

图书在版编目(CIP)数据

分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用/薛群基,
张军著. - 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1996. 3
ISBN 7-5381-2260-5

I. 分… I. ①薛…②张… II. ①薄膜物理学: 平分子
膜-薄膜技术②薄膜物理学-应用-摩擦-理论 IV. ①0484
②0313.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 18277 号

辽宁科学技术出版社出版

(沈阳市和平区北一马路 108 号 邮政编码 110001)

新华书店北京发行所发行 沈阳市永宁印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 5 1/2 字数: 110,000(插页 6)

1996 年 3 月第 1 版

1996 年 3 月第 1 次印刷

责任编辑: 宋纯智

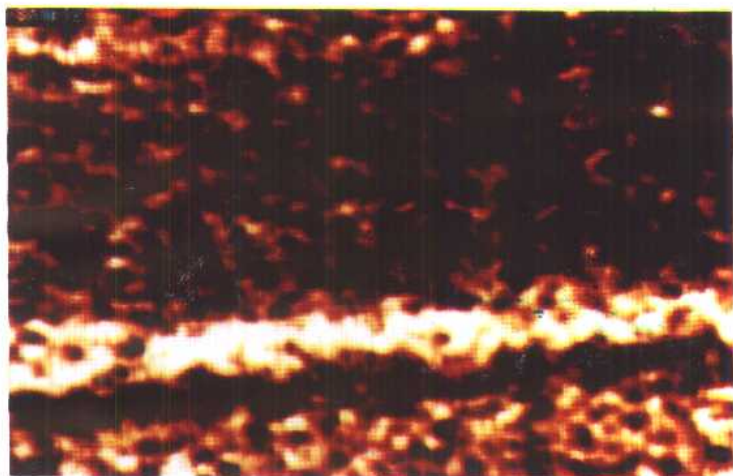
版式设计: 于 浪

封面设计: 庄庆芳

责任校对: 东 戈

印数: 1—500

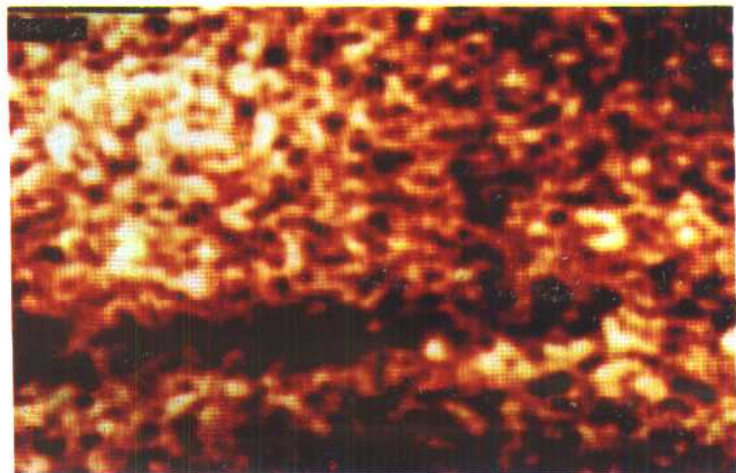
定价: 20.00 元



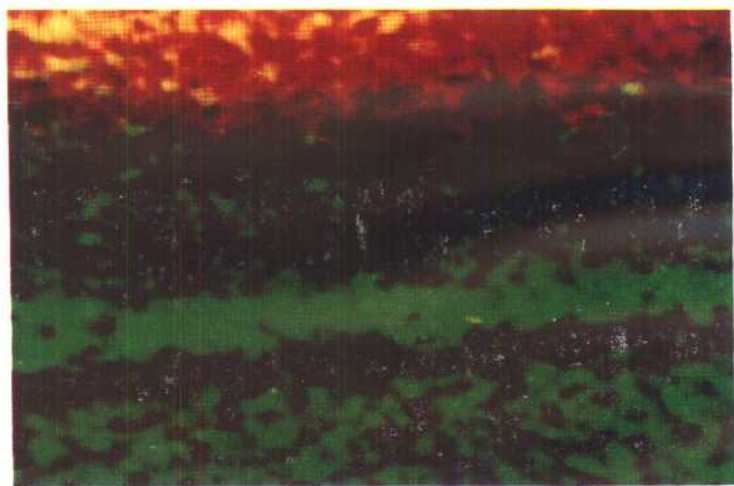
彩图 1 PyDDP-C₆₀LB 膜中 Si_{2p} 的 X 光电子图象



彩图 2 PyDDP-C₆₀LB 膜中 C_{1s}(288.8eV 处)的 X 光电子图象

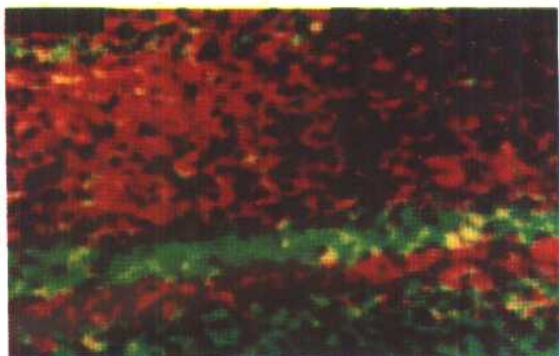


彩图 3 PyDDP-C₆₀LB 膜中 C_{1s}(284.6 eV 处)的 X 光电子图象



彩图 4 PyDDP-C₆₀LB 膜表面 C_{1s}(红色, 288.8 eV 处)与 Si_{2p}(绿色)叠加 X 光电子图象

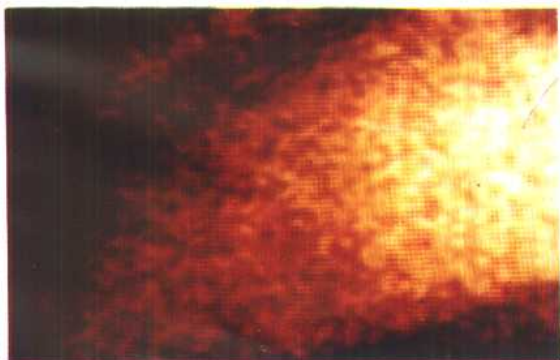
彩图5 PyDDP-
C₆₀LB 膜表面 C_{1s} (红
色) 284.
6eV 处) 与
Si_{2p} (绿色)
叠加 X 光
电子图象

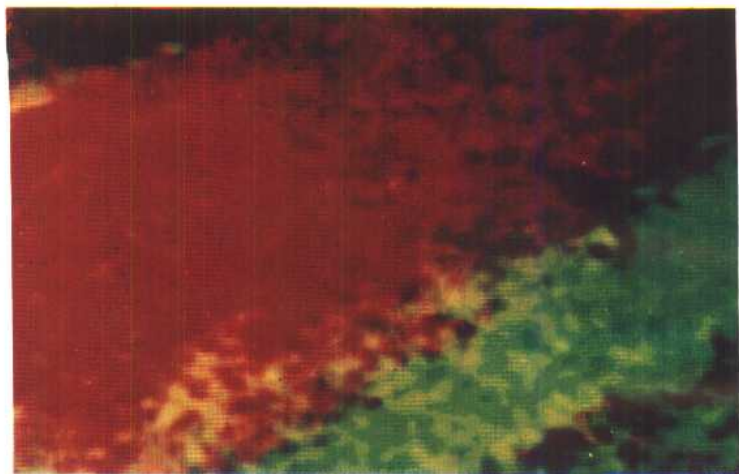


彩图6 PyDDP
LB 膜中
Si_{2p} 光电子
图象

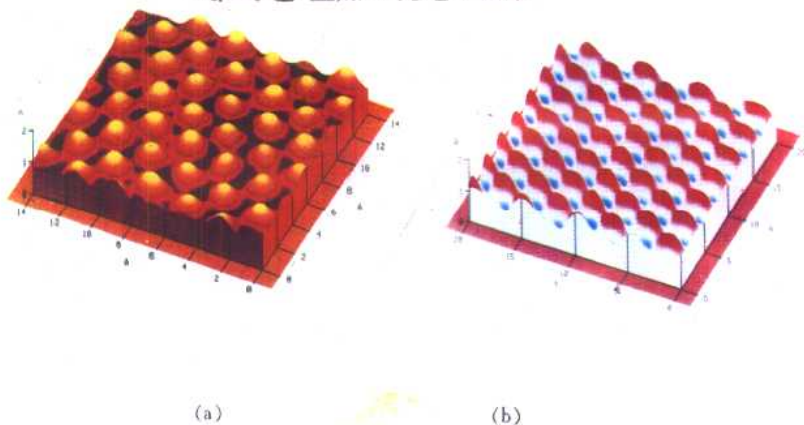


彩图7 PyDDP
表面 C_{1s}
(284. 6eV
处)的 X 光
电子图象





彩图 8 PyDDPLB 膜表面 C_{1s} (红色, 284.6eV 处) 和 Si_{2p} (绿色) 叠加 X 光电子图象



彩图 9 石墨原子和 $MoS_2(001)$ 表面的 STM 图^[25]
(a) 石墨原子的 STM 象; (b) $MoS_2(001)$ 表面的 STM 象

由于薄膜和分子技术的发展，现在已经能够在固体表面上制备出结构有序的单分子或多层分子有机超薄膜。这类薄膜在生物技术、电子器件和非线性光学材料等领域的应用已有大量的文献和报道。在摩擦学领域，人们早已认识到，润滑剂中极性分子能够通过吸附作用在固体表面形成有序排列的吸附分子膜，它对减小摩擦和磨损有重要贡献，而构成边界润滑的一种主要机制。因此人们会自然地联想到，在固体表面人为制备的有序分子膜应当能用于控制摩擦和磨损。当然无论在国内和国外，有序分子超薄膜的摩擦学应用研究还处于起步阶段，希望本书的出版会起到一定的促进作用。

《分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用》一书是作者对其近年来卓有成效的研究工作的总结，书中报道的许多研究结果无疑会给国内外同行以深刻的印象。例如，作者制备的长链脂肪酸 LB 膜显示出较低的摩擦系数和一定的耐磨特性；超微粒与脂肪酸复合的 LB 膜，由于长链脂肪酸的限域作用使微粒呈现良好的有序分布，从而具有较好的摩擦学性能。作者还把长链脂肪酸的这种限域作用应用于近年迅速崛起的新材料 C_{60} 分子，以探索通过复合 LB 膜实现“分子轴承”构想的途径。可以预料，虽然这些 LB 膜离实际应用尚有

一定距离,但这种探索必将导致润滑和摩擦材料新的突破。

作者在书中较系统地介绍了有序分子膜的制备、表征和应用的基本知识,对于那些希望对这一研究领域有一个大致了解的读者,相信也能从本书中有所收获。

值得指出的是,作者通过其本身的研究和洞察,对纳米摩擦学和微观摩擦学的发展提出了不少启发性的构想和建议。微观摩擦学研究的意义不仅在于磁盘记录系统和微型机械上的应用,还在于对摩擦规律之微观机制的理解和对摩擦磨损起源的不倦探索。

郑林庆

1995年6月于北京

前言

分子有序体系超薄膜(或 Langmuir-Blodgett 膜,简称 LB 膜)是一种人工有序组装超薄膜,近年来得到了很大发展,引起了材料学、物理学、微电子学、信息科学等众多领域科学家的广泛重视。在摩擦学领域,从 1920 年 Langmuir 首次报道脂肪酸单分子层向固体基体的转移开始,人们就发现这种单分子膜可以减小滑块间的摩擦和磨损。

10 多年后,Hard 和 Beek 发现长链极性分子的单分子膜可以减小两金属表面相对滑动时的摩擦系数。在这期间,Blodgett 论述了如何通过单分子层的连续转移来构造多层膜,这种组合膜就是所谓的 LB 膜。60 年代初,Kuhn 首先用 LB 膜技术通过单分子膜的组装来构造有序体系,并且首次发表了在 LB 膜中引入具有光活性的染料分子的研究结果,从而使 LB 膜的研究发生了质的飞跃,被世人誉为划时代的贡献,其主要意义在于向 LB 膜成膜分子中引入具有特定功能的基团,首次把分子设计的思想引入 LB 膜的设计。到了 80 年代,超微粒科学和纳米技术等新学科迅速发展,进一步促进了对 LB 膜的研究。人们开始将纳米微粒引入 LB 膜,期望改善 LB 膜的某些响应特征。这一时期,人们的研究范围不断扩大,不仅能够制备出两亲有机分子的 LB 膜,而且能够将聚合物分子、液晶、纳米微粒以及非两亲有机分子等引入 LB 膜或直接制备成 LB 膜。

将 LB 膜应用于分子电子器件,要求膜层的缺陷尽可能少,同其他超薄膜相比, LB 膜在理论上最易实现无缺陷成膜,所研究的主要内容在于考察膜中分子、原子或电子的各种响应特征。但是,在摩擦学领域,由于研究手段所限,并且膜中分子处于应力作用下相对滑动的状态,影响因素相对较多,问题十分复杂。目前,有关这方面的研究主要表现在两个方面:一是准微观研究,即将一些先进的微观分析技术和宏观摩擦学实验相结合,考察和研究这种有序体系超薄膜的摩擦学行为及其作用机理,由此分析膜中分子在摩擦过程中的响应特征;另一方面则是利用 90 年代初发展起来的摩擦力显微镜 (AFM),考察单个原子或分子在摩擦过程中的相互作用机理,这是一个全新的领域,在这一范畴,许多宏观的摩擦学理论已经失去意义。但是,这种微观研究方法由于仪器的可靠性还无法得到证实,因此,由此得到的结论还存在许多争议。

从 1991 年开始,在国家自然科学基金委的资助与支持下,我们开展了分子有序体系超薄膜的摩擦学行为的研究,几年来,得到国内外许多单位的大力支持与合作。研究中发现了许多新的现象与规律,一些研究结果在国际会议上发表后,引起了同行们的兴趣和重视。然而,我们的研究毕竟刚刚起步,许多现象和规律正等待着我们探索和研究,本书只是我们几年来研究工作的总结,促成我们完成此书的重要原因是希望有更多的人对分子有序体系超薄润滑的研究发生兴趣,同时,我们也愿意同广大的专家、学者共同探讨这一重要领域的问题,如果本书能对今后分子有序体系超薄润滑的研究有所帮助,我们将感到由衷的欣慰。由于本书所讨论的问题涉及到诸多不同学科,加之笔者水平有限,所讨论问题的复杂性,以及

很多问题正处于不断发展、深入或开创的过程中,因此,错漏难免,对书中存在的错误和不足之处,恳请读者批评指正。

本书的完成得到了国家自然科学基金委、中国科学院基础局和兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室在经费上的支持,并得到了作者所在实验室和国内外许多人士的帮助;本书初稿得到了陈耀祖院士、刘家浚教授、朱自强教授、党鸿辛研究员、汪汉卿研究员和王天民教授的指导;郑林庆教授审阅了全书,并为本书作序;杜祖亮同志在拉膜实验上给予了积极的支持;此外,辽宁科学技术出版社的宋纯智同志和出版社的负责同志打破常规地保证了本书的出版;对于成书过程中所有同志的帮助,在此一并致谢。

作 者

1995年6月于兰州

目 录

序

前言

第一章 绪 论	1
§ 1.1 分子有序体系超薄膜的概念	1
§ 1.2 成膜分子、亚相及衬底的表面处理	3
1.2.1 成膜分子	3
1.2.2 亚相	5
1.2.3 衬底的表面处理	5
§ 1.3 LB 膜的制备	6
1.3.1 垂直浸涂或提拉法与水平附着法	6
1.3.2 其他相关技术	8
1.3.3 复合交替膜的制备	9
§ 1.4 LB 膜的结构特征及表征技术	11
1.4.1 LB 膜表面形貌的观察	11
1.4.2 用小角 X 射线衍射研究 LB 膜的周期性	13
1.4.3 LB 膜中分子的取向	17
1.4.4 LB 膜的稳定性	18
1.4.5 亚相表面不溶物单分子膜的压力—面积 关系	19
§ 1.5 LB 膜在摩擦学中的应用	22
1.5.1 用 LB 膜解决磁记录技术中的润滑问题	23
1.5.2 LB 膜的摩擦特性	25
1.5.3 聚合物 LB 膜在摩擦学中的应用	26

§ 1.6 目的与研究内容	27
1.6.1 长链脂肪酸 LB 膜摩擦学特性的研究	28
1.6.2 复合/交替型、聚合物和液晶 LB 膜的 摩擦学特性的研究	28
1.6.3 有机导体 LB 膜的摩擦学特性的研究	29
1.6.4 C ₆₀ LB 膜摩擦学特性的研究	29
1.6.5 含“限域阱”化合物 LB 膜的摩擦学特性	29
参考文献	29
第二章 脂肪酸分子有序体系超薄膜的摩擦与磨损	35
§ 2.1 实验与表征方法	36
§ 2.2 碳链长度的影响	37
§ 2.3 滑动速度和负荷的影响	38
§ 2.4 金属离子的影响	39
§ 2.5 钛合金表面二十二酸 LB 膜的摩擦磨损	47
§ 2.6 脂肪酸类 LB 膜在摩擦磨损过程中的作用机 理	49
参考文献	51
第三章 超微粒与非两亲分子有序体系超薄膜 及摩擦磨损特性	53
§ 3.1 超微粒复合 LB 膜	55
3.1.1 超微粒复合 LB 膜的制备	55
3.1.2 MoS ₂ /脂肪酸共混物 LB 膜	55
3.1.3 MoS ₂ 纳米微粒复合 LB 膜	59
3.1.4 TiO ₂ 纳米微粒复合 LB 膜	61
3.1.5 超微粒复合 LB 膜的 TEM 和 XRD 研究	64
§ 3.2 聚酰亚胺 LB 膜	67
3.2.1 聚酰亚胺 LB 膜的摩擦学特性	67

3.2.2 聚酰亚胺 LB 膜的富里叶红外光谱分析	69
3.2.3 聚酰亚胺 LB 膜的 XPS 和 DSC 分析	71
§ 3.3 4-正戊基 4'-氰基三联苯液晶 LB 膜	75
3.3.1 氰基三联苯 LB 膜的 π -A 曲线	75
3.3.2 4-正戊基 4'-氰基三联苯液晶的 DSC 分析	76
3.3.3 4-正戊基 4'-氰基三联苯液 LB 膜的 XRD 分析	76
3.3.4 4-正戊基 4'-氰基三联苯液晶 LB 膜的摩擦 特性	78
参考文献	80
第四章 有机导体分子有序体系超薄膜及其摩擦学 行为	83
§ 4.1 不对称四硫富瓦烯衍生物及其电荷转移复 合物 LB 膜的制备	84
§ 4.2 LB 膜横向电阻的测定方法	87
§ 4.3 π -A 曲线分析	87
§ 4.4 紫外光谱分析	88
§ 4.5 X 射线衍射分析	90
§ 4.6 横向导电性与摩擦学性能	92
参考文献	94
第五章 C₆₀分子有序体系超薄膜的结构与摩擦特性	97
§ 5.1 概述	97
5.1.1 C ₆₀ 的名称及 C ₆₀ 的形成原则	97
5.1.2 C ₆₀ 的制备	99
5.1.3 C ₆₀ 分子有序体系超薄膜的制备	100
§ 5.2 制备方法	104
§ 5.3 C ₆₀ 分子有序体系超薄膜的结构表征	105

5.3.1 π -A 曲线	105
5.3.2 富里叶变换红外光谱	109
5.3.3 紫外可见吸收光谱	111
5.3.4 动态接触角	112
5.3.5 原子力显微镜分析	116
5.3.6 透射电镜分析	118
5.3.7 C_{60} LB 膜的摩擦磨损特性	120
5.3.7 “有序化”的作用及摩擦磨损机理	123
参考文献	126
第六章 含限域阱的超分子组装体系及其摩擦磨损机理	129
§ 6.1 基于“分子轴承”模型的超分子组装体系的设计	130
§ 6.2 含“限域阱”超分子组装体系的减摩相与耐磨相	130
§ 6.3 PyDDP- C_{60} 混合体系 LB 膜的摩擦磨损机理	133
参考文献	137
第七章 分子自组装技术及其应用	139
§ 7.1 分子自组装技术	139
§ 7.2 界面作用与自组装	140
§ 7.3 分子自组装的应用	141
7.3.1 光电化学 ^[6]	141
7.3.2 薄膜光电池	141
7.3.3 聚合物/金属界面 ^[7,8]	142
7.3.4 膜分离技术	142
7.3.5 传感器	143

7.3.6 腐蚀与保护	143
7.3.7 摩擦学 ^[13]	143
§ 7.4 展望	144
参考文献	145
第八章 微观摩擦学及分子有序组装的应用	147
§ 8.1 微观摩擦学的若干问题	148
8.1.1 微观摩擦学问题的提出	148
8.1.2 磁记录中头-盘接触区的微观摩擦学问题	149
8.1.3 边界润滑	151
8.1.4 微观摩擦学行为	152
§ 8.2 研究方法	153
8.2.1 原子力显微镜和扫描隧道显微镜	153
8.2.2 其他表面分析方法	154
8.2.3 分子动力学模拟	154
§ 8.3 微观摩擦学的应用	156
8.3.1 高密度磁记录	156
8.3.2 大规模集成电路的制造	156
8.3.3 微型机械	156
8.3.4 其他	157
参考文献	158

绪 论

§ 1.1 分子有序体系超薄膜的概念

分子有序体系超薄膜，即 Langmuir-Blodgett 膜（简称 LB 膜），是利用 Langmuir-Blodgett 技术向固体表面沉积有序单分子膜而形成的有序体系超薄膜（简称有序体系）。超薄膜的制备方法很多，如分子束外延技术（MBE）、物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（CVD）等。利用这些方法，膜材料随机地在真空室中沉积在衬底表面，经横向扩散后即可形成均匀薄层。而对于 LB 膜技术，超薄膜的沉积和成膜分子的有序化是经两个不同过程完成的。对狭义 LB 膜来说，超薄膜是亚相表面的两亲分子的单分子层有序化后沉积到固体表面形成的固态膜。由此可见，LB 膜成膜分子应具有两亲性，即分子的一端亲水，另一端亲油（疏水）。亚相为液体，水是最常用的亚相。衬底在沉积 LB 膜前，应进行亲水或疏水处理。

近年来，LB 膜的概念得到了进一步发展，人们在实验中发现，直接将两亲分子 LB 膜应用于某些方面还存在许多问题，例如热稳定性较差、力学性能较差、结构稳定性差等。为了改善 LB 膜的这些性能，人们做了大量的探索，譬如，将纳米粒子插入 LB 膜之中；用化学方法在脂肪酸 LB 膜中插入层状化合物分子等，人们还将某些具有特殊功能的基团引入到

LB 膜中, 企图制备出超级分子器件, 然而这一努力至今未取得突破性进展。尽管如此, 人们对此所具有的热情一直未减, 并且引起了越来越多领域的科学家们的重视。从广义上讲, LB 膜已不再仅限于必须是两亲有机分子有序化后的叠层膜, 一些非两亲分子(如 1990 年最新发现的 C_{60} 分子)也可以用 LB 膜技术沉积超薄膜。因此, 任何分子原则上均可形成广义的 LB 膜。我们不妨将这种广义的 LB 膜及狭义的 LB 膜统称为“分子有序体系超薄膜”。

从 30 年代初 Blodgett 首次阐述如何通过单分子层的连续转移构造这种多层组合膜到现在, LB 膜的研究已有 60 多年的历史了。纵观 LB 膜的研究发展历史, 目前, 还无对 LB 膜的确切定义。一提起 LB 膜, 人们几乎就想起水面上的脂肪酸单分子膜。从 LB 膜的研究内容及文献分析, 我们可以将 LB 膜理解为: 液体亚相表面(或液体亚相/空气界面)的单层膜(或 Langmuir 膜, 包括单分子膜)经某种有序化方式, 在一定尺度上(取决于成膜分子)有序化后, 连续转移到固体表面形成的超薄有序体系即为 LB 膜。由于是分子级组装过程, 因此将 LB 膜称为“分子有序体系超薄膜”更为直观和贴切, 在本书中“LB 膜”和“分子有序体系超薄膜”代表同一概念。该超薄膜具有如下特点:

- (1) 膜厚易于精确控制;
- (2) 膜层缺陷少, 可获得优质均匀的超薄膜;
- (3) 制备过程简便, 重复性好;
- (4) 制备条件易实现, 可在常温、常压下获得高度有序排列的超薄膜;
- (5) 可引入具有特殊功能的基团, 获得特种要求的超薄