

Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии

В.П.Толстой

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, факс (812)428–6939

Обсуждены проблемы получения нанослоев веществ различных классов (неорганических, органических и гибридных — неорганических и органических) методами ионного, ионно-молекулярного и ионно-коллоидного наслаивания. Экспериментальный материал систематизирован в соответствии с основными типами химических реакций, протекающих на поверхности в процессе синтеза. Рассмотрено применение реакций ионного наслаивания в нанотехнологии для получения нанослоев, имеющих практически важное значение, в частности слоев в составе кондуктометрических газовых сенсоров на основе SnO_2 , пассивирующих защитных покрытий на поверхности металлов, полупроводниковых ячеек для преобразования солнечной энергии, фото-, электрохромных и магнитных материалов, мембран для процессов пермеации, электрокатализаторов, светодиодов и т.д.

Библиография — 201 ссылка.

Оглавление

I. Введение	183
II. Условия проведения реакций ионного наслаивания	184
III. Реакции ионного наслаивания, протекающие без изменения степени окисления ионов	185
IV. Реакции ионного наслаивания с изменением степени окисления адсорбированных ионов	188
V. Сопряженные реакции ионного наслаивания, включающие стадии окисления или восстановления ионов и реакции адсорбции	190
VI. Реакции ионного наслаивания с участием ионов и молекул	190
VII. Реакции ионного наслаивания с участием ионов и наночастиц	191
VIII. Применение нанослоев, синтезированных методом ионного наслаивания	191

I. Введение

Развитие нанотехнологий ставит перед препаративной химией новые задачи прецизионного синтеза нано- и мультинанослоев, а также 2D- и 3D-наноструктур на основе неорганических, органических и гибридных (неорганических и органических) веществ.

Среди методических приемов такого синтеза важное место занимают методы «химической сборки»,^{1,2} т.е. послойного (Layer-by-Layer) синтеза. Они основаны на проведении последовательных актов адсорбции низкоразмерных предшественников на поверхность подложки с обязательным удалением непрореагировавшего избытка реагента. В результате на поверхности формируется слой синтезируемого вещества толщиной в единицы или доли нанометра (нанослой). При многократном повторении реакций адсорбции толщина слоя возрастает пропорционально числу циклов обработки.

После появления первых работ В.Б.Алесковского и С.И.Кольцова,^{3,4} а также Т.Сунтолы⁵ для синтеза тонкослойных структур стали использовать газообразные реаген-

ты. Считалось, что за счет этого достигаются необходимые условия полной необратимости реакций. Однако существенной проблемой при создании таких структур является невысокая летучесть предшественников при сравнительно низких используемых температурах (как правило, ниже 400°C).

В последнее время для получения нанослоев в качестве реагентов все шире стали использовать растворы солей, содержащие ионы, взаимодействующие на поверхности сорбента с образованием труднорастворимых соединений.

Большинство реакций неорганических соединений проводят в растворах. В частности, комплексные соединения металлов синтезируют в растворах, а затем выделяют, например, путем кристаллизации или экстракции. Растворы реагентов применяют и для получения тонких слоев неорганических веществ методами химической металлизации, щелочного окисления, фосфатирования или хроматирования, которые в настоящее время нашли широкое применение в машиностроении для защиты поверхности металлических изделий.

Основная особенность этих методов заключается в использовании так называемого смесового режима, при котором конечный продукт образуется из смеси реагентов при смещении равновесия в сторону образования наиболее труднорастворимого вещества.

Первые синтезы с использованием коллоидных растворов по методике «слой за слоем» провел Айлер.⁶ Дальнейшее развитие данная методика получила в истинных растворах. Синтезы слоев ZnS и MnO_2 с участием катионов и анионов растворов были независимо описаны в патентах Николау⁷ и Толстого с соавт.⁸ Найдены условия проведения реакций, при

В.П.Толстой. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела Химического факультета СПбГУ. Телефон: (812)428–4104, e-mail: vptol@yandex.ru
Область научных интересов: химия и оптическая спектроскопия нано- и мультинанослоев неорганических веществ.

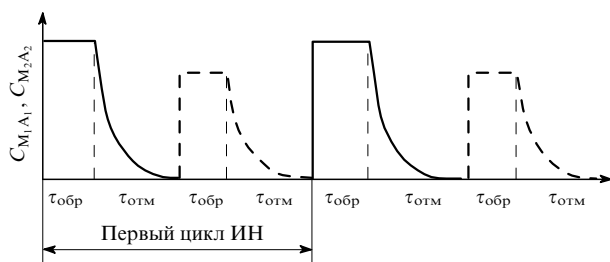


Рис. 1. Изменение концентрации реагентов $C_{M_1A_1}$ и $C_{M_2A_2}$ в слое на границе раздела раствор – подложка в процессе синтеза методом ИН (2 цикла).

$\tau_{обр}$ — время обработки раствором каждого из реагентов, $\tau_{отм}$ — время удаления избытка реагента и продуктов реакции путем промывки подложки растворителем.

которых на поверхности подложки на каждой стадии синтеза происходит последовательная адсорбция катионов и анионов, образующих при взаимодействии вещество синтезируемого слоя.

Такой метод синтеза назван⁹ методом ионного наплаивания (ИН).[†] Непременным условием синтеза слоев этим методом является проведение после каждой стадии адсорбции реагентов стадии удаления их избытка и продуктов реакций, например промывкой растворителем. Если не удалять избыток реагентов, то синтез слоя будет проходить в условиях «смесового режима» и толщину растущего слоя не удастся прецизионно контролировать. Эту отличительную особенность метода ИН иллюстрирует рис. 1, на котором отражено изменение концентрации реагентов на границе раздела подложка – раствор в процессе синтеза.

Интерес к подобным работам возрастает. Так, в начале 1990-х годов по данной теме публиковалось несколько статей в год, в 2000 г. — более 200, а в 2003 г. — ~400. Имеются обзоры^{9, 10} и коллективная монография¹¹, посвященная синтезу слоев полиэлектролитов.

В настоящей работе систематизированы результаты исследований по синтезу нанослоев, проведенных в последние 10 лет, и рассмотрены наиболее перспективные области его применения в нанотехнологии для решения практически важных задач.

II. Условия проведения реакций ионного наплаивания

Реакции ИН на поверхности подложек проводят с помощью специальных автоматизированных установок двух типов. Установки первого типа предназначены для синтеза слоев на поверхности блочных подложек. Они состоят из химических стаканов с реагентами, электромеханического привода с кассетой для образцов и блока управления на основе персонального компьютера. Синтез осуществляется путем последовательного погружения образца в растворы с реагентами. Предполагается, что в химическом стакане с раствором катионсодержащего реагента, например $Pb(NO_3)_2$ (самый простой случай), на поверхности подложки происходит адсорбция катиона Pb^{2+} , далее удаляют избыток реагента и продуктов реакции. На стадии обработки анионсодержащим раствором, например Na_2S , в другом химическом стакане аналогично происходит адсорбция анионов S^{2-} или HS^- . В результате цикла ИН на поверхности образуется

один нанослой синтезируемого вещества (в нашем случае PbS). При многократном повторении циклов его толщина будет увеличиваться.

Для синтеза слоев на поверхности дисперсных подложек используют так называемую проточную установку. В этом случае вещество, на которое наносят слой, находится неподвижно в химическом реакторе, в который поочередно заливают растворы реагентов и промывные жидкости. Последовательность обработки задают с помощью блока управления, поочередно открывая и закрывая электромагнитные клапаны.

Как показал опыт, с помощью данных установок в результате десятков, сотен и более циклов наплаивания могут быть получены тонкослойные структуры в соответствии с заранее заданной программой.

После проведения ИН на поверхности образуется слой вещества, имеющий толщину порядка нескольких единиц или долей нанометра — нанослой. В таком определении понятия «нанослой» отсутствует информация о его морфологии. Действительно, в результате реакций на поверхности могут образовываться как сплошной слой новых структурных единиц (монослой), так и несплошной. При протекании некоторых реакций из-за неполного заполнения поверхности при адсорбции одного из реагентов или удаления не всего реагента на стадии отмывки можно ожидать «островкового» механизма роста слоя толщиной, превышающей в зоне роста толщину монослоя (но также являющегося «нанослоем»).

Уже первые эксперименты показали, что для большинства составов после адсорбции реагента на стадии промывки наблюдается удаление с поверхности не только избытка реагента и продуктов реакций, но также части (или всего) исходного адсорбированного слоя. Таким образом, определение условий синтеза методом ИН представляет достаточно сложную задачу, поскольку приходится контролировать свыше 10 условий синтеза (включая концентрации и pH нескольких растворов реагентов, pH промывных жидкостей, время обработки и т.д.). В монографиях^{12, 13}, посвященных изучению ионного обмена на поверхности, рассмотрены результаты многочисленных работ. Однако они не проясняют ситуацию с выбором оптимальных условий синтеза, поскольку выполнены с целью определения условий адсорбции катионов (или анионов) ионообменниками и их последующей десорбции, необходимой для регенерации ионообменника. Условия же необратимой адсорбции для большинства ионообменников систематически не изложены и в ряде работ приведены только как косвенные результаты. Такие работы, как правило, посвящены изучению адсорбции на поверхности сорбента или ионообменника, в то время как для метода ИН необходимо иметь информацию и о необратимых условиях адсорбции в каждом цикле.

Тем не менее к настоящему времени найдены оптимальные условия синтеза методом ИН нанослоев большинства классов неорганических твердых веществ, среди которых сульфиды,^{14–49} селениды,^{50–52} оксиды,^{53–59} гидроксиды,⁶⁰ пероксиды^{61–68} и фториды^{69, 70} металлов. Важной стадией развития рассматриваемой темы должна стать систематизация полученного экспериментального материала, а также своеобразная классификация реакций ИН и используемых методических приемов.

По нашему мнению, реакции ИН могут быть разделены на группы в соответствии с основными типами реакций катионов и анионов в растворах.⁷¹ Основную группу составляют реакции, протекающие на поверхности при взаимодействии адсорбированного катиона (аниона) с анионом (катионом), находящимся в растворе. При этом степень окисления ионов не меняется. Если в результате образуется труднорастворимое соединение, то на поверхности появляется нанослой. Примером таких реакций может служить

[†] Англиязычным вариантом этого названия являются Successive Ionic Layer Deposition (SILD) или Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), а также «Layer-by-Layer» (LbL) synthesis.

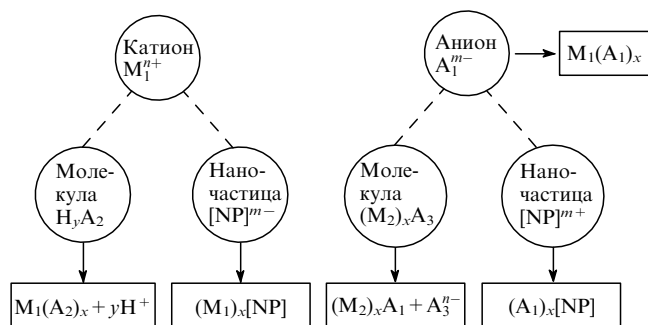


Рис. 2. Основные типы реакций ИН с участием в качестве реагентов растворов, содержащих ионы, коллоидные частицы и молекулы в жидкой или газовой фазе.

взаимодействие адсорбированных аквакомплексов Zn^{2+} с анионами HS^- с образованием прочной связи $Zn-S$. Молекулы воды при этом «выдавливается» из координационной сферы катионов цинка. После высушивания образуется слой безводного ZnS .

Другую группу составляют реакции на основе окислительно-восстановительных процессов. Выделяют два типа таких реакций. К первому относятся реакции, в которых адсорбированный катион окисляется ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$) (см.⁵⁵) или восстанавливается ($Ag^+ \rightarrow Ag^0$) (см.⁷²), либо адсорбированный анион восстанавливается ($Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$) (см.⁷³) и т.д. При этом участвующие в процессе и находящиеся в растворе молекулы или ионы окислителя и восстановителя не входят в состав образующегося слоя.

Ко второму типу относятся окислительно-восстановительные реакции, в результате которых окислитель или восстановитель, а возможно и продукт его химического превращения, включается в состав слоя, и на поверхности образуется многокомпонентный нанослой (например, $Sn^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow Sn_x MoO_y$).⁵⁹

Существует группа «сопряженных» процессов ИН, при проведении которых на поверхности происходит не только окислительно-восстановительная реакция одного из указанных выше типов, но и адсорбция других катионов или анионов с образованием труднорастворимого соединения. Например, при обработке адсорбированного слоя Ce^{3+} раствором, содержащим H_2O_2 и OH^- , происходит окисление $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ и наблюдается адсорбция H_2O_2 и OH^- с образованием нанослоя $Ce(OH)_2OOH$.

Кроме реакций с участием катионов и анионов, к реакциям ИН можно отнести и многочисленные процессы с участием реагентов в молекулярной форме или в виде наночастиц коллоидных растворов. Схематично совокупность подобных реакций представлена на рис. 2, причем методы синтеза с использованием таких реагентов можно определить как ионно-молекулярное и ионно-коллоидное наплавление соответственно.

III. Реакции ионного наплавления, протекающие без изменения степени окисления ионов

1. Нанослой неорганических веществ

а. Синтез слоев ZnS и CdS

Слои ZnS и CdS привлекают пристальное внимание исследователей в связи с попытками создания эффективных электролюминесцентных и катодолюминесцентных панелей, окон

для твердотельных преобразователей солнечной энергии, фотопроводников и т.д., поэтому им посвящено наибольшее число публикаций.^{14–43}

Одно из первых систематических исследований процесса получения слоев ZnS и CdS с использованием растворов хлоридов и сульфатов металлов и раствора Na_2S выполнил Николау.^{14,15} При синтезе концентрация реагентов составляла $0.005–5.0$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; время обработки в растворах и воде — 20 с; подложками служили стекло со слоями оксида индия и олова (ITO), монокристаллы Si , Ge , $GaAs$, InP , CaF_2 , Al_2O_3 , $LiNbO_3$, поликристаллические Ti , Mo и Ta . Скорость роста нанослоя зависела от концентрации растворов; ее максимальные значения для ZnS и CdS , составившие 0.31 и 0.14 нм соответственно, были достигнуты при концентрациях $ZnCl_2$ и $CdCl_2$, равных 5 моль $\cdot$ л $^{-1}$ и концентрации Na_2S 2.8 моль $\cdot$ л $^{-1}$. При прочих равных условиях большую скорость роста наблюдали при использовании хлоридных, а не сульфатных растворов. О влиянии pH на адсорбцию катионов и анионов на поверхности сульфидов цинка и кадмия судили по данным измерения ζ -потенциала. Эти исследования позволили уточнить область специфической адсорбции ионов и построить адекватные модели процессов, происходящих на поверхности. Слои ZnS и CdS , полученные в оптимальных условиях, были однородными, поликристаллическими и обладали зеркальной поверхностью. Слои ZnS имели кубическую структуру, CdS — гексагональную, а их преимущественная ориентация зависела от используемой подложки.

Кроме слоев индивидуальных ZnS и CdS были получены твердые растворы $Cd_x Zn_{1-x} S$.²³ Реагентами служили 0.1 M водные растворы $Cd(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ и Na_2S , подложками — кремниевые и германиевые пластины. При синтезе твердых растворов использовали смесь солей цинка и кадмия. Молярную долю кадмия варьировали в интервале от 0.0001 до 1.0. Оценку толщины синтезированных слоев проводили по их интерференционной окраске. Для CdS толщина составила 0.32, а для ZnS — 0.29 нм за 1 цикл. Слои ZnS , синтезированные на поверхности кремния, после первых 20 циклов имели гексагональную решетку типа вюрцита, а после 40 и более — кубическую типа сфалерита. На последующих циклах происходило увеличение размеров кристаллитов и возникали мозаичные блоки, ориентированные плоскостью $\langle 111 \rangle$ параллельно подложке. Рост слоев CdS на грани $Ge \langle 111 \rangle$ начинался с формирования поликристаллической кубической фазы, но по мере роста толщины слоя часть кристаллитов ориентировалась плоскостью $\langle 111 \rangle$. Твердые растворы образовывались, если молярная доля кадмия составляла 0.0001–0.003, причем наиболее совершенные из них наблюдались для величины 0.0002. Если молярная доля кадмия превышала 0.003, то получались слои с кубической структурой CdS .

Мультислои ZnS/CdS на поверхности стекла со слоем ITO и $GaAs$ были получены³⁹ при попеременной обработке подложки по методике ИН в растворах солей $ZnCl_2$ и $CdCl_2$. Толщина каждого из слоев в мультислое составляла 1–6 нм (и выше), суммарная толщина — 100–120 нм. Границы раздела в мультислое были не резкие и содержали твердый раствор $Cd_x Zn_{1-x} S$. Послойную идентификацию проводили методом сканирующей электронной микроскопии (начиная с 20 нм).

В работе²⁷ показана возможность синтеза слоев ZnS на поверхности поливинилхлорида и поликарбоната в условиях, аналогичных используемым при синтезе на поверхности неорганических твердых веществ. Отличие состояло в специальной подготовке поверхности поликарбоната. Если образцы поливинилхлорида перед синтезом промывали только спиртом, то образцы поликарбоната обрабатывали кислотным 10%-ным раствором $KMnO_4$. Образующийся слой

MnO₂ травили концентрированной HCl, и на поверхности формировались карбонильные группы, которые затем участвовали в сорбции реагентов при синтезе методом ИН. Структура таких слоев была поликристаллической в случае поливинилхлорида и аморфной в случае поликарбоната. Кроме атомов цинка и серы слои содержали примерно 20% кислорода (по-видимому, входящего в состав ZnO или Zn(OH)₂). На основании полученных результатов авторы сделали вывод о возможности синтеза методом ИН на поверхности полимеров слоев ZnS с хорошей адгезией.

Содержание кислорода в слоях ZnS, синтезированных на поверхности стекла со слоем ИТО, определяли методом EXAFS.²⁸ В зависимости от условий синтеза оно составляло 10–30%. В непрогретых образцах кислород входил в состав Zn(OH)₂, а в прогретых при 500°C — в состав ZnO. Кристаллическая структура во втором случае была полностью идентична структуре слоев, синтезированных в газовой фазе методом молекулярного насаивания при той же температуре.

Синтез слоев ZnS был выполнен также на поверхности полиэфира.³⁰ Перед синтезом образцы полимера выдерживали в течение 12 ч в 0.1 М растворе SnCl₂ для создания на

поверхности слоя, обеспечивающего высокую адгезию. Затем их отмывали и высушивали на воздухе. В результате одного цикла ИН в зависимости от условий на поверхности образовывался слой сульфида толщиной 0.16–0.22 нм. Слои были аморфными, но при толщинах более 250 нм в дифракционной картине отмечены пики кристаллитов.

6. Синтез слоев Ag₇SbS₆

В работах^{19,20} рассмотрены возможности синтеза нанослоев, содержащих два металла и анионообразующий элемент (S²⁻, F⁻, OH⁻ и др.). Авторами впервые показано, что для синтеза слоев методом ИН можно применять не только простые анионы типа S²⁻, но и сложные тиосоли типа SbS₃⁻. Такой синтез был выполнен с использованием растворов S²⁻ и AgNO₃ или Pb(NO₃)₂.

Изучение кинетики роста Ag–Sb–S-содержащих нанослоев на поверхности плавленого кварца проводили с помощью метода спектрофотометрии. Из зависимости оптической плотности от концентрации раствора соли серебра установлено, что увеличение концентрации выше

Таблица 1. Синтез нанослоев ряда халькогенидов металлов, иодида и роданида Cu(I).

Слой	Подложка	Реагенты	pH	τ _{обр} , с	τ _{отм} , с	Примечание	Ссылки
Ag ₂ S	Слой SnO ₂ на стекле	0.05 М AgNO ₃ , 0.4 М раствор тиомочевины	— ~6	10–12	—	Δd ₁ = 14 нм	17
CuS	Стекло со слоями ИТО или CdS	(0.00625–0.05) М Cu(OAc) ₂ , (0.003–0.025) М Na ₂ S	5.3–5.7 11.0–12.0	20 —	75–120	На подложке с подслоем CdS слой CuS (поликристалл)	45
	Стекло, Si(111)	0.1 М CuSO ₄ , 0.1 М раствор тиомочевины	~10 ~6	— —	— —	На стекле слой CuS (аморфный), на Si слой CuS (поликристалл)	46
HgS	Кварцевое стекло	0.01 М Hg(NO ₃) ₂ , 0.01 М Na ₂ S	— —	30 —	30 —		22
PbS	Ge(111)	(0.01–1.0) М Pb(NO ₃) ₂ , 0.1 М Na ₂ S	— —	40 —	10 —	Слой монокристаллический с размерами блоков 0.1 мкм	37
	Si, Na-Силикатное стекло	0.2 М PbAc ₂ с добавкой ТЭА, 0.4 М тиоацетамид	7.7 4.6	20 —	70 —	Δd ₁ = 0.08–0.12 нм. Слои поликристаллические с кубической структурой	36, 38
PbSe	Si, Na-Силикатное стекло	0.2 М PbAc ₂ с добавкой ТЭА, натрийселеносульфит	7.7 —	20 —	70 —	Δd ₁ = 0.18 нм. Слои поликристаллические с кубической структурой	51
CdSe	Стекло	0.2 М раствор CdSO ₄ и винной кислоты, 0.1 М Na ₂ SeSO ₃	3.0 ~10.5	30 —	50 —	Δd ₁ = 8 нм. Слой аморфный	44
In ₂ S ₃	Кварцевое стекло	0.01 М In(NO ₃) ₃ , водный раствор H ₂ S	—	30	30		18
	Стекло	0.05 М InCl ₃ , Na ₂ S	4.0 8.0	15–20 —	10 —	Слой с кубической структурой	44
Sb ₂ S ₃	Кварцевое стекло, силикагель	SbCl ₃ в уксусной кислоте, водный раствор Na ₂ S	—	—	—	Δd ₁ = 0.49 нм	21
Sb ₂ Se ₃	Стекло	0.2 М раствор калиевой соли тартрата сурьмы, 0.1 М Na ₂ SeSO ₃	— —	— —	— —	Слой с орторомбической структурой	50
As ₂ S ₃	Стекло, Si(111)	0.1 М As ₂ O ₃ в HCl с ЭДТА, 0.1 М Na ₂ S ₂ O ₃	1.0 6.0	15 —	10 —	t = 80°C. Поликристаллический слой на Si	48
Bi ₂ S ₃	Кварцевое стекло	0.01 М Bi(NO ₃) ₃ , раствор Na ₂ S	— ~8.5	30 —	30 —		73
Bi ₂ Se ₃	Стекло со слоем SnO ₂	0.01 М Bi(NO ₃) ₃ с добавкой ТЭА, 0.01 М Na ₂ SSeO ₃	8.0 8.5	30 —	40 —	Поликристаллические слои с гексагональной структурой	50
CuI	Стекло со слоем SnO ₂	0.1 М Cu(S ₂ O ₃) ⁻ , 0.0025 М KI	— —	5–20 —	5 —	Поликристаллические слои со структурой цинковой обманки	74
CuSCN	Стекло со слоем SnO ₂	0.1 М Cu(S ₂ O ₃) ⁻ , 0.00625 М KSCN	—	10–20	5	Слой с орторомбической структурой	74

Примечание. Здесь Δd₁ — толщина слоя, приходящаяся на 1 цикл ИН; ТЭА — триэтиламин; ЭДТА — N,N,N',N'-этилендиаминтетрауксусная кислота.

0.01 моль·л⁻¹ не приводит к значительному изменению оптической плотности. Это указывает на образование соединения в слое ионов, адсорбированных на поверхности подложки, а не в объеме раствора. В 0.01 М растворах AgNO₃ и Na₃SbS₄ наблюдалось линейное увеличение оптической плотности при росте числа циклов ИН. Это свидетельствовало о поэтапном характере синтеза слоя. Рентгенофотоэлектронный спектр слоя характеризовался значениями энергии связи электронов 368.0, 529.3 и 161.4 эВ, которые были отнесены к ионам Ag⁺, Sb⁵⁺ и S²⁻ соответственно. По данным рентгеноспектрального микроанализа соотношение этих элементов в слое, полученном на силикагеле за 10 циклов ИН, составило Ag:Sb:S = 8.2:1.0:7.2. С учетом погрешности эксперимента такое соотношение в наибольшей степени соответствует соединению Ag₇SbS₆. По результатам исследования методом порошковой рентгенографии (CuK_α-излучение), слой оказался рентгеноаморфным, однако на рентгенограмме присутствовал небольшой пик при 2θ = 30.34°, характерный для Ag₇SbS₆.

Условия и результаты синтеза слоев других сульфидов, селенидов, иодидов и роданидов металлов приведены в табл. 1.

в. Синтез слоев LaF₃·nH₂O

Условия синтеза нанослоев LaF₃·nH₂O определены в работах^{69,70}. В качестве реагентов использовали водные растворы хлорида или нитрата лантана и газообразный HF. В ходе синтеза подложку погружали в раствор соли лантана, затем в воду. Далее образец сушили в потоке воздуха и помещали на 10 мин в проточный реактор, через который пропускали смесь воздуха и газообразного HF. Источником HF служил концентрированный раствор плавиковой кислоты, через который со скоростью 0.2–0.3 дм³·мин⁻¹ продували воздух. Такая последовательность составляла один цикл ИН.

Другими источниками фторид-ионов при синтезе служили растворы NaF или NH₄F, подкисленные HF до pH ≈ 4.2 для образования в растворе и на поверхности образца гидрофторидного комплекса. Проводилась оптимизация условий синтеза путем изменения концентрации солей металла, значений pH растворов, продолжительности обработки образца в жидкой и газовой фазах и числа циклов ИН. Варьирование концентрации соли лантана в пределах 10⁻²–10⁻³ моль·л⁻¹ практически не влияло на величину прироста толщины слоя LaF₃ (~0.45 нм) за один цикл ИН. Методом электрографии установлено, что слой, синтезированный с использованием газообразного HF, имеет поликристаллическую гексагональную структуру LaF₃ с параметрами элементарной ячейки *a* = 0.716 и *c* = 0.732 Å.

г. Синтез слоев BiVO₄

При синтезе Bi–V–O-содержащих слоев^{75,76} в качестве реагентов применяли 0.01 М водные растворы BiOClO₄ и NaVO₃.

Синтез таких слоев проводили при равновесном значении pH раствора BiOClO₄. Значение pH раствора NaVO₃ менялось: 2.0, 3.0, 6.0 и 8.0. В растворе NaVO₃ с pH 2 на поверхности силикагеля образовывался нанослой светло-желтого цвета с соотношением Bi:V = 1:0.79 (по данным рентгеноспектрального микроанализа для образца, полученного в результате 10 циклов ИН). В растворе с pH 3.0 слой был ярко-желтого цвета, в котором соотношение Bi:V = 1:1. При pH 6.0 или 8.0 окраска была менее яркой, а соотношение Bi:V в слое составило 1:0.3.

Отмеченные различия были объяснены разными составами оксигидроксильных комплексов ванадия(V) в растворах при данных pH.⁷⁷

Синтезированные слои были рентгеноаморфными, но на дифрактограмме образца, полученного из раствора NaVO₃ при pH 3, выделен ряд пиков, характерных для BiVO₄. При прогреве на воздухе (300°C) интенсивность этих пиков возрастала.

д. Синтез слоев гидроксопероксидов металлов

Предложены варианты синтезов, основанные на образовании на поверхности подложки слоев труднорастворимых пероксидов или гидроксопероксидов металлов. Согласно одному из них, слой можно получить при последовательной адсорбции катионов металлов, молекул H₂O₂ и гидроксид-ионов. Необратимость адсорбции достигается за счет меньшей растворимости гидроксопероксидов ряда металлов по сравнению с растворимостью гидроксидов. Прежде всего это относится к гидроксопероксидам CuO_{1+x}·nH₂O,⁶³ ZnO_{1+x}·nH₂O,^{61,68} NiO_{1+x}·nH₂O,⁶² La(OH)_{3-x}(OOH)_x.⁶⁶ Очевидно, что после прогрева на воздухе гидроксопероксиды металлов должны переходить в гидроксиды или оксиды, хотя для некоторых из них (в частности, для La(OH)_{3-x}(OOH)_x) нельзя исключить и образования сравнительно прочного основного карбоната.

При синтезе гидроксопероксида CuO_{1+x}·nH₂O реагентами служили водные растворы Cu(NO₃)₂ и водно-спиртовые Cu(OAc)₂, а также водные и водно-спиртовые растворы H₂O₂ и аммиака. Подложку последовательно обрабатывали аммиаком меди, промывной жидкостью, слабощелочным раствором H₂O₂ и повторно промывной жидкостью. При оптимизации условий синтеза была показана необходимость использования растворов аммиака меди с pH ≈ 8–9 и концентрацией 0.01–0.1 моль·л⁻¹, пероксида водорода — 0.1–3.0%. В этих условиях с увеличением числа циклов ИН в УФ-спектре пропускания наблюдается закономерный рост оптической плотности слоя (т.е. его толщины). По данным эллипсометрии в зависимости от условий синтеза в результате одного цикла ИН образуется слой толщиной от 0.3 до 1.5 нм.

Следует учитывать, что в слабощелочной среде на поверхности кремнезема происходит адсорбция катионов аммиака меди, а после удаления их избытка формируется слой ≡SiOCuOH. При помещении такого образца в слабощелочной раствор H₂O₂ на поверхности появляются группы ≡SiOCuOOH, которые диссоциируют с образованием ионов CuOO⁻ и H⁺.

Поверхность вновь приобретает отрицательный заряд, благодаря чему на ней могут снова адсорбироваться ионы аммиака меди, формируя следующий слой пероксида меди.

Труднорастворимые соединения образуются и при взаимодействии катионов некоторых металлов с растворимыми пероксокомплексами. Экспериментально этот вариант синтеза опробован на примере получения слоев La_xNbO_y·nH₂O с использованием растворов LaAc₃ и пероксонитриевой кислоты.⁶⁴

е. Синтез слоев гибридных изо- и гетерополиоксометаллатов

Проблема получения на поверхностях различных подложек слоев полиоксометаллатов связана с их невысокой термической стойкостью, поэтому тонкие слои не могут быть нанесены, например, испарением в вакууме. Возникают проблемы и при получении слоев гетерополиоксидов (ГПО) из растворов реагентов, так как вследствие «кластерного» строения ГПО энергии их адсорбции на поверхностях большинства носителей недостаточно для образования плотного монослоя. Кроме того, адсорбированный слой ГПО не имеет центров для сорбции следующего слоя. Однако ряд

гетерополиокислот (ГПК), например $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сравнительно легко можно восстановить в $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (в частности, раствором SnCl_2).⁷⁸ Полученная форма может быть более реакционноспособна в синтезе слоев методом ИН. Известно,⁷⁹ что наиболее труднорастворимое соединение образуется при взаимодействии восстановленной формы фосфорномолибденовой кислоты с катионами Zr^{4+} .

При использовании в качестве реагентов водных растворов $\text{Zr}(\text{OAc})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности получен слой $\text{Zr}_{2,6}(\text{OH})_x\text{PMo}_{8,0}\text{Sn}_{1,9}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.⁸⁰ Его можно рассматривать как своеобразное «гибридное» соединение, содержащее фрагменты структур исходной ГПК и полигидроксокатионов циркония. Последние, наряду с катионами Sn^{4+} , служат своеобразными «мостиками», связывающими анионы ГПК между собой. Таким образом на поверхности образуется «трехмерная сетка» химических связей.

2. Нанослой полиэлектролитов

Впервые слой полимера на поверхности твердого тела по методике «слой за слоем» был получен в работах^{81,82}. Для этого использовали растворы пиррола или анилина в эфире, 3-метилтиофена в хлористом метиле и раствор FeCl_3 в MeOH или MeCN в качестве окислителя. В результате последовательной многократной адсорбции молекул органических веществ и их окисления на поверхности подложки происходило образование слоя соответствующего полимера. По сути это была реакция молекулярного наслаивания.

Для прецизионного синтеза слоев органических веществ в качестве реагентов предложено^{83–85} использовать водные растворы полиэлектролитов в катионной или в анионной форме. К числу таких полиэлектролитов относят, например поли(этиленмин) (PEI) молекулярной массой 20–750 кДа (содержит группы NH_2 , образует в растворе катионы) и поли(стиролсульфонат) натрия (PSS) с молекулярной массой 70–500 кДа (содержит группы SO_3^- и образует в растворе анионы). При помещении в раствор подложки со знаком заряда на поверхности, противоположным знаком заряда полиэлектролита, происходит адсорбция последнего (рис. 3). Для получения мультислой подложку извлекают из раствора, промывают водой, помещают в раствор полиэлектролита (с противоположным зарядом функциональных групп макромолекулы), выдерживают в нем, извлекают и

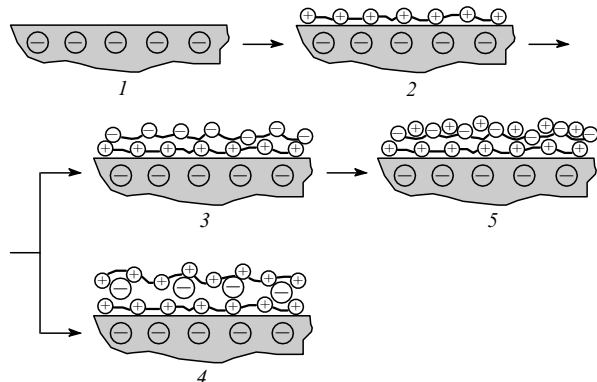


Рис. 3. Схемы реакций ИН с участием растворов полиэлектролитов. 1 — исходная подложка, 2 — образец со слоем катионсодержащего полиэлектролита, 3 — образец со слоем катион- и анионсодержащего полиэлектролита, 4 — образец после адсорбции наночастиц и слоя полиэлектролита в катионной форме, 5 — образец после адсорбции катионов металлов.

вновь промывают водой (см. рис. 3). Отличительной особенностью методики синтеза нанослоев полиэлектролитов по сравнению с синтезом нанослоев неорганических веществ является необходимость высушивания образца на воздухе после каждого цикла синтеза. Это необходимо для удаления из слоя молекул воды и увеличения «адгезии» длинноцепочечных молекул полиэлектролита (между собой и с подложкой).

Описанный способ синтеза получил довольно широкое распространение.^{86,87} К настоящему времени в качестве полиэлектролитов в катионной форме изучены следующие соединения: поли(диаллилдиметиламмонийхлорид) (PDAA, 20–200 кДа), поли(винилсульфат) (PVS, 170 кДа), поли(аллиламингидрохлорид) (PAH, 8–15 кДа), поли(L-лизин) (PLL) и поли(D-лизин) (PDL, 30–70 кДа), тетра(*p*-толуолсульфонат) 5,10,15,20-тетракис(1-метил-4-пиридиinio)порфирина (TMPyP), диасмола (DR), поли(амидоамин) (PAMAM), (4-винилбензил)додецилдиметиламмонийхлорид (VDAC), 4,4'-бис(5-пиридинпентокс)бифенил (4,4'-BPPOBp) и поли(винилбензилхлорид) (PVBC).

Что касается анионных полиэлектролитов, то среди них можно отметить альбумин, гепарин, PSS (70–500 кДа), гиалуроновую кислоту (HA), поли(L-Glu) (PGA, 50–100 кДа), полиакриловую кислоту (PAA, 90 кДа), полиметакриловую кислоту (PMA, 100 кДа), ДНК, поли(анилин-*N*-бутилсульфонат) (PANBUS, 3500 Да).

С использованием этих полиэлектролитов синтезированы слои полимеров PDAA/PSS, PDL/PEI, PVS/PAH, PLL/HA, PSS/PAH, гепарин/PAH, PAA/PAH и др.

Подробное описание особенностей реакций с использованием растворов полиэлектролитов можно найти в коллективной монографии¹¹. Некоторые примеры использования таких нанослоев для решения практических задач рассмотрены ниже.

3. Мультианослой гибридных (органических и неорганических) веществ

Наиболее значимые работы выполнены по синтезу гибридных слоев, содержащих макромолекулы полиэлектролитов в катионной форме и анионы ГПК. Использование полиэлектролитов позволяет преодолеть отмеченные выше (см. раздел II) проблемы, возникающие при синтезе слоев ГПК, так как полиэлектролиты выступают в качестве своеобразного переходного слоя, который «склеивает» анионы ГПК между собой. Примерами могут служить слои, содержащие PAH и $[\text{Eu}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ или $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ (см.^{88,89}), PAH и $[\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{15-}$ (см.⁹⁰), $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{VO}_{39})_2]^{15-}$ и PEI,⁹¹ $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ и комплекс поли(4-винилпиридина) с $\text{Os}(2,2'\text{-bipy})$,⁹² PEI, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и комплекс $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (см.⁹³), $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ или $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ и PEI,⁹⁴ PEI и $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ (см.⁹⁵).

Полиэлектролиты в анионной форме могут в условиях проведения реакций ИН образовывать труднорастворимые соединения и нанослой с катионами металлов (см. рис. 3). Можно отметить работы^{96–98}, посвященные синтезу слоев Tb^{3+} — PSS, Y^{3+} — PSS, а также Gd^{3+} , Eu^{3+} или Nd^{3+} и PSS.

IV. Реакции ионного наслаивания с изменением степени окисления адсорбированных ионов

1. Реакции, сопровождающиеся окислением или восстановлением катионов

При получении слоев труднорастворимых гидроксидов металлов с использованием последовательных процессов адсорбции катионов металлов и анионов OH^- возникают

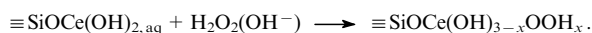
сложности. Это связано с тем, что после адсорбции катионов и анионов необходимо проводить обработку подложки в растворе соли, содержащей катион металла. В результате взаимодействия слоя образовавшегося гидроксида с протонами, появляющимися в растворе при гидролизе катионов, может происходить растворение гидроксида и процесс синтеза слоя большей толщины оказывается невозможным.

В работе⁵⁵ для достижения необратимых условий синтеза нанослоев SnO_2 в качестве реагентов были выбраны раствор SnF_2 и слабощелочной раствор H_2O_2 . Под действием перекиси водорода адсорбированные катионы Sn^{2+} окисляются до Sn^{4+} (в щелочной среде катионы Sn^{2+} образуют $\text{Sn}(\text{OH})_4$). Применение данных реагентов представляется обоснованным и по результатам анализа работы⁷⁷, в которой приведены условия осаждения гидроксидов Sn^{2+} и Sn^{4+} из 0.001 М растворов. Известно, что полное осаждение $\text{Sn}(\text{OH})_2$ наблюдается при $\text{pH} \approx 6$, а $\text{Sn}(\text{OH})_4$ — при $\text{pH} \approx 3$, т.е. слой $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированный при обработке раствора щелочи окислителем, в следующем цикле растворяться не будет.

В водных растворах на поверхности кремнезема при $\text{pH} 2-3$ происходит адсорбция ионов SnOH^+ , а после удаления избытка соли на поверхности образуется нанослой адсорбированного гидроксида $\text{Sn}(\text{II})$. Далее обработкой слабощелочным раствором H_2O_2 достигается переход $\text{Sn}(\text{II}) \rightarrow \text{Sn}(\text{IV})$.

Во втором цикле ИН гидроксид $\text{Sn}(\text{IV})$ не растворяется при обработке SnF_2 , и на его поверхности адсорбируются ионы SnOH^+ . После многократного проведения циклов ИН происходит образование слоя гидроксида $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

Подобные окислительно-восстановительные реакции в слое адсорбированных катионов использовали при синтезе слоев гидроксида железа(III) (см.⁶⁰) и гидратированного оксида $\text{Ti}(\text{III})$.⁵⁴ Слабощелочной раствор H_2O_2 также является окислителем для адсорбированных катионов Ce^{3+} . Однако в отличие от SnO_2 для него, кроме окислительно-восстановительной реакции, характерно и образование прочного пероксидного соединения по реакции

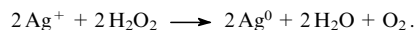


Фрагмент $\equiv \text{SiOCe}(\text{OH})_{3-x}\text{OOH}_x$ может диссоциировать с образованием групп $\equiv \text{CeOO}^-$, являющихся центрами адсорбции ионов Ce^{3+} в последующих циклах ИН.

Для ряда катионов, например для Pb^{2+} , как окислитель наиболее эффективен щелочной раствор KMnO_4 .⁵⁶ Так, при обработке подложки раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на поверхности происходит адсорбция ионов Pb^{2+} или PbOH^+ , а на следующей стадии обработки слабощелочным раствором KMnO_4 имеет место окисление $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$ и восстановление Mn^{7+} , по-видимому, до Mn^{5+} . Последний взаимодействует с избытком раствора KMnO_4 и образует ионы MnO_4^{2-} . После промывки на поверхности подложки образуется слой $\text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, имеющий кристаллическую структуру ромбического $\alpha\text{-PbO}_2$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 0.4038$, $b = 0.503$, $c = 0.5486$ нм; ось c перпендикулярна поверхности подложки.

Известны работы по синтезу методом ИН нанослоев Ag^0 (см.⁷²) и Cu^0 (см.⁹⁹) путем восстановления соответствующих катионов, адсорбированных на поверхности. Основной проблемой такого синтеза (по сравнению с синтезом, например, сульфидов или фторидов металлов) является то, что слой состоит только из одного сорта атомов, для которых сложно подобрать условия послойной необратимой адсорбции.

При синтезе нанослоев Ag^0 была выбрана реакция восстановления Ag^+ в слабощелочном растворе H_2O_2 . Слой металлического серебра в смесевом режиме на поверхности образуется в соответствии с реакцией



На первом цикле ИН подложку последовательно обрабатывали раствором $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, промывали аммиаком ($\text{pH} 9$) и слабощелочным раствором H_2O_2 , отмывали дистиллированной водой. В последующих циклах на стадии сорбции Ag^+ использовали раствор AgNO_3 , на стадии отмывки — воду, на стадии восстановления ионов Ag^+ — слабощелочной раствор H_2O_2 . После обработки подложки в растворе соли серебра и отмывки от избытка реагента раствором аммиака на поверхности происходит адсорбция аммиаката серебра. Далее, после обработки в растворе восстановителя, наблюдается только частичное восстановление ионов Ag^+ и образуются известные из литературы¹⁰⁰ соединения типа Ag_2^+ или Ag_4^{2+} . Они характеризуются резко пониженной интенсивностью полос поглощения свободных и связанных ОН-групп при 1370 и 1400 нм. Вероятно, после обработки восстановителем кластеры Ag_2^+ , Ag_4^{2+} и другие образуют на поверхности своеобразные комплексы типа $\equiv \text{Si}-\text{OAg}_2$, $\equiv \text{Si}-\text{OAg}_4$. На стадии обработки подложки раствором AgNO_3 эти комплексы могут быть центрами адсорбции ионов Ag^+ , которые затем (при обработке восстановителем) переходят в Ag^0 с образованием комплекса большего размера. По мере увеличения числа циклов ИН на поверхности образуется слой металлического серебра.

При синтезе слоев Cu^0 использовали растворы солей $\text{Cu}(\text{II})$ и сильнощелочной ($\text{pH} 13-14$) раствор формальдегида. Промывной жидкостью служила вода. Для характеристики нанослоев использовали методы сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (АСМ). К сожалению, авторы работы⁹⁹ не приводят метод контроля полноты удаления реагентов после стадии восстановления катионов. Не исключено, что полного удаления щелочи при отмывке не достигалось и на стадии обработки в растворе соли меди наблюдалось «осаждение» ее гидроксида, который затем восстанавливался до металла при повторной и многократной обработке в растворе восстановителя.

Окислителем адсорбированных катионов могут служить и катионы разных металлов. При синтезе слоев Ag^0 , MnO_2 (см.¹⁰¹) восстановителем будут катионы Mn^{2+} , а окислителем — катионы Ag^+ . Важно, что для этих реагентов существует область pH , при которой продукты их реакции на поверхности, а именно MnO_2 и Ag^0 , будут труднорастворимыми. Это послужило основой для выбора реагентов при синтезе так называемых «гибридных» металл-оксидных слоев.

При синтезе Ag^0 — Mn — O -содержащего нанослоя¹⁰¹ в качестве реагентов применяли водные растворы $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и AgNO_3 . Установлено, что рост слоя наблюдался при использовании 0.01 М водных растворов $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ при $\text{pH} 7.5$ и AgNO_3 при $\text{pH} 8.5-9$. Для смещения pH в растворе $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ в щелочную область использовали раствор ацетата натрия, а в случае AgNO_3 — раствор аммиака. При указанных значениях pH наблюдался рост адсорбции реагентов на поверхности и протекала необратимая реакция окисления ионов Mn^{2+} и восстановления ионов Ag^+ . В рентгенофотоэлектронном спектре наблюдался пик при 642.2 эВ, соответствующий ионам Mn^{4+} ($2p_{3/2}$) в составе MnO_2 и пик при 368.6 эВ, соответствующий Ag^0 ($3d_{5/2}$). Отношение Ag^0 : MnO_2 в слое было определено по значениям интенсивности этих пиков и составило ~ 0.7 . В спектрах диффузного отражения слоев на поверхности силикагеля присутствовали широкие полосы при 400–500 нм — в области поглощения кластерами металлического серебра. Согласно результатам исследования с применением метода порошковой рентгенографии, металлическое серебро в составе слоя характеризовалось пиком при $2\theta = 64.48^\circ$. Это подтвердило его кристаллическую структуру.

2. Реакции с окислением катионов и восстановлением анионов

Если для получения слоев методом ИН используют реакции с окислением катионов и восстановлением анионов, то в качестве окислителя применяют реагент, который после взаимодействия с адсорбированным слоем катиона переходит в более низкую степень окисления и образует со слоем окисленного катиона труднорастворимое соединение.

Впервые данная схема синтеза была испытана при получении нанослоев $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремнезема.^{8, 53} Восстановителями служили растворы MnCl_2 , MnSO_4 и $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, окислителем — слабощелочной раствор KMnO_4 . При взаимодействии данных реагентов в смесевом режиме на поверхности образуется слой $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что подтверждается методами РФ- и ИК-спектроскопии. Слой является механически прочным, а его толщина регулируется числом циклов ИН.

Если в окислительно-восстановительной реакции на поверхности использовать катионы и анионы различных элементов, то состав слоя будет многокомпонентным, что наблюдалось при синтезе слоев, содержащих $\text{Co(III)}-\text{Mn(IV)}-\text{O}$ (см.⁵⁷), $\text{Ce(IV)}-\text{Mn(III)}-\text{O}$ (см.⁵⁸) и $\text{Fe(III)}-\text{Cr(III)}-\text{O}$.¹⁰² Составы синтезированных слоев охарактеризованы как $\text{Co}_3\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_4\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCr}_{0.7}\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Аналогично проведен синтез нанослоев Ce_xNbO_y .¹⁰³ Восстановителем в этом случае были катионы Ce^{3+} , а окислителем — анионы NbO_8^{3-} . Состав слоев может быть описан формулой $\text{Ce}_{0.7}\text{NbO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Подобная схема синтеза применена авторами работы⁵⁹ для получения нанослоев $\text{Sn(IV)Mo(VI,V)}_{0.6}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, реагентами служили водные растворы SnCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кроме молибдат-анионов с восстановителем — раствором SnCl_2 — могут взаимодействовать анионы гетерополиоксидов. Это показано в исследовании¹⁰⁴, в котором использовали $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для получения нанослоя $\text{Sn}_{16}(\text{OH})_x\text{PW}_{19}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

V. Сопряженные реакции ионного наплаивания, включающие стадии окисления или восстановления ионов и реакции адсорбции

Используя метод ИН, можно получать не только однокомпонентные, но и многокомпонентные слои, в том числе мультислой различного состава. Главным условием синтеза мультислоев является нерастворимость нанослоя уже синтезированного пероксида в растворе одного из реагентов, используемых при получении последующего слоя. Синтезированы мультислой $\text{CeO}_{2+x} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LaO}_{1.5+x} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.⁶⁶ Синтез проводили на поверхности кремния следующим образом: за один цикл ИН на поверхности образовывался нанослой $\text{CeO}_{2+x} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, далее следовал цикл с образованием слоя $\text{LaO}_{1.5+x} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и затем эти циклы многократно чередовались (вплоть до 60 раз). Полученный мультислой исследовали методом рентгенофотополупроводниковой спектроскопии. Результаты показали присутствие как La(III) , так и Ce(IV) . Их относительная концентрация, равная $\sim 1:1$, была определена по значениям интенсивностей полос.

При синтезе многокомпонентных слоев ионы различных металлов можно вводить в состав слоя, используя смеси растворов их солей. Так, при синтезе двухкомпонентного Ce - и La -содержащего слоя в раствор соли $\text{Ce}(\text{OAc})_3$ добавляли в различных пропорциях $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Общая концентрация раствора при этом составляла $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а мольная доля лантана — 10, 20 и 40%. Однако в синтезированном слое (по данным рентгенофотополупроводниковой спектроскопии) концентрация лантана оказалась равной 9, 15 и 22%

соответственно. Снижение содержания лантана в слое по сравнению с его концентрацией в растворе объясняется меньшей сорбируемостью ионов $\text{La}_{\text{aq}}^{3+}$ по сравнению с сорбируемостью $\text{Ce}_{\text{aq}}^{3+}$.

Другим примером применения сопряженных реакций ИН может служить синтез нанослоев, состоящих из двойного гидроксида $\text{Fe(III)}-\text{Ni(II)}$.¹⁰⁵ Реагентами служили свежеприготовленный раствор соли Мора $(\text{NH}_4)_2(\text{FeSO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и аммиачный раствор NiSO_4 ($\text{pH} \approx 8.0-8.5$) с концентрациями $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Последовательность операций для получения слоя гидроксида Fe(III) (методика приведена в работе⁶⁰) следующая: проводят адсорбцию Fe^{2+} из раствора соли Мора, удаляют избыток раствора, окисляют сорбированные ионы в растворе H_2O_2 и удаляют избыток раствора пероксида водорода промывкой в воде. При синтезе слоя двойного гидроксида авторы статьи¹⁰⁵ предложили совместить процессы окисления сорбированных ионов Fe(II) и сорбции ионов Ni(II) , и выполнить синтез слоя двойного гидроксида при минимальном числе обработок поверхности реагентами. В растворе аммиака Ni(II) происходили каталитическое окисление $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ растворенным в воде кислородом, образование на поверхности слоя гидроксида Fe(III) и адсорбция на нем ионов Ni(II) . Результаты исследования синтезированных слоев показали, что соотношение концентрации $\text{Fe}:\text{Ni}$ в слое составляет $1:0.4$, а его толщина после каждого цикла ИН возрастает на $\sim 0.7 \text{ нм}$.

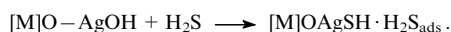
VI. Реакции ионного наплаивания с участием ионов и молекул

Использование в синтезе на одной из стадий обработки реагентов в ионной форме, а на другой — в молекулярной (в газовой или жидкой фазе) дает возможность существенно расширить круг получаемых объектов. Такую методику синтеза можно определить как ионно-молекулярное наплаивание. Впервые этот метод был предложен Толстым и Богдановой¹⁰⁶ для синтеза на поверхности углеродистой стали защитного слоя BaHPO_4 . Процесс проводили следующим образом: при температуре 280°C обрабатывали поверхность стали парами P_4O_{10} , их избыток удаляли вакуумированием; затем образец охлаждали и помещали в раствор соли Ba^{2+} . После удаления избытка соли промывкой водой и сушки последовательность обработки повторяли. В результате на поверхности получался плотный слой BaHPO_4 , эффективно защищающий сталь от коррозии.

Для попеременной обработки образца раствором и парами реагентов необходимо его промежуточное высушивание, что ограничивает возможности методики. Использование такой методики оказывается оправданным, только если слой не удастся синтезировать методом ИН с использованием растворов реагентов. В работе⁶⁹ показано, что такая ситуация возникает в случае растворения синтезируемого слоя в растворе одного из реагентов. Например, при синтезе слоя $\text{ScF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит его растворение при обработке раствором NaF с образованием комплексного иона $[\text{ScF}_6]^{3-}$. Поэтому для синтеза была использована методика, включающая обработку поверхности раствором соли Sc^{3+} и газообразным HF .

Другим примером такого рода является синтез слоев Ag_2S .¹⁶ Отмечено, что при использовании в качестве реагентов водных растворов нитрата серебра и сульфата натрия воспроизводимого роста слоя не наблюдается вследствие либо десорбции ионов серебра в процессе промывки образца водой, либо растворения синтезированного Ag_2S в избытке Na_2S с образованием тиосолей. Поэтому для достижения необратимости реакций на поверхности в качестве реагентов использовали раствор аммиака серебра с $\text{pH } 8.8-9.2$ и газообразный H_2S . После адсорбции катионов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

избыток аммиаката серебра удаляли с поверхности подложки промыванием раствором NH_4OH (pH 8.5). После этого образец высушивали в потоке воздуха при $70-80^\circ\text{C}$. При этом кроме удаления воды происходило разрушение аммиакатных комплексов серебра и образование на поверхности связей $\text{Ag}-\text{OH}$ и $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$. После обработки газообразным H_2S и удаления его избытка образовывался слой сульфида серебра



Адсорбированные молекулы сероводорода и связи $\text{S}-\text{H}$ на поверхности служили центрами адсорбции ионов Ag^+ в следующем цикле ИН и обеспечивали последовательное увеличение толщины слоя.

VII. Реакции ионного наслаивания с участием ионов и наночастиц

Впервые реакции ИН с участием ионов и наночастиц осуществил Айлер⁶ при изучении условий синтеза на поверхности силикатного стекла мультислоев катионов, например $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, и наночастиц из коллоидных растворов SiO_2 или бемита. При этом осуществлялась последовательная адсорбция на поверхности стекла катионов металлов и отрицательно заряженных коллоидных частиц SiO_2 (рис. 4).

Наибольшее число публикаций посвящено синтезу мультислоев с участием полиэлектролитов в катионной или анионной форме и наночастиц коллоидных растворов (см. рис. 3). Одними из первых в этой области были работы Котова с соавт.¹⁰⁷ и Фэндлера.¹⁰⁸ В качестве примера можно привести синтезы слоев полиэлектролитов и наночастиц CdS ,¹⁰⁹ CdSe ,¹¹⁰ CdTe ,¹¹¹ ZnS ,¹¹² PbS ,¹¹³ TiO_2 ,¹¹⁴ ZrO_2 ,¹¹⁵ Ag ,¹¹⁶ Au ,¹¹⁷ SiO_2 ,¹¹⁸ MoO_3 ,¹¹⁹ Fe_3O_4 ,¹²⁰ описанные также в монографии¹¹.

Из последних работ следует отметить синтез на поверхности кристалла золота мезопористых слоев, состоящих из наночастиц TiO_2 диаметром ~ 6 нм.¹²¹ Особенность этой работы состоит в том, что в качестве аниона предложено использовать многофункциональный анион фитиновой кислоты, который за счет групп PO_4^{2-} адсорбируется на поверхности наночастиц TiO_2 и одновременно создает центры адсорбции для следующего слоя наночастиц.

VIII. Применение нанослоев, синтезированных методом ионного наслаивания

Одним из наиболее важных направлений в современном материаловедении является создание устройств с размерами

функциональных элементов на уровне нанометров. Актуальным направлением является также синтез «гибридных» мультислоев, состоящих из нанослоев соединений различных классов, так как для них можно ожидать проявления новых практически важных свойств.

Особое место среди методов синтеза нано- и мультинанослоев занимают методы послойного синтеза, в частности, с использованием в качестве предшественников растворов, содержащих ионы.

Область применения реакций ИН для решения практических задач определяется особенностями синтеза, к которым относятся возможность проведения его в «мягких» условиях при комнатной температуре с использованием простых в аппаратном отношении автоматизированных установок; нанесения слоев на поверхность не одного, а целой серии изделий сколь угодно сложной формы, в том числе дисперсных веществ; использования при синтезе разбавленных ($10^{-1}-10^{-3}$ М) растворов реагентов с широким диапазоном значений pH; прецизионного регулирования толщины синтезируемого слоя и т.д. Эти особенности делают метод перспективным для синтеза новых защитных пассивирующих покрытий на поверхности металлов, сенсоров, оптических покрытий для устройств, используемых для преобразования солнечной энергии, электрохромных, фотохромных и магнитных материалов, биосовместимых покрытий на поверхности металлов, полимерных мембран для переработки, квантово-размерных структур для оптоэлектроники и т.д.

Рассмотрим несколько примеров применения таких нанослоев.

1. Синтез биохимических и газовых сенсоров

Новые возможности для создания структур, которые включают подложку из неорганического вещества, мультислой полиэлектролита и биологически активную макромолекулу, были реализованы в действующих биохимических сенсорах.¹²²

Выделяют несколько способов иммобилизации биологически активных молекул на поверхности твердого носителя: адсорбцию, адсорбцию в матрице слоя полимера, закрепленного на поверхности, «расположение» в пространстве между поверхностью и частично проницаемой мембраной, а также в капсулах из полимеров, синтезированных по методу ИН и закрепленных на поверхности носителя. Последний вариант использован для синтеза образцов глюкозооксидазы (GOx), закапсулированных в слое PSS/ PAH, и изучения их сенсорных свойств по отношению к содержанию в растворах глюкозы. Сенсор показывал линейный отклик в диапазоне

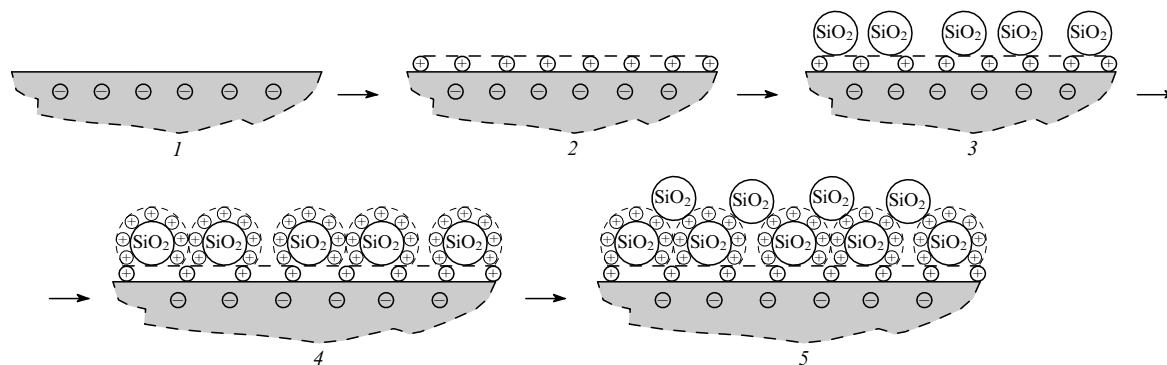


Рис. 4. Схема реакций ИН с участием коллоидных частиц SiO_2 и раствора соли Al(III) .

1 — исходная подложка, 2 — после адсорбции катионов Al(III) , 3 — после обработки в коллоидном растворе, содержащем частицы SiO_2 , 4 — после адсорбции катионов Al(III) , 5 — после обработки в коллоидном растворе, содержащем частицы SiO_2 .

концентраций $0-2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ и нелинейный — до $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Капсулирование приводит к существенному увеличению времени работы сенсора.

Для нанесения слоя холестериноксидазы (COX) или холестеринэстеразы (CE) на поверхность ИТО, платины, слюды, кварца или кремния в качестве подслоя использовались¹²³ мультислои PSS/PEI. Были получены структуры PSS/PEI/COX, PSS/PEI/COX/PEI/CE, PSS/PEI/COX—CE/PEI. Исследование вольтамперных характеристик таких структур показало, что они могут найти применение в составе проточной электрохимической ячейки для детектирования молекулы холестерина.

Предложен новый подход к решению проблемы детектирования уровня сахара в физиологических растворах.¹²⁴ В соответствии с данным подходом сенсор изготавливают на основе кремниевого кантилевера атомно-силового микроскопа, на поверхности которого был синтезирован слой $(\text{PEI/PSS})_3(\text{PEI/GOx})_3$. Исследование отклика такого сенсора в различных физиологических растворах показало, что он является чувствительным к диапазону концентраций глюкозы $1 \cdot 10^{-2}-1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, что может применяться для диагностики диабета.

Если на поверхности кварцевого резонатора синтезировать мультислой PAA/PAH (20 циклов),¹²⁵ то такая структура оказывается чувствительной к адсорбции частиц дыма из воздуха. Адсорбция таких частиц в мультислой является обратимой: после прогрева на воздухе или помещения в горячую воду сенсор восстанавливает свои первоначальные характеристики.

При создании сенсора для определения концентрации глюкозы в растворах на поверхности ИТО на стекле была синтезирована структура ИТО/PB/GOx—PAH (PB — берлинская лазурь).¹²⁶ Эффективность такого сенсора связана не только с высоким уровнем иммобилизации ферментов, но и с минимизацией проблем диффузии в нанослоях. Биосенсор проявлял высокую селективность по отношению к глюкозе в присутствии ацетоаминофена, аскорбиновой и мочевой кислот и оказался стабильным в течение 20 сут.

Для определения концентрации растворенного в воде кислорода был предложен сенсор на основе мультислоя $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ и PSS или PDDA.¹²⁷ Слой имеет максимум флуоресценции при 620 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$), интенсивность которого зависит от концентрации растворенного кислорода (в пределах $0-12 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

Кроме применения в качестве биохимических сенсоров слои, синтезированные методом ИН, оказались эффективны в составе кондуктометрических газовых сенсоров на основе пленок SnO_2 . Известно, что модифицирование SnO_2 оксидами переходных металлов или кластерами благородных металлов приводит к изменению адсорбционных и каталитических свойств поверхности по отношению к кислороду, воде и молекулам детектируемых газов. При этом изменяются электрофизические свойства сенсора, а значит, и его «отклик» на изменение концентрации анализируемой смеси. Серия работ на эту тему выполнена Коротченковым с соавт.^{128–130} Образцами для исследования служили как слои SnO_2 , синтезированные методом ИН на поверхности кварца, так и пленки SnO_2 , полученные на поверхности ситалла методом спрей-пиролиза и модифицированные слоями оксидов. Синтез слоев SnO_2 методом ИН выполняли по методике, приведенной в работе⁵⁵, с использованием растворов SnF_2 и H_2O_2 . После 40 циклов ИН на поверхности подложки образуется наноструктурированный аморфный слой SnO_2 , состоящий после прогрева при $200-400^\circ\text{C}$ из частиц размером $6-7 \text{ нм}$. Испытание данного слоя в качестве проводящего слоя сенсора на озон, CO и H_2 показало его высокую чувствительность по отношению к озону. Сенсор имеет

быстрый (на уровне $2-3 \text{ с}$) отклик на изменение концентрации этого газа.

В работе¹²⁹ изучено влияние на свойства кондуктометрического сенсора слоев, синтезированных на поверхности пленки SnO_2 , полученной спрей-пиролизом. Эксперименты выполнены для металл-кислородных слоев Cu, Co, Mn и Fe и слоев металлов Ag и Pd. Перед проведением испытаний все образцы прогревали при 300°C . При этой температуре наблюдалось разложение исходного, синтезированного методом ИН пероксидного или гидроксидного слоя и образование слоя соответствующего оксида металла. Установлено, что наиболее резко чувствительность по отношению к CO и озону увеличивается для сенсора, содержащего слои Fe—O. Синтез на поверхности пленки SnO_2 слоев, содержащих Fe—O, приводит к увеличению «газового отклика» сенсора, в то время как синтез слоев Cu—O — к его резкому уменьшению в атмосфере озона. Слои Mn—O чувствительны к CO.

Синтез на поверхности SnO_2 слоев Pd и Ag увеличивает более чем в $5-10$ раз «газовый отклик» сенсора в атмосфере восстанавливающих газов и резко подавляет чувствительность к озону. Например, после двух циклов ИН «газовый отклик» уменьшается более чем в $20-40$ раз для образцов SnO_2 —Pd и более чем в 100 раз для образцов SnO_2 —Ag.

Таким образом, из сказанного выше следует, что чувствительность и селективность сенсоров на основе SnO_2 можно изменять в широких пределах путем синтеза на поверхности нанослоев металлов и оксидов металлов.

2. Пассивирующие защитные покрытия на поверхности стали, цинка и серебра

Нанослои неорганических веществ широко используют при синтезе защитных пассивирующих покрытий поверхности металлов. Однако для ряда металлов коррозионная стойкость такого слоя ограничена из-за его малой толщины и пористости. Попытки повысить коррозионную стойкость путем создания так называемых «конверсионных» пассивирующих слоев, образующихся за счет растворения металла в сильнощелочной или кислой среде с последующим осаждением на его поверхности пористого защитного слоя оксидов, не дали желаемого результата.

Между тем существует возможность, применяя метод ИН в «мягких» условиях с использованием слабощелочных или нейтральных растворов, синтезировать защитные слои и «дорастить» слой естественного оксида на металле. Такие эксперименты были проведены авторами работ^{131–134}. Синтез слоев выполнен по методу ИН при многократной обработке металла, предварительно запассивированного в растворе окислителя (как правило $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) растворами солей, содержащих ионы, образующие при взаимодействии труднорастворимое соединение. В частности, на поверхности цинка последовательно проводили следующие процессы. Образец помещали в раствор $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, при этом на поверхности адсорбировался полимолекулярный слой гидратированной хромовой кислоты. Затем образец извлекали и высушивали на воздухе при $120-180^\circ\text{C}$, а избыток реагента удаляли водой. Далее образец помещали в раствор соли металла (например, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$), после чего высушивали и отмывали. В результате на поверхности формировался слой труднорастворимого хромата цинка, который придавал цинку повышенную коррозионную стойкость.

Кроме указанного выше метода, использовали и окислительно-восстановительные реакции, в результате которых на поверхности стали образовывался слой гидроксида Cr(III).¹³³

Эффект влияния нанослоев на повышение коррозионной стойкости металлов продемонстрирован и для серебра.¹³¹

Коррозионные испытания проводили капельным методом в 0.18 М растворе Na_2S или путем выдерживания в насыщенных парах 0.1 М раствора Na_2S до появления темного пятна Ag_2S . Результаты испытаний $\text{Cr(III)}-\text{Cr(VI)}$ -содержащих нанослоев показали, что с увеличением числа циклов ИН от 1 до 6 коррозионная стойкость возрастает с 2–3 до 8–9 мин. Характерно, что время устойчивости после шести циклов ИН в 2–3 раза больше, чем после обработки другими способами.

3. Наноматериалы с магнитными свойствами

Наноматериал, синтезированный с использованием коллоидных частиц берлинской лазури, поли(этиленimina) и поли(стиролсульфоната) натрия может быть молекулярным ферромагнетиком.¹³⁵ Размер коллоидных частиц составлял от 40 до 100 нм, число циклов ИН варьировалось от 6 до 45. Подложками служили флюорит, кварц, кремний и слой ИТО на стекле. Синтезированные слои охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии, УФ- и ИК-спектроскопии, АСМ и ЭПР. Сделан вывод о влиянии концентрации и времени обработки раствором берлинской лазури на содержание коллоидных частиц в синтезированном слое и изучены его магнитные свойства при температурах 4–15 К.

Мультислой полиэлектролита РАН/PSS, содержащего частицы магнетита диаметром 20–30 нм синтезировали на поверхностях гранул меламинаформальдегида (MF) диаметром 2.7 мкм и эритроцитов человека.¹³⁶ После растворения матрицы MF в кислой среде капсула полиэлектролита практически сохраняла свою форму и продолжала фиксировать частицы магнетита. Что касается капсул с эритроцитами, то для них показана возможность изменения ориентации в пространстве при изменении направления магнитного поля. На основе полученных результатов авторы высказали предположение о возможности создания новых наноматериалов на основе мультислоев полиэлектролитов с уникальным сочетанием физико-химических свойств.

Авторами работы¹³⁷ получен новый материал, проявляющий магнитные и электропроводящие свойства. На поверхности кремния была синтезирована структура $[(\text{PSS}/\text{PPy})_3\text{PSS}/\text{феррит}]_2$ (PPy — полипиррол). В качестве наноматериала с магнитными свойствами был взят феррит $\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с размерами частиц 9 нм. Слои имели проводимость $18 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и проявляли магнитный гистерезис.

В статье¹³⁸ рассмотрены два способа синтеза частиц Fe_3O_4 в микрокапсулах РАН/PSS диаметром 5.6 мкм. Один из этих способов основан на пропитке внутреннего пространства микрокапсул коллоидным раствором, содержащим частицы Fe_3O_4 диаметром 8 нм, стабилизированные цитрат-анионами (рН 4.5). Другой заключался в синтезе наночастиц внутри самой капсулы. Для этого после выдерживания капсул в растворе NaOH внутри них создавали раствор с рН 10 и обрабатывали его раствором, содержащим $0.66 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeSO}_4$ и $0.62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В результате внутри капсул образовывались коллоидные частицы магнетита со средним размером 10 нм.

Мультислой, содержащий частицы Fe_3O_4 диаметром 10 нм и макромолекулы PDDA, получен на поверхности наночастиц SiO_2 .¹³⁹ Методом электронной микроскопии установлено, что за один цикл насаивания образуется слой толщиной от 31 до 43 нм с отношением C:Fe, равным ~2.3.

4. Люминофоры, структуры с фотохромным эффектом и фотокатализаторы

Слои полиоксометаллатов, содержащие европий, проявляют фотолюминесцентные свойства. Так, при возбуждении УФ-излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 276 \text{ нм}$) слоя РАН и $[\text{Eu}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ или $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ максимумы люминесценции наблю-

даются при 594 и 616–622 нм.^{88, 89} Интенсивность полос люминесценции прямо пропорциональна числу циклов ИН для слоев, синтезированных за 1–12 циклов. Для слоя РАН и $[\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{15-}$ при возбуждении УФ-излучением ксеноновой лампы максимумы фотолюминесценции находились при 591 и 613 нм,⁹⁰ а для $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{VO}_{39})_2]^{15-}$ и PEI при возбуждении излучением с $\lambda = 310 \text{ нм}$ — при 598 и 623 нм.⁹¹ Максимум полосы фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 276 \text{ нм}$) слоя $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ и поли(4-винилпиридина), содержащего Os(2,2'-bipy), который получен за 1–9 циклов ИН, находился при 617 нм.⁹²

Синтезирован⁹³ слой, содержащий PEI, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и комплекс $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Исследование его фотолюминесценции показало, что при возбуждении УФ-излучением ксеноновой лампы максимум эмиссионного спектра находится при 592 нм.

В качестве одного из полианионов можно взять молекулу, дающую спектр флуоресценции. Например, показано,¹⁴⁰ что мультислой может быть получен из поликатионов PVBC или PDDA и полианионов натриевой соли флуоресцеина. После 9 циклов ИН слой PVBC/флуоресцеин характеризовался эмиссионным спектром с максимумами при 515 и 557 нм.

Спектр люминесценции наблюдали также для мульти-слоя, состоящего из наночастиц $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ диаметром 4 нм и РАН, образовавшегося после 4 циклов ИН на поверхности частиц полистирола (PS) диаметром 0.6 мкм. Максимум эмиссии в спектре этого образца находился при 600 нм.¹⁴¹ На основе полученных результатов авторы сделали вывод о возможности синтеза данным методом новых покрытий для фотонных кристаллов.

Для создания нового класса частиц с заданными флуоресцентными и биофункциональными свойствами предложено использовать¹⁴² слои полиэлектролитов РАН и PSS с флуоресцеинизотиоцианатом (FITC) на поверхности частиц PS диаметром 640 нм. Флуоресцеинизотиоцианат ранее применяли в качестве метки в иммунохимических и биомедицинских исследованиях. Для образца PS/(РАН–FITC/PSS)_n при $\lambda_{\text{возб}} = 492 \text{ нм}$ максимум флуоресценции наблюдали при 526 нм. Показано, что с учетом последующей физической адсорбции белков (иммуноглобулина G) можно проводить тесты на биоспецифическое распознавание.

Новые мультислои гибридного соединения $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ или $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ и PEI, проявляющие фотохромный эффект, получены авторами работы⁹⁴. Подложками служили кварц и кремний. Концентрация растворов реагентов составляла $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, время обработки в каждом из растворов — 20 мин. Число нанесенных бислоев варьировали от 1 до 12. После облучения слоев УФ-светом ртутной лампы отмечено появление голубой окраски, которая обусловлена ионами W^{5+} , возникающими в результате окислительно-восстановительного взаимодействия W^{6+} и NH_2 -групп PEI. Окраска исчезает после экспонирования на воздухе в течение 5 мин, по-видимому, вследствие окисления W^{5+} кислородом воздуха.

Окраска слоя $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ и PEI может возникать не только при УФ-облучении, но и при нагревании его в вакууме до 120–180°C (см.⁹⁵). В этом случае происходит аналогичная реакция восстановления W^{6+} .

На поверхности кремнезема были получены слои PEI/PSS и мультислой из PDAC и коллоидных частиц $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$, стабилизированных меркаптопропионовой кислотой.¹⁴³ При возбуждении слоя ($\lambda_{\text{возб}} = 322 \text{ нм}$) наблюдалось интенсивное синее свечение с максимумом при 450 нм, интенсивность которого была наибольшей для образцов, содержащих 2% Cu^{2+} .

Синтезированы фотокатализаторы окисления аниона иодида и разложения метилового оранжевого на основе

наночастиц TiO_2 и РАН с РАА.¹⁴⁴ Подложками служили пластины плавленного кварца, стекла и кремния. Наночастицы TiO_2 имели размер 4 нм и кристаллическую структуру анатаза. Фотокаталитические реакции проводили под действием УФ-излучения ксеноновой лампы в течение 3 ч. Образцы с различной толщиной слоя $\text{TiO}_2/\text{РАН}/\text{РАА}$, задаваемой числом циклов ИН, проявляли различную активность. Конечная концентрация вступающих в фотокаталитическую реакцию ионов и молекул в растворе ниже для образцов со слоями наибольшей толщины. Из этого следует, что в синтезированном мультислое для взаимодействующих реагентов отсутствует диффузионное торможение.

Авторы статьи¹⁴⁵ показали, что на основе мультислоев полиэлектролитов на поверхности стекла может быть создана пятиступенчатая фотохимическая структура, имеющая признаки природной фотохимической структуры, аналогичной листьям растений. Свет видимого диапазона поглощается своеобразными «антеннами», которые представляют собой РАН с добавками кумарина (Coum) или флуоресцеина (Fl), а также порфиринового комплекса двухвалентного палладия (PdTSPP^{4-}), разделенные инертными слоями $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ или HTiNbO_5 . Акцепторами электронов в структуре выступали молекулы поливиологена в поли(винилтолуоле) (PVT — MV). Наибольший квантовый выход имеет структура Coum — РАН/ PdTSPP^{4-} /Fl — РАН/ HTiNbO_5 /PVT — MV.

5. Электронные, оптоэлектронные устройства и электрокатализаторы

Синтез структур, состоящих из полиэлектролитов и наночастиц полупроводника, открывает возможности для создания нового класса электролюминесцентных устройств, включая многоцветные светодиоды.^{146–152} Эти диоды могут состоять из полимера с *p*-типом проводимости поли(*p*-фенилвинилена) (PPV) и полупроводника *n*-типа (CdSe).

В работе¹⁵³ представлен краткий обзор возможностей обсуждаемых методов синтеза для создания диодов на основе нанослоев. Рассмотрены следующие структуры $\text{ITO}/\text{PPV}/(\text{HDT}/\text{CdSe})_n/\text{слой Al}$ (HDT — 1,6-гександитиол), $\text{ITO}/\text{PPV}/(\text{HDT}/\text{CdSe})_3/\text{слой Al}$, $\text{ITO}/(\text{PDDA}/\text{TiO}_2\text{-нано})_{10}/\text{PDDA}/\text{GO})_{30}/\text{PDDA}/\text{слой Au}$ (GO — оксидированный графит), (*p*- или *n*-)Si — (Si-нано)PPV/слой Au. Наночастицы CdSe в этих структурах имели размер 2–4 нм, TiO_2 — 2.3 нм, Si — 5 нм.

Диоды Зенера получены авторами работы¹⁵⁴. Для этого на золотую подложку, предварительно обработанную гидрохлоридом 2-меркаптоэтиламина, наносили слой PPV и далее (после нескольких циклов) слой РАН/ CdSe . Размер частиц последнего составлял 2.0 нм. Вторым электродом служил слой алюминия, который напыляли на поверхность планарной структуры. Синтезированные нанослои были исследованы методами спектроскопии испускания и поглощения в УФ- и видимой областях, АСМ, РФЭС и электрохимическими методами.

Светодиоды, включающие слои полиэлектролитов, синтезированные с использованием реакций ИН, описаны также в работах^{84, 155, 156}.

Рассмотрены возможности создания материалов для оптоэлектроники^{157–159} на примере послойного синтеза мультислоя, содержащего электронпроводящие наночастицы CdTe и дырочно-проводящие полимеры (например, полианилин и полипиррол).

Разработан новый метод¹⁶⁰ иммобилизации наночастиц CdS размером 5 нм, стабилизированных на поверхности 3-меркаптопропилтриметоксисилоном. Метод основан на адсорбции наночастиц на поверхности подложки и гидролизе групп Si — ОМе наночастиц с образованием групп SiOH, которые в следующем цикле адсорбции выступают в качестве

центров иммобилизации. При последовательном проведении циклов наслаивания на поверхности образуется полислой наночастиц CdS , равномерно «покрытых» слоем SiO_2 . В результате фотохимической реакции CdS с кислородом воздуха образуется CdSO_4 , который растворяется в воде. Диаметр наночастиц уменьшается, и они оказываются в нанокapsule SiO_2 .

Кроме наночастиц полупроводников в мультислой катионного и анионного полиэлектролитов может быть встроена и молекула органического вещества, дающего спектр электролюминесценции. Светоизлучающий диод был изготовлен на основе поликатиона РАН, полианиона РАА и молекулы красителя «Evans blue».¹⁶¹ Мультислой, состоящий из 5 бислоев, наносили на поверхность ИТО на стекле, прогревали в вакууме в течение 3 ч при 120°C и напыляли слой алюминия. Исследования интенсивности электролюминесценции показали, что синтезированная таким способом структура имеет характеристики в 2–3 раза лучше, чем структура, полученная на основе слоя «Evans blue» методом испарения растворителя на вращающейся подложке.

В последние годы повысился интерес к синтезу слоев проводящих полимеров, прозрачных в видимой области, в частности PEDOT/PSS (PEDOT — поли(3,4-этилендиокситиофен)). Данные слои применяют в электролюминесцентных ячейках как буферные между слоем прозрачного и проводящего ИТО и слоем органических молекул с дырочной проводимостью. Такие полимеры были получены методом ИН.¹⁶² Для уменьшения неровностей на поверхности слоя предварительно проводили обработку раствора PEDOT/PSS ультразвуком для разрушения крупных коллоидных частиц. Полученные слои имели константу диффузии дырок $5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что лучше, чем у слоев, синтезированных по «смесевой» методике.

В работе¹⁶³ изучены электрооптические свойства слоев, полученных методом ИН с использованием высоко- и низкомолекулярных полиэлектролитов РАН и PSS. Установлено, что стабильные слои получаются при pH 4.

Серию работ по синтезу и исследованию нанопроволоки, проявляющей диодный эффект, выполнили Мэллоук, Ковтохова с соавт.^{164–166} Сначала в поры пленки Al_2O_3 , полученной анодированием Al, или поликарбонатной мембраны, имеющие размер 70–200 нм, наносили электрохимическим методом слой серебра в качестве одного из контактов. Затем по методу ИН за 9 циклов покрывали слоями TiO_2/PSS , ZnO/PSS или $\text{ZnO}/\text{РАН}$ и на поверхности электрохимически синтезировали второй контакт — слой золота или платины. Матрицу оксида или поликарбоната растворяли. Полученная «нанопроволока» по вольтамперным характеристикам показывала выпрямляющий эффект.

Получена структура металл–изолятор–наночастицы золота–изолятор–металл, проявляющая свойства одноэлектронного туннельного устройства.¹⁶⁷ Размер наночастиц золота составлял 2.5 нм, а изолятором был мультислой, содержащий наночастицы $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и РАН. «Верхний» проводящий слой, обеспечивающий контакт, состоял из полипиррола, нанесенного методом полимеризации.

Свойства нанослоев Ag_2S ,¹⁷ $(\text{CdS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$,⁴⁹ Bi_2Se_3 ,⁵⁰ Bi_2Se_3 — Sb_2Se_3 ,⁵² синтезированных методом ИН, были изучены в структуре ячеек для преобразования солнечной энергии. Фотозлектрохимические характеристики получены для ячеек, состоящих из электрода, включающего слой фторированного оксида олова с синтезированным на его поверхности слоем сульфида или селенида, углеродного электрода и слоя полисульфидного электролита ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH} + \text{S}$). Для данных ячеек изучены электрофизические характеристики в темноте и на свету, спектральный и временной отклики и др.

Фотоэлектрохимические характеристики исследованы также для ячейки, состоящей из электрода — тонкого слоя фторированного SnO_2 на поверхности стекла и нанесенного на него слоя TiO_2 (из раствора TiF_4).¹⁶⁷ Для создания внутренней пористости у этого слоя перед его нанесением на подложку методом ИН за 10 циклов синтезировали слой PAN/PAA и полученную структуру прогревали для удаления органического вещества на воздухе при 650°C . Электролитом в этой ячейке служил 0.3 М раствор LiI и 0.03 М раствор I_2 в ацетонитриле. Противоеlectродом была платина. Наноструктурированные слои TiO_2 по сравнению с аналогичными сплошными слоями имеют в 4 раза большую степень преобразования световой энергии в электрическую.

Для этой же цели методом ИН осуществляли синтез слоев на основе полимеров.¹⁶⁹ Подложкой служили пластины стекла с нанесенным на них слоем ИТО, реагентами — положительно и отрицательно заряженные полиэлектролитами PPV и PSS молекулы фуллерена, а также PAN. После 20–74 циклов ИН подложки сушили в вакууме при 270°C и напыляли слой Al толщиной 200 нм. Изучены вольтамперные характеристики полученных структур. Был обнаружен фотоотклик, величина которого зависела от «архитектуры» синтезированного мультислоя.

Важной областью применения метода ИН является создание новых тонкослойных структур, проявляющих электрохромный эффект. Его наблюдали на примере нанослоев органических, неорганических и гибридных веществ. На поверхности ИТО слой полимера был получен¹⁷⁰ после проведения последовательных обработок подложки в растворах PANBUS, представляющего анионную форму полиэлектролита, и VDAC, являющегося в растворах поликатионом. Электрохимическая ячейка содержала в качестве одного электрода слой ИТО на стекле с нанесенным на него методом ИН бислоем PANBUS–VDAC, а другого — слой ИТО на стекле и твердый электролит $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ в фотополимеризуемом полимере. Для такой структуры при повышении приложенного потенциала от -3.0 до $+3.0$ В цвет ячейки изменялся от желтого до темно-зеленого. При наличии 1–10 бислоев время «отклика» ячейки составляло ~ 10 с. Если число бислоев превышало 10, время отклика резко возрастало — до 24 с. Таким образом, «глубину» окраски «активного» слоя можно варьировать с высокой точностью, задавая его толщину.

Электрохромные свойства проявляют слои гибридного соединения вольфрамовой кислоты и 4,4'-BPPOBr.¹⁷¹

Большое число работ выполнено по синтезу мультислоев на поверхности электродов и исследованию их электрокаталитической активности. Например, установлено, что синтезированный на поверхности стеклоглерода мультислой PDDA и тетрасульфоталлоцианина кобальта,¹⁷² проявляет свойства электрокатализатора при окислении гидразина; мультислой $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$ и комплекса, полученного при взаимодействии поли(4-винилпиридина) и бис(2,2'-бипирида) осмия ($n\text{QPVP}-\text{Os}$),¹⁷³ восстанавливает H_2O_2 , NO_2^- и BrO_3^- ; исследованы также мультислой PDDA и глюкозооксидазы, участвующей в окислительно-восстановительных реакциях ферментов. На поверхности золотого электрода изучены свойства слоя фосформолибденовой кислоты и PAMAM,¹⁷⁴ который является эффективным электрокатализатором при восстановлении нитрита и окислении арсенита; слоя $\text{H}_5\text{SiMo}_{11}\text{VO}_{40}$ и $n\text{QPVP}-\text{Os}$ (см.¹⁷⁵) при электрокаталитическом восстановлении BrO_3^- и HNO_2 ; слоя трис(2,2'-бипиридил)рутения и декавольфрамата натрия на поверхности ИТО,¹⁷⁶ проявляющего свойства электрокатализатора при восстановлении иодат- и окислении оксалат-ионов. На основе мультислоев, содержащих полиэлектролит PSS, а также ионы Co(II) с супрамолекулярным лигандом (например 1,4-бис(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензолом созданы

новые электроды, проявляющие уникальные окислительно-восстановительные свойства.¹⁷⁷

6. Биоматериалы и полимерные мембраны

С помощью методики «слой за слоем» с применением полиэлектролитов можно включать в состав синтезируемого слоя биологически активные молекулы, проводить иммобилизацию на различных поверхностях и капсулирование. Такого типа мультислой был получен¹⁷⁸ на поверхности кварца в водных растворах TMRuP и ДНК за 2–20 циклов. Мультислой ДНК/гексадециламин получали¹⁷⁹ на поверхности флюорита, кварца и кремния; ДНК/PDDA — на поверхности стеклоглерода и кварца;¹⁸⁰ ДНК/PLL — на поверхности кварца, кремния и слюды.¹⁸¹ Мультислой PEI и ДНК был получен на поверхности полимолочной кислоты.¹⁸²

Особенности метода позволяют частично решить проблему биосовместимости различных материалов за счет синтеза на их поверхности мультислоев. Так, гидрофобную поверхность основного материала контактных линз, проникаемую для молекул кислорода, можно сделать гидрофильной и совместимой с тканями глаза, если синтезировать на этой поверхности мультислой полиэлектролитов (за 6–20 циклов).¹⁸³

Для решения проблемы биосовместимости нержавеющей стали и крови предложено использовать¹⁸⁴ мультислой, синтезированные в результате многократной и попеременной обработки поверхности стали в растворах PEI и альбумина (в цитратно-фосфатном буфере с pH 7.4). Морфологию этих слоев изучали методом АСМ. Исследования показали, что за 11 циклов обработки на поверхности стали образуется слой, стабильный в течение 40 сут. и многократно увеличивающий гемосовместимость. Синтез рекомендован для получения биосовместимых слоев на поверхности других неорганических подложек.

Авторы работы¹⁸⁵ повышали биосовместимость нержавеющей стали и крови путем синтеза на поверхности стали мультислоя PEI и гепарина, который оставался стабильным в течение 21 сут. после 13 циклов синтеза ИН. Считается, что синтез таких слоев возможен на поверхности подложек, имеющих сложную форму, в том числе на внутренней поверхности кровеносных сосудов.

Нанесение слоя полиэлектролита на поверхность сложной формы используют при капсулировании различных частиц. К числу первых работ на эту тему следует отнести публикации Доната с соавт.,¹⁸⁶ Карузо с соавт.,¹⁸⁷ Радченко с соавт.¹⁸⁸ Сначала на поверхности микрочастицы-матрицы, например MF, адсорбируют слой макромолекул (в данном случае — слой декстрина) и далее на его поверхность за 4 цикла наслаивают мультислой PSS/PAN. После растворения MF в 0.1 М растворе HCl декстрин оказывается внутри капсулы PSS/PAN (рис. 5).

Проницаемость капсул из PSS/PAN для различных веществ обратно зависит от pH.¹⁸⁹ При малых величинах pH из-за заряда на поверхности в стенках возникают дефекты и свободные пространства диаметром до 100 нм. Проницаемость при этом возрастает. В нейтральной и слабощелочной средах проницаемость исчезает.

Кроме коллоидных частиц капсулу из мультислоя полимера можно создать и вокруг биологической клетки крови или споры бактерии. В частности, мультислой PDDA/PSS, полученные после двух или четырех циклов,¹⁹⁰ увеличили адгезию клеток к поверхности кремния (исследование проводили методом АСМ).

Мультислой полиэлектролитов PEI/альгинат или альгинат/поли(L-лизин) на поверхности полимолочной кислоты увеличивают ее цитосовместимость по отношению к клеткам

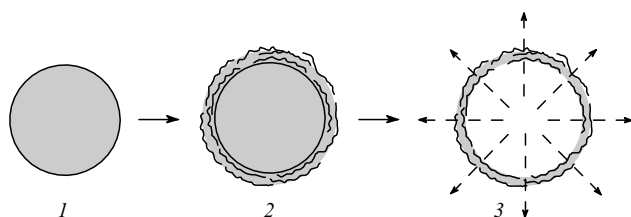


Рис. 5. Схема синтеза методом ИИ капсулы на поверхности частицы твердого тела.

1 — исходная частица; 2 — после нанесения полислоя, состоящего из катион- и анионсодержащих полиэлектролитов; 3 — после растворения исходной частицы.

хондроцитов, а именно способствуют их закреплению на поверхности, росту и активности.¹⁹¹

Предложены¹⁹² новые системы для доставки лекарств в организм в виде микрокапсул на основе мультислоя альгинат/протамин. Процедура капсулирования биологически активного вещества (α -химотрипсина) была основана на его электростатическом взаимодействии внутри капсулы с молекулами альгината. В капсуле размером ~ 6.5 мкм помещалось до 10^9 молекул, что почти в 1000 раз больше, чем в капсуле из PSS/PNH. Для капсулирования плохо растворимых соединений предложено⁹⁷ включать их в состав мультислоя стенки капсулы, затем растворять ядро-матрицу, чтобы соединение оказалось внутри капсулы.

Возможности увеличения времени действия лекарств за счет их капсулирования слоями полиэлектролитов рассмотрены в работе¹⁹³. Объектами такого исследования служили микрокристаллы фуросемида размером 5 мкм и нанослой желатин/PSS и желатин/PDDA толщиной от 45 до 125 нм. Нанесение на поверхность монокристалла слоя, полученного за 2–6 циклов ИИ, увеличивает время действия лекарства в 50–300 раз. Установлено влияние мультислоев на растворимость биологически активных соединений на примере растворения исходных и модифицированных кристаллов напроксена (паргохен).¹⁹⁴ Использовались следующие слои: альгинат/желатин, декстран/желатин, PAA/цитозан и декстран/цитозан.

Мультислои полиэлектролитов могут служить эффективными мембранами для разделения смесей жидкостей и газов. Важнейшие характеристики таких мембран — избирательность и высокая проницаемость по одному из веществ. Уникальную возможность для создания высокоэффективных мембран для первапорации низкомолекулярных веществ представляет метод ИИ. С одной стороны, он позволяет получать сплошные слои полиэлектролитов, а с другой — прецизионно задавать толщину слоя и модифицировать состав (за счет различных добавок), изменяя проницаемость. В работах^{195, 196} изучены свойства мембран на основе мультислоев поликатионов хитозана, PEI, PDDA и полианионов PAA, алгиновой кислоты и PSS. Было показано, что важным параметром мембраны из PEI, повышающим селективность при разделении смеси низкомолекулярных спиртов, является плотность химических групп, несущих заряд. Эффект удаления воды из этилового спирта и изопропанола с фактором разделения 10 000 для мембраны из PEI/PAA наблюдался для мультислоя, полученного за 6 циклов ИИ. Число таких групп играет также важную роль в повышении стабильности мембран и увеличении взаимодействия на границе раздела подложка — мембрана. Примеры разделения воды и спиртов можно найти в работах^{197–199}.

Мембрану на основе мультислоев полиэлектролитов используют и для разделения смесей солей. В работе²⁰⁰ изучался ионный транспорт через ультратонкие мембраны

поли(виниламмоний)/поли(винилсульфат), которые были получены методом ИИ с использованием водных растворов двух полиэлектролитов. Спектроскопическое изучение проницаемости показало, что транспорт CuCl_2 , LaCl_3 , BaCl_2 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ сопровождается одновременным «внедрением» катионов или анионных комплексов металлов в мембрану. В случае ионов Cu^{2+} , La^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ внутри мембраны образуются промежуточные связи и ее проницаемость по отношению к другим солям, например NaCl и KCl , уменьшается. Ионы Ba^{2+} , наоборот, вызывают уменьшение числа межмолекулярных связей, за счет чего проницаемость мембраны к NaCl и KCl возрастает.

На основе слоев поли(этиленгликольметакрилата) и линейного поли(2-гидроксиэтилметакрилата) на пористой подложке Al_2O_3 были созданы мембраны для разделения смеси газов O_2 – N_2 (с селективностью ~ 2), а также CO_2 – CH_4 (с селективностью ~ 20).²⁰¹ Пористая структура подложки при этом не менялась, а толщина слоя составляла ~ 50 нм.

Таким образом, реакции ИИ разных типов широко используют для получения наноструктур неорганических и гибридных веществ на поверхностях подложек. Дальнейшее развитие работ в этой области, по-видимому, будет связано с варьированием составов слоев, с использованием разнообразных подложек, а также с синтезом новых мультислоев. Все это должно расширить возможности практического применения нанослоев в нанотехнологии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках программы «Университеты России», Российского фонда фундаментальных исследований и CRDF.

Литература

1. В.Б.Алесковский. *Стехиометрия и синтез твердых соединений*. Наука, Ленинград, 1976
2. В.Б.Алесковский. *Химия надмолекулярных соединений*. Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 1996
3. В.Б.Алесковский, С.И.Кольцов. *Журн. прикл. химии*, **40**, 907 (1967)
4. С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Журн. прикл. химии*, **42**, 1950 (1969)
5. T.Suntola. *Mater. Sci. Rep.*, **4**, 261 (1989)
6. R.K.Iler. *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 569 (1966)
7. Пат. 2569427 Франция; *Chem. Abstr.*, **105**, 33405a (1986)
8. А.с. 1386600 СССР; *Бюлл. изобрет.*, (3) 114 (1988)
9. В.П.Толстой. *Успехи химии*, **62**, 260 (1993)
10. T.P.Niesen, M.R.De Guire. *Solid State Ionics*, **151**, 61 (2002)
11. *Multilayer Thin Films*. (Eds G.Decher, J.B.Schlenoff). Wiley-VCH, New York, 2003
12. Ю.А.Кокотов. *Иониты и ионный обмен*. Химия, Ленинград, 1980
13. C.E.Harland. *Ion Exchange: Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry; Turpin Distribution Services Limited, Letchworth; Herth, 1994
14. Y.F.Nicolau. *Appl. Surf. Sci.*, **22–23**, 1061 (1985)
15. Y.F.Nicolau, M.Dupuy, M.Brunel. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2915 (1990)
16. Л.Б.Гулина, В.П.Толстой. *Вестн. СПбГУ. Сер. 4. Физика. Химия*, **2**, 88 (1999)
17. Н.М.Pathan, P.V.Salunkhe, B.R.Sankapal, C.D.Lokhande. *Mater. Chem. Phys.*, **72**, 105 (2001)
18. Л.Б.Гулина, В.П.Толстой. *Журн. общ. химии*, **69**, 1593 (1999)
19. L.B.Gulina, V.P.Tolstoy. In *Proceeding of the NATO/EC Advanced Research Workshop «Frontiers of Nano-Optoelectronic System: Molecular-Scale Engineering and Processes»*. Kyiv, 2000. P. Nano T-4
20. Л.Б.Гулина, В.П.Толстой. *Журн. общ. химии*, **72**, 899 (2002)
21. Л.Б.Гулина, В.П.Толстой. *Журн. прикл. химии*, **72**, 727 (1999)

22. Л.Б.Гулина. Дис. канд. хим. наук. СПбГУ, Санкт-Петербург, 1999
23. В.В.Ключевская, В.Н.Маслов, М.Б.Мурадов, С.А.Семилетов. *Кристаллография*, **34**, 182 (1989)
24. T.Kanninen, S.Lindroos, T.Prohaska, G.Friedbacher, M.Leskela. *J. Mater. Chem.*, **5**, 985 (1995)
25. S.Lindroos, T.Kanninen, M.Leskela, E.Rauhala. *Thin Solid Films*, **263**, 79 (1995)
26. R.Resch, T.Prohaska, G.Friedbacher, M.Grasserbauer, T.Kanninen, S.Lindroos, M.Leskela, L.Ninisto, J.A.C.Broekaert. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 772 (1995)
27. S.Lindroos, T.Kanninen, M.Leskela. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1497 (1996)
28. S.Lindroos, Y.Charreire, T.Kanninen, M.Leskela, S.Benazeth. *J. Mater. Chem.*, **7**, 741 (1997)
29. R.Resch, G.Friedbacher, M.Grasserbauer, T.Kanninen, S.Lindroos, M.Leskela, L.Niinisto. *Anal. Chem.*, **358**, 80 (1997)
30. S.Lindroos, T.Kanninen, M.Leskela. *Mater. Res. Bull.*, **32**, 1631 (1997)
31. S.Lindroos, Y.Charreire, D.Bonnin, M.Leskela. *Mater. Res. Bull.*, **33**, 453 (1998)
32. M.P.Valkonen, S.Lindroos, T.Kanninen, M.Leskela, R.Resch, G.Friedbacher, M.Grasserbauer. *J. Mater. Res.*, **13**, 1688 (1998)
33. M.P.Valkonen, S.Lindroos, M.Leskela, R.Resch, G.Friedbacher, M.Grasserbauer. *Appl. Surf. Sci.*, **136**, 131 (1998)
34. R.Resch, G.Friedbacher, M.Grasserbauer, S.Lindroos, T.Kanninen, M.P.Valkonen, M.Leskela. *Fresenius Anal. Chem.*, **361**, 613 (1998)
35. G.Laukaitis, S.Lindroos, S.Tamulevichus, M.Leskela, M.Rakaitis. *Mater. Sci. Eng. A*, **288**, 223 (2000)
36. T.Kanninen, S.Lindroos, J.Ihanus, M.Leskela. *J. Mater. Chem.*, **6**, 161 (1996)
37. В.Н.Маслов, М.Б.Мурадов, Л.А.Жукова, В.М.Овчаренко, Г.А.Мончар, И.А.Мончар. В кн. *Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок*. (Под ред. Ф.А.Кузнецова). Наука, Новосибирск, 1988. С. 89
38. T.Kanninen, S.Lindroos, R.Resch, M.Leskela, G.Friedbacher, M.Grasserbauer. *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1045 (2000)
39. M.P.Valkonen, T.Kanninen, S.Lindroos, M.Leskela, E.Rauhala. *Appl. Surf. Sci.*, **120**, 386 (1997)
40. M.P.Valkonen, S.Lindroos, T.Kanninen, M.Leskela, U.Tapperand, E.Kauppinen. *Appl. Surf. Sci.*, **120**, 58 (1997)
41. M.P.Valkonen, S.Lindroos, M.Leskela. *Appl. Surf. Sci.*, **134**, 283 (1998)
42. M.P.Valkonen, M.Ritala, S.Lindroos, M.Leskela. *Mater. Sci. Forum*, **287–288**, 367 (1998)
43. S.Tamulevichus, M.P.Valkonen, G.Laukaitis, S.Lindroos, M.Leskela. *Thin Solid Films*, **355–356**, 430 (1999)
44. H.M.Pathan, B.R.Sankapal, J.D.Desai, C.D.Lokhande. *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 11 (2002)
45. S.Lindroos, A.Arnold, M.Leskela. *Appl. Surf. Sci.*, **158**, 75 (2000)
46. S.D.Sartale, C.D.Lokhande. *Mater. Chem. Phys.*, **65**, 63 (2000)
47. R.S.Mane, C.D.Lokhande. *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 15 (2002)
48. S.D.Sartale, C.D.Lokhande. *Mater. Res. Bull.*, **35**, 345 (2000)
49. R.R.Ahire, B.R.Sankapal, C.D.Lokhande. *Mater. Chem. Phys.*, **72**, 48 (2001)
50. B.R.Sankapal, C.D.Lokhande. *Mater. Chem. Phys.*, **73**, 151 (2002)
51. T.Kanninen, S.Lindroos, J.Ihanus, M.Leskela. *J. Mater. Chem.*, **6**, 983 (1996)
52. B.R.Sankapal, C.D.Lokhande. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **69**, 43 (2001)
53. V.P.Tolstoy, I.V.Murin, A.Reller. *Appl. Surf. Sci.*, **112**, 255 (1997)
54. В.П.Толстой. *Журн. неорган. химии*, **40**, 220 (1995)
55. В.П.Толстой. *Журн. неорган. химии*, **38**, 1146 (1993)
56. В.П.Толстой, Е.В.Толстобров. *Журн. прикл. химии*, **75**, 1563 (2002)
57. Л.Б.Гулина, В.П.Толстой, И.В.Мурин. *Журн. прикл. химии*, **74**, 1893 (2001)
58. В.П.Толстой. *Журн. прикл. химии*, **75**, 673 (2002)
59. Л.Б.Гулина, В.П.Толстой. *Thin Solid Films*, **440**, 74 (2003)
60. В.П.Толстой. *Журн. прикл. химии*, **72**, 1259 (1999)
61. Е.В.Толстобров, В.П.Толстой. *Журн. прикл. химии*, **68**, 1018 (1995)
62. Е.В.Толстобров, В.П.Толстой. *Журн. общ. химии*, **69**, 890 (1999)
63. В.П.Толстой, Е.В.Молотилкина. *Журн. неорган. химии*, **39**, 388 (1994)
64. V.P.Tolstoy. *Thin Solid Films*, **307**, 10 (1997)
65. V.P.Tolstoy, A.G.Ehrlich. *Thin Solid Films*, **307**, 60 (1997)
66. Е.В.Толстобров, В.П.Толстой, И.В.Мурин. *Изв. АН. Сер. неорг. матер.*, **32**, 1082 (2000)
67. В.П.Толстой, Е.В.Молотилкина. *Изв. АН. Сер. неорг. матер.*, **30**, 111 (1994)
68. S.Lindroos, M.Leskela. *J. Inorg. Mater.*, **2**, 197 (2000)
69. V.P.Tolstoy, B.S.Zhuchkov, I.V.Murin. *Solid State Ionics*, **101–103**, 165 (1997)
70. Б.С.Жучков, В.П.Толстой, С.Н.Кириллов, И.В.Мурин. *Журн. прикл. химии*, **68**, 837 (1995)
71. В.П.Толстой. В кн. *Химия твердого тела. Химические проблемы создания новых материалов*. (Под ред. И.В.Мурин). Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 2003. С. 121
72. В.П.Толстой, Е.В.Толстобров, Л.Б.Гулина. *Вестн. СПбГУ. Сер. 4. Физика. Химия*, **3**, 117 (2002)
73. В.П.Толстой. В кн. *Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии. (Тезисы докладов 1-ой Международной конференции)*. Санкт-Петербург, 1996. С. 29
74. B.R.Sankapal, E.Goncalves, A.Ennaoui, M.C.Lux-Steiner. *Thin Solid Films*, **451–452**, 128 (2004)
75. Е.В.Толстобров, В.П.Толстой, И.В.Мурин. *Журн. общ. химии*, **71**, 6 (2001)
76. V.P.Tolstoy, E.V.Tolstobrov. *Solid State Ionics*, **151**, 165 (2002)
77. C.F.Bayes, R.E.Mesmsr. *The Hydrolysis of Cations*. Wiley-Interscience, New York; Sydney; Toronto, 1976
78. М.С.Поп. *Гетерополи- и изополюксометаллаты*. Наука, Новосибирск, 1990
79. Е.А.Никитина. *Гетерополисоединения*. Госхимиздат, Москва, 1962
80. Л.Б.Гулина, В.П.Толстой. *Журн. общ. химии*, **74**, 364 (2004)
81. Y.F.Nicolau, M.Nechtschen. *Springer Series in Solid State Sciences. Vol. 91*. (Eds H.Kuzmany, M.Mecring). Springer Verlag, Berlin, 1989. P. 461
82. Y.F.Nicolau, S.Davied, F.Genoud, M.Nechtschen, J.P.Travers. *Synth. Met.*, **41–43**, 1491 (1991)
83. G.Decher, J.-D.Hong. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991)
84. G.Decher. *Science*, **277**, 1232 (1997)
85. G.Decher, J.-D.Hong, J.Schmitt. *Thin Solid Films*, **210–211**, 831 (1992)
86. Yu.Lvov, K.Ariga, T.Kunitake. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6117 (1995)
87. F.Caruso, K.Niikura, D.N.Furlong, Y.Okahata. *Langmuir*, **13**, 3427 (1997)
88. Y.Wang, X.Wang, C.Hu. *J. Colloid Interface Sci.*, **249**, 307 (2002)
89. L.Xu, H.Zhang, E.Wang, A.Wu, Z.Li. *Mater. Lett.*, **54**, 452 (2002)
90. L.Xu, H.Zhang, E.Wang, A.Wu, Z.Li. *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 484 (2002)
91. H.Ma, J.Peng, Z.Han, Y.Feng, E.Wang. *Thin Solid Films*, **446**, 161 (2004)
92. S.Zhai, Y.Chen, S.Wang, J.Jiang, S.Dong, J.Li. *Talanta*, **63**, 927 (2004)
93. H.Ma, J.Peng, Y.Chen, Y.Feng, E.Wang. *J. Solid State Chem.*, **177**, 3333 (2004)
94. M.Jiang, E.Wang, G.Wei, L.Xu, Zh.Li. *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 596 (2004)
95. M.Jiang, E.Wang, L.Xu, Z.Kang, S.Lian. *J. Solid State Chem.*, **177**, 1776 (2004)
96. I.L.Radtchenko, G.B.Sukhorukov, S.Leporatti, G.B.Khomutov, E.Donath, H.Mohwald. *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 272 (2000)
97. I.L.Radtchenko, G.B.Sukhorukov, H.Mohwald. *Int. J. Pharm.*, **242**, 219 (2002)
98. G.B.Khomutov, I.V.Beresneva, I.V.Bykov, R.V.Gainutdinov, Yu.A.Koksharov, B.I.Mantsyzov, P.Masselin, I.A.Ozhheredov, I.L.Radtchenko, A.P.Shkurinov, A.L.Tolstikhina. *Colloids Surf., A*, **198–200**, 491 (2002)

99. S.Lindroos, M.Leskela. In *The Electrochem. Soc. of the 203rd Meeting — Symposium H1 — Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films*. Paris, 2003. Abs. 594
100. E.Janaha, A.Henglein, B.G.Erhov. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10888 (1994)
101. В.П.Толстой, Е.В.Толстобров. *Журн. общ. химии*, **74**, 360 (2004)
102. В.П.Толстой, И.В.Степаненко. *Журн. прикл. химии*, **77**, 214 (2004)
103. Е.В.Толстобров, В.П.Толстой. В кн. *Химия поверхности и нанотехнология. (Тезисы докладов 2-ой Всероссийской конференции)*. Хилово, Санкт-Петербург, 2002. С. 28
104. V.P.Tolstoy, L.B.Gulina, G.Korotchenkov, V.Brinzari. *Appl. Surface Sci.*, **221**, 197 (2003)
105. В.П.Толстой, И.В.Самсонова. *Журн. прикл. химии*, **76**, 1436 (2003)
106. Пат. 1713977 РФ; *Бюл. изобрет.*, (7), 76 (1992)
107. N.A.Kotov, T.Haraszti, L.Turi, G.Zavallo, R.E.Geer, J.H.Fendler. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6821 (1997)
108. J.J.Fendler. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **103**, 261 (1997)
109. N.A.Kotov, I.Dekany, J.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13065 (1995)
110. M.Y.Gao, B.Richter, H.Kirstein, H.Mohwald. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4096 (1998)
111. C.Lesser, M.Gao, S.Kirstein. *Mater. Sci. Eng. C*, **8–9**, 159 (1999)
112. J.Sun, E.Hao, Y.Sun, H.Zhang, B.Yang, S.Zou, J.Shen, S.Wang. *Thin Solid Films*, **327–329**, 528 (1998)
113. Y.Sun, E.Hao, X.Zhang, B.Yang, J.Shen, I.Chi, H.Fuchs. *Langmuir*, **13**, 5168 (1997)
114. E.Hao, B.Yang, H.Ren, X.Qian, T.Xie, J.Shen, D.Li. *Mater. Sci. Eng. C*, **10**, 119 (1999)
115. A.Rosidian, Y.J.Liu, R.O.Claus. *Adv. Mater.*, **10**, 1087 (1998)
116. I.Pastoriza-Santos, D.S.Koktysh, A.A.Mamedov, M.Gierzig, N.A.Kotov, I.M.Liz-Marzan. *Langmuir*, **16**, 2731 (2000)
117. E.Hao, T.Lian. *Chem. Mater.*, **12**, 3392 (2000)
118. Y.Lvov, J.F.Rusling, D.I.Tomsen, F.Papadimitrakopoulou, T.Kawakami, T.Kunitake. *Chem. Commun.*, 1229 (1998)
119. I.Ichinose, H.Tagawa, S.Mizuki, Y.Lvov, T.Kunitake. *Langmuir*, **14**, 187 (1998)
120. Y.I.Liu, A.B.Wang, R.O.Claus. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2265 (1997)
121. K.J.McKenzie, F.Marken, X.Gao, S.C.Tsang, K.Y.Tam. *Electrochem. Commun.*, **5**, 286 (2003)
122. D.Trau, R.Renneberg. *Biosens. Bioelectron.*, **18**, 1491 (2003)
123. M.Ku, P.Bertoncello, H.Ding, S.Paddeu, Cl.Nicolini. *Biosens. Bioelectron.*, **16**, 849 (2001)
124. X.Yan, H.-F.Ji, Y.Lvov. *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 34 (2004)
125. M.Yamada, S.S.Shiratori. *Sens. Actuators, B*, **64**, 124 (2000)
126. M.Ferreira, P.A.Fiorito, O.N.Oliveira, S.I.Cyrdoba de Torresi. *Biosens. Bioelectron.*, **19**, 1611 (2004)
127. D.A.Chang-Yen, Y.Lvov, M.J.McShane, B.K.Gale. *Sens. Actuators, B*, **87**, 336 (2002)
128. G.Korotchenkov, V.Macsanov, Y.Boris, V.Brinzari, V.Tolstoy, J.Schwank, J.Morante. In *MRS Proceedings. Vol. 750. Surface Engineering, Synthesis, Characterization, and Applications*. 2003. Y5.25.1–Y5.25.6
129. G.Korotchenkov, V.Macsanov, V.Brinzari, V.Tolstoy, J.Schwank, A.Cornet, J. Morante. *Thin Solid Films*, **467**, 209 (2004)
130. G.Korotchenkov, V.Macsanov, V.Tolstoy, V.Brinzari, J.Schwank, G.Faglia. *Sens. Actuators, B*, **96**, 602 (2003)
131. Л.П.Богданова, В.П.Толстой. *Защита металлов*, **30**, 328 (1994)
132. В.П.Толстой, Л.П.Богданова, С.В.Зайцева. В кн. *Направленный синтез твердых веществ. Вып. 3. (Под ред. В.Б.Алесковского)*. Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 1992. С. 35
133. Л.П.Богданова, В.П.Толстой, В.Б.Алесковский. *Защита металлов*, **26**, 470 (1990)
134. Л.П.Богданова, В.П.Толстой. *Защита металлов*, **27**, 485 (1991)
135. A.Jaiswal, J.Colins, B.Agricole, P.Delhaes, S.Ravaine. *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 330 (2003)
136. A.Voigt, N.Buske, G.B.Sukhorukov, A.A.Antipov, S.Leporatti, H.Lichtenfeld, H.Baumler, E.Donath, H.Mohwald. *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 59 (2001)
137. H.S.Kim, B.H.Sohn, W.Lee, J.-K.Lee, S.J.Choi, S.J.Kwon. *Thin Solid Films*, **419**, 173 (2002)
138. D.G.Shchukin, I.L.Radtchenko, G.B.Sukhorukov. *Mater. Lett.*, **57**, 1743 (2003)
139. Y.Zhu, H.Da, X.Yang, Y.Hu. *Colloids Surf., A*, **231**, 123 (2003)
140. E.Nicol, A.Moussa, J.-L.Habib-Jiwan, A.M.Jonas. *J. Photochem. Photobiol., A*, **167**, 31 (2004)
141. A.S.Susha, F.Caruso, A.L.Rogach, G.B.Sukhorukov, A.Kornowski, H.Mohwald, M.Giersig, A.Eychmuller, H.Weller. *Colloids Surf., A*, **163**, 39 (2000)
142. W.Yang, D.Trau, R.Renneberg, N.T.Yu, F.Caruso. *J. Colloid Interface Sci.*, **234**, 356 (2001)
143. E.Hao, H.Zhang, B.Yang, H.Ren, J.Shen. *J. Colloid Interface Sci.*, **238**, 285 (2001)
144. T.-H.Kim, B.-H.Sohn. *Appl. Surf. Sci.*, **201**, 109 (2002)
145. D.M.Kaschak, J.T.Lean, C.C.Waraksa, G.B.Saupe, H.Usami, T.E.Mallouk. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3435 (1999)
146. V.L.Colvin, M.C.Schlamp, A.P.Alivisatos. *Nature (London)*, **370**, 354 (1994)
147. B.O.Dabbousi, C.B.Murray, M.F.Rubner, M.G.Bawendi. *Chem. Mater.*, **6**, 216 (1994)
148. B.O.Dabbousi, M.G.Bawendi, O.Onitsuka, M.F.Rubner. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1316 (1995)
149. V.L.Colvin, A.P.Alivisatos. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2786 (1991)
150. V.L.Colvin, A.N.Goldstein, A.P.Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5221 (1992)
151. M.Gao, B.Richter, S.Kirstein. *Adv. Mater.*, **9**, 802 (1997)
152. N.D.Kumar, M.P.Joshi, C.S.Friend, P.N.Prasad, R.Burzynski. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1388 (1997)
153. T.P.Cassagneau, B.Sweryda-Krawiec, J.H.Fendler. *MRS Bull.*, (9), 40 (2000)
154. T.Cassagneau, T.E.Mallouk, J.H.Fendler. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7848 (1998)
155. M.Fahlman, W.R.Salaneck. *Surf. Sci.*, **500**, 904 (2002)
156. O.Onitsuka, A.C.Fou, M.Ferreira, B.R.Hsieh, M.F.Rubner. *J. Appl. Phys.*, **80**, 4067 (1996)
157. D.V.Talapina, S.K.Poznyak, N.P.Gaponik, A.L.Rogach, A.Eychmuller. *Physica E*, **14**, 237 (2002)
158. M.Y.Gao, C.Lesser, S.Kirstein, H.Mohwald, A.L.Rogach, H.Weller. *J. Appl. Phys.*, **87**, 2297 (2000)
159. A.L.Rogach, D.S.Koktysh, M.Harrison, N.A.Kotov. *Chem. Mater.*, **12**, 1526 (2000)
160. T.Torimoto, J.P.Reyes, S.Murakami, B.Pal, B.Ohtani. *J. Photochem. Photobiol., A*, **160**, 69 (2003)
161. S.Roy, A.J. Pal. *Mater. Sci. Eng., C*, **18**, 65 (2001)
162. D.Wakizaka, T.Fushimi, H.Ohkita, S.Ito. *Polymer*, **45**, 8561 (2004)
163. T.Radeva, V.Milkova, I.Petkanchin. *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 351 (2004)
164. N.I.Kovtyukhova, B.R.Martin, J.K.N.Mbindyo, T.E.Mallouk, M.Cabassi, T.S.Mayer. *Mater. Sci. Eng., C*, **19**, 255 (2002)
165. N.I.Kovtyukhova, B.R.Martin, J.K.N.Mbindyo, P.A.Smith, B.Razavi, T.S.Mayer, T.E.Mallouk. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8762 (2001)
166. N.I.Kovtyukhova, T.E.Mallouk. *Chem. Eur. J.*, **8**, 4355 (2002)
167. D.L.Feldheim, K.C.Graber, M.J.Natan, T.E.Mallouk. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7640 (1996)
168. S.Takenaka, Y.Maehara, H.Imai, M.Yoshikawa, S.Shiratori. *Thin Solid Films*, **438–439**, 346 (2003)
169. M.F.Durstock, B.Taylor, R.J.Spry, L.Chiang, S.Reulbach, K.Heitfeld, J.W.Baur. *Synth. Met.*, **116**, 373 (2001)
170. S.Jung, H.Kim, M.Han, Y.Kang, E.Kim. *Mater. Sci. Eng., C*, **24**, 57 (2004)
171. Z.Chen, Y.Ma, J.Yao. *Thin Solid Films*, **384**, 160 (2001)
172. X.Li, S.Zhang, C.Sun. *J. Electroanal. Chem.*, **553**, 139 (2003)
173. S.Zhai, S.Gong, J.Jiang, S.Dong, J.Li. *Anal. Chim. Acta*, **486**, 85 (2003)
174. L.Cheng, G.E.Pacey, J.A.Cox. *Electrochim. Acta*, **46**, 4223 (2001)
175. L.Cheng, S.Dong. *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 168 (2000)
176. L.Bi, H.Wang, Y.Shen, E.Wang, S.Dong. *Electrochem. Commun.*, **5**, 913 (2003)
177. D.G.Kurth, M.Schutte, J.Wen. *Colloids Surf., A*, **198–200**, 633 (2002)
178. X.Chen, J.Lang, M.Liu. *Thin Solid Films*, **409**, 227 (2002)

179. L.I.Shabarchina, M.M.Montrel, G.B.Sukhorukov, B.I.Sukhorukov. *Thin Solid Films*, **440**, 217 (2003)
180. L.Luo, J.Liu, Zh.Wang, X.Yang, S.Dong, E.Wang. *Biophys. Chem.*, **94**, 11 (2001)
181. X.Shi, R.J.Sanedrin, F.Zhou. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1173 (2002)
182. T.Trimaille, C.Pichot, T.Delair. *Colloids Surf., A*, **221**, 39 (2003)
183. Пат. WO 9935520; *Chem. Abstr.*, **132**, 106862 (1999)
184. J.Ji, Q.Tan, D.-Z.Fan, F.-Y.Sun, M.A.Barbosa, J.Shen. *Colloids Surf., B*, **34**, 185 (2004)
185. Q.Tana, J.Jia, M.A.Barbosab, C.Fonsecab, J.Shen. *Biomaterials*, **24**, 4699 (2003)
186. E.Donath, G.B.Sukhorukov, F.Caruso, S.A.Davis, H.Mohwald. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2201 (1998)
187. F.Caruso, R.A.Caruso, H.Mohwald. *Science*, **282**, 1111 (1998)
188. I.L.Radtchenko, G.B.Sukhorukov, H.Mohwald. *Colloids Surf., A*, **202**, 127 (2002)
189. A.A.Antipov, G.B.Sukhorukov, S.Leporatti, I.L.Radtchenko, E.Donath, H.Mohwald. *Colloids Surf., A*, **198–200**, 535 (2002)
190. M.Yua, A.Ivanisevic. *Biomaterials*, **25**, 3655 (2004)
191. H.Zhu, J.Ji, J.Shen. *Biomaterials*, **25**, 109 (2004)
192. O.P.Tiourina, G.B.Sukhorukov. *Int. J. Pharm.*, **242**, 155 (2002)
193. H.Ai, S.A.Jones, M.M.de Villiers, Y.M.Lvov. *J. Controlled Release*, **86**, 59 (2003)
194. D.B.Shenoy, G.B.Sukhorukov. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **58**, 521 (2004)
195. J.Meier-Haack, T.Rieser, W.Lenk, D.Lehmann, S.Berwald, S.Schwarz. *Chem. Eng. Technol.*, **23** 114 (2000)
196. J.Meier-Haack, W.Lenk, D.Lehmann, K.Lunkwitz. *J. Membr. Sci.*, **184**, 233 (2001)
197. A.Toutianoush, B.Tieke. *Mater. Sci. Eng., C*, **22**, 459 (2002)
198. A.Toutianoush, L.Krasemann, B.Tieke. *Colloids Surf., A*, **198–200**, 881 (2002)
199. D.W.Kim, H.-S.Choi, C.Lee, A.Blumstein, Y.Kang. *Electrochim. Acta*, **50**, 659 (2004)
200. A.Toutianoush, B.Tieke. *Mater. Sci. Eng., C*, **22**, 135 (2002)
201. A.M.Balachandra, G.L.Baker, M.L.Bruening. *J. Membr. Sci.*, **227**, 1 (2003)

SUCCESSIVE IONIC LAYER DEPOSITION. THE USE IN NANOTECHNOLOGY

V.P.Tolstoy

Department of Chemistry, St. Petersburg State University

26, Universitetsky pr., Petrodvorets, 198504 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)428–6939

The problems of synthesis of nanolayers of substances of various classes (inorganic, organic and hybrid, *i.e.*, inorganic/organic) by successive ionic, ionic–molecular and ionic–colloidal layer deposition are discussed. The experimental data are systematised in terms of the type of reaction occurring on the surface during the synthesis. The use of successive ionic layer deposition in the nanotechnology for the preparation of practically valuable nanolayers is considered. These nanolayers include the layers in the SnO₂-based conductometric gas sensors, passivating protective coatings on the metal surface, semiconductor cells for solar energy conversion, photo-, electrochromic and magnetic materials, pervaporation membranes, electrocatalysts, light diodes, and so on.

Bibliography — 201 references.

Received 10th March 2005