

DLACZEGO ZORGANIZOWANE CIENKIE WARSTWY RÓŻNYCH MATERIAŁÓW SĄ FASCYNUJĄCE?

Marian Kryszewski

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk
Zakład Fizyki Polimerów, Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź*

Cienkie warstwy jako element struktur supramolekularnych

Cienkie warstwy metali, półprzewodników, związków nieorganicznych i polimerów są obecnie przedmiotem wielkiego zainteresowania. Traktuje się je jako elementy struktur nanoskopowych, z których są i będą otrzymywane superstruktury o różnych kontrolowanych właściwościach. Szczególna uwaga w tych rozważaniach będzie poświęcona układom organicznym, z których można otrzymać cienkie, lite warstwy. Znane są liczne fizyczne i chemiczne metody otrzymywania cienkich warstw. Nie mogą one być tu szczegółowo omawiane. W wypadku związków organicznych na szczególną uwagę zasługuje molekularna epitaksja strumienia cząstek na odpowiednim podłożu, wymagająca użycia kosztownej aparatury. Istotne znaczenie ma też polimeryzacja w zimnej plazmie, w różnych jej wariantach, np. wspomaganą światłem.

W Zakładzie Fizyki Polimerów CBMiM PAN oraz w Zakładzie Fizyki Polimerów Instytutu Polimerów Politechniki Łódzkiej od lat są prowadzone ciekawe prace dotyczące cienkich warstw polimerów przewodzących. Polimery te nie należą jednak w sposób bezpośredni do struktur nanoskopowych. Prowadzimy też, szczególnie w CBMiM PAN, liczne prace dotyczące plazmowej polimeryzacji związków krzemooorganicznych i germanooorganicznych z różnymi dodatkami (dielektryki, półprzewodniki, warstwy luminescujące, przezroczyste i dobrze przylegające do podłoża). Jednak uzyskane wyniki tych badań nie będą tu omawiane, gdyż chciałbym skoncentrować uwagę przede wszystkim na układach organicznych, których różnorodność budowy chemicznej i struktury fizycznej umożliwia otrzymywanie cienkich warstw o bardzo rozmaitych i kontrolowanych właściwościach. Z tego też względu liczne publikacje przygotowane w kierowanych przeze mnie, wyżej wymienionych zespołach, nie będą cytowane.

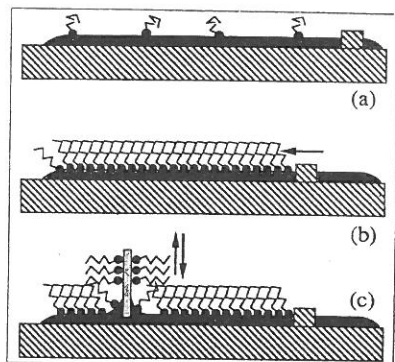
W celu otrzymania cienkich warstw są stosowane tzw. „metody mokre”:

- samoorganizacja cząstek w dwuwymiarowe warstwy (*Self Assembled Monolayers*, SAM's [1],
- metoda Langmuira-Blodgett (LB) [2].

Szczególną uwagę poświęcimy metodzie LB ze względu na wielką różnorodność otrzymywanych nanostruktur i ich właściwości.

Nanostrukturalne układy – warstwy Langmuira-Blodgett

Zasada ich otrzymywania jest powszechnie znana, ale warto ją przypomnieć. Związki amfilowe rozpuszczone w odpowiednim rozpuszczalniku są nanoszone na warstwę wodną (subfaza). Tworzącą się warstwę na granicy faz woda–powietrze poddajemy sprężaniu, w wyniku czego powstaje monomolekularna warstwa uporządkowana (rysunek 1).

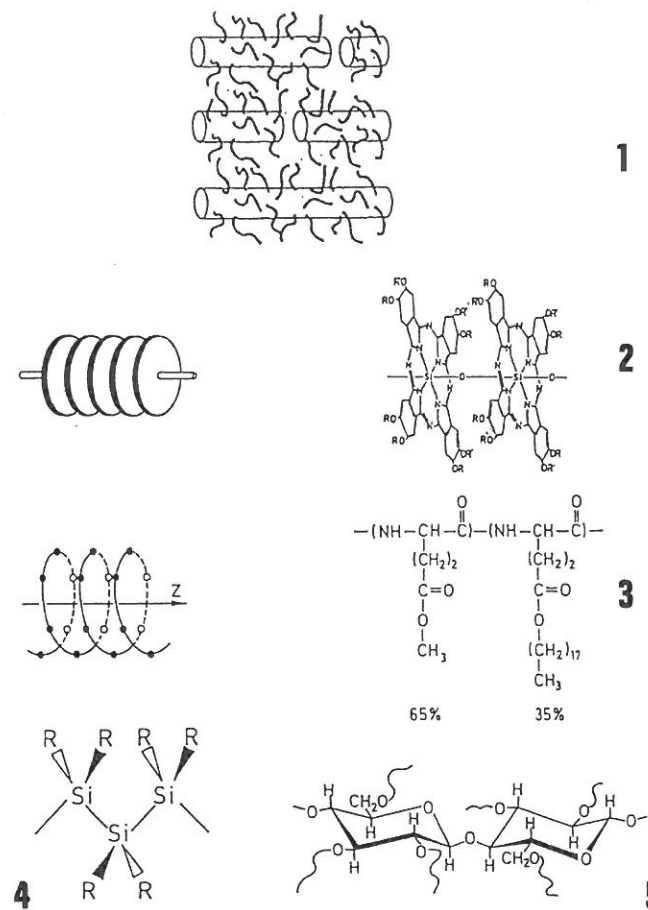


Rys. 1. Schemat przeniesienia uporządkowanej warstwy przez kontrolowane zanurzenie substratu w uporządkowanej warstwie związku amfilowego na powierzchni wodnej: a – stan gazopodobny, b – cząsteczki amfilowe uporządkowane przez sprężanie, c – wytwarzanie warstwy LB przez zanurzenie odpowiedniego podłoża

Proces przedstawiony na rysunku 1 można powtarzać wielokrotnie pamiętając, że po zanurzeniu i wyciągnięciu substratu uzyskuje się odwrotne ułożenie cząsteczek amfilowych. Metoda LB została najpierw opracowana w celu otrzymania dobrze upakowanych monowarstw prostych związków amfilowych, ale dziś stanowi już dość powszechnie znaną metodę, wykorzystywaną w różnych wariantach. W związku z tym nie będą przedstawiane wszystkie znane możliwości stosowania związków amfilowych. Warstwy LB z prostych kwasów i soli z podstawnikami alifatycznymi są stosowane jako związki pomocnicze w wytwarzaniu warstw LB z innych substancji. Zastosowanie związków zdolnych do polimeryzacji, np. diacetylenów, stwarza możliwość uzyskania warstw bardzo stabilnych. Warstwy LB, otrzymywane z konwencjonalnych i modyfikowanych polimerów, są stale atrakcyjne dla elektroniki, jako np. sensory. Poszukiwanie nowych cząsteczek, które mogłyby tworzyć warstwy LB niezależnie od amfilowego charakteru, np. cząsteczki o silnie anizotropowym kształcie, sztywne cząsteczki „dekorowane” łańcuchami alifatycznymi, tzw. „szczotki” oraz polimery specjalne, wzbudza stałe zainteresowanie.

Bardzo interesujący przegląd metod otrzymywania i właściwości ultracienkich warstw polimerowych przedstawił kilka lat temu G. Wegner [3]. Artykuł ten jest stale aktualny, choć rozwój badań nad nanostrukturami otrzymywanymi metodą LB jest dynamiczny. Na rysunku 2 przedstawiono schematy budowy niektórych polimerów, z których można otrzymywać cienkie monowarstwy oraz multiwarstwy o odpowiednim ułożeniu przestrzennym. Te ostatnie można zaliczyć do układów nanoskopowych. W wypadku „szczotek makromolekularnych” tworzenie się cienkich warstw na granicy faza woda–powietrze nie wynika jednoznacznie z przyłączenia

amfilowych łańcuchów bocznych, ale przede wszystkim z anizotropii kształtu. Sztywne makrocząstki polimerów zawierających giętkie łańcuchy boczne ulegają orientacji podczas odparowania rozpuszczalnika, jak również podczas sprężania warstwy. Ich długie osie są ułożone równolegle w stosunku do warstwy wodnej (subfazy) i tworzą na substracie (podłożu) w procesie wyciągania dobrze zorientowaną cieką warstwę. Proces ten można powtarzać, podobnie jak w wypadku typowych warstw LB. W istocie rzeczy właściwości multiwarstw otrzymywanych z „polimerów szczotek” można opisywać dość podobnie do właściwości zorientowanych stałych polimerów, podczas gdy właściwości optyczne takich architektur nanoskopowych



Rys. 2. Przykłady szczególnych struktur makrocząsteczkowych tworzących warstwy LB: 1 – schematycznie przedstawione szczotki makrocząsteczkowe (*macromolecules hairy-rod-type*), 2 – ftalocyjaninopoli (siloksany) z grupami alkoksylowymi na obwodzie cyklicznej ftalocyjaniny, 3 – kopolimery glutaminianów wykazujące budowę helikalną, 4 – łańcuchy polisilanów z grupami bocznymi o określonej budowie stereochemicznej, 5 – alkilowana celuloza (wg Wegnera [3])

są zbliżone do tych, których należałoby oczekiwać dla cieczy. Uogólniając (może nieco zbyt daleko), architekturę takich wielowarstwowych układów można by opisać na poziomie molekularnym jako zespół sztywnych cząsteczek umieszczonych w sposób regularny w osrodku, który stanowią łańcuchy boczne. Oczywiście, takie ujęcie prowadzi do rozszerzenia klasy „klasycznych” układów, z których metodą LB są otrzymywane cienkie warstwy.

Klasa polimerów „szcztokowych” jest szeroka i obecnie prowadzone badania wskazują, że można stosować różne cząsteczki sztywne, np. poli(fenyleny) drabinkowe lub sztywne makrocząsteczki aromatyczne [4, 5]. Łańcuchy boczne związane ze „sztywną szcztoką” mogą mieć różną budowę chemiczną, np. są to proste łańcuchy alifatyczne o różnej długości, łańcuchy zawierające grupy alkoksylowe lub odpowiednie grupy chromoforowe, które mają istotne znaczenie w wypadku prób otrzymywania układów o nieliniowych właściwościach optycznych. Łańcuchy boczne mogą także zawierać grupy donorowe lub akceptorowe i wówczas struktury otrzymane metodą LB charakteryzują się kontrolowanymi właściwościami elektrycznymi lub optycznymi. Powyższe uwagi wskazują, że „makromolekularne szcztoki” należące – pod względem budowy chemicznej – do różnych klas makrocząsteczek, mogą być podstawą do wytwarzania większych układów uporządkowanych o różnej architekturze i różnych właściwościach. Wytwarzanie cienkich warstw makromolekularnych „szcztok” wraz z polarnymi cząsteczkami nierozpuszczalnymi w wodzie jest przykładem z dziedziny chemii goś-gospodarz. Cząsteczki barwników są rozmieszczone między „sztywnymi szcztokami” i solwatowane przez łańcuchy boczne. W ten sposób są wbudowane w uporządkowaną cienką warstwę. Obliczenia kwantowo-mechaniczne pozwalają przewidzieć właściwości bocznych grup o nieliniowych właściwościach optycznych i stąd możliwość prowadzenia „celowanej” syntezy nowych układów dla optyki nieliniowej.

Naprzemienne odkładanie warstw zbudowanych z cząsteczek „szcztok” o różnej budowie chemicznej pozwala na wytwarzanie supersieci. Regularność budowy złożonych układów supramolekularnych może być wyznaczona ilościowo z zastosowaniem metody pomiaru natężenia odbitych promieni X, padających pod małym kątem [6, 7].

Wydaje się celowe omówić tu zwięźle ogólną charakterystykę „sztywnych szcztok” makromolekularnych (*hairy-rod-polymers*). Ciężar cząsteczkowy nie ma istotnego znaczenia przy wytwarzaniu uporządkowanych warstw. Może występować asocjacja grupami bocznymi, toteż długość cylindrycznej cząsteczki w warstwie jest różna od długości cząsteczki wyjściowej. Zależność: ciśnienie powierzchniowe (π)–powierzchnia jest funkcją temperatury, nie zależy jednak od siły jonowej i pH warstwy wodnej. Przenoszenie na substraty (podłoża) o różnej strukturze jest stosunkowo łatwe; można otrzymać uporządkowane multiwarstwy. Struktura multiwarstw jest bardzo regularna. Potwierdzają to liczne metody badawcze, jak np. wspomniane poprzednio odbicie promieni X pod małymi kątami, spektroskopia IR, UV-VIS, spektroskopia ramanowska itp. Co więcej, multiwarstwy charakteryzują się bardzo gładką powierzchnią (w granicach 0,6–0,8 nm) ze względu na częściowo ciekłokrystaliczny charakter takich układów. Stopień orientacji długich osi makrocząsteczek jest bardzo wysoki. Potwierdzają to badania widm absorpcyjnych z zastosowaniem spolaryzowanego promieniowania w podczerwieni [8]. Cechuje je dobre sprzężenie z powierzchnią metali – można je badać z zastosowaniem rezonansu plazmonowego i bardzo dokładnie wyznaczać grubość warstwy. Odległość między łańcuchami poliglutaminianów wynosi 1–2 nm i jest określona przez oddziaływanie łańcuchów bocznych. W niektórych wypadkach łańcuchy boczne alifatyczne pochodnych celulozy i poliglutaminianów występują w stanie kwazielektrym, co stwarza możliwość dyfuzji małych aktywnych cząsteczek z fazy gazowej lub cieczy, a więc prowadzi do funkcjonalizacji grup bocznych. Możliwa jest także stabilizacja układu, do czego prowadzą reakcje chemiczne między łańcuchami.

Oczywiście te uwagi nie stanowią pełnej charakterystyki różnorodnych właściwości tej ciekawej i nowej klasy polimerów tworzących multiwarstwy z zastosowaniem metody LB. Dla przykładu omówimy niektóre właściwości ftalocyjaninopolisiloksanów (PCPS).

Ftalocyjaninopolisiloksan podstawił grupami metoksyłowymi lub alkoksylowymi na obwodzie pierścienia ftalocyjaninowego łatwo tworzą warstwy LB. Warto wskazać, że szczególnie dobre właściwości z punktu widzenia tworzenia warstw LB wykazują ftalocyjaninopolisiloksan, w których grupy boczne przy pierścieniu ftalocyjaninowym mają różną długość. Taka budowa chemiczna powoduje zmniejszenie tendencji do krystalizacji grup bocznych; zostaje zachowany stan ciekłokrystaliczny układu.

W wypadku multiwarstw, gęsto upakowane pierścienie ftalocyjaninowe są odpowiedzialne za silny dichroizm pasm w zakresie widzialnym widm. Kształt tych widm, które obejmują aż zakres podczerwieni, wskazuje na ekscytonowy charakter stanów fotowzbudzonych w gęsto upakowanych grupach chromoforowych. Multiwarstwy PCPS stanowią więc wewnętrzny półprzewodnik.

Wśród licznych możliwości zastosowania nanostruktur otrzymywanych z PCPS zwróćmy uwagę na niektóre właściwości elektryczne. Badania nad tymi układami stanowią dobry przykład wyjaśnienia szczegółów mechanizmu przewodnictwa. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla układu 19 warstw PCPS między elektrodami ITO–ciekła rtęć wykazuje asymetryczny przebieg. Taki kształt charakterystyki prądowo-napięciowej jest oczekiwany, gdy występuje ładunek przestrzenny, który również przejawia się w histerezie przy zmianie kierunku prądu. W temperaturze pokojowej początkowy liniowy odcinek charakterystyki prądowo-napięciowej pozwala wyznaczyć przewodnictwo układu równe $\sigma = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$. Warstwy takie charakteryzują się dużą odpornością na przebicie – można swobodnie stosować pola elektryczne rzędu $6 \cdot 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$. Przewodnictwo układu zmienia się istotnie, jeżeli między warstwy PCPS wprowadzimy, metodą LB, jedną warstwę podstawionej celulozy. Przewodnictwo elektryczne zmniejsza się wtedy o kilka rzędów wielkości, zmienia się drastycznie w wyniku wygrzewania (usuwanie wody). Wzrost upakowania między warstwami przyczynia się do usuwania centrów pułapkowych, a więc do zmiany charakterystyki prądowo-napięciowej.

„Sztywne szcztoki” były omówione głównie z punktu widzenia otrzymywania multiwarstw LB. Ważne jest to, że łańcuchy alkilowe tworzą matrycę o prawie ciekłym charakterze. Prowadzi to do koncepcji molekularnie wzmocnionych cieczy, analogicznie do molekularnie wzmocnionych polimerów.

Na zakończenie rozważań obejmujących jeden typ *hairy-rod-type macromolecules* warto wskazać, że warstwy z PCPS mogą być otrzymywane klasyczną metodą wylewania z wirowaniem, ale ich grubość jest mniej dokładnie kontrolowana (zwykle znacznie większa niż w wypadku zastosowania metody LB) i struktura jest znacznie mniej regularna. Stąd też trudniej takie warstwy zaliczyć do układów nanoskopowych, od których wymaga się – oprócz odpowiednich rozmiarów – także określonego stanu uporządkowania.

Nanostrukturalne układy otrzymywane pod warstwami LB

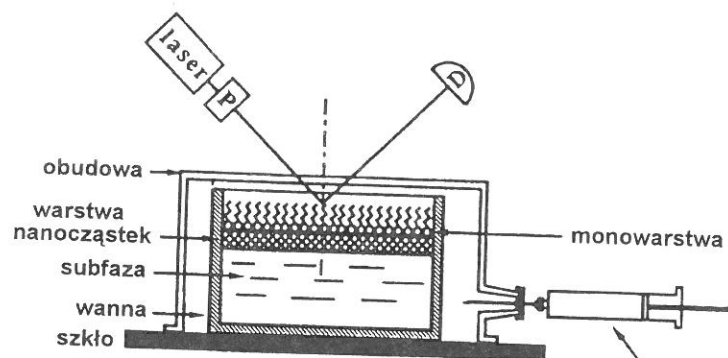
Metody „mokre” wytwarzania cienkich warstw prowadzą do struktur o wymiarach nanoskopowych (dwuwymiarowe cienkie warstwy), służących jako bloki do otrzymywania struktur wyższych rzędów, które zaliczamy do tzw. architektury nanometrowej. Powyżej podano tylko kilka przykładów charakteryzujących ten stosunkowo nowy typ makrocząstek, pomijając przykłady zastosowań takich układów do nanometrowych konstrukcji różnych elementów elektronicznych, jak: sensory, tranzystory polowe [9], komórki elektroluminescencyjne itp.

Nasuwa się pytanie, jak i czy można wykorzystać do otrzymywania nanostruktur subfazę, która od drugiej strony zawiera warstwę LB, uporządkowaną, najczęściej polarną? Problem ten w ostatnich latach skupia uwagę wielu ośrodków naukowych, bowiem fizykochemiczne wytwarzanie nanostrukturalnych układów stało się jedną z ważniejszych gałęzi badań nad nowoczesnymi materiałami [10].

Rozważmy kilka nowych i ciekawych możliwości: nieepitaksjalny wzrost uporządkowanej warstwy różnych substancji rozpuszczonych w subfazie, elektrochemiczne tworzenie się warstwy związku rozpuszczonego w subfazie, wytwarzanie cienkich warstw różnych cząstek między warstwami LB, epitaksjalny wzrost krystalitów różnych substancji na warstwie LB od strony subfazy oraz inne możliwości procesów odbywających się w subfazie. Wiele interesujących informacji na ten temat zawiera wyczerpujący artykuł Fendlera i wsp. [11].

Nieepitaksjalny wzrost warstwy uporządkowanej różnych substancji rozpuszczonych w subfazie

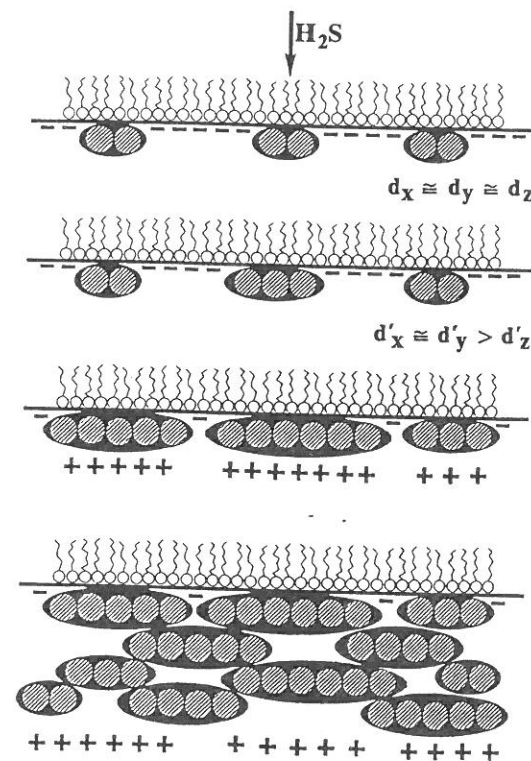
Rodzaj, grubość warstwy oraz struktura krystaliczna są kontrolowane przez wybór odpowiedniej warstwy LB, użytej substancji rozpuszczonej oraz przez dobór warunków doświadczenia.



Rys. 3. Schemat urządzenia do wytwarzania półprzewodnikowych struktur w subfazie (P – polaryzator, D – detektor)

Taki układ zastosowano do otrzymania warstw nanocząstek siarczków, np. CdS z roztworu CdCl₂ w subfazie wodnej, w wyniku dyfuzji siarkowodoru przez warstwę LB naładowaną ujemnie (np. utworzoną przez kwas arachidowy).

Rysunek 4 przedstawia schematycznie mechanizm tworzenia się siarczku kadmu pod warstwą LB. Z powyższego schematu wynika, że w pierwszej fazie procesu dyfuzja cząsteczek H₂S powoduje statystyczne powstawanie klastrow CdS na powierzchni pod uporządkowanym surfaktantem. Dalsze wnikanie H₂S₄ powoduje, że warstwa klastrow rozrasta się – zgodnie z oczekiwaniami – w płaszczyźnie, pod warstwą ($d_x = d_y > d_z$). Powstający w ten sposób układ jest złożony z porowatej warstwy klastrow PbS o grubości 20–40 Å i o średnicy 30–80 Å. Dalszy wzrost warstw wynika z reakcji CdCl + H₂S, w miarę wzrostu czasu dyfuzji siarkowodoru. W ten sposób otrzymano warstwy regularnych klastrow o grubości 300 Å dla CdS oraz 3500 Å dla ZnS.



Rys. 4. Ewolucja uzyskiwania warstw CdS z roztworu CdCl₂ w wyniku dyfuzji H₂S przez warstwę LB utworzoną przez ujemnie naładowany surfaktant (d_x, d_y, d_z – współrzędne wzrostu klastrow)

Istotne znaczenie ma naładowanie warstw związków amfifilowych i tworzenie się licznych, rozproszonych w płaszczyźnie wiązań metal-siarczek [12]. W taki sposób otrzymano również warstwy ZnS [13] oraz PbS [14] i inne nanoagregaty półprzewodników. Podobne metody stosowali również inni autorzy [15]. W wypadku PbS użyto dwóch metod wytwarzania, aby wykazać, że zależnie od metody można uzyskać półprzewodnik o różnych właściwościach prostowniczych.

Metoda I: Wprowadzenie (dyfuzja) amoniaku do subfazy zawierającej azotan ołowiu oraz tiomocznik. Warstwa LB utworzona z kwasu arachidowego (AA). Reakcje chemiczne są dość złożone i niezbyt szybkie. Najpierw pod warstwą LB powstaje PbOH, który ulega przemianie w nanocząstki PbS.

Metoda II: Wprowadzenie H₂S przez warstwę LB z kwasu arachidowego do subfazy zawierającej Pb(NO₃)₂, co w efekcie prowadzi do wytwarzania nanocząstek PbS.

Różnice właściwości elektrycznych warstw nanocząstek badano za pomocą spektroskopii skaningowej tunelowej (STS). Charakterystyki napięciowo-prądowe wykonano na warstwie PbS odłożonej na pokrytej indem folii miedzianej i osuszonej [16].

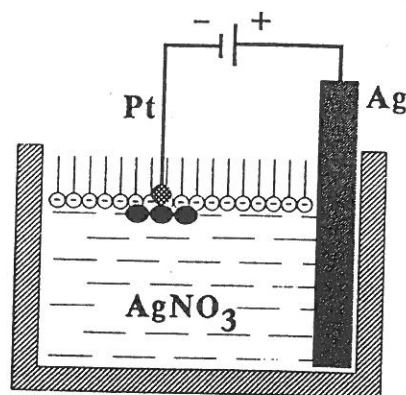
Charakterystyki prądowo-napięciowe wykonano stosując różną odległość ostrza od powierzchni półprzewodnika. Mają one typowy przebieg dla układów, w których obowiązuje mechanizm Schottky'ego, przy czym PbS otrzymany przez dyfuzję H₂S charakteryzuje się

właściami prostowniczymi typu *n*, podczas gdy próbki otrzymane przez dyfuzję NH_3 przez warstwę kwasu arachidowego wykazują właściwości prostownicze typu *p*.

Nie można w tym zwięzłym opracowaniu dyskutować nieco podobnych metod otrzymywania nanostruktur, np. z roztworu nanocząstek stabilizowanych różnymi surfaktantami, z którego wytwarza się na podłożu wodnym warstwy LB. Takie nanoukłady charakteryzują się dobrze zdefiniowaną strukturą i mogą być przenoszone na różne substraty.

Elektrochemiczne wytwarzanie warstwy ze związku rozpuszczonego pod warstwą LB

Na rysunku 5 przedstawiono schemat urządzenia do elektrochemicznego otrzymywania warstw. Warstwa LB fosforanu diheksadodecyłowego jest otrzymana na roztworze wodnym. Ładunek na warstwie LB (ujemny) jest istotny, ponieważ w niektórych miejscach warstwy Ag^+ ulega redukcji na katodowej powierzchni [17]. Powstaje warstwa kolista złożona z nanocząstek srebra. Wzrost warstwy kolistej pod powierzchnią warstwy LB następuje z szybkością wzrostu $1\text{--}2\text{ cm}^2/\text{godz.}$ przy potencjale $1.8\text{--}1.9\text{ V}$ ($I = \text{const}$).



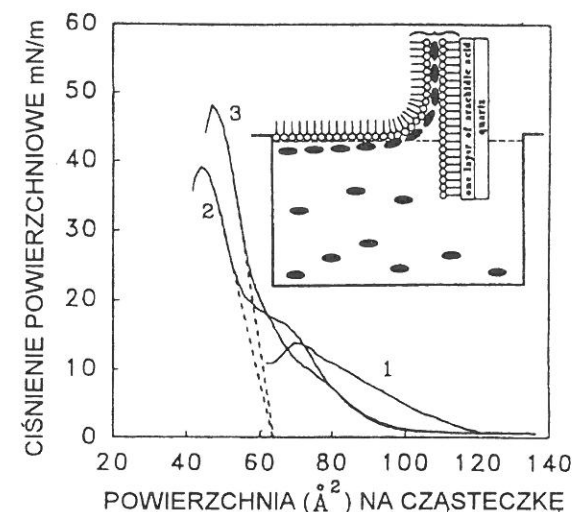
Rys. 5. Schemat urządzenia do elektrochemicznego wytwarzania warstw nanoskopowych cząstek srebra w subfazie pod warstwą LB

Widma absorpcyjne na kwarcu wykazały nowe pasmo z maksimum przy 321 nm , niezależne od maksimum absorpcji przy $\lambda = 387\text{ nm}$.

Wytwarzanie cienkich warstw różnych cząstek między dwiema warstwami LB

Warstwy LB wytwarzane z różnych związków amfifilowych są względnie łatwo przenoszone na różne podłoża hydrofobowe lub hydrofilowe. Można uzyskiwać układy wielowarstwowe typu X lub Y. Wybierając karboksylany odpowiednich metali i wytwarzając uporządkowane warstwy LB otrzymano nanocząstki (nanowarstwy) różnych związków w wyniku działania H_2S : CdS [18], CoS [19], PbS [20]. Można także otrzymać układy nanocząstek podobnych półprzewodników między dwiema warstwami LB, np. naładowane cząstki CdS stabilizowane heksametafosforanem sodowym, rozmieszczone między warstwami LB z bromku dioktadecyldimetyloamoniowego (DODAB) (rysunek 6) [21].

W podobny sposób otrzymano jednorodne klastry cząstek tlenków kadmu, ołowiu i baru przez rozkład termiczny warstw LB uzyskanych z odpowiednich soli kwasów arachidowych, poddanych następnie pirolizie w temperaturze $300\text{ }^\circ\text{C}$. Kontrolowana grubość takich warstw jest niewątpliwie zaletą tej metody.



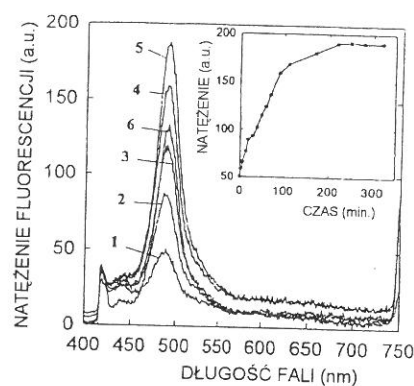
Rys. 6. Schemat otrzymywania układu złożonego z nanocząstek półprzewodników między dwiema warstwami LB (wstawka) oraz zależność ciśnienia powierzchniowego od powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę: 1 – warstwa bromku dioktadecyldimetyloamoniowego (DODAB), subfaza: woda; 2 – warstwa DODAB, subfaza: woda + heksametafosforan sodowy (HMP); 3 – warstwa DODAB, subfaza: woda + zol stabilizowanych HMP cząstek CdS ($\phi = 6\text{ nm}$)

Badania optyczne wykazują szczególnie interesujące właściwości stabilizowanych nanocząstek CdS, odłożonych w warstwach na kwarcu (do 20 warstw). Badania emisji i absorpcji [22] wykazały, że w układzie DODAB–HMP stabilizowane klastry CdS–DODAB, otrzymywane przy początkowym $\text{pH} = 8.4$, mają krawędź absorpcji przy 2.5 eV . Odpowiada to wynikom uzyskanym dla zdyspergowanych cząstek CdS o średnicy 6.0 nm . Pasma fluorescencji HMP – stabilizowanego zolu ma wąskie pasmo emisji przy 495 nm , określone jako pasmo ekscytonowe oraz szerokie pasmo z maksimum przy 670 nm , związane ze spułakowanymi dziurami [23]. W podwójnej warstwie LB, zawierającej CdS, widmo to zmienia się istotnie i natężenie ostrego pasma ekscytonowego wzrasta kosztem pasma długofalowego [24].

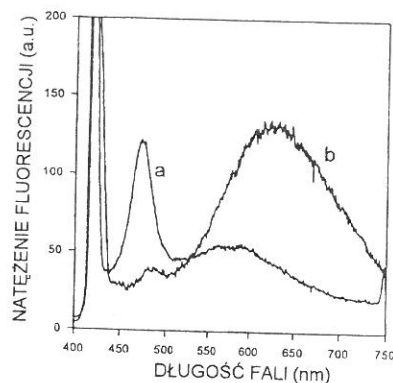
Pewna płynność układu umożliwia dyfuzję małych jonów od części polarnej warstwy LB, pozwala na stwierdzenie obecności stanów powierzchniowych (rys. 7). Przejawia się to w zmianach natężenia fluorescencji, ponieważ pewien nadmiar jonów Cd powoduje zmianę stężenia stanów powierzchniowych. Badania dotyczyły stabilizowanych surfaktantami klastrów CdS, poddanych działaniu wodnego roztworu $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $c = 1 \cdot 10^{-5}\text{ M}$.

Intensywność pasma ekscytonowego przy $\lambda = 495\text{ nm}$ wzrasta ze wzrostem czasu zanurzania w roztworze wodnym $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$) (wstawka na rys. 7). Aktywacja fluorescencji ekscytonowej klastrów CdS w wyniku dodatku jonów Cd^{2+} jest zależna także od

środowiska. W widmie fluorescencji roztworów wodnych zolu CdS stabilizowanego HMP, dodatek $\text{Cd}(\text{ClO}_4)$ oraz AgNO_3 (w nadmiarze 50% w stosunku do CdS dominuje szerokie pasmo – widmo *b* na rys. 8). W tym samym układzie, w stanie suchym, istotna zmiana mikrootoczenia przesuwa fluorescencję w obszar ekscytonowy (widmo *a* na rys. 8). Można by również przypuszczać, że jest to związane z istniejącymi pułapkami. W roztworze pułapki są zasadniczo związane z solwatacją atomów S na powierzchni klastra. Desolvatacja powoduje zmniejszenie stężenia powierzchniowych stanów, a więc osłabienie procesów rekombinacji między stanami objętościowymi i powierzchniowymi. Ułatwia to rekombinację ekscytonową i wyjaśnia przesunięcie widma w kierunku krótkofalowym.



Rys. 7. Aktywacja ekscytonowej fluorescencji klastrów CdS. Zmiany obserwowane w widmie fluorescencji w funkcji czasu zanurzenia (w minutach): 1 – przebieg dla $t = 0$; 2 – $t = 15$; 3 – $t = 50$; 4 – $t = 90$; 5 – $t = 250$; 6 – próbka 5 wysuszona nad P_2O_3



Rys. 8. Widmo fluorescencji wodnych roztworów klastrów CdS stabilizowanych HMP, aktywowane przez $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ oraz AgNO_3 (w nadmiarze 50% w stosunku do CdS) w roztworze wodnym. Zol CdS między dwiema warstwami DODAB. Widmo *a* odpowiada 20 warstwom złożonym z DODAB – klastry CdS stabilizowane HMP – DODAB na kwarcu.

Epitaksjalny wzrost kryształów różnych substancji na warstwie LB od strony subfazy

Wzrost epitaksjalny oznacza wykorzystanie podobieństwa sieci krystalicznych podłoża i substancji krystalizującej. Znane są badania wzrostu epitaksjalnego półprzewodników, także wzrostu z fazy gazowej kryształów związków organicznych na monokryształach związków nieorganicznych i odwrotnie (również z roztworów, ale z mniejszymi sukcesami).

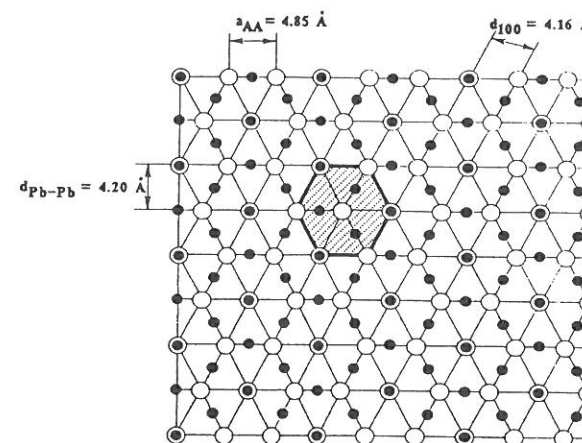
Nowe możliwości wiążą się z zastosowaniem „mokrych” metod na warstwach LB, a także na warstwach SAM's (*Self Assembled Monolayers*). Przykładem niech będzie wzrost kryształów siarczanu strontu na monowarstwach kwasu dokozanowego $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH})]$. Metoda jest trudna, ponieważ warstwę LB odkłada się na siatce mikroskopu elektronowego, pokrywając nasyconym roztworem soli w stosunku 1:1 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ i Na_2SO_3 . Powstające kryształy $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ nie wykazują jednak struktury ortorombowej.

Pozytywne wyniki uzyskano badając epitaksjalny wzrost kryształków PbS pod warstwą LB, składającą się z uporządkowanych cząsteczek kwasu arachidowego (AA). Do subfazy wodnej dostarczano PbNO_3 .

Kryształy PbS powstają w wyniku reakcji z H_2S ; ich wielkość zależy od kinetyki wzrostu. Dyfuzja H_2S przez warstwę AA w czasie 5 minut powoduje powstanie kryształków o średniej długości 29.7 nm (przy dłuższych czasach powstają grube kryształy o znacznie większych rozmiarach).

Badania dyfrakcji elektronów wybranych obszarów wskazują na ich monokryształiczny charakter. Mechanizm zorientowanego wzrostu można uzasadnić przez porównanie struktur kryształów kwasu arachidowego i PbS. Badania monowarstw AA za pomocą promieni X wykazują, że cząsteczki AA występują w formie wyprostowanej, ułożone prostopadle do warstwy w ścisłym upakowaniu heksagonalnym ze stałą sieciową $a = 4.85 \text{ \AA}$ [25]. Doświadczalnie oznaczona stała sieciowa monowarstwy AA na $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, na podstawie pomiaru izoterm π -A, wynosi $a = 4.81 \text{ \AA}$. PbS charakteryzuje się kubiczną strukturą typu NaCl ze stałą sieciową $a = 5.9458 \text{ \AA}$. Epitaksjalny wzrost PbS płaszczyzną {111} wynika z geometrycznej zgodności między warstwą AA i PbS (rys. 9).

Znane są przykłady wzrostu epitaksjalnego różnych półprzewodników pod złożonymi warstwami LB: wzrost kryształów siarczku ołowiu pod warstwą mieszaniny kwasu AA i okta-decyloaminy (ODA) [26] oraz nieepitaksjalny wzrost cząstek PbS pod warstwą heksadecylofosforanu, którego własności spektralne i elektryczne są opisane w pracy Tiana i wsp. [27].



Rys. 9. Schematyczna dwuwymiarowa reprezentacja proponowanego nakładania się między jonami Pb^{2+} i grupami polarnymi AA. \circ – grupy polarne AA, \bullet – jony Pb^{2+} . Odległości między jonami Pb–Pb wynoszą 4.2 Å w płaszczyźnie PbS {111} i odpowiadają odległościom wynoszącym 4.16 Å określonym dla AA. Proponowana komórka elementarna jest oznaczona grubymi liniami

Można także podać wiele innych przykładów otrzymywania nieorganicznych i organicznych kryształów lub większych ich zespołów pod warstwami LB. Heterogeniczna nukleacja na warstwie LB (w subfazie) jest na ogół faworyzowana w porównaniu z heterogeniczną nukleacją, która mogłaby wystąpić w roztworze. Warto też wykazać, że sposoby krystalizacji pod warstwami LB były stosowane do ustalenia mechanizmu krystalizacji, biomineralizacji i

tworzenia uporządkowanych populacji półprzewodników stosowanych w mikroelektronice. Szczególnie korzystną cechą stosowania warstw LB jako suportu jest to, że kryształy wytworzone pod nią można przenosić na inne podłoża bez straty orientacji. Szczegółowe omówienie tych ciekawych wyników wykracza znacznie poza ramy tych rozważań.

Oczywiście powyższy przegląd jest bardzo niepełny, ale chyba pozwala na sformułowanie następujących uogólnień:

1. Cienkie warstwy różnych materiałów, otrzymywane różnymi metodami fizycznymi i chemicznymi, stanowią ważne i ciekawe układy nanoskopowe. Można z nich budować struktury wyższych rzędów, charakteryzujące się szczególnymi właściwościami, zależnymi od wytworzonej architektury nanoskopowej.
2. Wybrane przykłady warstw LB „rozbudowanych” w kierunku fazy gazowej z nowych polimerów wykazują, że można uzyskiwać nowe nanostruktury o fascynujących właściwościach.
3. Przykłady otrzymywania nanoskopowych układów w subfazie pod warstwami LB (nanocząstki, nanokryształy) wykazują ciekawe właściwości, różne od mikroskopowych układów zbudowanych z tych samych związków.
4. Należy oczekiwać, że nadal będzie się rozwijała wiedza o tych nanoskopowych architekturach, które charakteryzują się fascynującymi właściwościami. Mają one już obecnie praktyczne zastosowanie, a w miarę rozwoju wiedzy o ich otrzymywaniu i właściwościach staną się jedną z podstawowych grup nowoczesnych materiałów i technologii.

Autor składa serdeczne podziękowanie dr Aleksandrze Lewanowicz, bez której ofiarnej pomocy artykuł ten nie byłby przygotowany.

Literatura

- [1] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28** (1989) 506
- [2] G. G. Roberts *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York 1990
- [3] G. Wegner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95** (1991) 1326
- [4] U. Scharf, K. Müklen, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, **12** (1991) 489
- [5] K. Chmil, U. Scharf, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, **14** (1993) 217
- [6] M. Schaub, K. Mathauser, S. Schwiegk, P. A. Albouy, G. Wenz, G. Wegner, *Thin Solid Films*, **210/211** (1992) 397
- [7] G. Wegner, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **235** (1993) 1
- [8] C. Bubeck, D. Holtkamp, *Adv. Mater.*, **3** (1991) 32
- [9] A. Vogel, *Ionen Selektive Feldeffektstrukturen mit Langmuir Blodgett Filmen*, VDI, Verlag Reihe 8 Nr 235, Düsseldorf 1991
- [10] G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **4** (1992) 612
- [11] J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.*, **7** (1995) 607
- [12] X. K. Zhao, S. Xu, J. H. Fender, *Langmuir*, **7**, 520 (1991)
- [13] X. K. Zhao, J. H. Fender, *Chem. Mat.*, **3** (1991) 168
- [14] X. K. Zhao, J. H. Fender, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7316
- [15] H. Masuda, N. Baba, *Chem. Lett.*, (1993) 2007
- [16] X. K. Zhao, L. D. McCromik, J. H. Fender, *Adv. Mat.*, **4** (1992) 93
- [17] X. K. Zhao, J. H. Fender, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 3384
- [18] E. S. Smotkin, C. Lee, A. J. Bard, A. Companion, M. A. Fox, T. E. Malouk, E. Weber, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **152** (1988) 265

- [19] X. Z. Luo, Z. Q. Zang, Y. Q. Liang, *Langmuir*, **9** (1994) 3213
- [20] X. G. Peng, R. Lu, Y. Y. Zhao, L. H. Qu, H. Y. Chen, T. J. Li, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 7052
- [21] D. N. Furlong, R. Urquhart, F. Grieser, K. Tanaka, Y. Okahata, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 2031
- [22] X. K. Zhao, X. Xu, J. H. Fender, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 2573
- [23] L. Spahhel, M. Haase, H. Weller, H. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 5649
- [24] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 41
- [25] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippmann-Krayer, H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **159** (1988) 17
- [26] J. Yang, J. H. Fender, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 5505
- [27] T. Tian, C. Wu, N. Kotor, J. H. Fendlers, *Adv. Mater.*, **6** (1994) 956

Dyskusja

- Prof. A. Bielański: *Czy takie warstwy molekularne można przenosić?*
- Prof. M. Kryszewski: Oczywiście, tak, to jest zaleta metody. Cienkie warstwy są otrzymywane w „specjalnym korytku” (wannie) Langmuira-Blodgett, co pozwala na przenoszenie warstwy swobodnej jak i umieszczonej na podłożu, choć są pewne trudności techniczne.
- Doc. dr B.R. Bułka: *Czy można prosić o porównanie metody otrzymywania warstw L-B z innymi metodami otrzymywania cienkich warstw, np. z naporowywaniem. Jakie są wady i zalety?*
- M.K.: Metoda Langmuira-Blodgett jest uniwersalna i korzystna. Mogę ją polecić z tego względu, że jest łatwo dostępna, choć trudna. Niewątpliwie lepszą metodą jest *molecular beam epitaxy*: z wiązki molekularnej na odpowiednie podłoże odkłada się warstwę związku organicznego, krystalizującego na tym podłożu. Urządzenie do otrzymywania takiej warstwy i równoczesnego badania musi być wyposażone dodatkowo w spektrograf masowy, kamerę rentgenowską i skanningowy mikroskop tunelowy – wszystko zamknięte w układzie próżniowym. Łatwo sobie wyobrazić koszt urządzenia, które pozwala na otrzymanie bezpośredniej informacji o kinetyce formowania się warstw, o skutkach modyfikacji struktury oraz na jednoczesne prowadzenie szczegółowych badań spektroskopowych i strukturalnych.
- Prof. J. Sworakowski: *Z pierwszej części referatu wynika, że postęp w badaniach właściwości materiałów molekularnych i ich zastosowaniu nie będzie możliwy bez zaangażowania poważnych środków w syntezy nowych cząsteczek o „zaprogramowanych” funkcjach.*
- M.K.: W pełni podzielam tę opinię. Niestety, przy obecnych możliwościach finansowych trudno jest namówić kolegów organików do współpracy nad czasochłonnymi syntezami skomplikowanych układów nie wykazujących specjalnych właściwości biologicznych i nie będących szczególnie interesującymi stereochemicznie.