

УДК 543.544.414.(17) + 544.023.223

© Н. Г. Суходолов, Н. С. Иванов, Е. П. Подольская

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ И ПРИБОРОСТРОЕНИИ (Ч. 1. ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ)

Рассмотрено получение пленок Ленгмюра—Блоджетт, содержащих разнообразные неорганические фрагменты, представляющие собой самоорганизующиеся наноразмерные объекты. Приведены возможные и уже реализуемые пути применения данных регулярных структур в различных направлениях современного материаловедения.

Кл. сл.: пленки Ленгмюра—Блоджетт, монослои, гибридные материалы, наноуглеродные трубки

ВВЕДЕНИЕ

Исследования гибридных материалов, в которых совмещены свойства органических и неорганических веществ, набирают все большую популярность. Такие материалы могут быть получены путем прямого синтеза, кристаллизации, самоорганизации или методом Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ). Метод ЛБ позволяет достаточно просто изменять свойства пленок, меняя структуру полярной части амфифильной молекулы, состав монослоя, состав раствора (субфазы) и условия переноса на твердую подложку. Все это делает возможным получение органических пленочных покрытий с характерными для неорганических веществ свойствами.

Пленки Ленгмюра—Блоджетт представляют собой регулярные мультимолекулярные структуры, полученные путем последовательного переноса монослоев нерастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) с раствора жидкой субфазы. Эти пленки имеют четко упорядоченную структуру и свойства, которые определяются составом ПАВ и водной подложки. Благодаря методу Ленгмюра—Блоджетт можно получать пленки, имеющие толщину в несколько молекулярных слоев, с заданными свойствами. Сформированные таким образом структуры уже нашли широкое практическое применение в современной технике [1, 2]. В качестве примеров можно привести использование ПЛБ в виде элементов микро- и оптоэлектроники, при создании химических сенсоров, фото- и электронорезистов высокого разрешения и т. п. Весьма перспективна задача приме-

нения ПЛБ в качестве тонких диэлектрических прослоек в системе "металл—диэлектрик—полупроводник" в случае использования в качестве полупроводника некоторых современных материалов (типа A_3B_5), не выдерживающих высокотемпературной обработки [2]. Характерно, что в отличие от ряда других методов формирования диэлектрического слоя нанесение ПЛБ не меняет свойств подложки.

На основе ПЛБ из солей жирных кислот с длинной цепью (C_{16} – C_{30}) были разработаны анализаторы спектра рентгеновского излучения, существенно расширившие возможности отечественного приборостроения в области рентгеноспектрального анализа легких элементов [3].

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

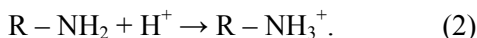
Для получения ленгмюровских пленок прежде всего необходимо, чтобы вещество образовывало стабильные мономолекулярные слои. Этому условию, как правило, удовлетворяют молекулы, имеющие полярную гидрофильную "головку" и длинный углеводородный липофильный "хвост". К таким молекулам, по сути, относятся нерастворимые ПАВ: их полярные головки легко "вписываются" в локальную структуру воды (имеется в виду ближний структурный порядок). В то же время углеводородные гидрофобные хвосты не вписываются в нее, т. к. водородные связи в жидкой воде в этом случае должны перестроиться, чтобы не попасть в область, занятую углеводородным хвостом; такая перестройка структуры

уменьшает энтропию системы и поэтому невыгодна. Таким образом, гидрофобный эффект не предполагает наличия каких-то специальных сил отталкивания между молекулами воды и углеводов, а появляется скорее из-за взаимного притяжения молекул воды, приводящего "к выдавливанию" углеводородного хвоста наружу. В результате на поверхности воды возникает монослой из молекул амфифильного вещества, углеводородные хвосты которого "выжаты" в газовую фазу, а полярные головки находятся в жидкой. Небольшая часть молекул при этом находится в объеме жидкости, т. к. растворимость амфифильных соединений в воде обычно составляет 10^{-6} – 10^{-10} моль/л в зависимости от длины углеводородного хвоста: удлинение цепи на два атома углерода снижает растворимость примерно на порядок.

Свойства монослоя в первую очередь зависят от типа ПАВ. Но тем не менее нельзя судить о монослое без учета влияния водной субфазы. Анион-активные ПАВ (жирные кислоты) диссоциируют по схеме (1)



Смещение равновесия этой реакции происходит за счет изменения pH, и монослой может либо сжиматься, либо расширяться за счет электростатического отталкивания частиц $R-COO^-$. Катионактивные ПАВ (например, предельные амины) ведут себя сходным образом (2), однако поведение монослоя в зависимости от pH диаметрально противоположно:



Анионактивные ПАВ могут вступать в реакции обмена с положительно заряженными ионами, находящимися в растворе:



Реакции (3) и (4) являются простым примером получения химических соединений в монослое. Ионы могут притягиваться электростатически, адсорбироваться или образовывать нерастворимые соли. Увеличение содержания металла в монослое приводит к уменьшению площади, приходящейся на молекулу. Но этого может и не происходить, если адсорбируется полиядерный комплекс гидратированного металла $[Me_p(OH)_q]^{n+}$.

Монослой может находиться в различных состояниях в зависимости от величины двумерного поверхностного давления (π) или площади, приходящейся на одну молекулу. При высоком давлении, т. е. в случае плотной упаковки молекул, он находится в конденсированном состоянии и характеризуется малой сжимаемостью. Находясь в таком состоянии, он будет переноситься на твер-

дую основу при ее возвратно-поступательном движении перпендикулярно к поверхности раствора. Многократное повторение процедуры приводит к получению многослойной регулярной структуры.

Измерение двумерного поверхностного давления является и методом исследования свойств монослоев. Величина π численно равна изменению удельной свободной поверхностной энергии при замене поверхности чистого раствора (с энергией σ^0) на поверхность, занятую мономолекулярной пленкой (с энергией σ):

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (5)$$

ПЛБ жирных кислот обычно содержат двухвалентные ионы металлов, например Cd^{2+} . Такие пленки хорошо изучены многими экспериментальными методами [4–8]. Однако очень мало работ о создании и описании пленок трехвалентных металлов. Несмотря на то что в работах [8, 10] такие пленки считаются мало пригодными для переноса на твердую подложку из-за их неэластичности (твердости), Джонсон с соотр. [10] сообщает о возможности нанесения арахидата иттрия и отмечает, что из-за сходности с иттрием лантаниды могут быть использованы для переноса по методу ЛБ.

ПЛБ, содержащие ионы трехвалентных металлов, имеют некоторые потенциальные преимущества по сравнению с пленками двухвалентных металлов. Они очень устойчивы как на поверхности жидкости, так и на твердой подложке. Устойчивость важна, например, для исследований в глубоком вакууме. Более того, некоторые из редкоземельных элементов обладают высоким магнитным моментом и могут составлять двумерные магнитные структуры. Магнитный порядок может привести к поверхностным взаимодействиям с "умными" подложками, как это происходит в сверхпроводящих пленках, где возможно управление плотностью критического тока с помощью нажима на поверхность. В будущем такие системы могут применяться в качестве молекулярной магнитной памяти или химически функционализированных сверхпроводимых переключателей для молекулярных магнитных пленок.

В работе [11] арахидиновая кислота была нанесена из раствора хлороформа (1 мг/мл) на субфазу, содержащую хлориды лантанидов. Концентрация соли в субфазе составляла 10^{-4} М, pH поддерживался буфером $NaHCO_3$ в пределах от 5.8 до 6.0. Для переноса использовалась кремниевая подложка, покрытая слоем золота 150 нм, после стандартной процедуры травления. Были приготовлены 10-слойные ПЛБ каждого арахидата лантанида $(C_{19}H_{39}COO)_3Ln$ при давлении 30 мН/м и скорости погружения подложки от 1.5 до 5 мм/мин.

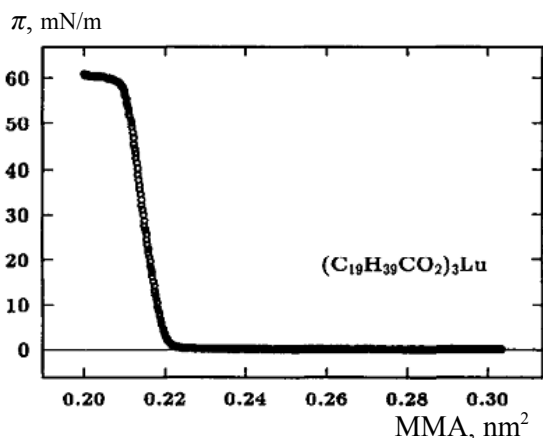


Рис. 1. Изотерма сжатия арахидата лютеция [11].
pH = 5.89, T = 25 °C

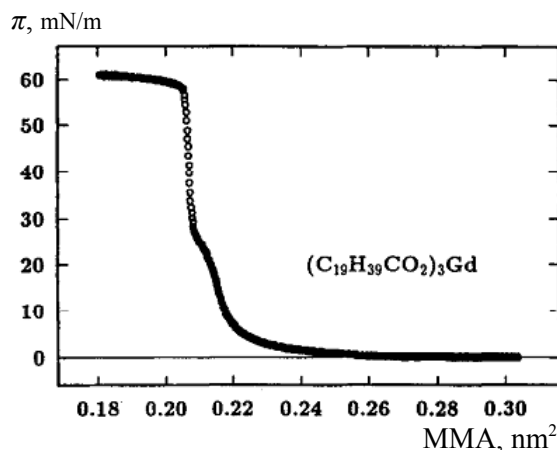


Рис. 2. Изотерма сжатия арахидата гадолиния [11].
pH = 5.86, T = 25 °C

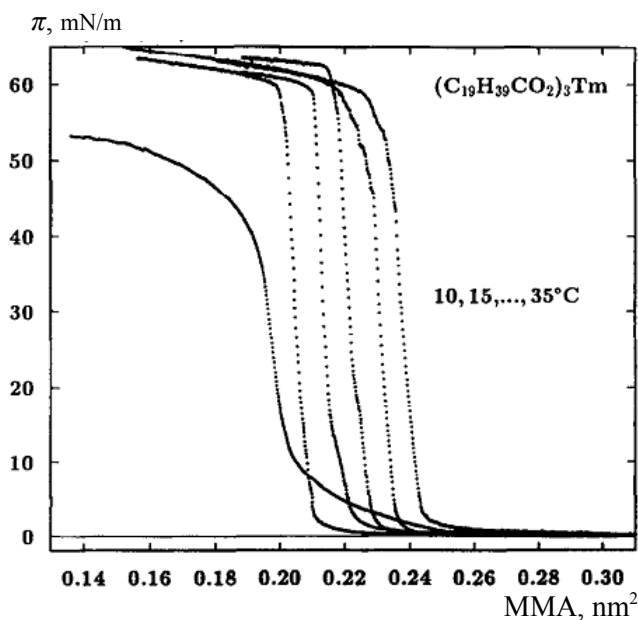


Рис. 3. Температурная зависимость изотерм сжатия арахидата тулия [12]

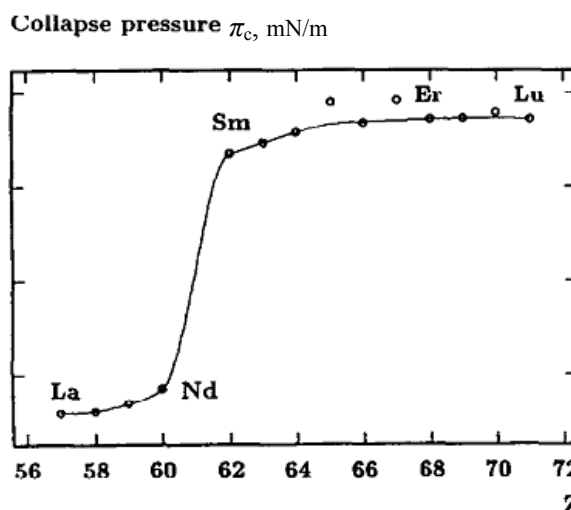


Рис. 4. Зависимость давления коллапса от атомного номера элемента [12]

Для арахидатов лантанидов можно выделить два вида изотерм сжатия. Монослой арахидата лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гольмия и лютеция проявляют один более или менее резкий фазовый переход от двумерной газовой фазы к конденсированной (рис. 1). Арахидаты гадолиния, тербия, диспрозия, эрбия, тулия и иттербия проходят через все фазы: хорошо различимы газообразная, жидко-растянутая, промежуточная, жидкоконденсированная и твердая фазы (рис. 2).

Для отождествления фазовых переходов была изучена температурная зависимость изотерм арахидата тулия. На рис. 3 можно увидеть образование промежуточной фазы и ее развитие при более высоких значениях поверхностного давления. Для двух самых высоких температур промежуточная фаза поглощается областью коллапса. Эти наблюдения согласуются с результатами Харкинса с сотр. [13], который проводил подобные эксперименты с чистыми жирными кислотами, такими как пентадециловая и пальмитиновые кислоты.

График зависимости давления коллапса от атомного номера, т. е. образование беспорядочной трехмерной фазы, показывает незначительный рост до атомного номера 60, резкий рост между номерами 60 и 62 и следующее за ними плато (рис. 4). Элемент 61 (прометий) отсутствует, т. к. он радиоактивен, вследствие чего нельзя проверить зависимость на этом участке.

Устойчивость пленок во времени при постоянном поверхностном давлении 30 мН/м (давление переноса на твердую подложку) возрастает с увеличением атомного номера. Однако форма зависимостей различна, т. к. эти две различные формы устойчивости зависят от различных термодинамических функций состояния.

Значительное сходство обнаружено между зависимостями давления коллапса арахидатов и энергии Гельмгольца для ацетатов редкоземельных элементов от атомного номера [14, 15]. Сравнение ацетатов с арахидатами вполне оправдано, поскольку оба вещества имеют карбоксильную группу, соединенную с ионом редкоземельного элемента. Длинный углеводородный хвост, по видимому, незначительно влияет на термодинамические свойства головной группы.

Энергия Гельмгольца связана с термодинамической константой реакции, которая отражает силу химического взаимодействия реагентов. Временная стабильность, вероятно, связана с растворимостью редкоземельных элементов, ход кривых обнаруживает явное сходство [15].

С помощью HIID (Heavy Ion Induced Desorption) масс-спектрометрии в ПЛБ арахидата неодима обнаружены ионы депротонированной арахиновой кислоты Arh^- и соль арахиновой кислоты вида $(\text{Arh}_3\text{Ln})\text{Arh}^-$ (Ln — ион редкоземельного элемента). Пиков, соответствующих солям моно- и дивалентных редкоземельных элементов, димеров арахиновой кислоты или гидроксидов не обнаружено. Сходные результаты для арахидатов некоторых редкоземельных элементов описаны в [17]. Особенность масс-спектрометрии заключается в том, что при десорбции молекул с подложки они меняют свой состав. Вопреки реальной координации в пленке обнаружены трехвалентные ионы редкоземельных элементов, окруженные четырьмя отрицательно заряженными кислотными остатками арахиновой кислоты. Нейтральные молекулы Arh_3Nd не могут быть определены этим типом масс-спектрометрии. Причиной наблюдаемой координации с четырьмя ионами кислоты является процесс разупорядочивания при облучении пленки тяжелыми ионами. Четвертый остаток арахиновой кислоты присоединяется к Arh_3Nd , возможно, за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия. Отсутствие пика димера является дополнительным доказательством трехвалентного коорди-

нирования ионов редкоземельных элементов в пленке, т. к. связывание дополнительных молекул жирных кислот слабее, чем димеризация. Более того существует второй значительный пик 311.5 а.е.м., отвечающий мономеру депротонированной арахиновой кислоты Arh^- . Эти мономеры получаются при частичном разрушении ПЛБ при облучении ионами ^{127}I энергией 50 МэВ и обычно появляются в каждом спектре соли жирной кислоты.

Таким образом, не наблюдается никаких других пиков, кроме $[\text{Arh}_n\text{Nd}]\text{Arh}^-$, что позволяет предположить, что других степеней окисления ионы редкоземельных элементов не проявляют. Следовательно, пленки арахидата ниобия образованы только трехвалентными ионами, полностью связанными с молекулами арахиновой кислоты. Более того, вопреки результатам Джонсона с сотр. [11] никаких гидроксидов вида $[\text{Arh}_n(\text{OH})_m\text{Nd}]\text{Arh}^-$, которые соответствуют $\text{Ln}^{(n+m)+}$, не обнаружено. Результаты хорошо согласуются с исследованиями других систем арахидатов редкоземельных элементов, выполненных Шурром с сотр. [17].

В работе [9] высказано предположение, что соли трехзарядных катионов не могут быть перенесены на твердую подложку. Однако в работе [10] получены пленки стеаратов трехвалентного железа и доказано с помощью масс-спектрометрии, что основным структурным звеном являются дистеараты железа и их гидратные формы. И, учитывая высокую степень шероховатости пленки по сравнению с ее толщиной, можно отметить, что перенос ПЛБ трехвалентных металлов прошел вполне удовлетворительно.

В настоящее время в монослой или на твердой подложке получено большое число различных соединений, и в рамках обзора каждое соединение рассмотреть не представляется возможным. Основные тенденции развития синтеза соединений в монослой могут быть отражены в нескольких наиболее интересных примерах.

Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) — цилиндры без сердечника, состоящие из одного или более сотовых слоев углерода. Они являются пятой аллотропной модификацией углерода после аморфного углерода, графита, алмаза и фуллеренов. Впервые однослойные нанотрубки найдены в 1991 г. [18] и были описаны в работах [19] и [20].

Основной недостаток различных методик получения нанотрубок состоит в том, что полученные нанотрубки произвольно ориентированы и собраны в пучки (рис. 5). Организация УНТ в параллельные моноплавленные структуры осуществляется различными методами. Впервые успешный рост направленных углеродных трубок

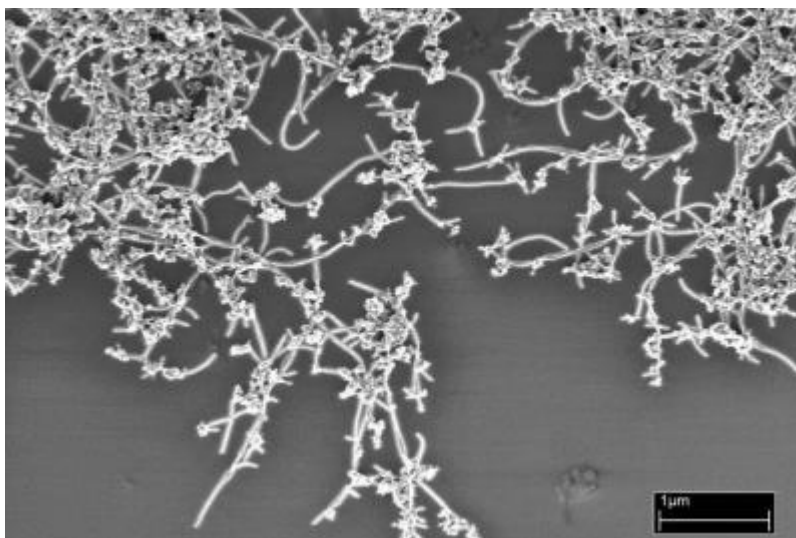


Рис. 5. Пучки углеродных нанотрубок [19]

осуществлен тепло-химическим осаждением паров [21]. Основным недостатком метода является высокая температура и, следовательно, узкий выбор подложек. Это обстоятельство побудило к поиску низкотемпературных методов. Среди них используется электрофорез [22], электролиз [23], газовое осаждение [24], методы Ленгмюра—Блоджетт и Ленгмюра—Шеффера (ЛШ) [25], шаблонный метод [26], самоорганизация [27, 28], растяжение полимерных пленок с дисперсией УНТ [29]. Среди этих методик метод ЛБ широко распространен из-за его возможностей построения высокоорганизованных молекулярных структур на большой площади, контроля толщины и состава пленок на молекулярном уровне [30]. Следовательно, он позволяет более легко по сравнению с другими методами осуществить последовательную сборку одномерных и наноразмерных блоков. Другим важным преимуществом метода является использование очень малых количеств вещества по сравнению с другими методами иммобилизации.

Использование метода ЛБ ограничивается растворимостью углеродных нанотрубок, поэтому для взаимодействия с трубками необходимо использовать ПАВ, полимеры или вводить в них органические функциональные группы [31–35]. Более того, проводя параллель с фуллеренами [35], функционализация УНТ на периферии является основой для успешного применения метода. В результате такого подхода могут быть достигнуты две основные цели: а) возможность удержать УНТ в органических растворителях и б) уменьшить межмолекулярные взаимодействия.

Методика получения монослоев УНТ, разработанная Антолини с сотр. [36], основана на способ-

ности жирных кислот действовать как формирующее пленку вещество для неамфифильных соединений. Поэтому в его работе были использованы различные смеси однослойных УНТ с арахидиновой кислотой (АК). Соотношение масс УНТ/АК в растворе для нанесения пленки составляло от 1.8 до 1000 %. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) образца пленки, полученной путем высыхания капли 10 % раствора УНТ/АК на подложке, показывает наличие трехмерных агрегатов однослойных УНТ-пучков, что свидетельствует о том, что сами по себе жирные кислоты не в состоянии дезорганизовать пучки.

Анализ ПЛБ, состоящей из арахидата кальция и однослойных УНТ, сделанный с помощью рентгена, показывает, что нанотрубки изменяют структуру чистых CaArh -пленок. Если отношение УНТ/АК меньше 10 %, то структура пленок практически не меняется, но при увеличении концентрации нанотрубок шероховатость поверхности увеличивается. При отношении более 500 % регулярная структура бислоя CaArh полностью разрушается. Анализ данных SEM пленки Ленгмюра—Блоджетт (в отличие от результатов для пленки, полученной путем высыхания капли раствора на подложке) указывает на активную роль воды в дезорганизации трехмерных агрегатов УНТ, способствуя образованию меньших островков.

В своей работе [38] Занг сначала готовит суспензию нанотрубок диаметром порядка 1.0–1.6 нм и длиной около 100–500 нм в дихлорэтаноле (ДХЭ) и затем переносит монослой на SiO_2/Si подложки. С помощью AFM доказано хорошее параллельное расположение УНТ.

Ди Люччио с сотр. [39] пытались упорядочить однослойные УНТ в очень организованных ПЛБ докзоноата (бегената) кадмия. Один монослой УНТ переносили при давлении от 15 до 45 мН/м поверх 5–6 слоев кадмиевой соли жирной кислоты, перенесенной при давлении 27 мН/м. Нанесенные слои исследовались с помощью рентгеновского отражения и сканирующей электронной спектроскопии (SEM), и были показаны морфология и структура пленок в зависимости от давления переноса и количества перенесенных монослоев. Прежде всего следует подчеркнуть, что хорошая упорядоченность и периодичность структуры жирной кислоты не нарушалась внедрением нанотрубок.

Гозалес с сотр. [40, 41] предложил использовать ПЛБ УНТ в качестве активного слоя на датчиках для обнаружения летучих ароматических соединений. Очищенные углеродные нанотрубки были перенесены на твердые подложки, предварительно покрытые 20 слоями арахидата кадмия. CdArh был использован как буферный материал, обеспечивающий поддержку адгезии УНТ на твердой подложке. Суспензия нанотрубок в хлороформе наносилась на поверхность деионизированной водной субфазы, содержащей 10^{-4} М CdCl₂. Степень переноса при давлении 45 мН/м была около 0.5–0.7 [42]. Сообщается [43], что датчик с 20 слоями CdArh и 2 монослоями однослойных УНТ в качестве активного слоя показали отклик более чувствительный, чем системы без добавления УНТ при всех значениях давления насыщенного пара для всех тестируемых органических соединений. Наблюдалась хорошая воспроизводимость, восстанавливаемость и стабильность измерений датчика.

Джиа с сотр. [44] пошел по пути функционализации нанотрубок и ввел амидную функцию на периферию УНТ: $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$. Перенос суспензии этого производного на границу вода—воздух при низком давлении дает изотропное распределение нанотрубок по поверхности; высокое поверхностное давление хорошо ориентирует монослой с УНТ, нанотрубки выстраиваются перпендикулярно направлению движения барьера. Циклическое сжатие-расширение пленок на поверхности воды показало, что чем ниже скорость барьера, тем меньше отрицательный гистерезис, поскольку в этом случае нанотрубки более эффективно ориентируются параллельно. Авторы подчеркивают тот факт, что основополагающее значение при ориентации нанотрубок в направлении сжатия имеют два параметра, характерных для метода ЛБ, — сжатие и выравнивание, вызванное движением. Оси нанотрубок в ПЛБ располагаются в направлении погружения в случае, когда твердая подложка ориентирована параллельно барьеру.

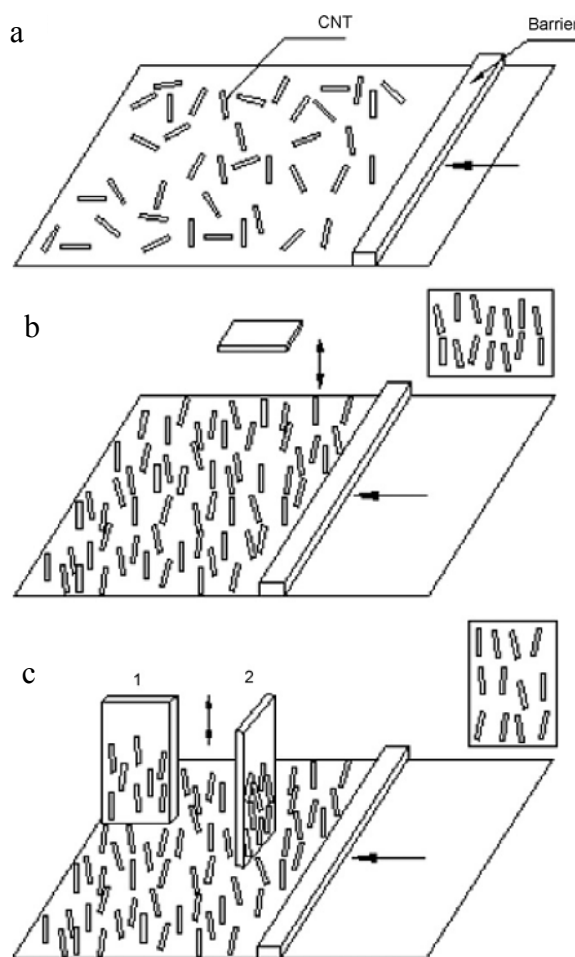


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая выравнивание УНТ, вызванное потоком при движении барьера (a); перенос пленки путем горизонтального (b) и вертикального (c) погружения подложки. Положения 1 и 2 на схеме (c) представляют структуры, полученные при расположении подложки параллельно и перпендикулярно барьеру [30]

Для этих же систем интересным является также изменение параметра ориентационного порядка [45] УНТ с различной средней длиной. Было отмечено, что соотношение длины к диаметру УНТ очень важный параметр, определяющий организацию нанотрубок в монослой. Наиболее регулярные пленки были получены для УНТ со средней длиной 1500 нм. ПЛБ, содержащие до 18 слоев, были перенесены при давлении 35 мН/м с воспроизводимой степенью переноса, близкой к единице.

Ли и Цзанг [46] также использовали функционализированные однослойные УНТ. Сначала исходные нанотрубки были окислены смесью серной и азотной кислот (3:1 по объему), затем обработаны тионилхлоридом и октадециламином. Конеч-

ный продукт растворяли в различных органических растворителях; полученная суспензия была устойчива на протяжении нескольких месяцев. УНТ переносились на твердую подложку как методом ЛБ, так и методом Ленгмюра—Шеффера. SEM пленок на кремниевой подложке показал, что при низких поверхностных давлениях УНТ упакованы неплотно и имеются пустоты. При 30 мН/м УНТ выровнены только за счет сжатия. При более высоких давлениях монослой коллапсирует с образованием трехмерных структур. С другой стороны, в случае вертикального погружения работает второй механизм ориентации, т. е. организация, вызванная потоком. В результате нанотрубки организованы в соответствии с направлением погружения (рис. 6).

Нековалентно функционализированные УНТ были упакованы в плотные монослои Ли с сотр. [47]. Нанотрубки были суспензированы в 1,2-дихлорэтаноле с растворенным poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-p-phenylenevinylene) (PmPV). Благодаря хорошему сродству полимера к краям нанотрубок они растворились в ДХЭ без остатка несвязанных молекул PmPV; суспензия была устойчива в течение нескольких месяцев. Суспензия в дальнейшем использовалась для создания монослоя и его переноса на различные подложки (SiO₂/Si, стекло, пластик и т. д.). AFM и микро-рамановская спектроскопия позволяют наблюдать плотноупакованные и упорядоченные УНТ на больших площадях подложки. Выравнивание происходит перпендикулярно направлению сжатия. Большие пропорции нанотрубок вызывают некоторые дефекты в структуре пленки в виде пустот, изгибов и зацикленных нанотрубок.

Го с сотр. [48, 49] получил растворимые в обычных органических растворителях (хлороформ, толуол, сероуглерод) нанотрубки путем присоединения стеариламинных групп к обоим концам трубок. Смесь УНТ/поли(N-додецилакриламид) (ПДДА) была растворена в хлороформе и нанесена на поверхность воды. Изотермы сжатия показывали хорошую стабильность с давлением коллапса 51 мН/м. Такое поведение связано с достаточной смешиваемостью боковых групп в обоих веществах (додециламин и стеариламин). Поверхностная плотность монослоев составила $2.0 \cdot 10^{-4}$ мг/см². Это значение на 16.3 % ниже, чем теоретическое, что свидетельствует о том, что функциональные группы на концах выступают в качестве прокладок между нанотрубками, образуя расширенный монослой, который при скорости 5 мм/мин был успешно перенесен на гидрофильные подложки (стекло, кварц и кремний). Качество переноса было подтверждено линейной зависимостью пика поглощения 1820 нм для различных пленок с различной толщиной и числом слоев.

Кроме того, пьезоэлектрические кварцевые микровесы дали еще одно подтверждение хорошего переноса. Также исследования с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM) показали, что присутствие длинных алкильных хвостов привело к ухудшению разрешения снимков. Облучение образцов УФ-светом ртутной лампы привело к распаду производных, и нанотрубки из-за их высокой стабильности сохранились на твердой подложке и были различимы в виде блестящих линий. Как и в прошлом случае, в этом УНТ были организованы в среднем в том же направлении, что и направления погружения подложки.

Аналогично Джиа с сотр. [44], и Ли, и Занг [46], Ким с сотр. использовали однослойные УНТ, модифицированные производными октадециламина, растворимые в некоторых органических растворителях. Сначала исходные нанотрубки были окислены смесью H₂O₂/H₂SO₄, обработаны тионилхлоридом, и затем была проведена реакция с октадециламином. Пленки были перенесены как методом ЛБ, так и методом ЛШ и на гидрофильные, и на гидрофобные подложки [49, 51]. Соответствующие монослои на водной поверхности были стабильны, с малым гистерезисом при растяжении-сжатии при давлении около 30 мН/м. Строгое соответствие спектров с нефункционализированными УНТ свидетельствует о том, что химическое изменение и перенос на твердую подложку практически не влияют на распределение электронных уровней.

Также в этом исследовании были предложены два механизма организации нанотрубок в перенесенных слоях: компрессионное выравнивание и выравнивание, вызванное потоком. В то время как первое действует только при горизонтальном погружении, второе становится принципиальным при вертикальном. Учитывая, что оптические переходы в нанотрубках строго соответствуют направлению поляризации света [52], степень дихроизма была определена как для ПЛБ, так и для ПЛШ и также для ПЛБ на твердой подложке, ориентированной при погружении перпендикулярно и параллельно барьеру. Результаты ясно показывают, что в случае вертикального переноса вызванная потоком ориентация управляет организацией нанотрубок, преимущественно ориентируя их вдоль направления погружения.

Крстич с сотр. [53] диспергировал нанотрубки в матрице додецилсульфата лития (LDS). Для того чтобы избежать растворения нанотрубок в водной субфазе, в воду был добавлен гидрохлорид полиаллиламида. Взаимодействие молекул LDS с положительно заряженным полиаллиламидом стабилизировало монослой на поверхности водной субфазы.

Одним из самых новейших применений ПЛБ УНТ является создание зонда для атомной сило-

вой микроскопии. Ли с сотр. [54] продемонстрировал удобство таких УНТ/AFM-зондов по сравнению с традиционными кремниевыми. УНТ были модифицированы по краям тиофенильными группами. Изотермы сжатия монослоев этих производных показывают быстрый переход от газовой фазы к кристаллической. Впервые был успешно выполнен перенос монослоя на кончик обычного AFM-зонда при поверхностном давлении 50 мН/м при вертикальном погружении со скоростью 1 мм/мин (рис. 7).

Такой метод нанесения имеет следующие преимущества.

- Полученные зонды имеют четко ориентированную структуру УНТ.
- В результате, благодаря эффективному взаимодействию УНТ друг с другом, образуются чрезвычайно плотные и механически устойчивые УНТ-зонды.
- Имеется возможность одновременной многочисленной модификации AFM-зондов углеродными нанотрубками.

Следует отметить, что зонды, модифицированные УНТ, гораздо менее подвержены боковым

колебаниям, т. к. их размеры, около 10 нм в диаметре и 50–80 нм в длину, лежат в пределах сильного ван-дер-ваальсова и π - π взаимодействия между поверхностью зонда и нанотрубками, что приводит к улучшению четкости и качества изображения.

Полиоксометаллаты

Анионные многоцентровые группировки переходных металлов, называемые полиоксометаллатами (ПОМ) [55–61], относятся к весьма большому и очень быстро развивающемуся классу неорганических соединений. Первая публикация по этой теме принадлежит Берцелиусу (1826 г.). ПОМ весьма интересны как с теоретической точки зрения, так с точки зрения их практического применения. Они могут подвергаться почти беспрецедентным модификациям для достижения свойств и характеристик в зависимости от цели применения. Их молекулярные свойства включают: молекулярный состав, размер, форму, плотность заряда, окислительно-восстановительные потенциалы

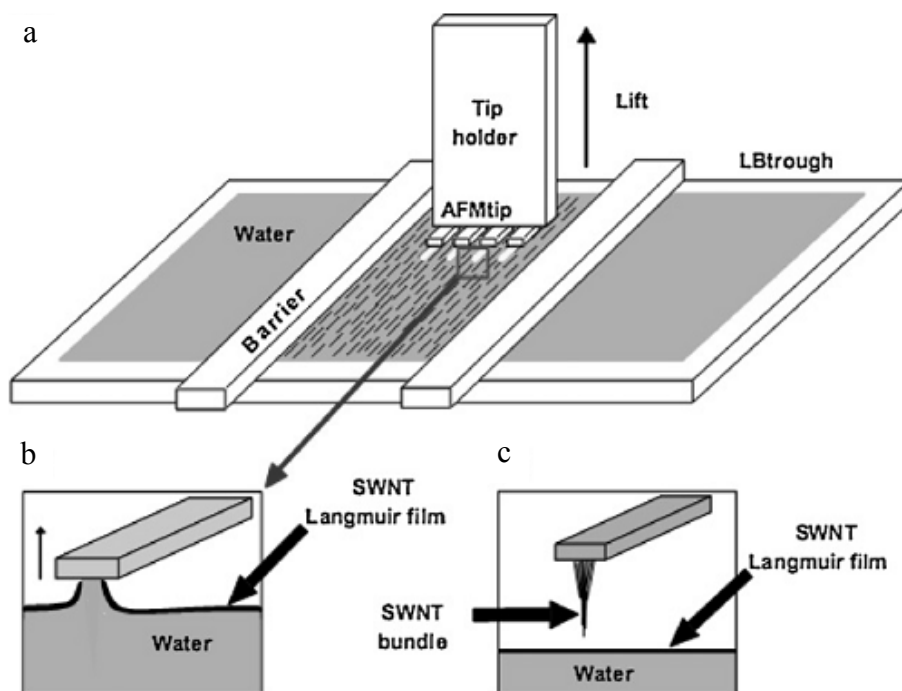


Рис. 7. Схема переноса нанотрубок на кончик AFM-зонда [30]

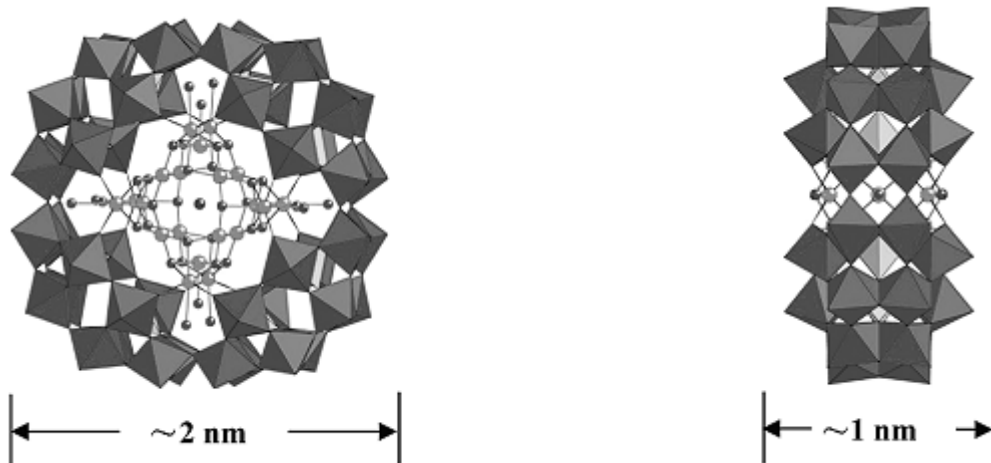


Рис. 8. Изображение молекулы Cu20 [62]

(в основном и возбужденном состояниях), кислотность и растворимость. Путем подбора противокатионов ПОМ могут быть переведены в раствор как в полярных, так и неполярных жидких фазах, что является их уникальной способностью [60].

Исключительное разнообразие выделенных производных ПОМ показывает, что в них могут быть встроены большинство элементов Периодической системы. Для этого подобраны разнообразные реакции замещения одного или больше металлических центров (элементы p-, d- и f-блоков), введения органических или металлоорганических лигандов в родительскую структуру ПОМ. ПОМ представляют собой типично неорганические вещества и трудно подвергаются переносу, особенно если напрямую сформированы в виде тонких пленок. Метод ЛБ является эффективным методом введения ПОМ в органическую-неорганическую гибридную пленку с хорошо организованной структурой. Существует два основных метода введения ПОМ в ПЛБ [62]:

1. Нанесение катионактивного ПАВ на раствор ПОМ с получением ПЛБ, содержащей оба компонента за счет их электростатического взаимодействия на границе раствор—воздух. Приготовленные таким образом пленки проявляют интересные магнитные свойства, фотохромные свойства под действием УФ-излучения, фотофизическую и электрическую проводимости и фотолюминисцентный отклик на действие кислотных и основных газов.

2. Замещение противоионов ПОМ молекулами катионактивного ПАВ. В результате образуется ПАВ-инкапсулированный ПОМ (ПИП). При нане-

сении ПИП на границу раздела вода—воздух образуются стабильные монослои.

Первым методом были получены наночастицы Ag, включенные в гибридную пленку диоктадециламин/12-молибденфосфорной кислоты (РМо12), путем восстановления РМо12 двумя путями. Был обнаружен синергетический эффект между образованными наночастицами металла и РМо12 в тонких пленках [63]. Корц и Мал получили Cu20 — колесовидные фосфаты вольфрама $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$, которые были выделены в виде соли [64]



Полианион Cu20 состоит из очень симметричных гидроксипупрат-кластеров $\{\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}\}$, которые включены в полости "колеса" $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\}$ (рис. 8). Это соединение используется для каталитического восстановления NO_x [65] в качестве подложки для нанесения пиролизного графита [66]. Как показывают эксперименты по лазерному рассеянию, Cu20 ассоциируют в воде с образованием сферических агрегатов очень большого размера (десятки нанометров) [67]. Совсем недавно Cu20 был использован в качестве эффективного гетерогенного катализатора для аэробного окисления n-гексадекана без использования растворителей [68].

Гибридное соединение ДОДА-Cu20 (рис. 9), полученное вторым методом, нерастворимо в воде, но легко растворимо в органических растворителях — хлороформе, бензоле и толуоле — в отличие от чистого Cu20, который растворим только в воде. Следовательно, он был успешно инкапсулирован в ДОДА с образованием гидрофобной поверхности.

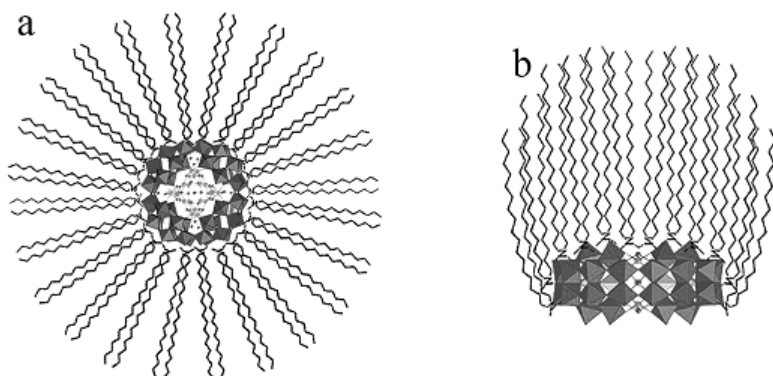


Рис. 9. Схематическое изображение химической структуры гибридного соединения ДОДА-Cu₂₀. а — структура в твердом состоянии, б — структура в монослое [62]

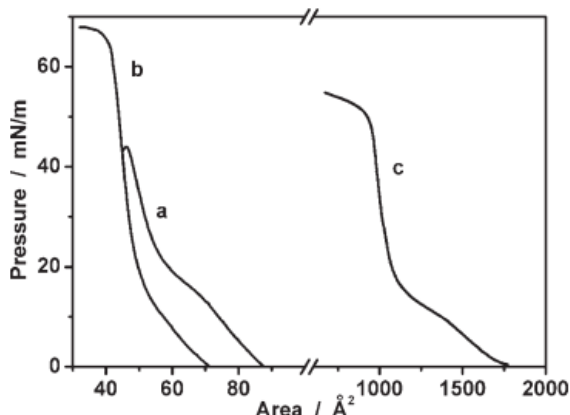


Рис. 10. Изотермы сжатия монослоя ДОДА (а), монослоя ДОДА на растворе Cu₂₀ (б) и монослоя ПАВ-инкапсулированного ДОДА-Cu₂₀ (с) [62]

Для проверки термической стабильности соединения ДОДА-Cu₂₀ подвергалось нагреванию в атмосфере азота в интервале температур 30–700 °С. При нагревании от 30 до 160 °С происходит потеря кристаллизационной воды, которая была оценена примерно в 18 молекул. Вторая потеря массы в 48.54 % происходит в интервале 286–637 °С. Сочетание методов гравиметрического и элементного анализов позволяют получить следующую формулу ДОДА-Cu₂₀:



Атомы лития присутствуют в формуле, т. к. в качестве растворителя был использован водный раствор 0.1M LiCl.

Изотерма ДОДА на растворе Cu₂₀ имеет более высокое давление коллапса и более низкую площадь, приходящуюся на молекулу, по сравнению с монослоем ДОДА на воде (рис. 10). Следовательно, монослой ДОДА на растворе Cu₂₀ более плотный, чем на воде, очевидно из-за электроста-

тического взаимодействия между ними. Кроме того, молекулярная площадь, полученная экстраполяцией прямолинейного участка изотермы к нулевому давлению, для ДОДА составляет 0.62 нм², а для ДОДА на растворе Cu₂₀ — 0.52 нм². Это очень близко к размерам головной группы ДОДА (0.57 нм²) в кристаллическом состоянии [69], поэтому можно заключить, что монослой ДОДА на растворе Cu₂₀ имеет очень плотную упаковку.

На изотермах ДОДА-Cu₂₀ наблюдается резкое увеличение поверхностного давления вплоть до давления коллапса в 55 мН/м. Монослой характеризуется типичным конденсированным состоянием, площадь на молекулу, полученная экстраполяцией прямолинейного участка изотермы к нулевому давлению, составляет 11.13 нм². Эта площадь в 20 раз больше, чем для чистого ДОДА, однако она меньше предполагаемой по стехиометрическому соотношению ДОДА в гибридном соединении. Причиной этого может быть:

- 1) наличие сильного электростатического взаимодействия ДОДА с Cu₂₀, в результате чего монослой уплотняется, как показано на рис. 9, б;
- 2) переплетение алкильных цепей в монослое;
- 3) молекулы ДОДА в монослое сильно искривлены или ДОДА-Cu₂₀ частично диссоциирует с отщеплением молекул ДОДА.

Для оценки переноса монослоев на кварцевые подложки были получены спектры поглощения. По сравнению со спектрами Cu₂₀ в 0.1 M растворе LiCl пик при длине волны 262 нм, который связан с внутримолекулярным переносом заряда, в ПЛБ слегка смещен (от 262 к 275 нм для ДОДА на растворе и от 262 к 270 для ПЛБ ДОДА-Cu₂₀), что позволяет сделать вывод о том, что структура Cu₂₀ в ПЛБ практически не меняется. Такая картина характерна для многих ПЛБ, содержащих ПОМ [70]. Также наблюдается прямая зависимость интенсивности поглощения при 262 нм от числа перенесенных слоев. Следовательно, при

каждом цикле погружения образуется стабильная непрерывная пленка.

Эксперименты по рентгеновскому рассеянию свидетельствуют о слоистой структуре ПЛБ ДОДА, перенесенных с раствора Cu_2O с расстоянием между слоями 5.0 нм (рис. 11, а). Структура ПЛБ ДОДА представляет собой слои на расстоянии 3.9 нм друг от друга (рис. 11, б). Однако рентгеновские спектры этой пленки имеют пики, отвечающие расстояниям 5.2 и 2.6 нм, что свидетельствует о наличии других слоистых структур с межслойным расстоянием 5.2 нм (рис. 11, с), которые сходны со структурой ДОДА, перенесенного с раствора Cu_2O . Для уточнения структуры была применена поляризационная ИК-спектроскопия: средний угол наклона углеводородных цепей в ПЛБ ДОДА, перенесенных с раствора Cu_2O , составляет 47° , а в ПЛБ ДОДА- Cu_2O 52° .

В ПЛБ ДОДА, перенесенного с раствора Cu_2O , молекулы ДОДА располагаются в два слоя — с каждой стороны от монослоя Cu_2O . Это характерно и для других ПОМ-содержащих ПЛБ [71–73]. Следовательно, средняя длина ДОДА в такого рода ПЛБ составляет около 3.1 нм, в то время как средняя длина ДОДА в ДОДА- Cu_2O составляет 2.8 нм. Учитывая, что Cu_2O является полианионом колесообразной формы с диаметром 2.0 нм и толщиной 1.0 нм (рис. 8), предполагают два варианта его упаковки в ПЛБ.

Согласно результатам экспериментов по рентгеновскому рассеянию и значению средней длины ДОДА в ПЛБ, перенесенных с раствора Cu_2O , практически все цепи ДОДА располагаются диа-

метрально. Т. е. ось, проходящая вдоль диаметра молекулы Cu_2O , расположена перпендикулярно подложке. Расчетная толщина слоя составляет около 5.1 нм, что хорошо согласуется с результатами 5.0 нм экспериментов по рентгеновскому рассеянию. Таким образом, для ПЛБ ДОДА, перенесенных с раствора Cu_2O , существует только одна структура (рис. 11, а). Однако для ПЛБ ДОДА- Cu_2O наблюдаются два типа упаковки. Cu_2O могут быть расположены двумя способами: диаметр молекулы расположен параллельно (рис. 11, б) или перпендикулярно (рис. 11, с) подложке. Расчетные толщины слоев составляют 3.8 и 4.8 нм, что также согласуется с экспериментами по рентгеновскому рассеянию — 3.9 и 5.2 нм. Основной ориентацией Cu_2O является расположение диаметральных осей параллельно подложке (рис. 11, б).

В литературе сообщается о большом числе новых свойств и структур ПОМ, что обуславливает их широкое применение в катализе, магнетизме, биологии, медицине, материаловедении и химическом анализе [74–81]. С другой стороны, их состояние в растворе и структура на твердой поверхности подробно исследованы, что открывает возможности их использования при разработке новых материалов для полупроводниковой техники и создания мембран [82–84]. Кроме того, ПОМ стали перспективными кандидатами для получения ультратонких пленок на различных поверхностях методами Ленгмюра—Блоджетт [85–89], осаждения [90, 91], золь-гель-переноса [92, 93], самоорганизации "слой за слоем" [93–96].

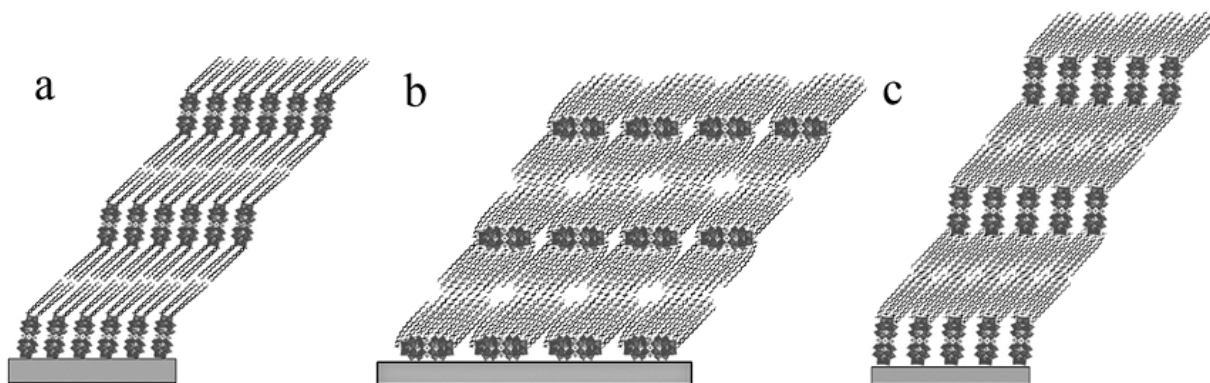


Рис. 11. Схематическое изображение структур ПЛБ ДОДА. а — ПЛБ ДОДА, перенесенный с раствора Cu_2O ; б и с — ПАВ-инкапсулированный ДОДА- Cu_2O с межслойными расстояниями 3.9 и 5.2 нм соответственно [62]

Соединения, содержащие неорганические фрагменты в монослоях на границе жидкость—жидкость

Границы раздела фаз играют важную роль при образовании двумерных самоорганизующихся кристаллов, обеспечивая среду, способствующую организованной сборке. Граница вода—воздух используется для получения пленок металлов и полупроводников, которые имеют потенциальные применения в наностройствах. Например, агрегаты нанокристаллов золота были получены на границе вода—воздух с использованием метода ЛБ [97, 98]. Шмид с сотр. [99] провел самоорганизацию Au55 из раствора $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ в хлороформе в ванне Ленгмюра. Суморджай с сотр. [100] использовал метод Ленгмюра для получения монослоев монодисперсных кристаллов Ru на кремниевых подложках в качестве модели двумерного катализатора. Катализаторы окисления муравьиной кислоты получены в виде ленгмюровских слоев наночастиц $Fe_{20}Pt_{80}$ [101]. Бауенди с сотр. [102] получил монослой монодисперсного оксида триоктилфосфина, покрытого CdSe-квантовыми точками. Действием H_2S на ПЛБ стеарата свинца были сформированы в виде пленок наночастицы PbS [103]. ПЛБ наночастиц оксида железа получены путем нанесения из гексана на границу вода—воздух суспензии олеиновой кислоты, покрытой наночастицами $\gamma-Fe_2O_3$ [104].

В отличие от границы вода—воздух граница раздела жидкость—жидкость (вода—органическая фаза) мало изучена, и только недавно были предприняты попытки понять структуру этой границы. Граница жидкость—жидкость обладает уникальными термодинамическими свойствами, такими как вязкость и плотность. Граница (жидкость—жидкость) — негомогенная область толщиной порядка нескольких нанометров, она не отчетлива, т. к. практически всегда одна фаза незначительно, но растворима в другой. Одна из проблем, которая была детально изучена на границе жидкость—жидкость, относится к реакциям переноса заряда через границу раздела фаз. Распределение ионов и молекул растворителя, которые определяют структуры границы, исследовано Шлоссманом с сотр. [105]. С помощью рентгеновского отражения и моделирования молекулярной динамики авторы обнаружили, что размеры ионов и взаимодействия ион—растворитель влияют на распределение ионов вблизи границы раздела. Значимость границы раздела жидкость—жидкость была отмечена в некоторых других областях, таких как химия природных соединений, клеточная биология и катализ. Граница между двумя несмешивающимися жидкостями предоставляет альтернативный путь для самоорганизации и химического изменения нанокристаллов [106]. Наночастицы высокопод-

вижны на границе раздела и быстро достигают равновесия, снижая поверхностную энергию. На энергетику процесса агрегации на границе жидкость—жидкость влияют три параметра:

- 1) природа межфазной границы;
- 2) природа поверхности частиц на границе жидкость—жидкость;
- 3) эффективный радиус наночастиц: маленькие частицы адсорбируются на поверхности более слабо, чем большие.

С целью изучения взаимодействия между жидкой и твердой фазами и предсказания угла смачивания на твердом веществе Бинкс и Клинт [107] теоретически рассмотрели поверхностную энергию при смачивании частиц кремния. Частица находится в середине границы вода—масло, только если ее угол смачивания равен 90° .

Руссел с сотр. [108] исследовали агрегацию наночастиц CdSe, модифицированного фосфиноксидом, двух различных диаметров путем конкурентной адсорбции на границе толуол—вода с помощью флуоресцентной спектроскопии. Бенкоски с сотр. [109] разработал так называемую "каменеющую" жидкую агрегацию для создания двумерных агрегатов из наноразмерных строительных блоков. Путем исследований взаимодействий различных частиц (заряженных, незаряженных, функционализированных, инертных), нанесенных на границу раздела додекандиолдиметилакрилат—вода, он показал, что наночастицы агрегируются в большое число поверхностных структур. Эти результаты свидетельствуют о важности асимметричных дипольных взаимодействий при образовании поверхностных структур. Имеются несколько различных работ, в которых граница жидкость—жидкость или смесь несмешивающихся жидкостей используются для синтеза или кристаллизации наноструктур и других материалов. Метод Бруста [110], широко используемый для получения нанокристаллов золота путем восстановления $AuCl_4^-$ действием $NaBH_4$ в присутствии алкантиолов, проводят в смеси вода—толуол в присутствии реагента фазо-переносчика, например бромида тетраоктиламмония. Наночастицы CdSe в ПЛБ были получены реакцией водного раствора $CdCO_3$ с CS_2 в CCl_4 [109–112]. Монодисперсные люминисцентные нанокристаллы CdS получены путем смешения раствора кадмий-миристиловой кислоты и н-трифенилфосфиноксида в толуоле с водным раствором тиомочевины при нагревании и перемешивании [113]. Ленгмюровские пленки наночастиц серебра получены на границе вода—дихлорметан [114]. Сонг с сотр. [115] использовал границу бутанол—вода для кристаллизации наностержней Se. Аморфные наночастицы Se были впервые приготовлены в водной среде и перенесены на границу раздела бутанол—вода с использованием поли-

винилпирролидина (ПВП). Читэм с сотр. [116] использовал смесь циклогексанол—вода для получения монокристаллов адипата меди. Несмотря на то что агрегация полученных наночастиц на границе жидкость—жидкость была в какой-то степени изучена, для синтеза наночастиц и их агрегатов такая граница использована не была, пока не был разработан метод получения ультратонких пленок нанокристаллов на границе жидкость—жидкость, который включает в себя использование металл-органических веществ в органической фазе и восстанавливающих сульфидных или окислительных агентов в водном слое. Реакция проходит на границе раздела с образованием пленки.

Использование межфазной границы жидкость—жидкость является прямым и простым методом получения пленок нанокристаллов. Например, для приготовления пленок сульфидов селена в качестве источника серы используется Na_2S , а Na_2Se или N,N -диметилселенмочевина — в качестве источника селена [113].

Одним из предшественников для приготовления пленок наночастиц золота является $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ [117]. Раствор $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ 1.5 ммоль/л в толуоле приливают к водному раствору NaOH 3.25 ммоль/л. Затем в качестве восстанавливающего агента в водную фазу медленно вводят хлорид тетрагидроксиметилфосфония. Легкое розовое окрашивание на границе свидетельствует о начале восстановления соли золота. По мере протекания реакции цвет границы усиливается, образуется твердая пленка.

Пленки состоят из практически монодисперсных частиц золота с диаметром 7 нм, нанокристаллы плотно упакованы с межчастичным расстоянием в 1 нм. Более того, как показывает электронная микроскопия высокого разрешения, частицы представляют собой монокристаллы. Такие пленки нанокристаллов могут быть получены и с использованием других систем: CCl_4 —вода и бутанол—вода. На природу и свойства пленок наночастиц влияют такие параметры, как температура, время реакции, концентрации металлического предшественника и восстановителя, вязкость водного слоя.

При увеличении температуры размеры наночастиц увеличиваются. Значения диаметров составляют 7, 10, 12 и 15 нм при температурах 30, 45, 60 и 75 °С соответственно, однако расстояния между частицами остаются теми же самыми, около одного нанометра. Измерения рентгеновского рассеяния показывают увеличение кристалличности с увеличением температуры.

Увеличение концентрации металлического предшественника приводит к росту количества частиц в пленке, но распределение по размеру существенно не меняется. Толщина пленки также

возрастает с увеличением концентрации металлического предшественника. Использование высокой концентрации восстанавливающего агента приводит к неоднородности пленки с переменным распределением частиц по диаметру. Небольшое увеличение размеров наночастиц золота наблюдалось при увеличении вязкости водной фазы при добавлении глицерина. Реакции на границе раздела фаз, проведенные на безвибрационном столе, приводят к образованию пленок низкой шероховатости, состоящих из частиц меньшего размера.

Пленки золота обладают интересным свойством электронного транспорта, зависящего от температуры реакции [118]. Металлические свойства проявляют пленки, созданные при высокой температуре (>45 °С). Пленки, сформированные при температуре ниже 45 °С, являются изоляторами.

Согласно данным AFM, толщина пленок лежит в пределах 40–140 нм. Рост пленок золота, по данным фотометрии, зависит от времени реакции. Спектры поглощения перестают меняться после 120 мин от начала реакции. К этому времени пленка, по-видимому, состоит из плотно упакованных нанокристаллов.

Было проведено исследование влияния поверхностно-активных веществ (бромид тетраоктиламония (ТОАВ) и бромид цетилтриметиламмония (СТАВ)) на процесс образования наноструктур, когда ионы золота в органической фазе восстанавливаются гидразином в водной фазе [119]. Присутствие ПАВ приводит к расширению фрактальных сетей с размерами фракталов на границе раздела около 1.7 нм. Фракталы представляют собой цветочноподобные сферические блоки, состоящие из пентагональных ветвей (рис. 12).

Равномерные и твердые пленки нанокристаллов золота могут быть разрушены и дезорганизованы действием n -алкантиолов [118, 120]. Добавление алкантиолов сопровождается смещением линий спектров поглощения в сторону уменьшения длины волны, предположительно, из-за ослабления электронных связей между нанокристаллами при увеличении расстояния между ними. Взаимодействие с тиолами также приводит к изменению морфологии пленки. Изменяя длину углеводородной цепи тиола, можно менять расстояние между наночастицами, т. е. смещение длины волны пиков пропорционально длине углеводородной цепи. Скорость дезорганизации пленки также зависит от длины цепи алкантиола — чем длиннее цепь, тем выше скорость.

Наряду с пленками из золота также возможно создание пленок нанокристаллов других металлов, таких как Ag , Pd и Cu , на границе толуол—вода действием $\text{Ag}_2(\text{PPh}_3)_4$, ацетата палладия и $\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ соответственно, растворенным в органической фазе [121, 122]. Реакцией в присутствии

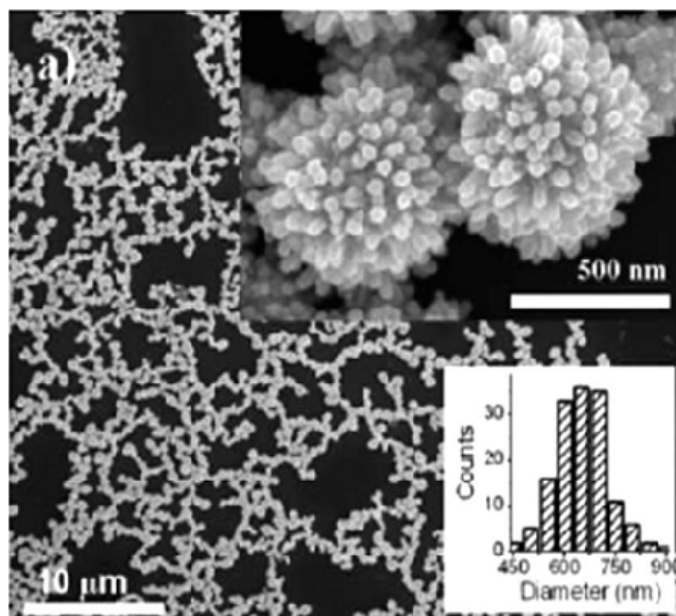


Рис. 12. Фрактальные структуры, образованные цветоподобными наночастицами золота под действием ТОАВ [117]

ТОАВ получены дендритные структуры серебра [119]. Из смесей соответствующих металлических предшественников в органическом слое получены бинарные пленки Au—Ag и Au—Cu и трехкомпонентная Au—Ag—Cu [123].

Для приготовления пленки нанокристаллов CdSe используют растворы сульфида натрия в воде и купферроната $[Cd(cup)_2]$ кадмия в толуоле. В раствор $[Cd(cup)_2]$ для полного растворения вводят несколько капель *n*-октиламина. Раствор толуола медленно добавляют к водному раствору Na_2S . Граница раздела окрашивается в желтый цвет в течение нескольких минут, а окончательно пленка формируется спустя 10 часов.

Реакцией между Na_2S в водном слое и соответствующих металлических купферронатов в органическом слое получены ультратонкие пленки CdS, CuS, ZnS и PdS [124–126]. На ТЕМ-изображениях видны пленки, состоящие из нанокристаллов диаметром 5.5 нм. Увеличение температуры и концентрации реагентов приводит к образованию более крупных кристаллов. При увеличении вязкости водной фазы в 2 раза путем добавления глицерина размер нанокристаллов уменьшился до 3.5 нм. Спектр поглощения нанокристаллов имеет широкий максимум, который смещен в синюю область по сравнению с частицами CdS в объеме.

Действием купферроната кадмия в толуоле на диметилселенмочевину в водном слое получены поликристаллические пленки CdSe на границе органическая фаза—вода. [127]. Рентгеноструктурный анализ (XRD) подтверждает образование кубических структур CdSe. С помощью ТЕМ было

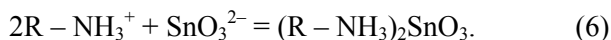
установлено, что пленки состоят из нанокристаллов диаметром от 8 до 20 нм. Все пленки, включая пленку, образованную в течение 3 мин, поглощают в районе 700 нм, что соответствует запрещенной зоне CdSe в объеме, а также имеют полосы поглощения при 485 и 535 нм.

Неорганические ПЛБ на твердых подложках

ПЛБ солей металлов дифильных молекул подвержены термическому разложению. При этом соль диссоциирует с разрушением углеводородного хвоста, и ионы металлов формируют в присутствии кислорода тонкие оксидные пленки. Этот метод получения тонких пленок обладает преимуществами над другими, поскольку не требует создания вакуума и может быть осуществлен при умеренных температурах [9]. Более того, толщина оксидной пленки может меняться в зависимости от числа ЛБ-слоев соли металла. При непосредственном нагревании пленок солей карбоновых кислот двухвалентных металлов происходит формирование островков или капель на ее поверхности до достижения температуры образования оксида, что вызывает разрыв пленок [128, 129]. Непрерывные пленки CdO были получены путем облучения арахидата кадмия УФ-светом в присутствии кислорода [130]. ПЛБ карбоксилатов трехвалентных металлов образуют тонкие оксидные пленки с сохранением однородной слоистой структуры. Некоторые соли металлов не могут образовать пленки, т. к. образуют комплексы с жирными кислотами. В этом случае пленки могут быть образованы с использованием *n*-алкиламинов и комп-

лексных анионов металлов. В последние годы описаны случаи переноса таких ионов, как $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ [133] и комплекса оксалата титана [134], на твердую подложку. Тонкая пленка оксида титана [135] была получена из ПЛБ н-октадециламина титана.

Октадециламин (ОДА) образует стабильные монослои на 10^{-4} М растворе станната натрия при $\text{pH} = 9.2$. Экстраполированная к нулевому давлению площадь на молекулу ОДА составляет $\sim 18 \text{ \AA}^2$ и увеличивается в присутствии станната натрия. Предполагается, что увеличение площади, происходящей на молекулу, происходит из-за образования комплекса по реакции (6):



Устойчивость и сжимаемость монослоев, модифицированных станнатами, позволяют переносить их на твердую подложку. После прокаливания ПЛБ при 300°C в течение 3 ч никакой кристаллической структуры обнаружено не было, однако после нагревания до 600°C в течении 3 ч рентгеноструктурный анализ показал сигналы, характерные для структуры минерала касситерита (оловянный камень).

Для получения частиц со структурой касситерита было увеличено до 54 количество монослоев, перенесенных на твердую подложку. АФМ-изображения показали гранулярную структуру станната ОДА. Размер гранул составил 100–150 нм, толщина пленки около 150 нм. Однако после прокаливании ПЛБ при 300°C структура становится более плоской, а при дальнейшем нагревании до 600°C размер гранул увеличивается до 200 нм. Гранулы представляют собой агрегаты нанокристаллитов размером около 8 нм. Увеличение размеров гранул наблюдалось и в более ранних работах [136].

На ИК-спектрах ПЛБ станната ОДА наблюдаются два пика в области $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям CH_2 -групп углеводородной цепи ОДА. Эти полосы отсутствуют на ИК-спектрах прокаленной при 300°C пленки, указывая на то, что углеводородный слой удален из ПЛБ.

Некоторые оксиды металлов невозможно получить путем комплексообразования в монослое. Примером является получение ПЛБ оксида титана [137]. В этом случае на поверхность воды наносится органическое производное металла, которое образует стабильные монослои. После их переноса на твердую подложку методом ЛБ и прокаливании образуется тонкая пленка оксида металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки Ленгмюра—Блоджетт вследствие высокой вариативности состава и возможности само-

организации в процессе получения имеют важное фундаментальное и прикладное значение при создании новых наноматериалов, обладающих разнообразными (заданными) физико-химическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155, № 6. С. 443–480.
2. Гиновкер А.С., Репинский С.М., Янкович А.И. Получение мульти-молекулярных слоев и исследование их с помощью МДП-систем // Поверхность. 1984. № 2. С. 116.
3. Янкович А.И. Регулярные мультимолекулярные структуры ПАВ – пленки Ленгмюра–Блоджетт // Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991. С. 262–291.
4. Арсланов В.В., Зотова Т.В., Гагина И.А. Монослои и пленки Ленгмюра–Блоджетт стеарата иттрия // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59, № 5. С. 603–607.
5. Outka D.A., Stöhr J., Rabe J.P., Swalen J.D. The orientation of Langmuir–Blodgett monolayers using NEXAFS // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N 6. P. 4076 (12 pages).
6. Hansma H.G., Gould S.A.C., Hansma P.K. et al. Imaging nanometer scale defects in Langmuir–Blodgett films with the atomic force microscope // Langmuir. 1991. V. 7, N 6. P. 1051–1054.
7. Schreck M., Schier H., Güppl W. Thermodesorption of Langmuir–Blodgett films studied by mass spectrometry // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2287–2292.
8. Tippmann-Krayer P., Mohwald H., L'vov Yu.M. Research article structural changes before and during desorption of Langmuir–Blodgett films // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2298–2302.
9. Roberts G. Langmuir–Blodgett Films. Plenum Press, N.Y., 1990. 425 p.
10. Рожкова Е.А., Краснов И.А., Суходолов Н.Г. и др. Исследование поверхностных свойств наноструктур (пленок Ленгмюра–Блоджетт), содержащих ионы железа, и определение их состава с привлечением методов масс-спектрометрии // Научное приборостроение. 2008. Т. 18, № 4. С. 54–61.
11. Johnson D.J., Amm D.T., Laursen T., Gupta S.K. Langmuir–Blodgett deposition of yttrium arachidate // Thin Solid Films. 1993. V. 232, N 2. P. 245–251.
12. Fink C., Hassmann J., Irmer B., Saemann-Ischenko G. Langmuir–Blodgett films of trivalent rare earth arachidates—preparation and characterization // Thin Solid Films. 1995. V. 263. P. 213–220.
13. Harkins W.D., Young T.F., Boyd E. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 954.
14. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Springer, Berlin, 1984. 306 p. (D5: Rare Earth Carboxylates).
15. Grenthe I. Thermodynamic properties of rare earth complexes. III. Free energy, enthalpy, and entropy changes for the formation of rare earth acetate, glycolate and thioglycolate complexes at 25 degrees C // Acta Chem. Scand. 1964. V. 18. P. 283–292.
16. Nadezhina G.V., Ivanov V.I., Shubina V., Plyushev V.E. // J. Gen. Chem. 1966. V. 36. P. 1560–1569.

17. Schurr M., Brandl D., Tomaschko Ch., Schoppmann Ch., Voit H. Langmuir-Blodgett films made from yttrium arachidate // *Thin Solid Films*. 1995. V. 261. P. 271–280.
18. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature* (London). 1991. V. 354. P. 56–58.
19. Iijima S., Ichibashi T. Carbon nanotubes // *Nature* (London). 1993. V. 363. P. 603–605.
20. Bethune D.S., Kiang C.H., Devries M.S. et al. The discovery of single-wall carbon nanotubes at IBM // *Nature* (London). 1993. V. 363. P. 605–607.
21. Huang S.M., Woodson M., Smalley R., Liu J. Optical signatures of the Aharonov-Bohm phase in single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* 2004. V. 4. P. 1025–1028.
22. Kumar M.S., Lee S.H., Kim T.Y. et al. Aligned single-walled carbon nanotubes by Langmuir-Blodgett technique // *Solid-State Electron*. 2003. V. 47. P. 2075–2080.
23. Gao J., Yu A., Itkis M.E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* Large-scale fabrication of aligned single-walled carbon nanotube array and hierarchical single-walled carbon nanotube assembly. 2004. V. 126. P. 16698–16699.
24. Xin H., Woolley A.T. Directional Orientation of Carbon Nanotubes on Surfaces // *Nano Lett.* 2004. V. 4. P. 1481–1484.
25. Kim Y., Minami N., Zhu W. et al. Langmuir-Blodgett films of single-wall carbon nanotubes. Part 1 // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. V. 42. P. 7629–7634.
26. Hwang S.-K., Lee J., Jeong S.-H. et al. Fabrication of carbon nanotube emitters in an anodic aluminium oxide nanotemplate on a Si wafer by multi-step anodization // *Nanotechnology*. 2005. V. 16. P. 850–858.
27. Liu Z., Shen Z., Zhu T. et al. Organizing single-walled carbon nanotubes on gold using a wet chemical self-assembling technique // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 3569–3573.
28. Shimoda H., Ob S.J., Geng H.Z. et al. Self-assembly of carbon nanotubes // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. P. 899–901.
29. Ichida M., Mizuno S., Kataura H. et al. Langmuir-Blodgett films of single-wall carbon nanotubes: layer-by-layer deposition and in-plane orientation of tubes-nanonet network materials // *AIP Conf. Proc.* 2001. V. 590. P. 121.
30. Giancane G. et al. State of art in the preparation, characterisation and applications of Langmuir-Blodgett films of carbon nanotubes // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2010. V. 354. P. 81–90.
31. Gong X., Liu J., Baskaran S. et al. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 1049–1052.
32. Stephan C., Nguyen T.P., Lamy de la Chapelle M. et al. Characterization of singlewalled carbon nanotubes-PMMA composites // *Synth. Met.* 2000. V. 108. P. 139–149.
33. Sandle J., Shaffer M.S.P., Prasse T. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 5967–5971.
34. Woo H.S., Czerw R., Webster S. et al. Organic light emitting diodes fabricated with single wall carbon nanotubes dispersed in a hole conducting buffer: the role of carbon nanotubes in a hole conducting polymer // *Synth. Met.* 2001. V. 116. P. 369–372.
35. Grimes C.A., Mungle C., Kouzoudis D. et al. The 500 MHz to 5.50 GHz complex permittivity spectra of single-wall carbon nanotube-loaded polymer composites // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 319. P. 460–464.
36. Valli L., Guldi D.M. Langmuir-Blodgett Films of C60 and C60 materials // *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties* / D.M. Guldi, N. Martin (Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002. P. 327–385.
37. Antolini F., Di Luccio T., Serra E. et al. Deposition and characterization of Langmuir-Blodgett films of cadmium arachidate/SWCNTs composites // *Surf. Interface Anal.* 2006. V. 38. P. 1285–1290.
38. Zhang G., Wang X., Li X. et al. // *Technical Digest: International Electron Devices Meeting*, 2006. P. 160–163.
39. Di Luccio T., Antolini F., Aversa P. et al. // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 1119–1122.
40. Consales M., Campopiano S., Cutolo A. et al. Sensing properties of buffered and not buffered carbon nanotubes by fibre optic and acoustic sensors // *Meas. Sci. Technol.* 2006. V. 17. P. 1220–1228.
41. Consales M., Campopiano S., Cutolo A. et al. Carbon nanotubes thin films fiber optic and acoustic VOCs sensors: Performances analysis // *Sens. Actuators B*. 2006. V. 118. P. 232–242.
42. Penza M., Cassano G., Aversa P. et al. Acoustic and optical VOCs sensors incorporating carbon nanotubes // *IEEE Sens. J.* 2006. V. 6. P. 867–875.
43. Penza M., Cassano G., Aversa P. et al. Carbon nanotube acoustic and optical sensors for volatile organic compound detection // *Nanotechnology*. 2005. V. 16. P. 2536–2547.
44. Jia L., Zhang Y., Li J. et al. Aligned single-walled carbon nanotubes by Langmuir-Blodgett technique // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104, N 7. 074318 (6 pages).
45. Tredgold R.H. Order in thin organic films. Cambridge University Press, Cambridge, 1994. (Chapter Two: Definitions of Order and Methods of the Measurements).
46. Li J., Zhang Y. Langmuir-Blodgett films of single-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 493–498.
47. Li X., Zhang L., Wang X. et al. Langmuir-Blodgett assembly of densely aligned single-walled carbon nanotubes from bulk materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 4890–4891.
48. Guo Y., Minami N., Kazaoui S. et al. Multi-layer LB films of single-wall carbon nanotubes // *Phys. B*. 2002. V. 323. P. 235–236.
49. Guo Y., Wu J., Zhang Y. Manipulation of single-wall carbon nanotubes into aligned molecular layers // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 362. P. 314–318.
50. Kim Y., Minami N., Zhu W. et al. Langmuir-Blodgett films of single-wall carbon nanotubes: layer-by-layer deposition and in-plane orientation of tubes // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. V. 42. P. 7629–7634.
51. Kim Y., Minami N., Zhu W. et al. Homogeneous and structurally controlled thin films of single-wall carbon nanotubes by the Langmuir-Blodgett technique // *Synth. Metals*. 2003. V. 135. P. 747–748.
52. Ajiki H., Ando T. Aharonov-Bohm effect in carbon nanotubes // *Phys. B*. 1994. V. 201. P. 349–352.

53. *Krstic V., Duesberg G.S., Muster J. et al.* Stable aqueous dispersions of carbon nanotubes // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 2338–2340.
54. *Lee J.-H., Kang W.-S., Choi B.-S. et al.* Fabrication of carbon nanotube AFM probes using the Langmuir–Blodgett technique // *Ultramicroscopy*. 2008. V. 108. P. 1163–1167.
55. *Pope M.T.* Heteropoly and isopoly oxometalates. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
56. *Pope M.T.; Muller A.* Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1991. V. 30. P. 34–48.
57. Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity / Pope M.T., Muller A. (Eds). Kluwer, Dordrecht, 1994.
58. Chemical Reviews. Polyoxometalates / Hill C.L. (Ed). 1998. Special thematic issue.
59. Polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications / Pope M.T., Muller A. (Eds). Kluwer, Dordrecht, 2001.
60. Polyoxometalate chemistry for nano-composite design / Yamase T., Pope M.T. (Eds). Kluwer, Dordrecht, 2002.
61. *Pope M.T.* Polyoxo anions: synthesis and structure // *Comp. Coord. Chem. II*. 2003. V. 4. P. 635.
62. *Bao Y.-Y., Bi L.-H., Wu L.-X. et al.* Preparation and characterization of Langmuir–Blodgett films of wheel-shaped Cu-20 tungstophosphate and DODA by two different strategies // *Langmuir*. 2009. V. 25, N 22. P. 13000–13006.
63. *Xu M., Liu C.L., Xu Y. et al.* Incorporation of metal nanoparticles into H₃PMo₁₂O₄₀ hybrid Langmuir–Blodgett film through in-situ reduction // *Colloids Surf. A*. 2009. V. 333. P. 46–52.
64. *Mal S.S., Kortz U.* The wheel-shaped Cu₂₀ tungstophosphate [Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]²⁵⁻ Ion⁺ // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 3777–3780.
65. *Jabbour D., Keita B., Nadjjo L. et al.* The wheel-shaped Cu₂₀-tungstophosphate [Cu₂₀Cl(OH) // *Electrochem. Commun.* 2005. V. 7. P. 841–847.
66. *Alam M.S., Dremov V., Muller P. et al.* STM/STS observation of polyoxoanions on HOPG surfaces: The wheel-shaped [Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]²⁵⁻ and the ball-shaped [{Sn(CH₃)₂(H₂O)₂}]₂₄{Sn(CH₃)₂}]₁₂(A-PW₉O₃₄)₁₂]³⁶⁻ // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 2868–2872.
67. *Liu G., Liu T.B., Mal S.S., Kortz U.* Wheel-shaped polyoxotungstate [Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]²⁵⁻ macroanions form supramolecular Blackberry structure in aqueous solution // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 10103–10110.
68. *Chen L., Hu J., Mal S.S. et al.* Heterogeneous wheel shaped Cu₂₀-tungstophosphate ([Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]²⁵⁻) catalyst for solvent-free aerobic oxidation of n-hexadecane // *M. Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 7490–7497.
69. *Okuyama K., Soboi Y., Iijima N. et al.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988. V. 61. P. 1485–1490.
70. *Qian D.-J., Huang H.-X., Huang W. et al.* // *Colloids Surf. A*. 2004. V. 248. P. 85–91.
71. *Clemente-Leon M., Mingotaud C., Agricole B. et al.* Application of the Langmuir–Blodgett technique to polyoxometalates: towards new magnetic films // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. V. 36. P. 1114–1116.
72. *Clemente-Leon M., Agricole B., Mingotaud C. et al.* Toward new organic/inorganic superlattices: keggin polyoxometalates in Langmuir and Langmuir–Blodgett films // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 2340–2347.
73. *Ito T., Yashiro H., Yamase T.* Regular two-dimensional molecular array of photoluminescent Anderson-type polyoxometalate constructed by Langmuir–Blodgett // *Technique Langmuir*. 2006. V. 22. P. 2806–2810.
74. *Bi L.H., Li B., Wu L.X. et al.* Synthesis, characterization and crystal structure of a novel Os(II)-supported tungstoarsenate [HAsW₇O₂₈Os(dmsO)₃]⁶⁻J // *Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 83–88.
75. *Petit C., Bandoz T.J.* Reactive adsorption of ammonia on Cu-Based MOF/Graphene Composites // *Langmuir*. 2010. V. 26, N 19. P. 15302–15309.
76. *Zhu Y.L., Wang L.S., Hao J.A. et al.* Palladium-catalyzed heck reaction of polyoxometalate-functionalised aryl iodides and bromides with olefins // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 3076–3079.
77. *Nisar A., Xu X.X., Shen S.L. et al.* Noble metal nano-crystal-incorporated fullerene-like polyoxometalate based microspheres // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. P. 860–865.
78. *Zhao J.W., Wang C.M., Zhang J. et al.* Combination of lacunary polyoxometalates and high-nuclear transition metal clusters under hydrothermal conditions: IX. A series of novel polyoxotungstates sandwiched by octacopper clusters // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 9223–9239.
79. *Ibrahim M., Dickman M.H., Suchopar A., Kortz U.* Large cation–anion materials based on trinuclear Ruthenium(III) salts of Keggin and Wells-Dawson anions having water-filled channels // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 1649–1654.
80. *Kuznetsov A.E., Geletii Y.V., Hill C.L. et al.* Mechanism of the divanadium-substituted polyoxotungstate [γ-1,2-H₂SiV₂W₁₀O₄₀]⁴⁻ catalyzed olefin epoxidation by H₂O₂: a computational study // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 1871–1878.
81. *Thiel J., Ritchie C., Streb C. et al.* Heteroatom-controlled kinetics of switchable polyoxometalate frameworks // *Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 4180–4181.
82. *Mishra P.P., Jing J., Francesconi L.C., Liu T.B.* Self-assembly of yttrium-containing lacunary polyoxotungstate macroanions in solution with controllable supramolecular structure size by pH or solvent content // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 9308–9312.
83. *Sun H., Bu W.F., Li Y.C. et al.* Self-assembled monolayers of CH₃COS- terminated surfactant-encapsulated polyoxometalate complexes // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 4693–4699.
84. *Liu S.Q., Mohwald H., Volkmer D., Kurth D.G.* Polyoxometalate-based electro- and photochromic dual-mode devices // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 1949–1951.
85. *Wu P., Volkmer D., Bredenkotter B. et al.* Isolated and linear arrays of surfactant-encapsulated polyoxometalate clusters on graphite // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 2767–2771.
86. *Ito T., Yashiro H., Yamase T.* // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 2806–2810.
87. *Clemente-Leon M., Ito T., Yashiro H., Yamase T.* //

- Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 2589–2594.
88. *Clemente-Leon M., Coronado E., Gomez-Garcia C.L. et al.* Polyoxometalate monolayers in Langmuir-Blodgett films // *Chem.-Eur. J.* 2005. V. 11. P. 3979–3987.
 89. *Li W., Li H.L., Wu L.X.* Structural characterization of dimethyldioctadecylammonium-encapsulated terbium-substituted heteropolyoxotungstates in solid, Langmuir-Blodgett and solvent-casting films // *Colloids Surf. A.* 2006. V. 272. P. 176–181.
 90. *Dolbecq A., Compain J.D., Mialane P. et al.* Hexa- and dodecanuclear polyoxomolybdate cyclic compounds: application toward the facile synthesis of nanoparticles and film electrodeposition // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 733–737.
 91. *Foster K., Bi L.H., McCormac T.* Immobilisation of the polyoxometalate cluster, $K_6NaH[Sb_2W_{20}Fe_2O_{70}(H_2O)(6)]$ center dot $29H(2)O$, in a polypyrrole film // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 54. P. 868–875.
 92. *Qi W., Li H.L., Wu L.X.* Stable photochromism and controllable reduction properties of surfactant-encapsulated polyoxometalate/silica hybrid film // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 8257–8263.
 93. *Qi W., Li H.L., Wu L.X.* A novel, luminescent, silica-sol-gel hybrid based on surfactant-encapsulated polyoxometalates // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 1983–1989.
 94. *Xu B.B., Xu L., Gao G.G. et al.* Multicolor electrochromic and pH-sensitive nanocomposite thin film based on polyoxometalates and polyviologen Z // *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. P. 2246–2252.
 95. *Bi L.H., Zhou W.H., Jiang J.G., Dong S.J.* Synthesis, characterization of magnesium-substituted tungstoarsenate, $[As_2W_{15}Mg_3O_{62}]^{18-}$, and its electrochromism // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 642. P. 269–274.
 96. *Bi L.H., McCormac T., Beloshapkin S., Dempsey E.* Electrochemical behaviour and multilayer assembly films with fine functional activities of the sandwich-type polyoxometalate $[Sb_2W_{20}Fe_2O_{70}(H_2O)_6]^{8-}$ // *Electroanalysis.* 2008. V. 20. P. 38–46.
 97. *Rao C.N.R., Agrawal V.V., Biswas K. et al.* Soft chemical approaches to inorganic nanostructures // *Pure Appl. Chem.* 2006. V. 78. P. 1619–1650.
 98. *Mayya K.S., Patil V., Sastry M.* Lamellar multilayer gold cluster films deposited by the Langmuir-Blodgett technique // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 2575–2577.
 99. *Schmid G., Baumle M., Beyer N.* Ordered two-dimensional monolayers of Au₅₅ Clusters // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 181–183.
 100. *Zhang Y., Grass M.E., Habas S.E. et al.* One-step polyol synthesis and Langmuir-Blodgett monolayer formation of size-tunable monodisperse rhodium nanocrystals with catalytically active (111) surface structures // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 12243–12253.
 101. *Chen W., Kim J., Xu L.-P., Sun S., Chen S.* Langmuir-Blodgett thin films of Fe₂₀Pt₈₀ nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of formic acid // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 13452–13459.
 102. *Dabbousi B.O., Murray C.B., Rubner M.F., Bawendi M.G.* Langmuir-Blodgett manipulation of size-selected CdSe Nanocrystallites // *Chem. Mater.* 1994. V. 6. P. 216–219.
 103. *Zhu R., Min G., Wei Y., Schmitt H.J.* Scanning tunneling microscopy and UV-visible spectroscopy studies of lead sulfide ultrafine particles synthesized in Langmuir-Blodgett Films // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 8210–8211.
 104. *Guo Q., Teng X., Rahman S., Yang H.* Patterned Langmuir-Blodgett films of monodisperse nanoparticles of iron oxide using soft lithography // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 630–631.
 105. *Luo G., Malkova S., Yoon J. et al.* Ion-distributions near a liquid-liquid interface // *Science.* 2006. V. 311. P. 216–218.
 106. *Binder W.H.* Supramolecular assembly of nanoparticles at liquid-liquid interfaces // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 2–5.
 107. *Binks B.P., Clint J.H.* Solid wettability from surface energy components: relevance to pickering emulsions // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 1270–1273.
 108. *Lin Y., Skaff H., Emrick T. et al.* Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interfaces // *Science.* 2003. V. 299. P. 226–229.
 109. *Benkoski J., Jones R.L., Doughlas J.F., Karim A.* Photocurable oil/water interfaces as a universal platform for 2-D self-assembly // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 3530–3537.
 110. *Brust M., Walker M., Bethell D. et al.* Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. P. 801–802.
 111. *Kleitzi F., Marlow F., Stucky G.D., Schuth F.* Mesoporous silica fibers: synthesis, internal structure, and growth kinetics // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3587–3595.
 112. *Sathaye S.D., Patil K.R., Paranjape D.V. et al.* Preparation of q-cadmium sulfide ultrathin films by a new liquid-liquid interface reaction technique (LLRT) // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 3487–3490.
 113. *Pan D., Jiang S., An L., Jiang B.* Controllable synthesis of highly luminescent and monodisperse CdS nanocrystals by a two-phase approach under mild conditions // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 982–985.
 114. *Schwartz H., Harel Y., Efrima S.* Surface behavior and buckling of silver interfacial colloid films // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 3884–3892.
 115. *Song J.M., Zhu J.H., Yu S.H.* Crystallization and shape evolution of single-crystalline selenium nanorods at liquid-liquid interface: from monodisperse amorphous Se Nanospheres toward Se Nanorods // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 23790–23795.
 116. *Foster P.M., Thomas P.M., Cheetham A.K.* Biphasic solvothermal synthesis: a new approach for hybrid inorganic-organic materials // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 17–20.
 117. *Rao C.N.R., Kalyanikutty K.P.* The liquid-liquid interface as a medium to generate nanocrystalline films of inorganic materials // *Accounts of Chemical Research.* 2008. V. 41, N 4. P. 489–499.
 118. *Agrawal V.V., Kulkarni G.U., Rao C.N.R.* Nature and properties of ultrathin nanocrystalline gold films formed at the organic-aqueous interface // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 7300–7305.
 119. *Agrawal V.V., Kulkarni G.U., Rao C.N.R.* Surfactant-promoted formation of fractal and dendritic nanostructures

- tures of gold and silver at the organic-aqueous interface // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 318. P. 501–506.
120. Agrawal V.V., Varghese N., Kulkarni G.U., Rao C.N.R. Effects of the change in interparticle distance induced by alkanethiols on the optical spectra and other properties of nanocrystalline gold films // *Langmuir.* 2008. V. 24, N 6. P. 2494–2500.
 121. Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P.J. et al. Films of metal nanocrystals formed at aqueous-organic interfaces // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 7391–7395.
 122. Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Agrawal V.V. et al. Use of the liquid-liquid interface for generating ultrathin nanocrystalline films of metals, chalcogenides, and oxides // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 289. P. 305–318.
 123. Agrawal V.V., Mahalakshmi P., Kulkarni G.U., Rao C.N.R. Nanocrystalline films of Au-Ag, Au-Cu, and Au-Ag-Cu alloys formed at the organic-aqueous interface // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 1846–1851.
 124. Gautam U.K., Ghosh M., Rao C.N.R. A Strategy for the synthesis of nanocrystal films of metal chalcogenides and oxides by employing the liquid-liquid interface // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 381. P. 1–6.
 125. Gautam U.K., Ghosh M., Rao C.N.R. Template-free chemical route to ultrathin single-crystalline films of CuS and CuO employing the liquid-liquid interface // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 10776–10778.
 126. Kalyanikutty K.P., Gautam U.K., Rao C.N.R. Ultra-thin crystalline films of ZnS and PbS formed at the organic-aqueous interface // *Solid State Sci.* 2006. V. 8. P. 296–302.
 127. Kalyanikutty K.P., Gautam U.K., Rao C.N.R. Ultra-thin crystalline films of CdSe and CuSe formed at the organic-aqueous interface // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007. V. 7. P. 1916–1922.
 128. Taylor D.M., Lambi J.N. On the preparation of thin metal oxides by Langmuir-Blodgett film deposition // *Thin Solid Films.* 1994. V. 243. P. 384–388.
 129. Brandl D., Schoppmann Ch., Tomaschko Ch. et al. Preparation of ultrathin ferric oxide layers using Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films.* 1994. V. 249. P. 113–117.
 130. Matura N., Johnson D.J., Amm D.T. Fabrication of cadmium oxide thin films using the Langmuir-Blodgett deposition technique // *Thin Solid Films.* 1997. V. 295. P. 260–265.
 131. Amm D.T., Johnson D.J., Laursen T., Gupta S.K. Fabrication of ultrathin metal oxide films using Langmuir-Blodgett deposition // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. P. 522–525.
 132. Schurr M., Hassmann J., Kugler R. et al. Ultrathin layers of rare earth oxides from Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films.* 1997. V. 307. P. 260–265.
 133. Ganguly P., Paranjape D.V., Sastry M. Novel structure of Langmuir-Blodgett films of chloroplatinic acid using n-octadecylamine: evidence for interdigitation of hydrocarbon chains // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 793–794.
 134. Ganguly P., Paranjape D.V., Sastry M. Studies on the deposition of titanyl oxalate ions using long-chain hydrocarbon amines // *Langmuir.* 1993. V. 9. P. 577–579.
 135. Paranjape D.V., Sastry M., Ganguly P. Deposition of thin films of TiO₂ from Langmuir-Blodgett film precursors // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. P. 18–21.
 136. Baranauskas V., Santos T.E.A., Schreiner M.A. et al. Analysis of nanocrystalline coatings of tin oxides on glass by atomic force microscopy // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2002. V. 85. P. 90–94.
 137. Jin J., Li L.S., Li Y. et al. Preparation of titanium dioxide and barium titanate nanothick film by Langmuir-Blodgett technique // *Thin Solid Films.* 2000. V. 379. P. 218–223.

Санкт-Петербургский государственный университет (Суходолов Н.Г., Иванов Н.С.)

Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург (Суходолов Н.Г., Подольская Е.П.)

Институт токсикологии ФМБА России, г. Санкт-Петербург (Подольская Е.П.)

Контакты: Суходолов Николай Геннадьевич, sng196505@mail.ru

Материал поступил в редакцию 19.12.2012

**NEW MATERIALS RECEIVED BY THE LANGMUIR—BLODGETT
METHOD AND THEIR APPLICATION IN NANOTECHNOLOGY
AND INSTRUMENT
(PART 1. HYBRID MATERIALS)**

N. G. Sukhodolov^{1,2}, N. S. Ivanov¹, E. P. Podolskaya^{2,3}

¹*Saint-Petersburg State University*

²*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg*

³*Institute of Toxicology FMBA of Russia, Saint-Petersburg*

Obtaining of Langmuir-Blodgett films containing various inorganic fragments, which represent self-assembled nano-objects was considered. The possible and already realized ways of using these regular structures in various areas of modern materials science were presented.

Keywords: Langmuir—Blodgett films, monolayers, hybrid materials, nanocarbon tubes