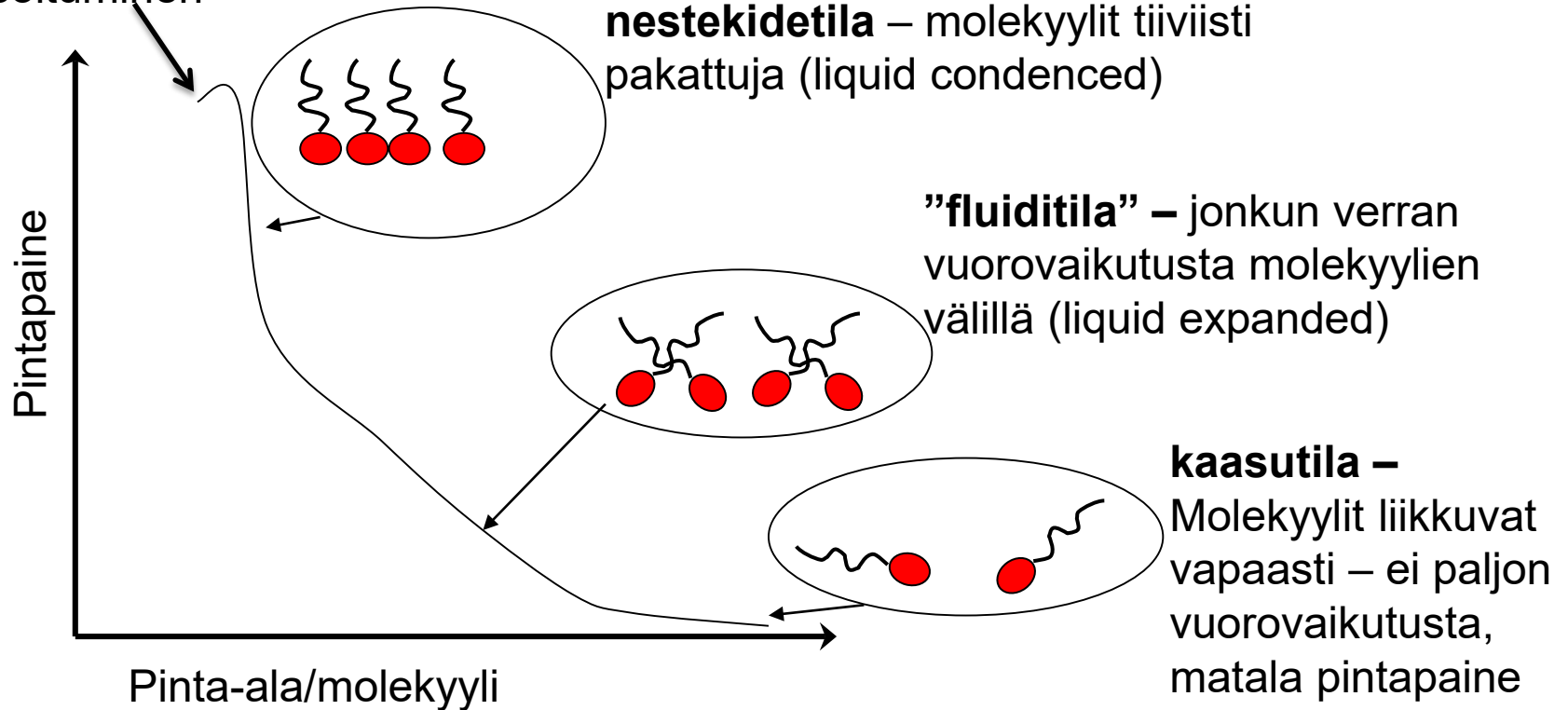
c = konsentraatio(g/l)

N_A = Avogadron vakio

V = tilavuus

Pintapaine/pinta-ala isotermi

kollapsoituminen



Molekyylien järjestäytymiseen vaikuttavat tekijät:

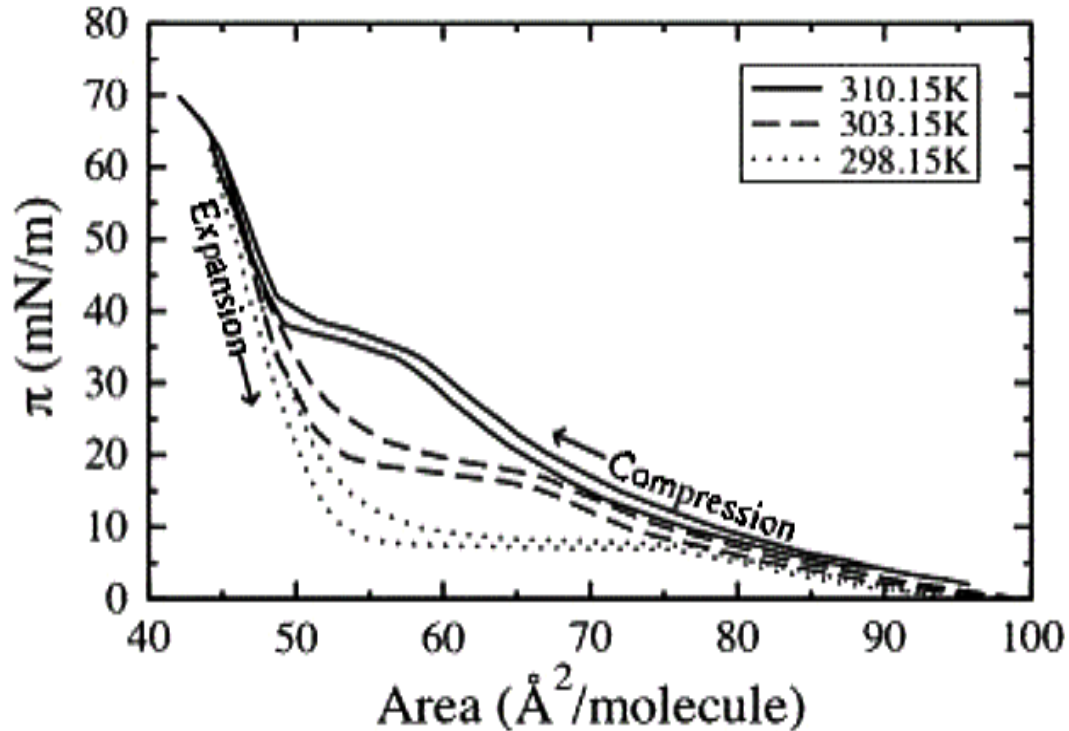
- Lämpötila
- Alafaasin ominaisuudet
- Monokerrosta muodostavien molekyylien ominaisuudet – jäykkyys, vuorovaikutukset

Nämä tekijät vaikuttavat siten myös pintapaine/pinta-ala isotermin muotoon

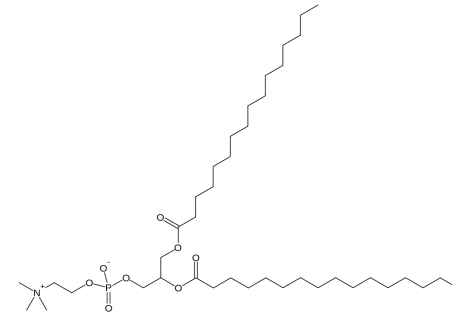
Seuraavaksi muutama esimerkki

Lämpötilan vaikutus Pintapaine/pinta-ala isotermi DPPC

Lämpötila ja alfaasi
vaikuttavat
filminmuodostukseen

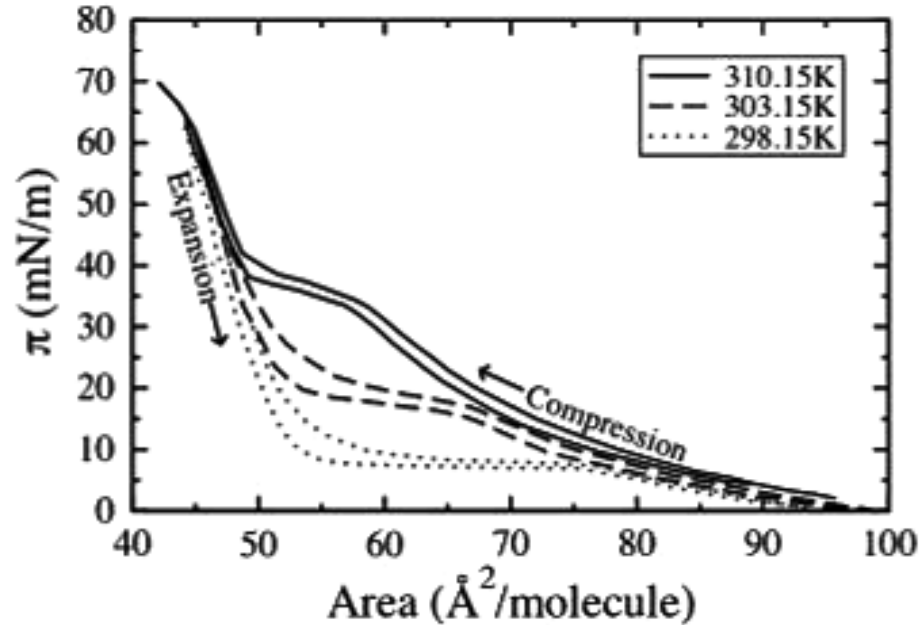
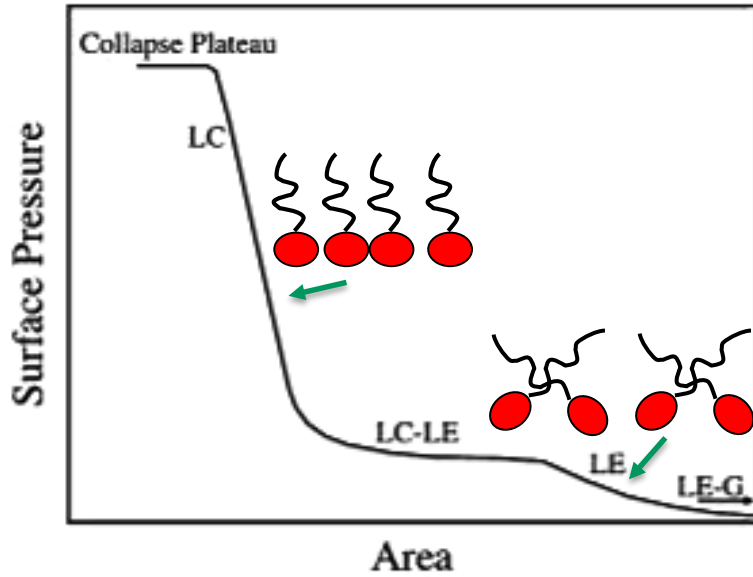


DPPC=
Dipalmitoylphosphatidylcholine



Tärkeä keuhkoissa esiintyvä pinta-aktiivinen aine, tärkein komponentti joka pienentää pintajännitystä keuhkoissa.

DPPC



LC = liquid condensed

LE = Liquid expanded

LC – LE : Seosfaasi, sekä nestekide että fluiditila

Johtopäätökset lämpötilan vaikutuksesta

Pintapaine on korkeampi korkeassa lämpötilassa

Syy: Molekyylit liikkuvat nopeammin korkeassa lämpötilassa

Seuraus: Eri rakenne eri lämpötiloissa. Seosfaasi jossa sekä nestekidefaasissa että fluiditilassa olevia molekyylejä

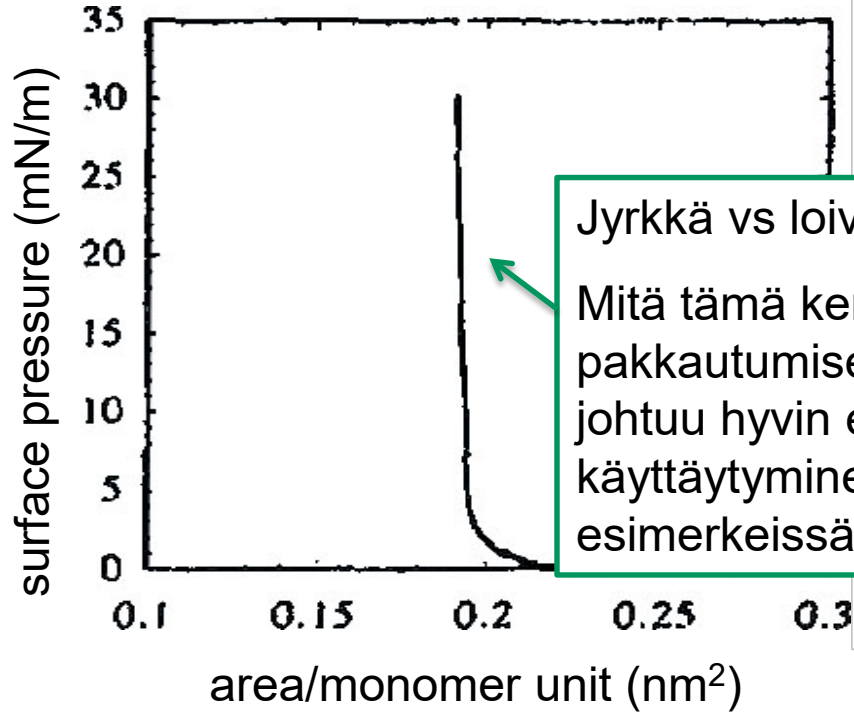
Käytännön seuraus:

Oletetaan, että faasimuutokset lipidikerroksessa ovat oleellisia pintajännityksen pienentämisessä keuhkoissa. Ymmärtämällä näiden pinta-aktiivisten aineiden käyttäytymistä paremmin voidaan kehittää tehokkaita korvaavia aineita. MUTTA

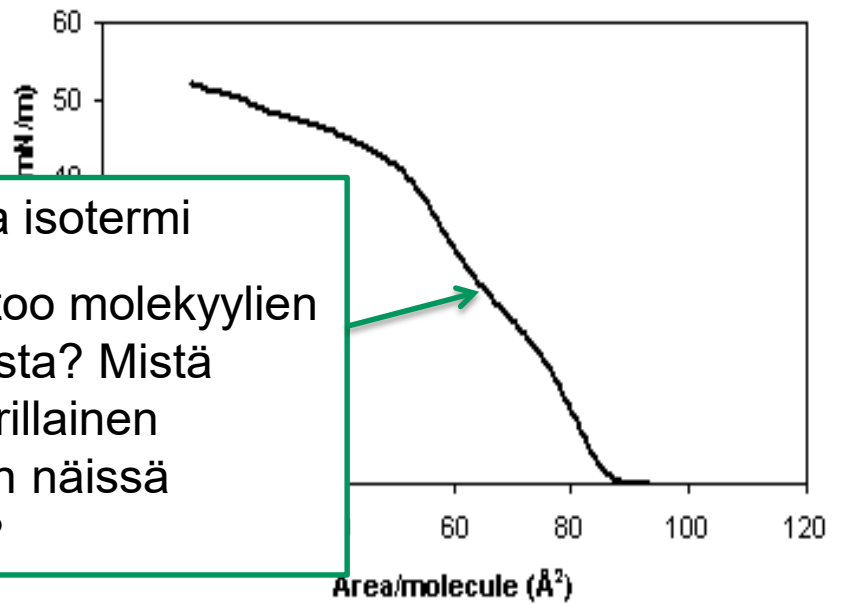
Jos lämpötila vaikuttaa tähän käyttäytymiseen olisi tärkeää, että tutkittaisiin näitä kehon eikä huoneen lämpötilassa.

Molekyylien vaikutus

Arakidihappo/Eikosyyliamiini

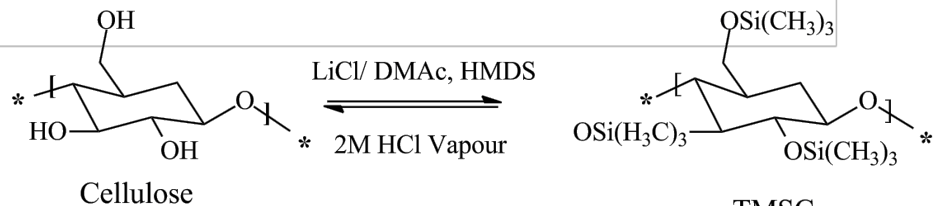


Trimetyylisilyyliselluloosa



Jyrkkä vs loiva isotermi

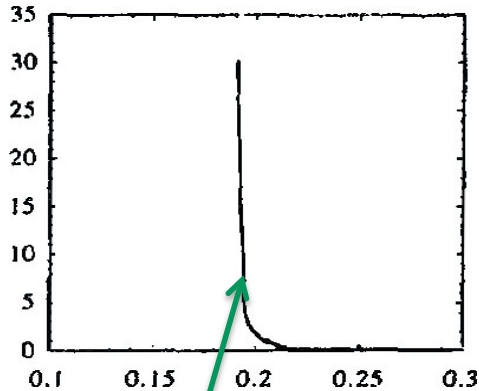
Mitä tämä kertoo molekyylien pakkautumisesta? Mistä johtuu hyvin erillainen käyttäytyminen näissä esimerkeissä?



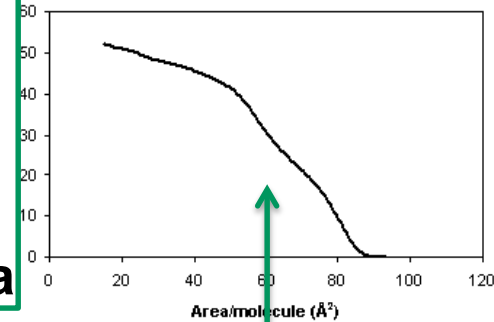
Molekyylien vaikutus

Arakidi**happo**/Eikosyyli**amiini**

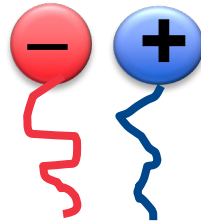
Trimetyylisilyyliselluloosa



Isotermin
kulmakerroin
kuvaa
järjestäytymistä
monokerroksessa



Vuorovaikutukset happo- ja amiiniryhmien välillä mahdollistavat tiiviin pakkautumisen



Jäykkä molekyyli → ei ideaali pakkautuminen

Filmi-/kalvokasvatusmenetelmät

Pystysuora kastaminen

- Langmuir–Blodgett (LB) -menetelmä (LB deposition)

Horisontaali kastaminen

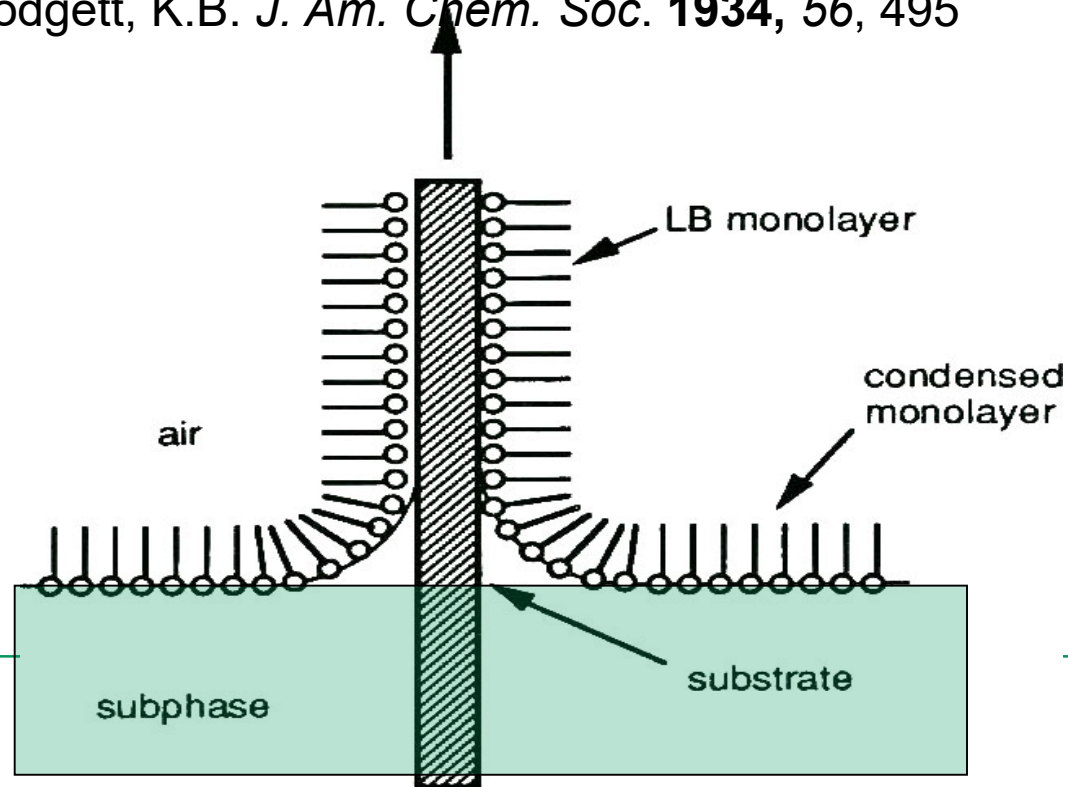
- Langmuir–Schaefer (LS) -menetelmä

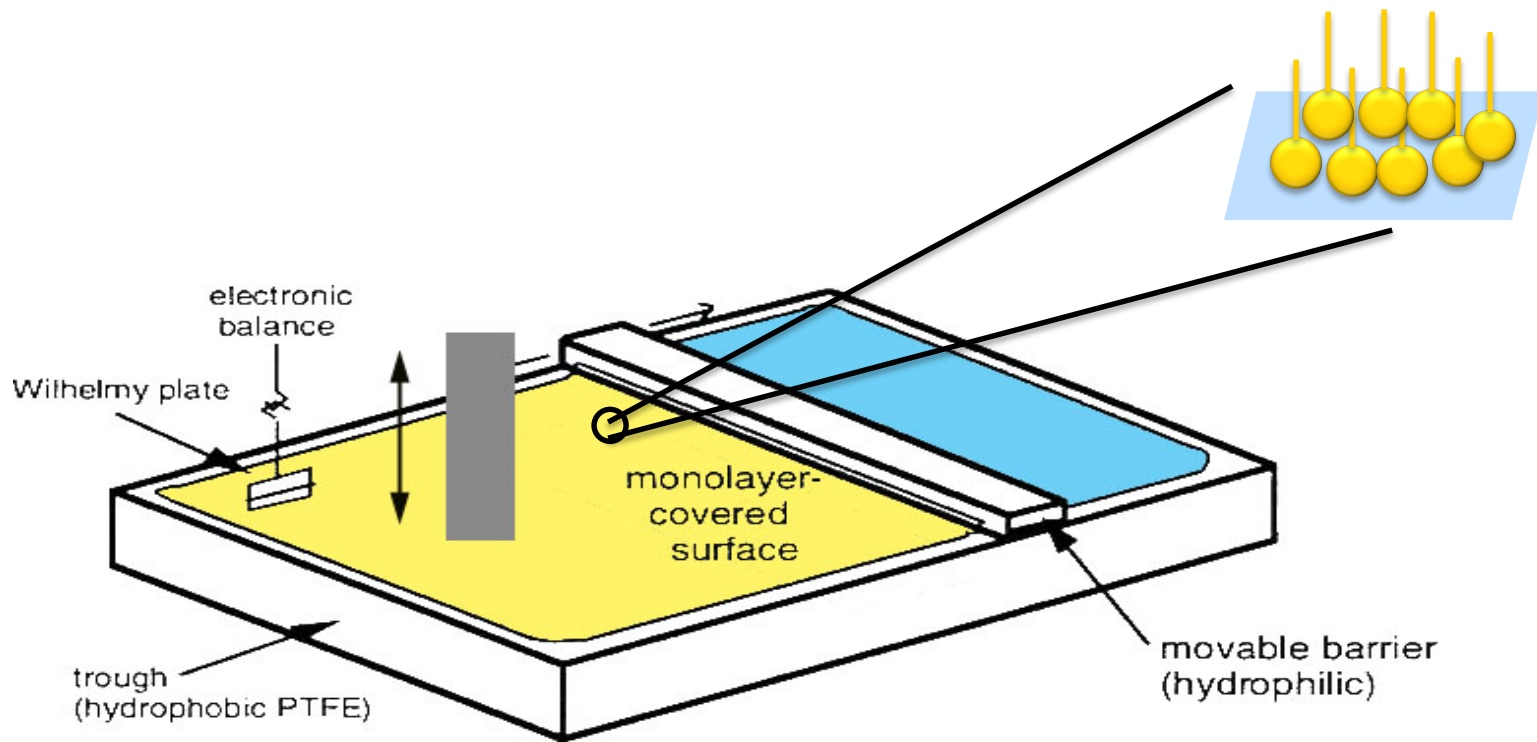
Langmuir–Blodgett-menetelmä

Langmuir, I. *Trans. Faraday Soc.* **1920**, 15, 62.

Blodgett, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007.

Blodgett, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 495





Kysymys:

Miten hydrofobisoit hydrofiilisen pinnan, kuten kille tai pii, LB-tekniikan avulla?

Vastaus: Upota ensin kappale vesipinnan alle, lisää surfaktantti ja purista sopivaan pintapaineeseen. Nosta rajapinnan läpi niin muodostuu yksi kerros. Jos aloittaa ylhäältä muodostuu kaksoiskerros ja pinta jää hydrofiiliseksi

Pintamuokkaus LB-menetelmän avulla

Hyödyt

- Voidaan hyvin kontrolloida pintakemiaa ja molekyylien järjestäytymistä
- Voidaan muodosta monomolekylaarinen kalvo ja lisätä yksi monokerros kerralla
- Muodostetut ohutkalvot ovat hyvin sileitä
- Voidaan seurata kalvon muodostumisen onnistumista (transfer ratio)

Haitat

- Kalvot eivät ole kovin stabiileja

Stabiilisuutta voidaan parantaa polymerisoimalla kalvoa

Transfer ratio (siirtosuhte): Kuinka paljon monokerroksesta on siirtynyt substraattiin

- Voidaan seurata kalvon siirtymistä substraattiin seuraamalla miten paljon monokerroksen pinta-ala (A_L) pienenee suhteessa substraatin pinta-alaan (A_S)
- Tämän suhteen pitäisi olla ~ 1

$$\tau = \frac{A_L}{A_S}$$

Kysymyksiä: Mieti mitä $\tau = 0$, $\tau > 1$ tai negatiivinen siirtosuhte tarkoittaa.

Miten voidaan optimoida kalvon ominaisuuksia?

Luentotehtävä: 1-3

1. Puhtaus tärkeä
2. Monokalvon puristus-/tiivistysnopeus
3. Siirtonopeus
4. Pintapaine, jossa kastaus/dippaus tehdään
5. Alafaasin ja liuottimen valinta

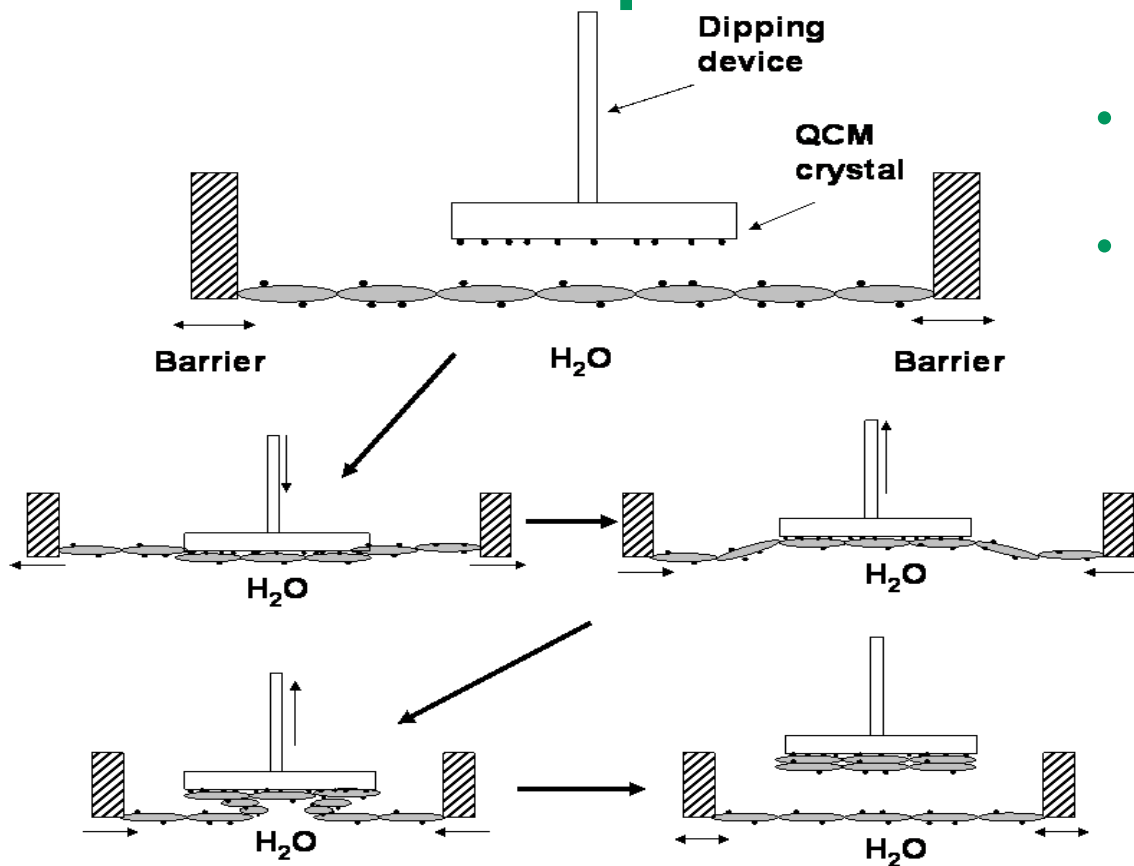
1. Epäpuhtaudet siirtyvät kalvoon

2. Hitaampi tiivistysnopeus – aikaa järjestäytyä, mahdollisesti tiiviimpi kerros. Jos amfifiilinen molekyyli osittain liukeneva nestefaasiin, nopeampi tiivistys voi olla suotuisampaa.

4. Mitä korkeampi pinta-paine sitä tiivimpi kalvo, kunhan ei yli hajoamispisteen, silloin molekyylit ovat päällekkäin eikä enään ole kyse monokerroksesta.

Horisontaalinen kastaus – Langmuir–Schaefer-menetelmä

LS-menetelmän periaate



- Substraatti koskettaa monokerrosta
- Jokaisen kastauksen jälkeen substraattiin muodostuu kaksoiskerros

Horisontaalinen LS-menetelmä

Langmuir and Schaefer *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 1351.

- Monokerroksen siirtäminen substraattiin

Lee et al. *Langmuir* 8 (1992) 1243.

- Kaksoiskerros siirretään, kastaus-sykli

Hyödyt:

- Sopii jäykille polymeereille
- Monokerrokseen kohdistuu vähemmän monokerrosta hajottavia voimia
- Substraatin toinen puoli säilyy kuivana

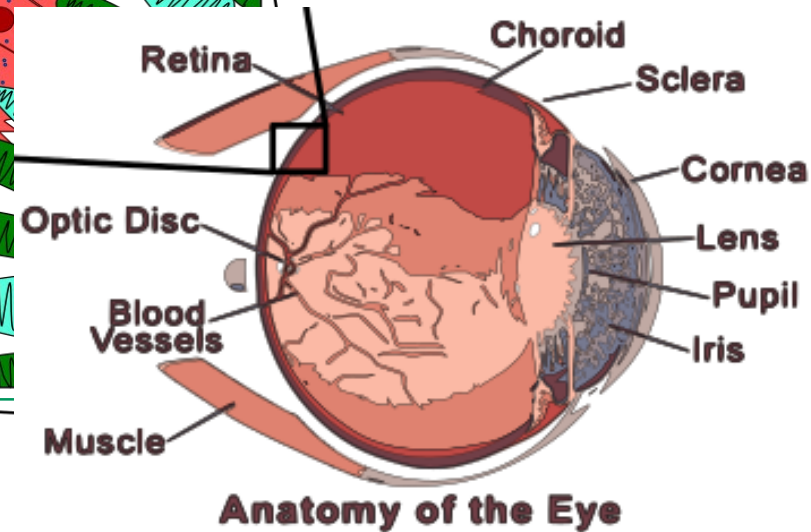
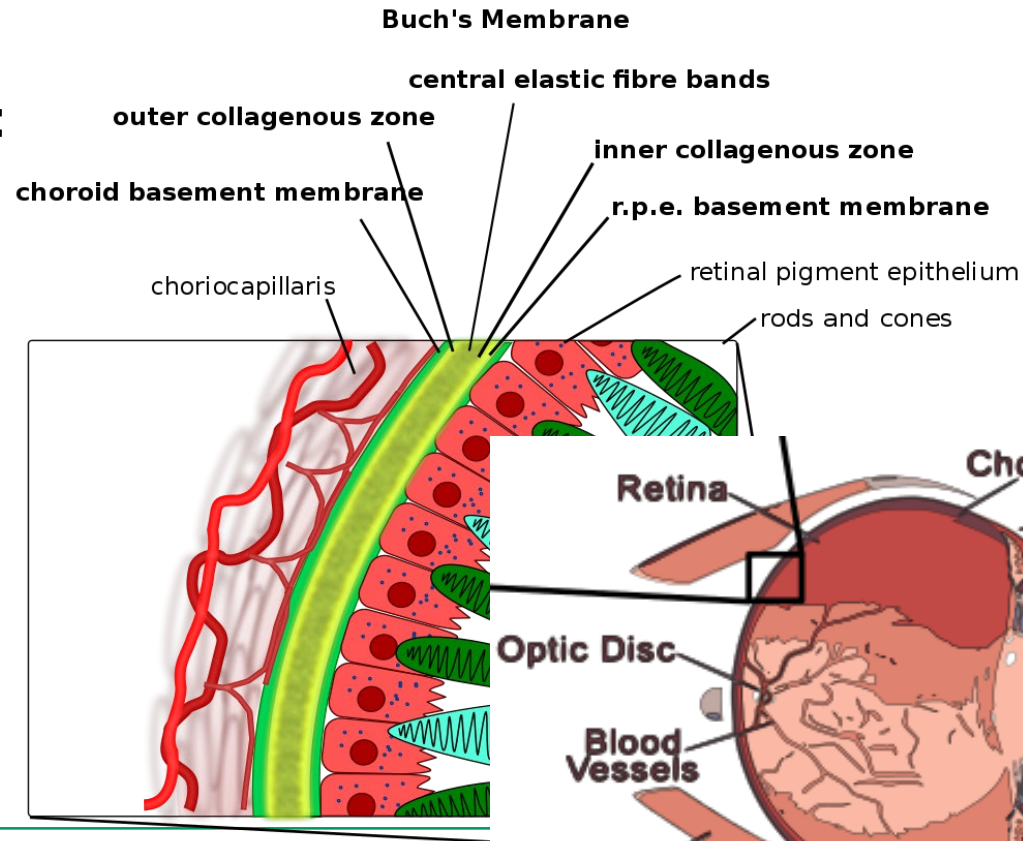
Sovelluksia

- **Veden höyrystymisen esto vesisäiliöissä (pitkät alkoholit)**
- **Tutkimus:**
 - solumembraanit,
 - selluloosapinnat,
 - vuorovaikutusten ja adsorption tutkiminen,
 - molekyyliarakenteiden selvittäminen
- **Molekyylielektroniikka – miniatyyrikatkaisijoita, diodeja, transistoreita**
- **Sensoriapplikaatiot – usein muut itsejärjestäytyneet kalvot ovat parempia (stabiilimpia)**

*Seuraavaksi muutama
esimerkki tutkimuksesta*

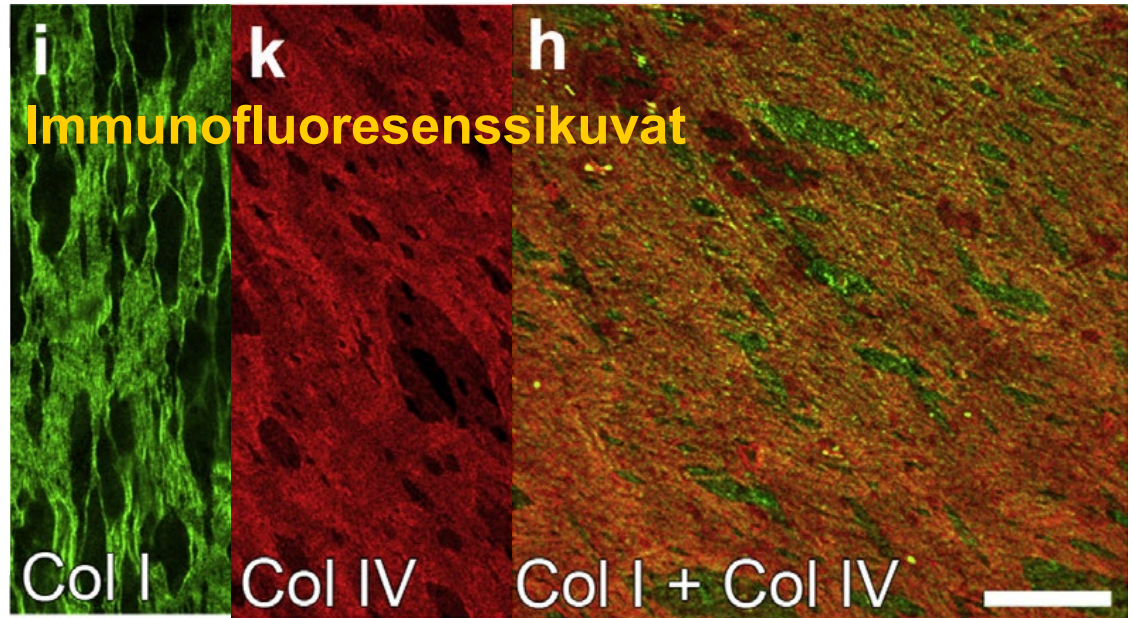
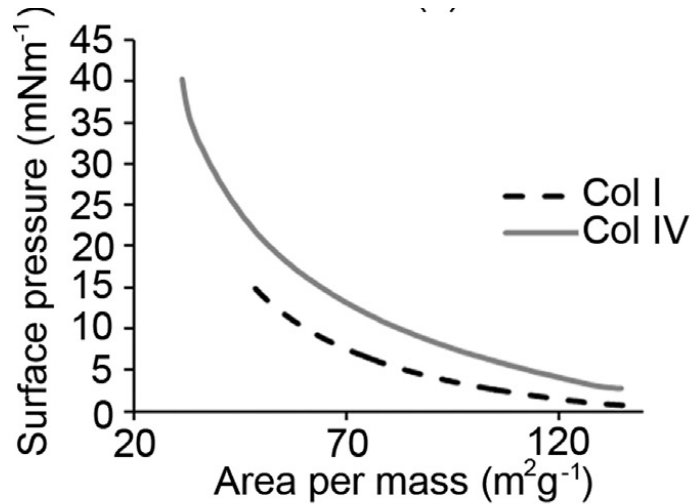
Biomimeettinen kollageeni I+IV Langmuir–Schaefer-kalvo solukasvatusalustana

Silmäsairauden hoito:
Keinotekoinen
Bruchsin membraani



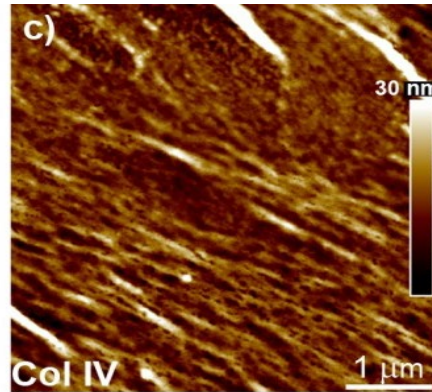
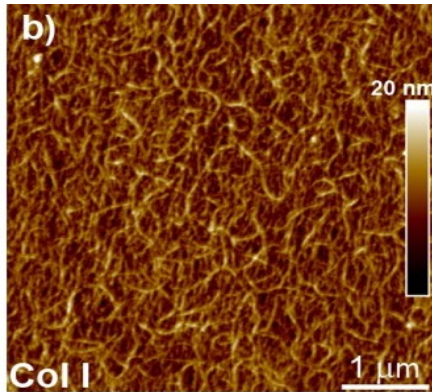
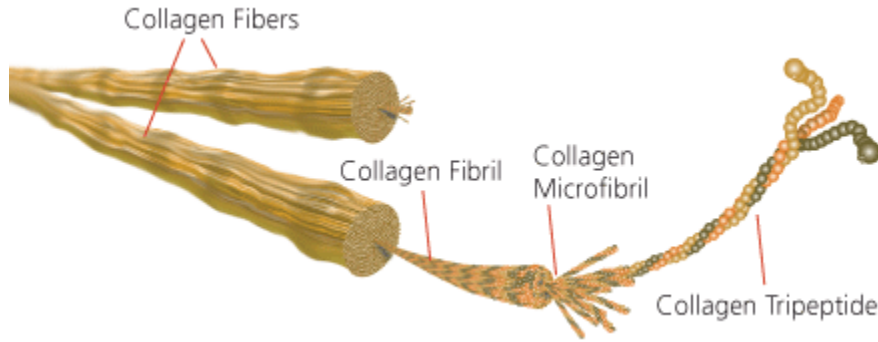
Biomimeettinen kollageeni I+IV Langmuir–Schaefer-kalvo solukasvatusalustana

Pintapaine/pinta-ala isotermi

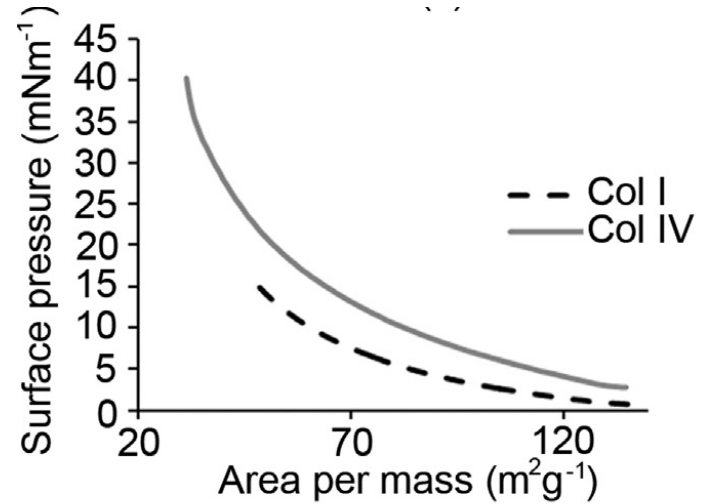


Biomimeettinen kollageeni I+IV Langmuir–Schaefer-kalvo solukasvatusalustana

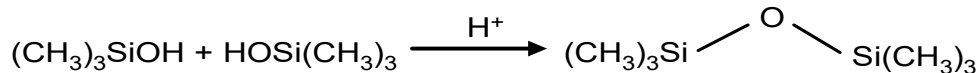
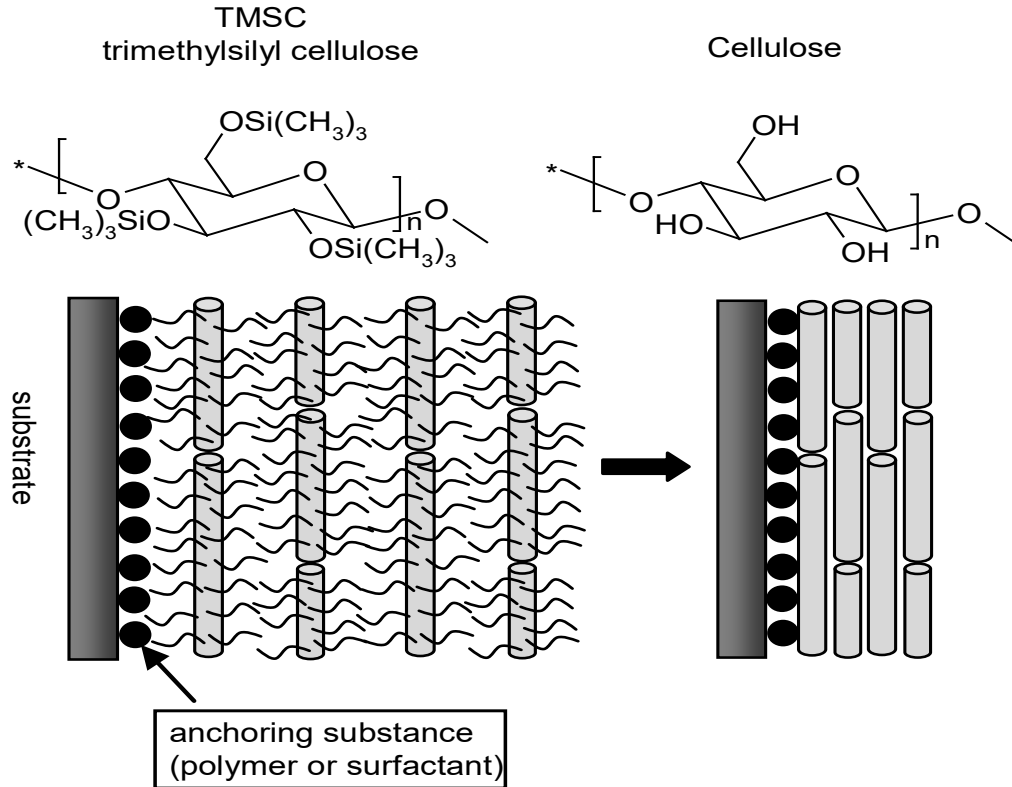
Collagen I and IV



Pintapaine/pinta-ala isotermi



Selluloosakalvoja

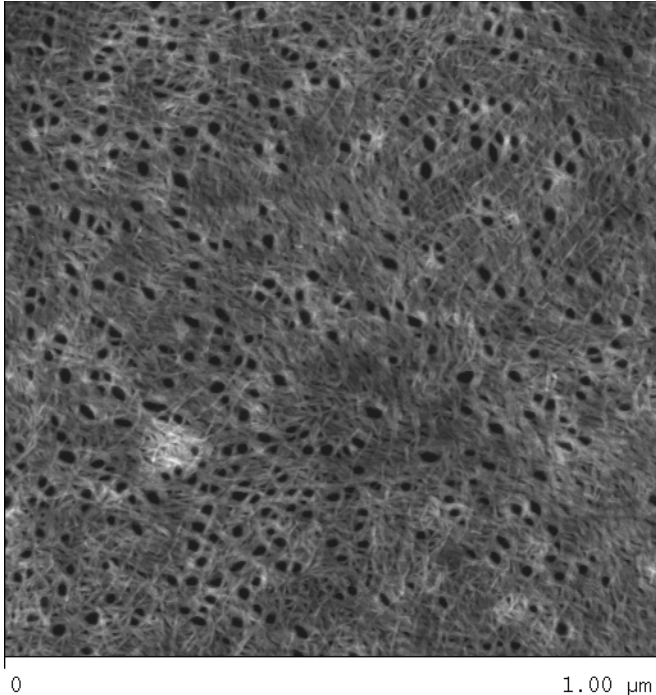


1. Schaub et al, 1993: LB-deposition on SiO₂
2. Holmberg et al 1997: LB-deposition on mica for force measurements
3. Tammelin et al, 2006: LS-deposition on PS for QCM-D measurements

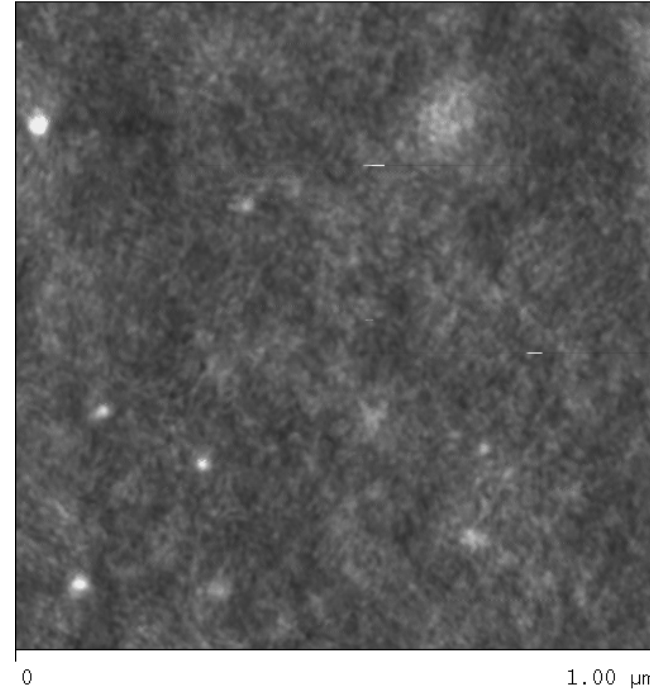
Mahdollisuus tehdä läpinäkyviä, sileitä ja ohuita selluloosafilmejä oli alku uudelle suuntautumiselle selluloosatutkimuksessa – pintaherkät menetelmät

AFM kuvia selluloosa LS-kalvoista

6 kerrosta

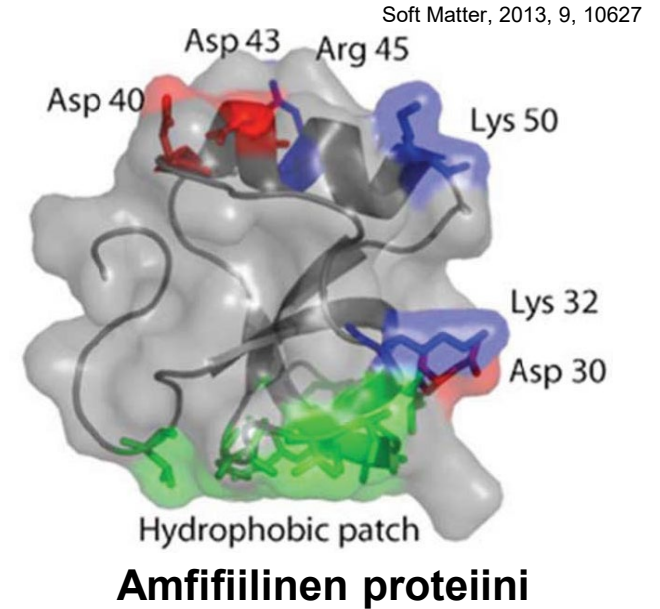
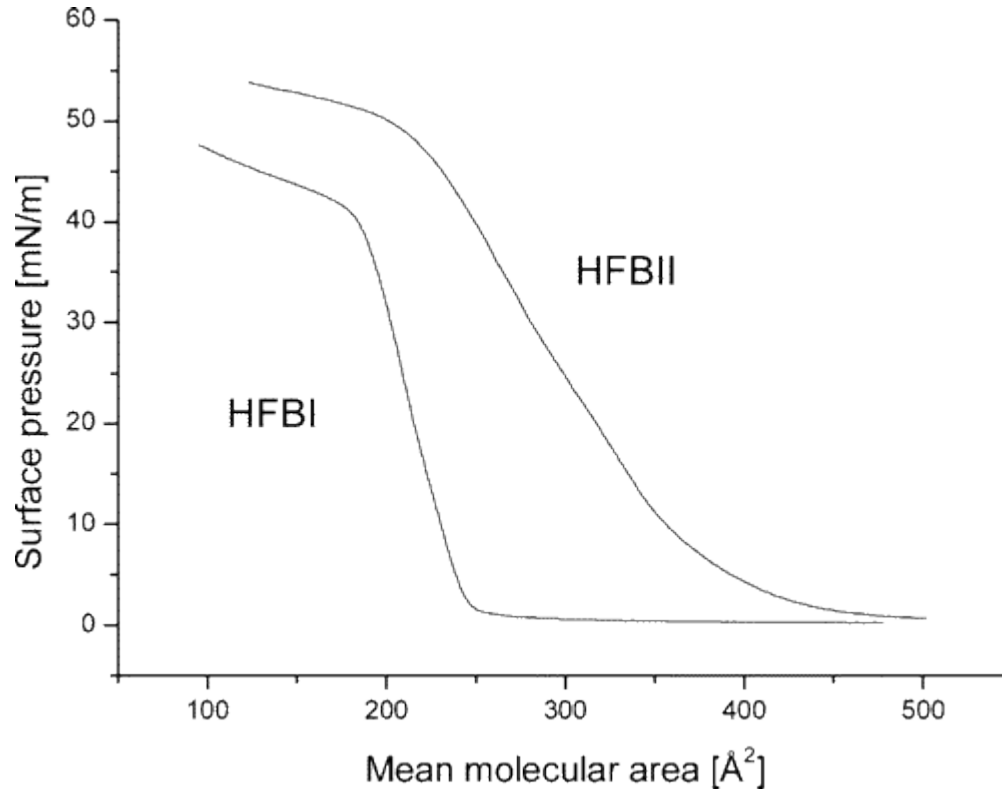


30 kerrosta



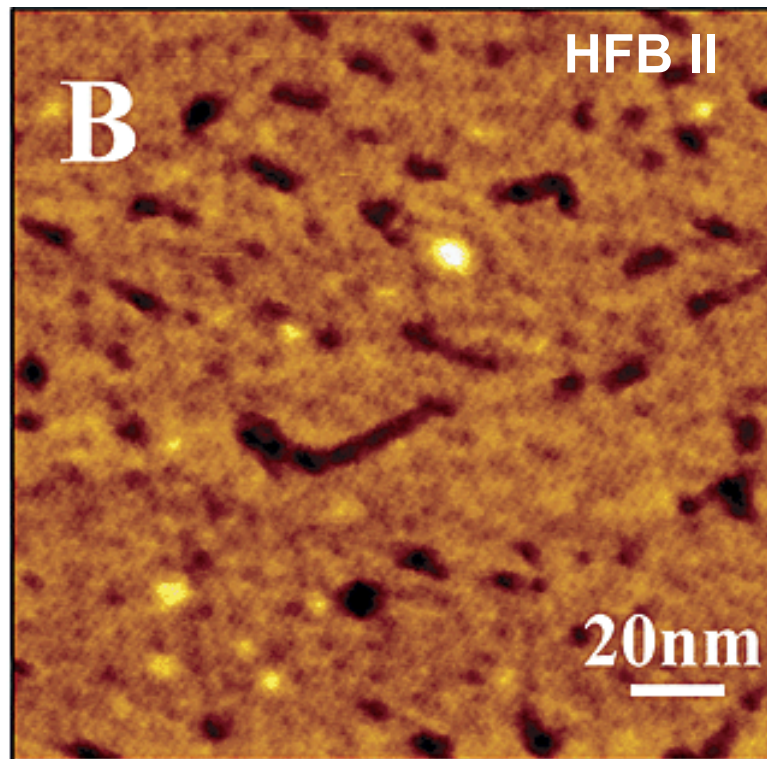
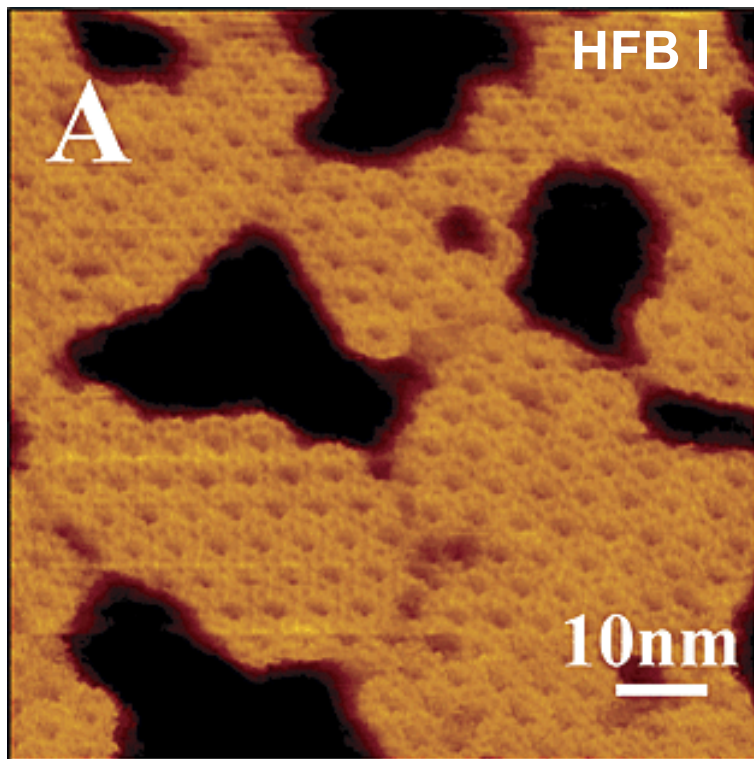
Jäykkä molekyyli → ei pakkaudu tiivisti → tarvitaan monta kerrosta

Monolayer of hydrophobin (HFB) on aqueous acetate buffer subphase



Hydrofobiinin LB-kalvo

Kalvon paksuus $1,3 \pm 0,2$ nm



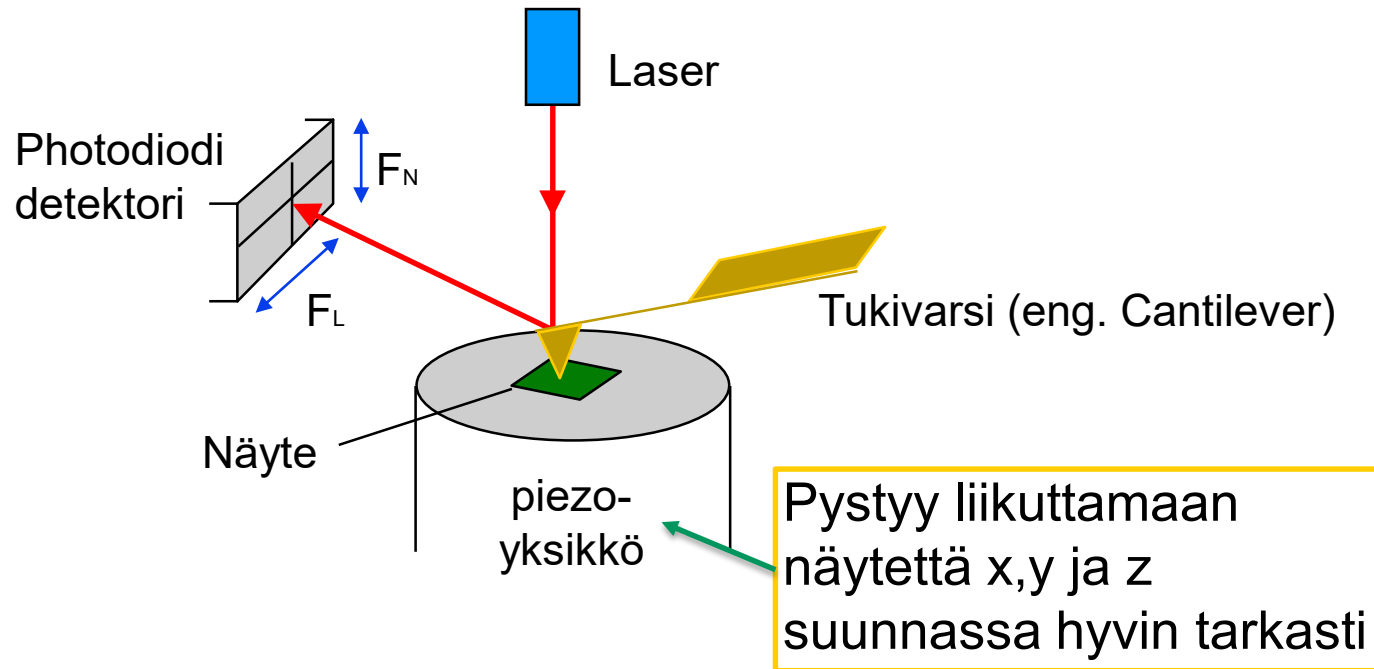
Kuvakoko 100x100 nm

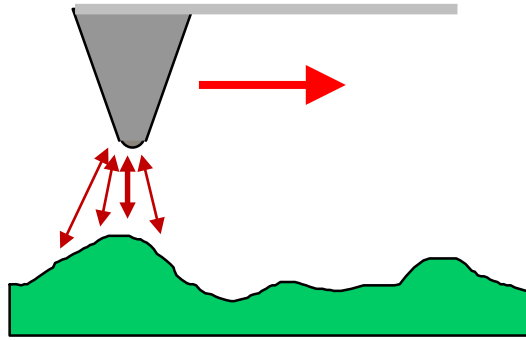
Miten tutkitaan monokerrosten ominaisuuksia?

- **Atomivoimamikroskopia, Kvarsikidemikrovaaka, pintaplasmoniresonanssi, ellipsometria,...**
 - Kiinteille pinnoille
- **Brewsterkulma mikroskopia ja fluoresenssimikroskopia**
 - Suoraan nestepinnalta
- **Röntgensirontamenetelmiä**

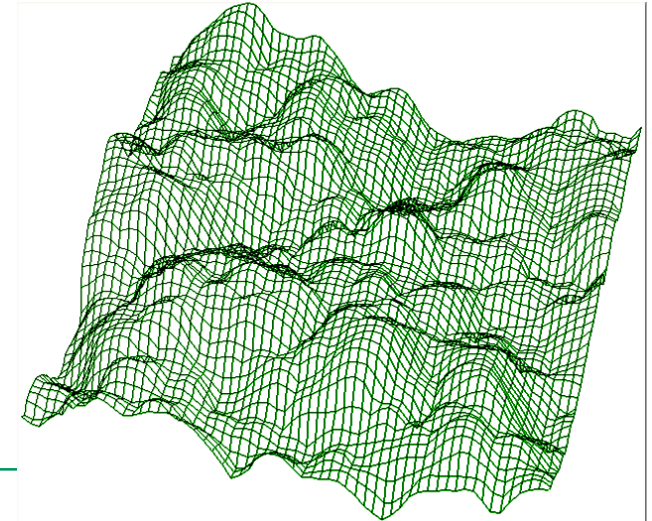
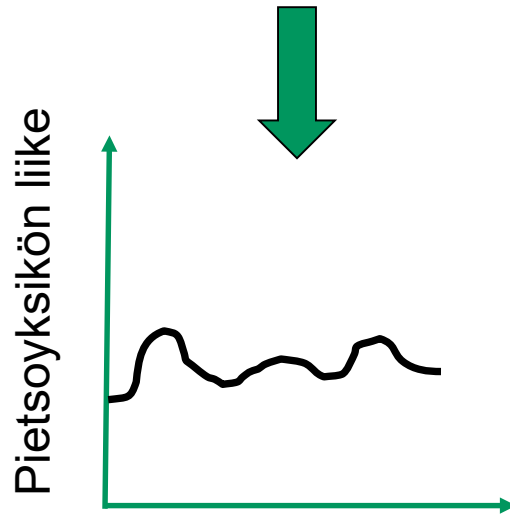
Luentotehtävä: loput kysymyksistä

Atomivoimamikroskoopin periaate (AFM) (SPM, Scanning Probe Microscopy)





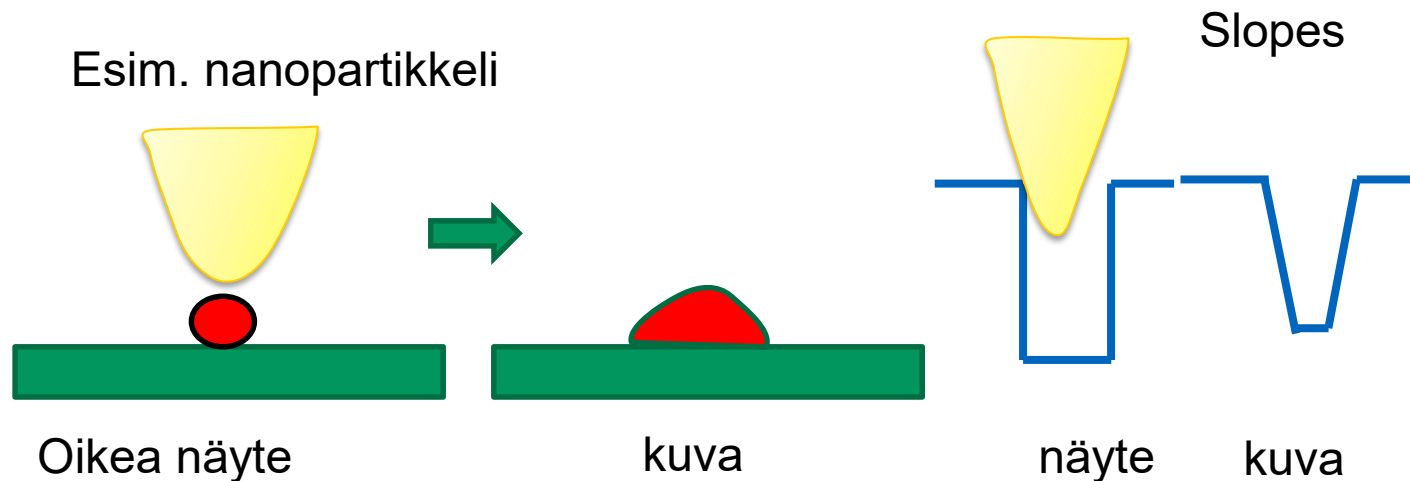
- Näytettä pyyhkäistään terävällä kärjellä
- Kärki on kiinni tukivarressa, joka taipuu kärjen ja pinnan välisistä voimista
- Kun tukivarsi taipuu lasersäde kohdistuu eri paikkaan detektorissa
- Liikutetaan näytettä (tai tukivartta) niin, että voima pysyy vakiona
- 3D kuva pinnan topografiasta rakentuu tästä takaisinkytkennästä (feedback loop)



Kärjen koosta ja muodosta johtuvia rajoitteita

AFM:n resoluutio pystysuunnassa $< 0,1$ nm

Kärjen koko rajoittaa sivuttaista resoluutiota



Mittausmenetelmiä

- Contact mode
- Non-contact mode
- Tapping mode / Intermittent contact mode

Tavallisin tapa mitata
pehmeitä
luonnonmateriaaleja.
Miksi?



AFM:n yksi suurimmista hyödyistä on se, että tieto ei rajoitu kuvaan. Voidaan myös saada muuta tietoa näytteestä

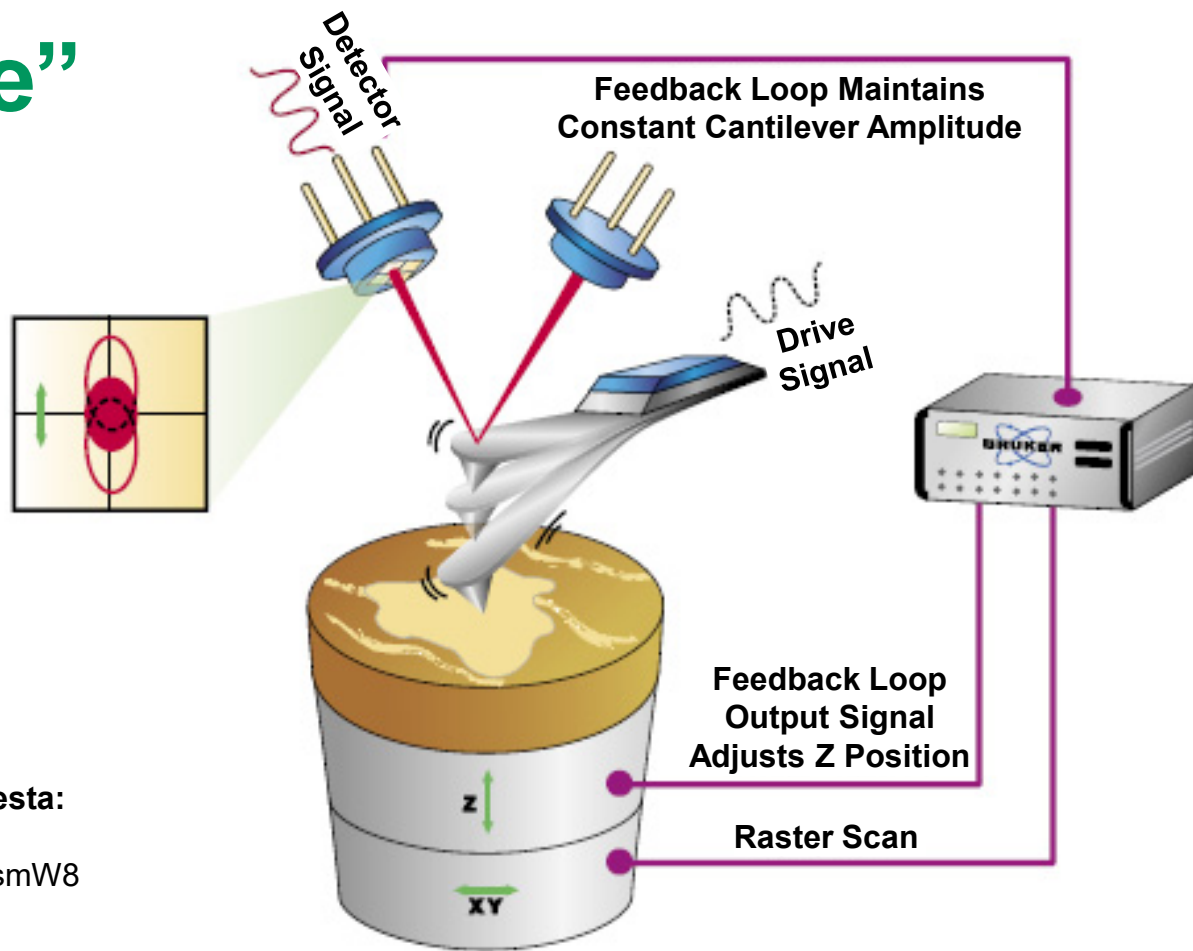
- Faasikuvaus (Phase detection mode, yhdessä tapping moden kanssa)
- Kitka (kontaktimoodin kanssa)
- Nanoskaalan mekaaninen karakterointi (Peak force QNM)
- Voimamittaukset

“Tapping mode”

Värähtelevä kärki

Vain hyvin lyhyt kontakti näytteen kanssa

Youtube video tapping mode kuvantamisesta:
AFM_animation_Vo02.wmv
<https://www.youtube.com/watch?v=Ha53tFTsmW8>



Muita menetelmiä valmistaa ohutkalvoja

Langmuir–Blodgett- ja Langmuir–Schaefer-menetelmät perustuvat itsejärjestäytymiseen

Vertailun vuoksi:

Spin coating – Hyvin tavallinen menetelmä muodostaa ohutkalvoja

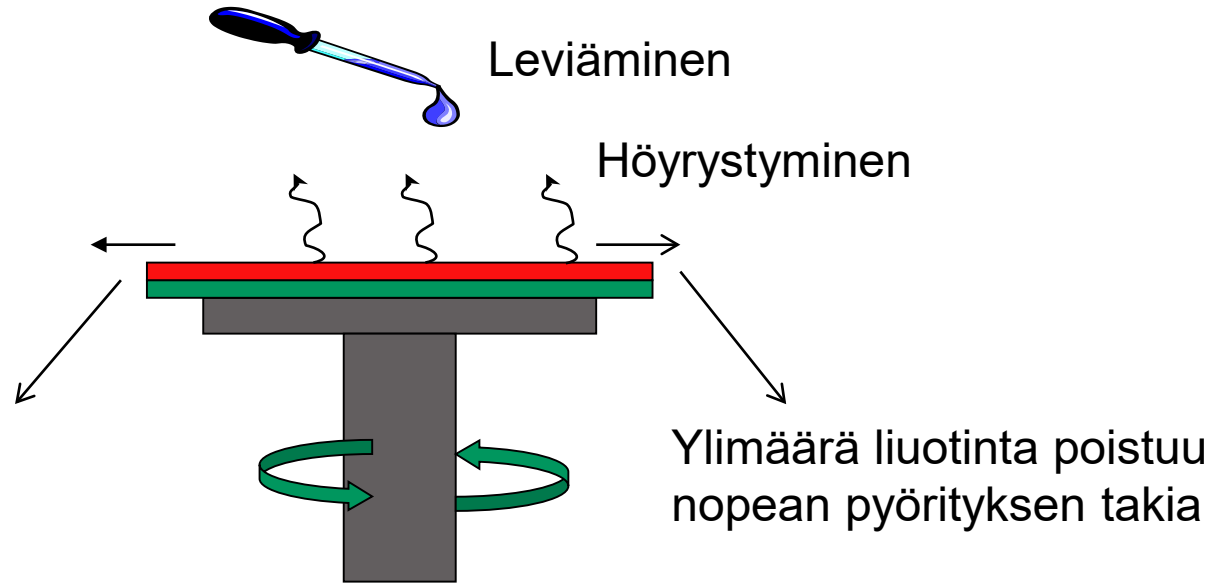
Ei perustu itsejärjestäytymiseen

Spin coating

Nopea, helppo, toimii hyvin monelle materiaalille

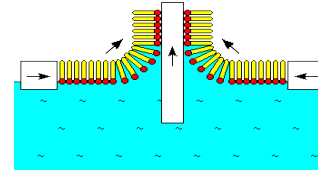
Vaatus: Liuotin
leviää hyvin
substraatille

**Ohutkalvot hyvin
sileät, mutta mitä
paksumpi kalvo
sitä karheampi**



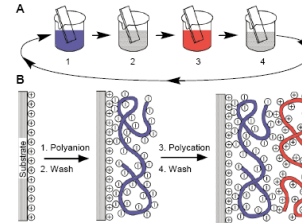
Molekyylin itsejärjestäytymiseen perustuvat menetelmät

Langmuir–Blodgett / Langmuir–Schaefer



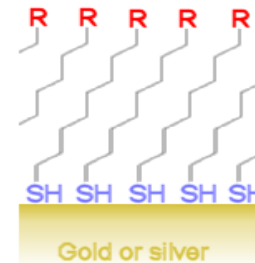
amfiifiilisyy

Layer-by-Layer deposition LbL
Polyelektrolyttimonikerrokset (PEM)



sähköstaattinen vuorovaikutus

Self assembled monolayers (SAMs)



Kovalenttinen sidos

Ohutkalvojen käyttö

(i) Mallipintana tutkimuksessa:

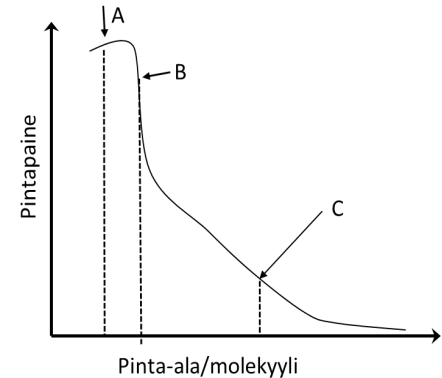
- Sileys
- Hyvin määritelty/kontrolloitu kemia ja rakenne (vrt ohutkalvo vs puukuitu)
- Tulkinta helpompaa

(ii) Ohutkalvot materiaalitieteessä:

- Hyödyntää ohutkalvojen erityisominaisuuksia
- Erityiset optiset ominaisuudet (esim. väri verrannollinen kalvon paksuuteen)
- molekyyli-tunnistaminen nanoelektronikassa.

Yhteenveto

- **Monokerroksen kasvatukseen substraatin päälle tarvitaan:**
 - Amfiifiilinen aine, liuotin joka leviää spontaanisti alafaasin pinnalle, allas ja alafaasi johon amfiifiilinen aine ei liukene, menetelmä puristaa monokerrosta ja menetelmä seurata pintajännityksen muutosta.
- **Kuvaile mitä eri faaseja monokerrokset käyvät läpi pintapaineen noustessa**
 - Mikä vaikuttaa kerroksen muodostukseen/järjestäytymiseen
- **Langmuir–Blodgett- ja Langmuir–Schaefermenetelmien periaatteet**
 - Hyödyt/haitat
- **Mihin ohutkalvoja käytetään?**



Jäikö jotain epäselväksi?

Linkkejä

<http://www.rsc.org/diversity/175-faces/all-faces/agnes-pockels>

A Pockels, *Nature*, 1891, **43**, 437 (DOI: 10.1038/043437c0)

Kirjallisuus

- **Interfacial Science: An Introduction, Barnes & Gentle**
 - Luku 5