

УДК 621.382

© 1994 г. Г. В. ХОМУТОВ, С. А. ЯКОВЕНКО, Т. В. ЮРОВА,
В. А. ТВЕРДИСЛОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ МЕДИ С ЛЕНГМЮРОВСКИМ МОНОСЛОЕМ И ОБРАЗОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ НАНОМЕТРОВЫХ РАЗМЕРОВ В МОНОСЛОЯХ И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ

Исследованы изменения формы изотерм поверхностное давление — площадь монослоя ($P-A$ -изотерм) стеариновой кислоты в зависимости от концентрации ионов меди и pH в водной субфазе. Наблюдаемые существенные изменения формы $P-A$ -диаграмм при варьировании pH от 4,8 до 6,0 в присутствии ионов меди в растворе указывают на изменения характера межмолекулярных и коллективных взаимодействий в монослое в результате связывания меди с монослоем. Связывание ионов меди изучалось в различных точках $P-A$ -изотермы в условиях перемешивания водной фазы под монослоем в зависимости от pH водной фазы методом ЭПР. Наибольшее связывание (до 100 ионов меди на молекулу стеариновой кислоты при концентрации $Cu^{2+} = 5 \times 10^{-4}$ М, pH = 5,6) наблюдалось при $P \approx 20$ мН/м, при коллапсе и разрушении монослоя концентрация меди достигала исходной величины.

Соответствующие чувствительные медьсодержащие пленки Ленгмюра — Блоджетт (ЛБ) на твердых подложках (кремний, лавсан) исследовались методом ЭПР и малоуглового рентгеновского рассеяния. Полученные данные свидетельствуют о значительном содержании при определенных условиях меди в ЛБ пленках. Исследованы фотиндуцированные изменения поглощения мощности СВЧ в ЭПР-спектрометре, обусловленные присутствием медьсодержащей ЛБ пленки на поверхности монокристалла кремния, в зависимости от температуры и величины магнитного поля. Методом сканирующей туннельной микроскопии на поверхности медьсодержащего монослоя, перенесенного на поверхность графита, обнаружены кластеры характерного размера ≈ 5 нм.

Введение

В настоящее время в рамках таких новых направлений микроэлектроники, как нанотехнология, молекулярная и био-электроника, ключевой проблемой является создание принципиально новой элементной базы, обеспечивающей достижение предельно малых размеров (нанометры) компонентов электронных схем и устройств, и использующей новые эффективные и надежные принципы передачи, хранения и обработки информации [1]. Перспективы решения этой проблемы связываются с исследованиями возможностей использования в качестве потенциальных кандидатов на роль таких элементов и компонентов отдельных молекул, ионных комплексов и надмолекулярных структур [1–3]. Большое внимание в связи с этим уделяется изучению высокоупорядоченных искусственных планарных молекулярных структур — Ленгмюровских пленок [4]. Эти структуры представляют собой упорядоченные монослои амфифильных молекул на поверхности жидкости, а также одно и многослойные пленки поверхностно-активных веществ, перенесенные с границы раздела фаз раствор — воздух на поверхности различных твердых подложек. Эти слои могут быть образованы молекулами,

обладающими различными специфическими свойствами (проводимость, взаимодействие с различными видами электромагнитного излучения и т. д.), кроме того, в такие слои в принципе могут быть встроены другие функционально важные молекулы, молекулярные и ионные комплексы (в том числе биологические) [5]. Считается, что именно благодаря потенциальной возможности целенаправленно изменять молекулярную структуру ЛБ-пленок (молекулярная инженерия) имеются большие перспективы для их применения в микроэлектронике в будущем. Предполагается, что реализация эффекта дискретного одноэлектронного туннелирования в молекулярных системах откроет возможности для создания принципиально новых сверх-БИС [6]. ЛБ-пленки уже в настоящее время используются в микроэлектронике — или в качестве новых функциональных компонентов, или для замены использовавшихся ранее материалов [3, 7].

Исследованиям ЛБ-пленок посвящено большое число работ, в том числе ряд обзоров и книг [4, 5, 7—11], их количество быстро увеличивается. Проводятся исследования проводящих ЛБ-пленок [12, 13], магнитных эффектов в ЛБ-пленках [14]. Исследуются возможности создания ЛБ-пленок на основе биомакромолекул [15]. Большой интерес в рамках этих исследований представляют возможности реализации в искусственных молекулярных системах принципов самоорганизации, высокой степени воспроизводимости структуры и свойств, надежности, физико-химических механизмов процессов одноэлектронного и ионного транспорта, миграции и трансформации энергии, процессов структурообразования на границе раздела фаз, имеющих место в биологических мембранных структурах. В связи с этим представляет интерес исследование ЛБ-пленок, содержащих комплексы катионов металлов (медь, железо, марганец и т. д.), имеющих в активных центрах белков, осуществляющих направленный одноэлектронный перенос в биомембранах и катализирующих различные окислительно-восстановительные реакции [16]. Разработка технологии получения соответствующих молекулярных структур и физических основ функционирования электронных элементов и устройств на их основе требует исследования взаимодействия ионов таких металлов, находящихся в водной фазе, с ленгмюровскими монослоями амфифильных молекул на границе раздела водная фаза — воздух, исследования состояния металлосодержащих молекулярных монослоев на поверхности раствора, возможностей и условий переноса таких монослоев на твердотельные подложки и изучения строения и свойств получаемых молекулярных структур.

Экспериментальная часть

В работе использовали стеариновую кислоту $C_{18}H_{36}O_2$ и хлорид меди $CuCl_2 \times 2H_2O$ производства фирмы «Sevga», для получения деионизованной воды (проводимость 20 МОм/см) использовали систему очистки воды «MilliQ» фирмы «Millipore».

Работы по исследованию Ленгмюровских монослоев и получению ЛБ пленок проводились на компьютеризированной установке. Общая блок-схема установки представлена на рис. 1. Установка включает в себя ванну (1), бокс (2), массивную металлическую плиту-основание (3), амортизаторы (4), подвижный барьер (5), весы Вильгельми (6), пластинку весов Вильгельми (7), подложку (8), электропривод барьера (9) и подложки (10), перистальтический насос (11), АЦП/ЦАП интерфейс с усилителями мощности (12), персональный компьютер 386/387. Установка имеет специальную систему для эффективного перемешивания водной фазы под монослоем, изменения состава и отбора проб водной фазы без нарушения состояния монослоя, включающую перистальтический насос и ванну специальной формы. Возможна также смена ванны различного размера. Разработанное нами программное обеспечение предоставляет следующие сервисные возможности: калибровку весов Вильгельми, управление движением подложки и барьера с задаваемой скоростью, получение $P - A$ -изотерм, исследование стабильности монослоев (зависимость поверхностного давления от времени при постоянной площади — $P - t$ -диаграммы, зависимость площади приходящейся на одну молекулу,

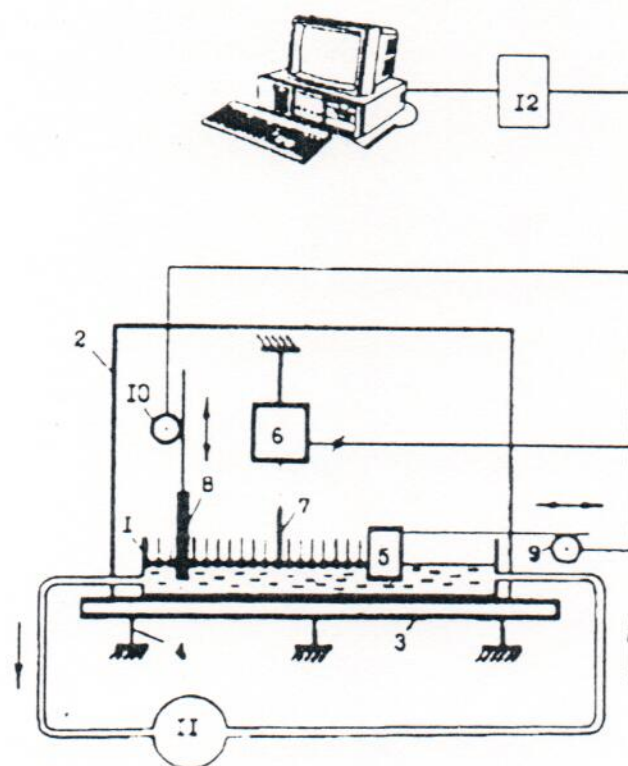


Рис. 1. Блок-схема кенгмэровской установки. Пояснения в тексте.

от времени при постоянном поверхностном давлении — $A-t$ диаграммы), перенос монослоев на твердую подложку при постоянном заданном давлении, измерение скорости переноса и поджатия монослоя, сохранение всех полученных данных в файлы на жесткий диск. Для снятия $P-A$ изотерм на поверхность водной субфазы наносился раствор стеариновой кислоты в хлороформе концентрации 4×10^{-4} М. Через 5 мин. необходимых для испарения растворителя, монослой поджимался со скоростью $3 \text{ Å}^2/\text{молекулу.мин.}$

Спектры ЭПР получали на ЭПР спектрометре Е-4 фирмы «Varian». Исследование фотоиндуцированных изменений поглощения СВЧ, обусловленных фотоэффектом в системе монокристалл кремния — медьсодержащая ЛБ пленка на его поверхности, проводилось при различных фиксированных величинах постоянного магнитного поля (в отсутствие сканирования по полю) в спектрометре ЭПР. Структуру полученных ЛБ пленок исследовали на малоугловом рентгеновском дифрактометре «Амур-К» [32] в $\psi-2\psi$ геометрии ($\lambda = 1,54 \text{ Å}$). Микрофотографию монослоя, перенесенного на поверхность свежего скола графитовой подложки, исследовали при комнатной температуре с помощью сканирующего туннельного микроскопа «Наноскоп».

1. Взаимодействие монов меди с монослоем стеариновой кислоты

а) Изменения формы изотермы поверхностное давление — площадь монослоя. Изотерма поверхностное давление — площадь монослоя ($P-A$ изотерма) является стандартной широко используемой физической характеристикой монослоев амфифильных веществ на границе раздела воздух — водная фаза [17]. Форма $P-A$ изотермы определяется межмолекулярными Ван-дер-Ваальсовскими взаи-

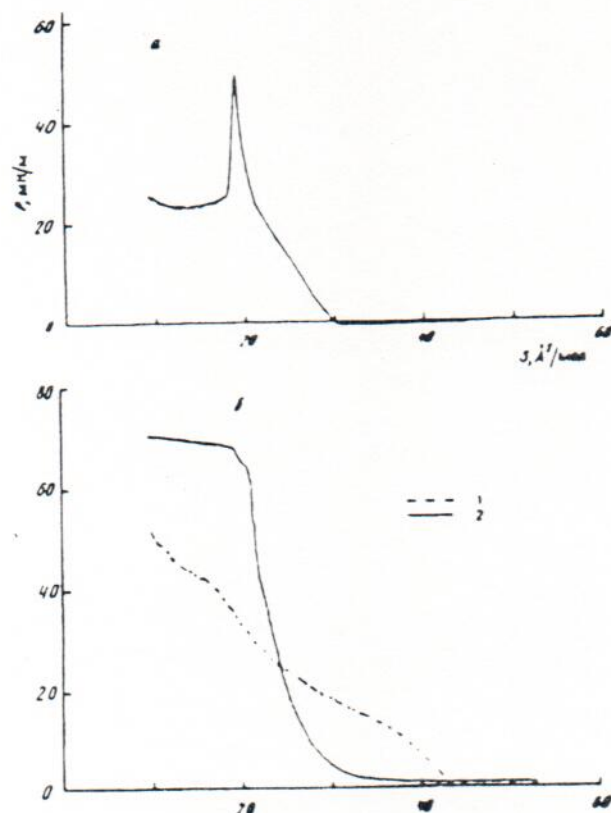


Рис. 2. $P-A$ -изотермы монослоев стеариновой кислоты: а — в отсутствие ионов меди в водной субфазе, $pH = 5,4$; б — в присутствии 5×10^{-4} М ионов меди в водной фазе: кривая 1 — $pH = 5,9$; кривая 2 — $pH = 5,4$.

модействиями молекул в монослой (главным образом «гидрофобными») взаимодействиями углеводородных цепей и электростатическими взаимодействиями полярных и заряженных голов амфифильных молекул), отражает изменения структуры и состояния монослоя и различается для различных типов амфифильных соединений. Взаимодействие ленгмюровского монослоя с компонентами водной субфазы (их встраивание в гидрофобную часть монослоя и/или адсорбция на поверхности монослоя) вызывает, как правило, характерные изменения формы $P-A$ изотермы. В случае однородного состава ленгмюровского монослоя зачастую можно выделить характерные участки $P-A$ -изотермы, соответствующие «газовой фазе» ($P = 0$), жидкокристаллическому состоянию монослоя, «твёрдой фазе» (гель, двумерный кристалл), коллапсу (разрушению) монослоя [17].

Экспериментально наблюдаемые $P-A$ -изотермы ленгмюровского монослоя стеариновой кислоты, получаемые при различных концентрациях меди и величинах pH в водной фазе, представлены на рис. 2. Форма $P-A$ -изотермы монослоя стеариновой кислоты на чистой водной субфазе в отсутствие ионов меди (рис. 2, а) не зависит от pH в широком интервале значений pH водной фазы (от 4,0 до 7,0). $P-A$ -изотерма монослоя на медьсодержащей водной субфазе при $pH < 4,2$ подобна соответствующей изотерме, получаемой на чистой водной фазе в отсутствие ионов металлов и имеет два характерных фазовых перехода. В области величин $pH 4,2-5,0$ в присутствии ионов меди в водной фазе форма наблюдаемых $P-A$ -изотерм характеризуется отсутствием выраженного коллапса, большими величинами максимального поверхностного давления

(P_{max}) и слабовыраженными фазовыми переходами (рис. 2, б). При значениях pH водной фазы от $\approx 5,0$ до величины, при которой начинается образование нерастворимого гидроксида меди $Cu(OH)_2$, на $P - A$ -изотермах монослоя стеариновой кислоты не наблюдается заметных переходов, а величина поверхностного давления P начинает расти от 0 при больших значениях A , чем в соответствующих $P - A$ -изотермах, получаемых при $pH < 5,0$.

Имеющихся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно для полного понимания процессов взаимодействия ионов меди с Ленгмюровским монослоем стеариновой кислоты. Существующая в литературе интерпретация наблюдаемых изменений формы $P - A$ -изотерм носит качественный характер и основана на зависимости от pH степени ионизации карбоксильных групп монослоя стеариновой кислоты и соотношения количества различных медьсодержащих комплексов в водной фазе, взаимодействующих с монослоем.

б) Исследование методом ЭПР связывания ионов меди с монослоем стеариновой кислоты. Большинство амфифильных соединений, образующих Ленгмюровские монослои на поверхности водной фазы, особенно липиды и жирные кислоты, имеют полярные и/или заряженные группы (вследствие диссоциации), которые контактируют с водной субфазой и взаимодействуют с ее заряженными компонентами. Для понимания природы и механизмов такого взаимодействия необходимо представление о том, какие заряженные компоненты и в какой форме присутствуют в исследуемой системе. Как и другие катионы металлов, ионы меди в водных растворах находятся в гидратированном состоянии с числом гидратации 6 в виде преимущественно гексааquo-ионов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ [18]. Устойчивые комплексы ионов меди (II) в растворе характеризуются, как правило, октаэдрической структурой, в которой четыре координационных места заняты лигандами, расположенными ближе к иону меди, чем два других лиганда. В зависимости от концентрации, ионной силы и pH раствора в нем возможно также одновременное образование комплексов $[Cu(OH)_4(OH_2)_2]^{2-}$, комплексов с участием ионов Cl^- , а также гидроксида меди $Cu(OH)_2$ [19], при этом (по данным работы [20] для концентрации меди 10^{-4} М) комплексы меди с зарядом $2+$ преобладают в кислой области pH вплоть до значения $pH \approx 6,03$, при котором начинается образование нерастворимого гидроксида меди $Cu(OH)_2$.

Ионы меди (II) парамагнитны, имеют конфигурацию электронной оболочки $3d^9$, электронный спин $1/2$, ядерный спин $3/2$ [19, 21]. В водном растворе солей меди (II) наблюдается характерный сигнал ЭПР — изотропный, симметричный с $g \approx 2,184 \pm 0,004$ и шириной линии ≈ 140 Гс (рис. 3, а). Структура и природа лигандов в окружении иона парамагнитного металла существенно влияет на форму его спектра ЭПР, что позволяет получать информацию о лигандном окружении иона. На рис. 3б представлены результаты исследования изменений амплитуды спектра ЭПР раствора $CuCl_2$ (при концентрациях 10^{-4} , 5×10^{-4} и 10^{-3} М), происходящих при варьировании величины pH раствора. Из рис. 3, б видно, что при увеличении pH раствора выше определенного значения (характерного для каждой концентрации меди в растворе) наблюдается уменьшение амплитуды характерного сигнала ЭПР ионов меди, обусловленное, по-видимому, сильным уширением сигнала ЭПР вследствие образования нерастворимой гидроокиси меди $Cu(OH)_2$ и соответствующего изменения лигандного окружения.

Связывание ионов меди с Ленгмюровским монослоем стеариновой кислоты оценивалось в ряде работ путем определения количества меди, содержащейся в монослое, перенесенном с поверхности водной субфазы на твердотельную подложку. Содержание адсорбированной меди в монослое при $pH < 4,2$ по данным [20] незначительно. Предполагается, что в этой области pH карбоксильные группы молекул стеариновой кислоты в монослое протонированы и нейтральны ($pK \approx 5$) и наблюдаемая форма $P - A$ -изотерм определяется взаимодействием Cu^{2+} с индуцированными диполями молекул стеариновой кислоты [20]. При $pH > 5$ значительное количество карбоксильных групп COO^- депротонированы и

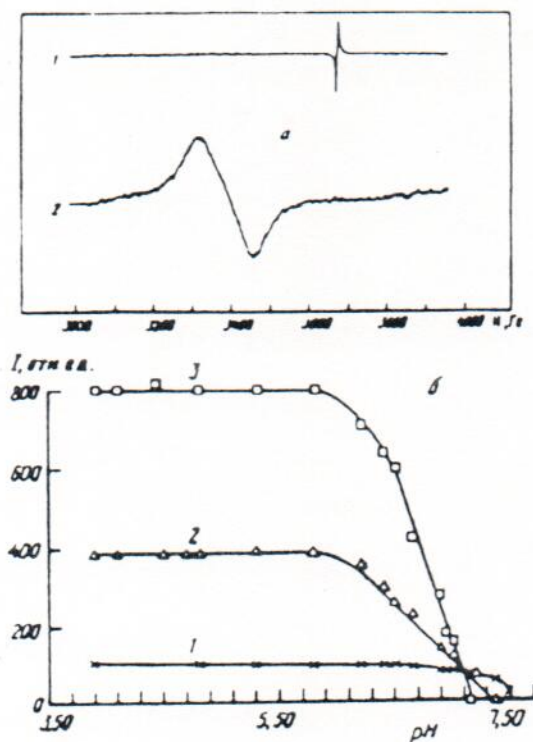


Рис. 3. а — кривая 1 — стандартный образец с $g = 2,00$; кривая 2 — спектр ЭПР водного раствора $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, концентрация 5×10^{-4} М, $\text{pH} = 5,6$; б — зависимость амплитуды сигнала ЭПР ионов меди от pH водной фазы (концентрация ионов меди: кривая 1 — 10^{-4} М; кривая 2 — 5×10^{-4} М, кривая 3 — 10^{-3} М)

поверхность монослоя оказывается заряженной. В работах, посвященных исследованию взаимодействия заряженной поверхности Ленгмюровского монослоя с одно- и двухвалентными катионами водной фазы для описания такого взаимодействия использовалась, как правило, электрохимическая теория Гуи — Чалмена — Штерна как в приближении идеальной адсорбции [22, 23], так и с учетом возможного взаимодействия между собой адсорбирующихся ионов [24]. При этом предполагается, что стехиометрия связывания одновалентных катионов металла M^+ с отрицательно заряженными группами монослоя (в частности карбоксильными группами жирных кислот COO^-) составляет 1 : 1, а двухвалентных катионов M^{2+} — 1 : 2 (образуется комплекс $\text{M}(\text{COO})_2$) соответственно. Как показано в работе [20], в этих условиях ($\text{pH} = 5,2$, 10^{-4} М меди) с монослоем связано количество меди, превышающее необходимое для образования 100% стеарата меди ($\text{Cu}(\text{St})_2$). При дальнейшем увеличении pH водной фазы количество связанной с монослоем меди также растет. Для концентрации меди 10^{-4} М в работе [20] было получено содержание меди в монослое при $\text{pH} = 6$, составляющее 3 Cu/St . Такое высокое содержание связанной меди нельзя описать в рамках классической теории Гуи — Чалмена — Штерна и для его объяснения в [20] предполагалось связывание с монослоем агрегатов гидролизованной меди (гидратированных коллоидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Наблюдаемые при этом изменения формы $P - A$ -изотермы и свойств монослоя характеризуются значительным уменьшением величины P при значениях A , соответствующих максимальному поверхностному давлению $P - A$ -изотермы, получаемых при $\text{pH} < 5,2$, резким увеличением величины A_0 (площади монослоя, при которой начинается рост P от нуля при поджатии монослоя), увеличением стабильности и жесткости монослоя. Эти

изменения формы P — A -изотерм обусловлены, видимо, изменением характера межмолекулярных взаимодействий в монослое, когда определяющим становится не взаимодействие между собой отдельных молекул стеариновой кислоты или стеарата меди, а образование на поверхности монослоя новых медьсодержащих структур, жестко связанных с монослоем и эффективно покрывающих его поверхность.

Для получения новой информации о процессах структурообразования на поверхности монослоя с участием ионов меди нами проведены эксперименты по количественной оценке изменений концентрации гексааква-ионов меди непосредственно в водной субфазе при взаимодействии их с монослоем стеариновой кислоты, используя метод ЭПР. Для количественного определения концентрации ионов меди использовали установленный нами факт, что в пределах концентраций меди в растворе вплоть до 10^{-4} М при $pH < 6$ форма сигнала ЭПР меди (11) в растворе не изменяется и его амплитуда линейно зависит от концентрации меди в растворе. Связывание меди с монослоем определяли по изменению амплитуды этого характерного сигнала ЭПР меди в растворе после нанесения на поверхность раствора монослоя стеариновой кислоты в различных точках P — A -изотермы. Для определения экспериментальных трудностей, связанных с диффузионными ограничениями для установления термодинамического равновесия ионов меди между приповерхностной областью водной фазы (где происходит связывание меди с монослоем) и остальным объемом водной фазы использовалась система эффективного перемешивания водной фазы под монослоем. Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях наших экспериментов ($pH = 5,6$, исходная концентрация ионов меди в водной фазе 5×10^{-4} М) наблюдается значительное связывание ионов меди с монослоем, сильно зависящее от степени сжатия монослоя. Максимальное связывание меди (≈ 100 Cu/St) наблюдалось при поверхностном давлении $P = 20$ мН/м, при дальнейшем сжатии монослоя и повышении величины P концентрация ионов меди в водной фазе увеличивалась. После разрушения монослоя количество свободной меди в водной фазе практически достигало исходного значения (как и до нанесения монослоя). Проведенные эксперименты указывают на связывание с поверхностью монослоя именно растворимых комплексов ионов меди, поскольку сигнал ЭПР нерастворимого гидроксида меди $Cu(OH)_2$ в условиях наших экспериментов не наблюдается.

2. ЭПР-спектроскопия медьсодержащих пленок Ленгмюра—Блуджетт

Перспективным и информативным методом исследования структуры и физико-химических характеристик ЛБ пленок является метод ЭПР. Ценность этого бесконтактного метода состоит в том, что он позволяет обнаруживать и исследовать неспаренные электроны даже при очень малом их количестве в образце (до $\approx 5 \times 10^{10}$), не разрушая и не изменяя исследуемый объект. Методом ЭПР исследовались различные проводящие ЛБ пленки [25—28]. С использованием спин-новых зондов (на основе стабильных нитроксильных радикалов) исследована структура, динамика молекулярной подвижности, фазовое состояние и их изменения под действием различных физических факторов ЛБ-пленках на основе стеарата бария [29]. Значительное количество работ посвящено исследованию методом ЭПР ЛБ-пленок на основе фталоцианина меди (см., например, [30]). Методом ЭПР также исследуются ЛБ пленки на основе солей жирных кислот с включенными в структуру ионами парамагнитных металлов, дающие характерные эффекты анизотропии формы сигнала ЭПР [31—33].

Мономолекулярные слои стеарата меди исследовались методом ЭПР в работе [32]. Был определен угол между осью парамагнитного центра и перпендикуляром к плоскости слоя, равный 64° . Большая величина обменного интеграла между соседними ионами меди приводила к подавлению сверхтонкой структуры, а также к сужению и лоренцевой форме линий спектра ЭПР. В работе [33]

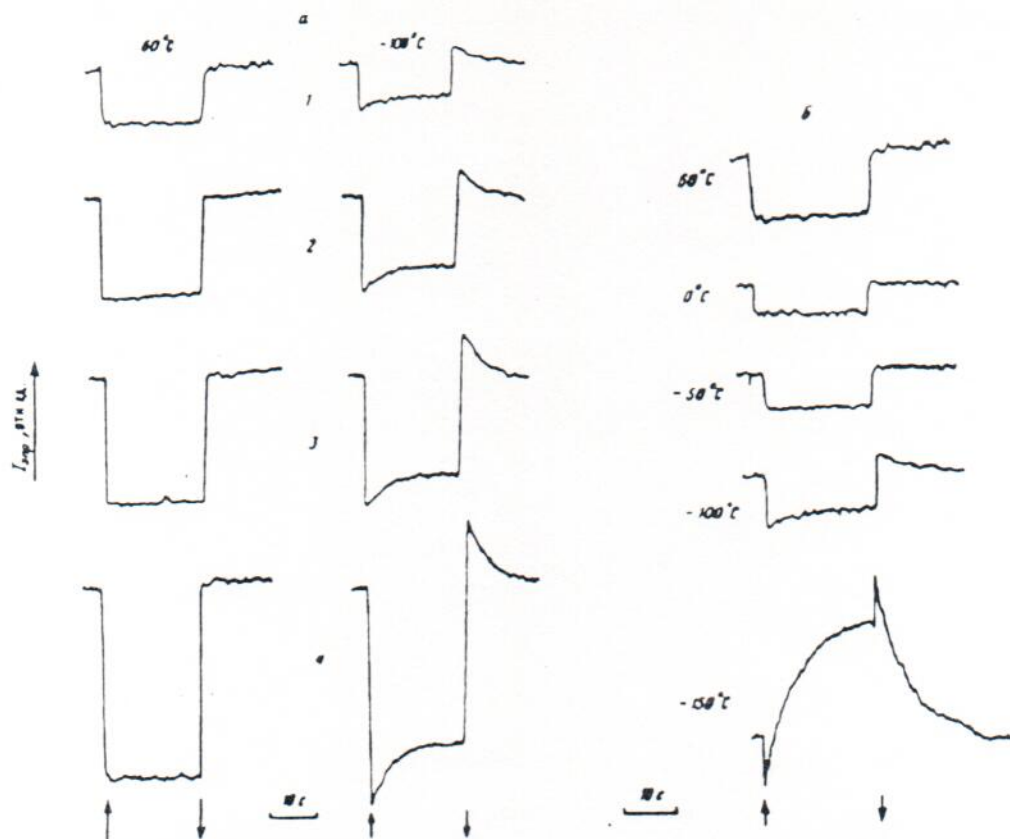


Рис. 4. Зависимость фотониндуцированных изменений поглощения мощности СВЧ в ЭПР спектрометре в присутствии монокристалла кремния с нанесенной на его поверхность медьсодержащей ЛБ пленкой стеариновой кислоты: а — зависимость от величины постоянного магнитного поля в спектрометре при $+60^\circ\text{C}$ и -100°C ; б — зависимость от температуры, величина постоянного магнитного поля 1000 Гс. Стрелками указаны моменты включения и выключения белого света

методом ЭПР исследовалась структура ленточных пленок на основе Cu^{2+} — диоктодецил — дитиокарбамата. Ориентация парамагнитных центров и анизотропия спектра ЭПР меди сильно зависела от типа нанесения ленточных пленок. Результаты наших исследований медьсодержащих ЛБ пленок стеариновой кислоты методом ЭПР-спектроскопии указывают на то, что адсорбированная из водной субфазы и включенная в мультислойную структуру медь оказывается в различном лигандном и структурном окружении в зависимости от условий формирования ЛБ пленки [31]. При этом также наблюдался спектр ЭПР с параметрами, близкими характерному сигналу ЭПР меди в водной субфазе (рис. 3, а), что свидетельствует о том, что лигандное окружение ионов меди в водной фазе может сохраняться при образовании связанных с монослоем медьсодержащих структур.

При освещении белым светом монокристалла кремния с нанесенной на его поверхность мультислойной медьсодержащей ЛБ пленкой стеариновой кислоты наблюдаются изменения поглощения мощности СВЧ-излучения, регистрируемые спектрометром ЭПР, зависящие от величины постоянного магнитного поля в спектрометре и температуры (рис. 4).

Аналогичные фотониндуцированные изменения поглощения мощности СВЧ наблюдаются также при адсорбции на поверхность кремния ионов меди из водной фазы и в отсутствие ленточной пленки. Последующее удаление ионов меди с поверхности полупроводника путем промывки кристалла кремния в деионизо-

ванной воде приводило к исчезновению фотоэффекта. Нанесение на поверхность кремния ЛБ пленки чистой стеариновой кислоты в отсутствие ионов меди не вызывало соответствующего фотоэффекта; при замене ионов меди в водной фазе на двухвалентные ионы марганца или одновалентные ионы калия фотоэффект также не наблюдался.

Наблюдаемое фотоиндуцированное изменение поглощения СВЧ обусловлено, по-видимому, появлением на поверхности кремния дополнительной проводимости, что может представлять интерес для решения проблемы сопряжения твердотельных полупроводниковых электронных элементов с молекулярными электронными системами — поскольку в таком случае возможен перенос электронов между поверхностью кремния и ионами меди, локализованными на поверхности и встроенными в структуру ЛБ пленки, сопровождающийся соответствующим изменением окислительно-восстановительного состояния ионов меди в структуре ЛБ пленки.

3. Малоугловое рентгеновское рассеяние в исследованиях медьсодержащих пленок Ленгмюра — Блуджетт.

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния довольно широко применяется для исследования структуры мультислойных ЛБ пленок [34, 35].

На рис. 5 представлены рентгенограммы медьсодержащих ЛБ пленок на основе стеариновой кислоты, полученные при различных величинах pH водной фазы. Был определен период d полученной слоистой структуры, равный $50 \pm 0,1 \text{ \AA}$, что указывает на наличие бислоев и соответствует известным литературным данным [36]. Определяемая из рентгенограммы зона упорядоченности (расстояние, на котором отклонения периода повторения структуры от среднего значения, складываясь, дают половину периода [37]), вычисляемая из полуширины рефлекса, оказывается равной 4 бислоям для $\text{pH} = 5,6$ и заметно уменьшается с ростом концентрации меди и величины pH водной фазы. Такая сравнительно низкая степень упорядоченности может свидетельствовать о неоднородности состава такой ЛБ пленки и возможном присутствии в пленке кластеров меди.

4. СТМ-исследование поверхности медьсодержащего монослоя стеариновой кислоты

Метод сканирующей туннельной микроскопии уже применялся для исследования ультраструктуры тонких молекулярных, в том числе ЛБ, пленок [38—40]. Ожидается, что его использование приведет к существенному прогрессу в таких исследованиях.

На рис. 6 представлено изображение поверхности монослоя стеариновой кислоты, перенесенного на свежие сколы подложки из высокоориентированного пиролитического графита с поверхности водной субфазы (содержащей 10^{-5} М меди, $\text{pH} = 5,4$) методом Ленгмюра, полученное методом СТМ в режиме заданного тока (ток 500 пА при напряжении 500 мВ , воспроизводимость изображений была хорошей). Наблюдаются существенные различия микрофотографии поверхности Ленгмюровских монослоев, полученных на основе «чистой» стеариновой кислоты в отсутствие меди в водной субфазе и в присутствии в ней различных концентраций меди. Изображение, получаемое методом СТМ в случае монослоя чистой стеариновой кислоты (в отсутствие меди в водной субфазе) представляет собой ровное плато с отклонениями по вертикали не более $3 \text{ \AA}$. На поверхности монослоя, полученного в присутствии 10^{-5} М меди в водной субфазе видно появление кластеров, имеющих размеры $\sim 50 \text{ \AA}$ (рис. 6). С увеличением концентрации меди в водной фазе (от 10^{-5} до 10^{-4} М) количество таких кластеров на единице площади поверхности монослоя (но не их размер) заметно увеличивается.

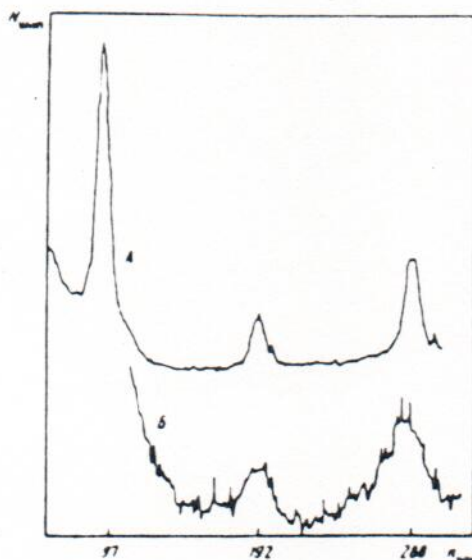


Рис. 5. Рентгенограммы медьсодержащих ЛБ пленок стеариновой кислоты, полученных при различных концентрациях ионов меди в водной субфазе (рН 5,4). ЛБ пленки (30 слоев) нанесены на полированную поверхность монокристалла кремния: а — 10^{-5} М $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$; б — 5×10^{-4} М $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$; / — канал — 0,02 градуса

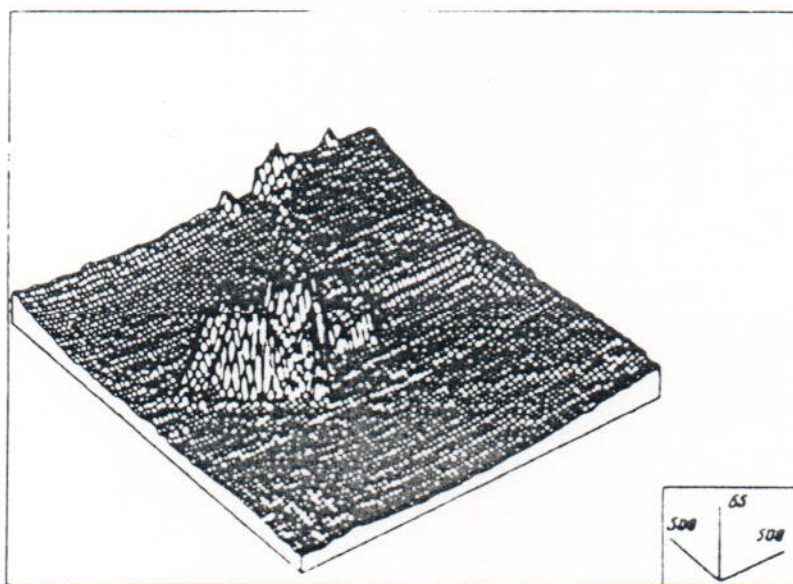


Рис. 6. Изображение поверхности медьсодержащего монослоя стеариновой кислоты, полученное с помощью СТМ. Монослой нанесен на поверхность скола графита, концентрация ионов меди в водной фазе 10^{-5} М, рН = 5,4. В правом нижнем углу рисунка указан масштаб по осям координат в Ангстремах

5. Образование медьсодержащих кластеров на границе раздела фаз монослой — водная фаза

Обнаруженные на поверхности монослоя стеариновой кислоты кластеры (рис. 6) отражают начало процесса структурообразования на поверхности с участием ионов меди. При увеличении концентрации меди в водной фазе (от 10^{-5} М до

10^{-4} М) количество таких кластеров на единице площади увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации меди в водной фазе и величины рН такие кластеры, возможно, могут образовывать сплошную структуру на всей поверхности монослоя и кардинально менять его свойства и форму наблюдаемых $P - A$ -изотерм.

Известно, что структурно-упорядоченная заряженная поверхность лентгмюровского монослоя играет важную роль в процессах образования и роста кристаллов на границе раздела фаз монослоя — водная фаза. Так, степень сжатия монослоя стеариновой кислоты сильно влияла на поверхностную плотность образующихся ориентированных кристаллов кальцита [41]. Образование кристаллов кальцита наблюдалось только на заряженной поверхности монослоя стеариновой кислоты (в то время как нейтральный монослой октадеканола ингибировал кристаллизацию). В настоящее время факторы, определяющие эти процессы кристаллообразования, до конца не ясны. Предполагается, что важную роль в этих процессах играют электростатические, геометрические и стереохимические взаимодействия [41].

Известно, что сжатие монослоя жирной кислоты сопровождается образованием «твердофазных» доменов, окруженных жидкой фазой (по данным флуоресцентной микроскопии), форма и размер таких доменов зависят от величины P (площадь доменов увеличивается с ростом P) и ионного состава водной фазы [22]. Эффективное ограничение диффузии заряженных молекул стеариновой кислоты в «твердофазных» доменах может создавать условия для пространственно-упорядоченной локализации в объеме водной фазы непосредственно у поверхности монослоя вследствие электростатического взаимодействия значительного количества комплексов ионов меди (особенно полярных слабозаряженных или нейтральных комплексов меди с участием OH^- и Cl^-). Это, в свою очередь, может инициировать образование наблюдаемых кластеров на поверхности монослоя. Размеры кластеров и их локализация на поверхности монослоя могут контролироваться степенью сжатия монослоя, концентрацией меди и величиной рН в водной фазе. Возможность переноса таких кластеров вместе с лентгмюровским монослоем на твердотельную подложку и включение их в мультислойную структуру ЛБ пленок может представлять интерес и служить основой для работ в области создания новых молекулярных материалов и элементов для нанотехнологии и молекулярной электроники.

Авторы благодарят Е. С. Солдатову и В. В. Ханина за помощь в проведении экспериментов с использованием СТМ и В. В. Ерохина за содействие в проведении дифрактометрических измерений, а также Ю. А. Кокшарова за ценные замечания при обсуждении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев К. А. Микроэлектроника: достижения и пути развития. 1986. М.: Наука. С. 141.
2. Carter F. L., Siatkowski R. E., Wolynski H. eds. Molecular Electronic Devices. 1988. North Holland: Elsevier. P. 686.
3. Agrawal V. K. ed. Molecular Electronics — Science and Technology. Ч. 1. Eng. Found. 1989. P. 416.
4. Блиннов Л. М. Лентгмюровские пленки // УФН. 1988. Т. 155, № 3, С. 443.
5. Roberts G. ed. Langmuir-Blodgett Films. Ч. 1. Plenum. 1990. P. 425.
6. Лихарев К. К. О возможности создания аналоговых и цифровых интегральных схем на основе эффекта дискретного одноэлектронного туннелирования // Микроэлектроника. 1987. Т. 16, № 3, С. 195.
7. Гевод В. С., Ксенжек О. С., Рынчицкая И. Я. Искусственные мембранные структуры и перспективы их практического применения // Бюлл. мембраны. 1988. Т. 5, № 12, С. 1237.
8. Львов Ю. М., Фейгин Л. А. Ленгмюровские пленки — получение, структура, некоторые функции // Кристаллография. 1987. Т. 32, Ч. 3, С. 600.
9. Agrawal V. K. Langmuir-Blodgett Films. Phys. today. 1988. V. 41. P. 40.
10. Kuhl H. Present status and future prospects of Langmuir-Blodgett film research // Thin Solid Films. 1990. V. 178. P. 1.
11. Peterson I. R. Langmuir-Blodgett Film. J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. V. 23. N 2. P. 379.
12. Березина Т. С., Валтер Р. Э., Карламан Г. А., Нейланд О. Я., Соминков П. С., Троицкий В. Н. О получении проводящих пленок Ленгмюра-Блоджетт некоторых ион-радикальных солей // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. Т. 11, С. 143.

13. Hino T. Possible Evidence for superconducting phenomena in Langmuir-Blodgett heterofilms observed at room temperature//Japanese Journal of Applied Physics, 1991. V. 30. N 3A. P. 1361.
14. Asaouli A., Blott B. H., Khan W. I., Melville D. Two-dimensional magnetism in Langmuir-Blodgett films. Thin Solid Films. 1983. V. 99. P. 263.
15. Birdi K. S. Lipid and Biopolymer monolayer at liquid interfaces N. Y.: Inter science. 1989. P. 325.
16. Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир. 1975. С. 275.
17. Gaines G. L., Jr., Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Wiley (Interscience), N. Y., 1966.
18. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия. 1968. С. 351.
19. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Медь, М.: Наука. 1990. С. 279.
20. Sticland F. G. W. The formation of monomolecular layers by spreading a copper stearate solution//J. Coll. Interface Sci. 1972. V. 40. P. 142.
21. Абрагам А., Блиш Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир. 1972.
22. Losche M., Helm C., Mattes H. D., Mohrhold H. Formation of Langmuir-Blodgett films via electrostatic control of the lipid/water interface//Thin Solid Films. 1985. V. 51. P. 133.
23. Bloch J. M., Vul W. Condensation of monovalent and divalent metal ions on a Langmuir monolayer//Phys. Rev. 1990. A. 41. P. 844.
24. Ahn D. J., Franses E. I. Interactions of charged Langmuir monolayers with dissolved ions//J. Chem. Phys. 1991. V. 91. P. 8486.
25. Richard J., Vandevuyver M., Lesieur P., Ruudol-Teixier A., Bosio R., Pecile C. Structural properties of Langmuir-Blodgett films of charge transfer salts: pristine and iodine doped conducting films of N-docosyl — pyridinium (TCNQ)//J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 4. P. 2428.
26. Ikegami K., Kuroda S., Saito M., Sugi M., Nakamura T., Matsumoto M., Kawabata Y., Saito G. Anomalous low-temperature behaviour of Langmuir-Blodgett films of (TMTTF)₂(tetradecyl TCNQ)₂//Synthetic Metals. 1988. V. 27. P. 8597.
27. Kuroda S., Ikegami K., Saito K., Saito M., Sugi M., Suga S., Yasui S. Locally resolved electron spin resonance spectra in Langmuir-Blodgett films of a merocyanine dye. Solid State Comm. 1989. V. 71. P. 333.
28. Ikegami K., Kuroda S., Saito K., Saito M., Sugi M., Nakamura T., Tachibana H., Matsumoto M., Kawabata Y. Electron spin resonance study of Langmuir-Blodgett films of the complexes of alkylammonium and metal (dmit)₂ anion//Thin Solid Films. 1989. V. 179. P. 245.
29. Бобров Ю. А., Лившиц В. А. Исследование ориентированных мультислоев липидов методом спинового зонда. 1. Микрогетерогенность и молекулярная диффузия в двухкомпонентных слоях стеарата бария и стеариновой кислоты//Журнал физ. химии. 1982. Т. 56. N 7. С. 1703.
30. Pace M. D., Barger W. R., Snow A. W. Tetakis (sulfhydryloxy) phthalocyanine Langmuir-Blodgett films//J. of magnetic Resonance. 1987. V. 75. P. 73.
31. Яковенко С. А., Кислов В. В., Ерохин В. В., Потанин А. Ю., Холунов Г. Б. ЭПР-спектроскопия пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе стеарата меди//Журнал физ. химии. 1992. Т. 66. N 4. С. 1028.
32. Messier J., Marc J. Etude par resonance paramagnetique electronique de la structure de couches monomoleculaires de stearate de cuivre//Le J. De Physique. 1971. V. 32. P. 799.
33. Chollet P.-A. EPR studies on the structure of copper dioctadecyldithiocarbamate monolayers//Solid State Phys. 1974. V. 7. P. 4127.
34. Ловов Ю. М., Гурская О. Б. Исследование Л-Б пленок методами рентгеновской малоугловой дифрактометрии и рефлексометрии//Кристаллография. 1989. Т. 34. N 4. С. 1243.
35. Feigin L., Luov Y. M., Trousky V. I. X ray and electron diffraction study of Langmuir-Blodgett films//Sov. Sci. Rev. A Physics. Harwood Academic Publ. London. 1989. V. 11. P. 285.
36. Erokhin V. V., Luov Yu. M., Moshirsky L. T. Two types of hydrocarbon chain packing in LB films: interdigitated and abutted tails//Thin Solid Films. 1989. V. 178. P. 433.
37. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах М.: Изд. АН СССР. 1963. 372 с.
38. Rabe J. Surface chemistry with the scanning tunneling microscope. Angew//Chem. Int. Ed. Engl. 1989. V. 28. P. 117.
39. Albrecht T. R., Dovek M. M., Lang C. A., Gruber P., Quate C. F. et al. Imaging and modification of polymers by scanning tunneling and atomic force microscopy//J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 1178.
40. Spong J. K., Mizes H. A., Lacombe L. J. Jr., Dornik M. M., Frommer J. E., Foster J. S. Contrast mechanism for resolving organic molecules with tunneling microscopy//Nature. 1989. V. 338. P. 137.
41. Mann S., Heywood B. R., Rajan S., Walker J. B. A. Structural and stereochemical relationships between Langmuir monolayers and calcium carbonate nucleation//J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. V. 24. P. 154.

Московский государственный
университет
имени М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11. III. 1994