

تهیه فیلم‌های نازک (نازک لایه) از ترکیبات آلی با استفاده از لایه نشانی چرخشی و لانگمور-بلاجت

سلیمه رئیسی^۱، حمیده روحانی نژاد^۲، احمد مولایی راد^{۳*}

۱- دانشجوی دکتری بیوشیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۲- استادیار میکروبیولوژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۳- دانشیار بیوفیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۷/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۸

پیام‌نگار: Molaeirad@gmail.com

چکیده

فیلم نازک (نازک لایه)، لایه‌ای از مواد آلی با ضخامتی در حد نانومتر تا میکرومتر است. سنتز کنترل‌شده فیلم‌های نازک موضوع مهمی در کاربردهای آنهاست. فیلم‌های نازک آلی با ضخامت نانومتری، ساختارهایی مفید برای کاربرد در حسگرها، شناساگرها، نمایشگرها و اجزای مدارهای الکترونیکی به‌شمار می‌آیند. لایه نشانی چرخشی و لانگمور-بلاجت از روش‌های کاربردی تهیه فیلم‌های نازک محسوب می‌شوند. در لایه نشانی چرخشی، نیروهای مرکزگریز مایع را در جهت شعاع به خارج می‌رانند و نیروی گرانشی و کشش سطح سبب ایجاد یک فیلم فرا نازک بر روی رشدمایهٔ مسطح می‌شوند. فیلم‌های لانگمور-بلاجت، فیلم‌های نازک آلی با خواص منحصر به فرد، ضخامت قابل کنترل، یکنواختی سطح و درجه بالایی از نظم جهت‌دار هستند که سبب می‌شوند این فیلم‌ها گزینه مناسبی برای کاربرد در حسگرها باشند. در این مقاله جنبه‌های مختلف فیلم‌های نازک مبتنی بر لایه نشانی چرخشی و لانگمور-بلاجت بررسی شده‌اند.

کلیدواژه‌ها: فیلم نازک (نازک لایه)، رسوب، لایه نشانی چرخشی، لانگمور-بلاجت، کشش سطحی، حسگرهای مولکولی.

۱. مقدمه

الکترونیکی و نوری بر روی سطحی نانومتری با بهره‌گیری از فناوری رسوب فیلم‌های نازک مصنوعی برخوردارند. یک فیلم نازک آلی می‌تواند بر روی یک سطح جامد از طریق روش‌های گوناگونی چون تبخیر دمایی^۴، کاتد پراکنی^۵، گالوانیزه کاری^۶، برآرایی باریکه مولکولی^۷ (رسوب یک رشدمایهٔ بلورین به صورت تک لایه)، جذب از

فیلم‌های نازک^۱ آلی با ضخامتی در حد نانومتر (یک تک لایه)، ساختارهای مفیدی برای کاربرد در بسیاری از ابزارهای تجاری، مانند حسگرها^۲، شناساگرها^۳، نمایشگرها و اجزای مدارهای الکترونیکی هستند. مولکول‌های آلی، از پتانسیل تولید اجزای فعال زیستی،

* تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

4. Thermal Evaporation
5. Sputtering
6. Electrodeposition
7. Molecular Beam Epitaxy

1. Thin Films
2. Sensors
3. Detectors

محلول، لایه نشانی لانگمور- بلاجت^۱، لایه نشانی چرخشی^۲، خود تجمعی^۳ و روش‌های دیگری رسوب گذاری شود [۱]. در سال‌های اخیر برای بررسی و کاربرد فیلم‌های نازک آلی دو روش لایه نشانی چرخشی و لایه نشانی لانگمور- بلاجت، به دلیل کاربرد توأم سخت‌افزار و نرم‌افزار و ایجاد لایه‌های نازک، توجه پژوهشگران زیادی را در زمینه رسوب مواد آلی به خود جلب کرده‌اند [۴-۲]. اخیراً لایه نشانی چرخشی به روش غالب برای ایجاد فیلم‌های نازک یکنواخت از مواد آلی حساس به نور با ضخامتی در حد میکرومتر و نانومتر تبدیل شده است. در بسیاری موارد، مواد پوشاننده، از جنس اسپارند و به شکل محلول در یک حلال قابل تبخیر به کار می‌روند. لایه نشانی چرخشی در ابتدا برای پوشش دهی رنگ به کار می‌رفت. این فرایند به طور گسترده در ساخت مدارهای مجتمع، آینه‌های نوری، نمایشگرهای تلویزیونهای رنگی و لوحهای مغناطیسی برای ثبت اطلاعات به کار گرفته می‌شود. نیروهای مرکزگریز مایع را به صورت شعاعی به خارج می‌رانند. نیروی گرانروی و کشش سطحی سبب ایجاد یک فیلم باقی مانده نازک بر روی رشدمایه مسطح می‌شود. فیلم به کمک حرکت سیال به سمت خارج و تبخیر حلال موجود در فیلم، نازک می‌شود. لایه نشانی چرخشی می‌تواند به چندین مرحله کلیدی تقسیم شود: توزیع سیال، چرخش سریع، جریان پایدار سیال و در نهایت خشک شدن فیلم که ناشی از تبخیر حلال است [۵،۶].

روش لانگمور- بلاجت یکی دیگر از مناسب ترین روش‌ها برای تهیه چنین فیلم‌های نازکی است، به طوری که با کاربرد این روش، تک‌لایه در سطوح گسترده به صورت یکنواخت رسوب می‌کند و امکان ایجاد ساختارهای چند لایه با تغییر ترکیب لایه فراهم می‌آید [۷-۹]. مزیت دیگر روش لانگمور- بلاجت تک‌لایه‌هایی است که غالباً می‌توانند بر روی یک نوع رشدمایه جامد رسوب کنند. روش لانگمور- بلاجت یکی از محدود روش‌های تهیه انباشت مولکولی سازمان یافته است که شرط لازم برای ابزارهای الکترونیک مولکولی به شمار می‌آید. این امر از طریق وارد آوردن یک رشدمایه جامد و حرکت کنترل شده این رشدمایه توسط نرم افزار به سمت بالا و پایین انجام می‌شود، در حالیکه به طور همزمان فشار سطح از طریق یک سیستم بازخورد کنترل کامپیوتر، در میان مانع متحرک و تعادل

فشار سطح، ثابت در نظر گرفته می‌شود. در پی آن، تک لایه شناور بر روی سطح جامد جذب می‌شود. روش لانگمور- بلاجت شاید اولین نمونه از انباشت مولکولی است که فرصتی را برای بررسی کنترل سطح مولکولی در ساختار فیلم‌های نازک آلی فراهم می‌آورد. در این روش، ابتدا یک تک لایه از مولکول‌ها بر روی سطح مایعی مانند آب، سازماندهی می‌شود، پس از آن بر روی یک سطح جامد برای تشکیل یک فیلم نازک با ضخامت یک مولکول سازنده انتقال می‌یابد. اگر فرایند تکرار شود، فیلم‌های چند لایه‌ای می‌توانند ایجاد شوند. لایه مولکولی قرار گرفته بر سطح مایع یک تک لایه لانگمور نامیده می‌شود و پس از انتقال بر روی رشدمایه، فیلم لانگمور- بلاجت نامیده می‌شود. فیلم‌های لانگمور- بلاجت برای کاربردهایی در حوزه‌های الکترونیک، اپتیک، ریزحکاک و حسگرهای شیمیایی و نیز زیست‌حسگرها یا کاوشگرهای زیست‌شیمیایی به کار گرفته می‌شوند [۷ و ۱۳]. از اینرو، در این مقاله اخیر تهیه فیلم‌های نازک از مواد آلی از دو روش لایه نشانی چرخشی و لانگمور- بلاجت پرداخته‌ایم.

۲. لایه نشانی چرخشی

۲-۱ فرایند لایه نشانی چرخشی

لایه نشانی چرخشی چندین دهه است که برای تهیه و ساخت فیلم‌های نازک به کار گرفته شده است. مثلاً، این فرایند مستلزم رسوب مخلوط کوچکی از رزین سیال بر روی مرکز یک رشدمایه و پس از آن چرخش رشدمایه با بیشترین سرعت (در حدود ۳۰۰۰ rpm) است. شتاب مرکزگرا^۴ سبب می‌شود که رزین به سمت حاشیه پخش شود و نهایتاً یک فیلم نازک از رزین بر روی سطح باقی بماند. ضخامت فیلم نهایی و سایر خواص وابسته به ماهیت رزین (گرانروی، سرعت خشک شدن، درصد جامد، کشش سطحی و سایر خواص) و پارامترهای انتخابی برای فرایند چرخش هستند. عواملی چون سرعت چرخش نهایی، شتاب و خروج بخار بسته به خواص فیلم‌های ایجاد شده، تعریف می‌شوند. یکی از مهمترین عوامل در لایه نشانی چرخشی قابلیت تکرار آن است. تغییرات دقیق در پارامترهای فرایند چرخش، می‌توانند منجر به تغییرات مؤثر در رسوب فیلم شوند. در ادامه برخی از آثار این تغییرات را توضیح خواهیم داد [۱۰]. فرایند چرخش به طور نمونه شامل یک مرحله

۱. LB: Langmuir-Blodgett
۲. Spin Coating
۳. Self-Assembly

4. Centripetal

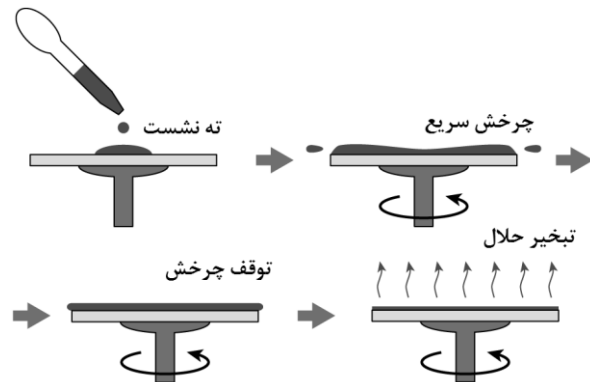
حرکت چرخشی دستگاه لایه نشان، رشدمایه شتاب دار می‌شود تا به سرعت مطلوب برسد. پراکندگی محلول، به علت نیروی مرکزگریز^۴ اتفاق می‌افتد. همچنین ارتفاع، تا ارتفاع بحرانی کاهش می‌یابد. در این مرحله مایع می‌تواند به روش‌های مختلف رسوب کند [۱۲ و ۱۱]:

- میزان زیادی از مایع به صورت یک ریزش سنگین بر روی قرص (دیسک) ریخته شود که کل قرص را اشباع می‌کند.
- مایع به صورت توده گردی در مرکز یا اطراف محیط سوراخ ریخته شود، پس از چرخش دستگاه لایه نشان، مایع در طول فضای باقی مانده قرص پخش خواهد شد.
- مایع به صورت یک جریان پیوسته در مرکز یا تمامی قسمت‌های اطراف محیط درونی ریخته می‌شود، مایع پس از آن در کل قرص به سوی بیرون جاری می‌شود.

۲-۱-۲ چرخش سریع و شتاب

معمولاً پس از مرحله توزیع، شتاب با مقادیر سرعت نسبتاً بالا افزایش می‌یابد تا سیال نازک شود و به ضخامت مطلوب نهایی خود برسد. مثلاً، سرعت‌های چرخش برای این مرحله از ۱۵۰۰ تا ۶۰۰۰ دوربرداشته، بسته به خواص سیال و رشدمایه تغییر می‌کند. این مرحله می‌تواند از چند ثانیه تا چند دقیقه طول بکشد. به طور کلی، ترکیب سرعت چرخش و زمان انتخاب شده برای این مرحله، ضخامت نهایی فیلم را تعیین خواهد کرد. به طوری که سرعت‌های چرخش بالاتر و زمان چرخش طولانی تر فیلم‌های نازک تری ایجاد خواهد کرد. در فرایند لایه نشانی توسط دستگاه لایه نشان چرخشی، باید عوامل بسیاری در نظر گرفته شود. در مواقعی، یک مرحله مجزای خشک شدن فیلم، پس از مرحله چرخش با سرعت زیاد اضافه می‌شود تا خشک شدن اضافی سبب نازک‌تر شدن فیلم شود. این امر می‌تواند ضخامت نهایی فیلم را تحت تأثیر قرار دهد، از سوی دیگر، زمان طولانی خشک شدن برای افزایش پایداری فیزیکی فیلم قبل از بررسی ضروری است. عدم خشک شدن مناسب فیلم سبب می‌شود مشکلاتی مانند ریزش فیلم در حاشیه رشدمایه در مراحل بعدی کار بر روی این فیلم، ایجاد شود. در این حالت، سرعت چرخش متوسط در حدود ۲۵٪ سرعت چرخش زیاد، برای کمک به خشک شدن فیلم بدون تغییرات چشمگیر در

توزیع است، که سیال رزین بر روی سطح رشدمایه رسوب می‌کند. مرحله چرخش با سرعت زیاد برای ایجاد سیال نازک و مرحله خشک کردن برای زدودن حلال‌های اضافی از فیلم نهایی است. دو روش متداول برای توزیع عبارت‌اند از توزیع ایستا یا استاتیک و توزیع پویا یا دینامیک. در توزیع استاتیک صرفاً مقدار اندکی از سیال در نزدیکی مرکز رشدمایه رسوب می‌کند. مثلاً، گرانیوی بیشتر و یا رشدمایه بزرگتر نیازمند یک گودال بزرگتر از سیال برای اطمینان از پوشش کامل رشدمایه در طول مرحله چرخش با سرعت زیاد است. توزیع دینامیک فرایند عبارت است از توزیعی که رشدمایه با سرعت کم در حال چرخش است. معمولاً، سرعت حدود rpm ۵۰۰ در طول این مرحله از فرایند به کار می‌رود. این توزیع برای پخش سیال بر روی رشدمایه عمل می‌کند و می‌تواند منجر به ضایعات کمتری از مواد رزینی شود [۱۱ و ۱۲]. فرایند لایه نشانی چرخشی می‌تواند به طور مؤثری به چهار مرحله خلاصه شده در شکل (۱) تقسیم شود، این مراحل شامل: رسوب^۱، چرخش سریع^۲، توقف چرخش^۳ و تبخیر حلال‌ها است. سه مرحله اول، معمولاً ترتیبی‌اند، اما مرحله توقف چرخش و تبخیر حلال معمولاً هم پوشانی دارند. مرحله ۳ (کنترل جریان) و مرحله ۴ (تبخیر کنترل شده) دو مرحله‌ای‌اند که بیشترین اثر را بر ضخامت نهایی فیلم می‌گذارند (شکل (۱)) [۵].



شکل ۱. مراحل کلیدی فرایند لایه نشانی چرخشی [۵].

۲-۱-۱ رسوب‌گذاری

در طول این مرحله این امکان فراهم می‌آید تا محلول از یک ریزسرنگ بر روی رشدمایه در حال چرخش ریخته شود و پس از

1. Deposition
2. Spin-Up
3. Spin-Off

4. Centrifugal

ضخامت فیلم، کافی خواهد بود [۵ و ۱۳].

این مرحله از طریق رقیق سازی تدریجی سیال مشخص می‌شود. استفاده از محلول‌های حاوی حلال‌های فرار سبب تغییر رنگ فیلم در مرحله توقف سرعت می‌شود و ضخامت فیلم به آرامی کاهش می‌یابد. آثار حاشیه رشدمایه، اغلب به علت جریان‌های یکنواخت سیال به سوی بیرون دیده می‌شوند. بنابراین، بسته به کشش سطحی، گرانشی و سرعت چرخش، تفاوت ضخامت در اطراف لبه‌های پوشش نهایی دیده می‌شود. رابطه‌های ریاضی رفتار جریان نشان می‌دهد که اگر مایع رفتار گرانشی نیوتونی یا به عبارت دیگر خطی را ارائه دهد و اگر ضخامت سیال در ابتدا به طور غیر یکنواخت در عرض رشدمایه باشد، ضخامت سیال در هر زمانی دارای شکل یکنواخت خواهد بود [۱۶ و ۱۲ و ۱۱].

۲-۱-۴ تبخیر حلال

زمانی که مرحله توقف سرعت به پایان می‌رسد، مرحله خشک شدن فیلم آغاز می‌شود. در طول این مرحله جریان مرکزگرمز متوقف می‌شود و انقباض بیشتر به علت کاهش حلال به وجود خواهد آمد. این امر به تشکیل فیلم نازک بر روی رشدمایه منجر می‌شود. مرحله چهارم زمانی است که رشدمایه با یک سرعت ثابت در حال چرخش آغاز می‌شود و در این مرحله تبخیر حلال رفتار رقیق‌سازی پوشش را کنترل می‌کند. در این مرحله سرعت تبخیر وابسته به تفاوت در فشار جزئی حلال میان سطح آزاد مایع و گاز اطراف آن است (شکل (۲) [۵]).

سرعت خشک شدن رزین سیال در طول فرایند چرخش، به واسطه ماهیت خود سیال (قابلیت فرار بودن سامانه سیال) تعیین می‌شود، خشک شدن رزین به کمک هوای اطراف رشدمایه نیز در طول فرایند چرخش، درست مانند یک پارچه مرطوب که در یک هوای خشک همراه با نسیم، نسب به هوای مرطوب زودتر خشک می‌شود، به شرایط محیط بستگی دارد. کاملاً مشخص است که چنین عواملی مانند دمای هوا و رطوبت نقش بزرگتری در تعیین خواص فیلم‌های رسوب گذاری شده دارند. مطابق شکل (۲)، تمام دستگاه‌های لایه نشانی چرخشی^۱ دارای طراحی جام بسته‌اند، به بیان دیگر، این دستگاه‌ها به صورت یک مخزن طراحی شده اند که جایگاه قرارگیری رشدمایه درون این مخزن است و پس از ریخته شدن مایع مورد نظر بر روی رشدمایه در پوش دستگاه بر روی آن قرار می‌گیرد و دستگاه

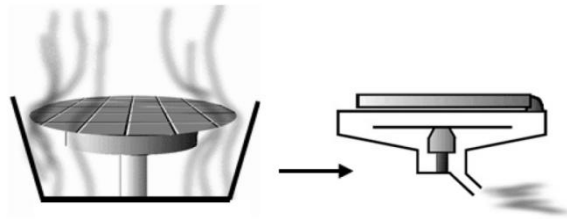
مرحله دوم زمانی شکل می‌گیرد که رشدمایه تا حد نهایی سرعت چرخش مطلوب، شتاب می‌گیرد. سرعت چرخش یکی از مهمترین عوامل در لایه نشانی چرخشی است. این مرحله معمولاً از طریق خروج تهاجمی سیال از سطح رشدمایه به سمت خارج با حرکت چرخشی مشخص می‌شود. سرعت چرخش رشدمایه (rpm)، نیروی شعاعی و یا نیروی مرکزگرمز به کار رفته برای رزین مایع و همچنین سرعت و تلاطم هوای بالای آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. خصوصاً در مرحله چرخش با سرعت بالا، سرعت چرخش رشدمایه ضخامت نهایی فیلم را تعیین می‌کند. به علت عمق اولیه سیال سطح رشدمایه، جریان چرخشی ممکن است به سادگی در طول این مرحله ارائه شود، که به عنوان نتیجه‌ای از حرکت پیچ‌دار ایجاد شده ناشی از لختی زیاد لایه سیال ایجاد می‌شود، در حالی که رشدمایه زیر آن هرچه سریع‌تر می‌چرخد. در نهایت، سیال آنقدر نازک می‌شود که به طور همزمان با رشدمایه می‌چرخد. تغییرات نسبتاً کوچک ± 50 rpm در این مرحله می‌تواند سبب تغییرات ۱۰٪ ضخامت شود. تمامی سیستم‌های لایه نشانی چرخشی دارای قابلیت تکرار به اندازه ± 5 rpm در تمامی سرعت‌ها هستند. همچنین تمامی برنامه‌ریزی و نمایش سرعت چرخش با تفکیک ۱ rpm مشخص می‌شود [۱۴ و ۱۲ و ۱۱ و ۵]. شتاب رشدمایه نسبت به سرعت چرخش نهایی می‌تواند خواص فیلم را نیز تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین، رزین شروع به خشک شدن در طول اولین بخش از چرخه چرخش می‌کند، کاملاً مهم است که شتاب به دقت کنترل شود. در برخی فرایندها، ۵۰٪ حلال‌ها در رزین برای تبخیر در ثانیه‌های اول فرایند از بین می‌رود. شتاب نقش بزرگتری در خواص پوشش رشدمایه‌های الگودار نیز بازی می‌کند. در حالی که فرایند چرخش یک نیروی شعاعی بیرون برای رزین ایجاد می‌کند، این شتاب است که یک نیروی پیچ خوردگی برای رزین ایجاد می‌کند. شتاب دستگاه لایه نشانی با کیفیت ۱ rpm/s قابل برنامه‌ریزی است. عملاً چرخش موتور دستگاه لایه نشانی به صورت خطی تا سرعت چرخش نهایی تسریع و یا کند می‌شود [۱۵ و ۱۴ و ۱۱ و ۱۰].

۲-۱-۳ جریان پایدار سیال و توقف چرخش

مرحله سوم زمانی است که رشدمایه در سرعتی ثابت می‌چرخد و نیروهای گرانشی سیال بر رفتار رقیق‌سازی سیال تسلط می‌یابد.

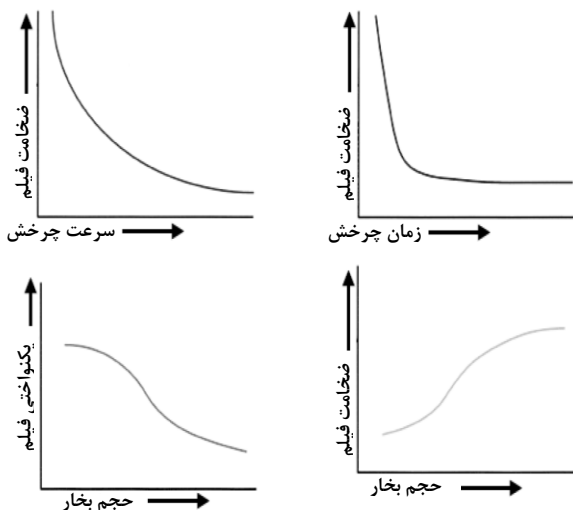
1. Spin Coater

جریان هوا هستند. تغییرات اندک در ماهیت محیط می‌تواند به تغییرات مؤثری در جریان هوای رو به پایین انجامد. با بسته شدن محفظه با یک سطح سرپوش صاف، تغییرات و اغتشاش هوا با حضور این تجهیزات طی فرایند چرخش به حداقل می‌رسد [۱۰ و ۱۱].



۲-۱-۵ نمودارهای روند فرایند

برای بررسی مراحل لایه نشانی چرخشی و عوامل دخیل در این مراحل، روند لایه نشانی به صورت نمودارهایی ارائه می‌شوند. به طوری که سرعت چرخش، زمان چرخش و حجم بخار خروجی به عنوان مهمترین عوامل در ضخامت و یکنواختی فیلم در نظر گرفته شده‌اند. برای بیشتر مواد رزینی، ضخامت نهایی فیلم با سرعت چرخش و زمان چرخش رابطه عکس دارد. ضخامت نهایی تا اندازه‌ای با حجم بخار خروجی هم متناسب است، اگرچه در صورتی که جریان خروجی بسیار بالا باشد، یکنواختی فیلم تحت تأثیر قرار خواهد گرفت. زیرا اختلال در جریان هوا و یا به بیان دیگر خروج بسیار سریع و یا بسیار آهسته بخار سبب خشک شدن نایکنواخت فیلم در طول فرایند چرخش می‌شود (شکل ۳) [۱۷ و ۱۱].



شکل ۳. نمودارهای روند فرایند لایه نشانی چرخشی [۱۱].

۲-۲ مزایا و معایب لایه نشانی چرخشی

با وجود این‌که لایه نشانی چرخشی پیش از این در فناوری نیم‌رسانا به کار می‌رفت، مطالعات نظری اندکی در این زمینه شروع شده است.

شکل ۲. مرحله تبخیر حلال در فرایند لایه نشانی چرخشی و خروج بخار از دستگاه لایه نشانی چرخشی [۱۱].

برای رسیدن به سرعت چرخشی مورد نظر روشن می‌شود. این عمل برای جلوگیری از پرتاب شدن رشدمایه به بیرون در حین چرخش آن صورت می‌پذیرد. شرایط لایه نشانی به این قرار است که، در یک محیط غیر قابل نفوذ نسبت به هوا، سرپوش خروج هوا تنها به حالت کمینه خروج هوا در طول فرایند چرخش قرار می‌گیرد. همچنین، در زیر دستگاه یک بخش مجزا برای خروج هوا تعبیه شده است، به طوری که سرپوش خروج بخار قسمتی از یک سیستم برای کاهش اختلال ناخواسته هواست. سرعت آهسته خشک شدن سبب افزایش ضخامت فیلم غیر یکنواخت بر روی رشدمایه می‌شود. سیال همانطور که در طول فرایند چرخش به سمت حاشیه رشدمایه حرکت می‌کند، خشک می‌شود. این امر می‌تواند به ضخامت شعاعی غیر یکنواخت منجر شود، زیرا گرانشی سیال با فاصله آن از مرکز رشدمایه تغییر می‌کند. کاهش سرعت خشک شدن، ممکن است سبب ثابت باقی ماندن گرانشی در عرض رشدمایه شود. سرعت خشک شدن و بنابراین ضخامت نهایی فیلم تحت تأثیر رطوبت نیز قرار می‌گیرد. تنها تغییرات ناچیزی در رطوبت می‌تواند منجر به تغییرات گسترده در ضخامت فیلم شود. با چرخش رشدمایه در یک محفظه بسته، بخارهای حلال موجود در رزین، در محیط محفظه باقی می‌مانند و سبب ایجاد تغییرات ناچیز ناشی از رطوبت می‌شوند. در انتهای فرایند، زمانی که سرپوش برای برداشتن رشدمایه بلند می‌شود، تمامی بخارات به جای مانده از حلال خارج می‌شوند. مزیت دیگر طراحی جام بسته کاهش حساسیت نسبت به تغییرات جریان هوا در اطراف رشدمایه در حال چرخش است. عوامل متعدد، ویژگی‌های موضعی این جریان هوا را تحت تأثیر قرار می‌دهند. اغتشاش و جریان‌های فوک^۱ متداول ترین نتایج این درجه بالای

1. Eddy Currents

۳. لایه نشانی لانگمور - بلاجت

ویژگی جذاب فیلم‌های لانگمور - بلاجت کنترل ذاتی ساختار درونی لایه تا سطح مولکولی و کنترل دقیق ضخامت فیلم‌های تولید شده است. مخزن مایع لانگمور - بلاجت سبب می‌شود تا چندین ماده را با عملکردهای متفاوت پردازش کنند و امکان تنظیم ساختار لایه را منطبق بر ابزارهای فیلم نازک آلی ارائه دهند. به منظور شناخت آنچه اندازه‌گیری می‌شود و چگونگی اندازه‌گیری ویژگی‌های تک لایه‌های شناور (فیلم‌های لانگمور) آشنایی با بعضی اطلاعات متداول شیمی سطح دخیل در این فرایند مفید است. برخی از اطلاعات که در فرایند لایه نشانی لانگمور - بلاجت حائز اهمیت‌اند کشش سطحی^۴، چسبندگی^۵ و فشار سطحی^۶ را دربر می‌گیرند [۲۵-۲۳].

۳-۱ مواد سازگار با لانگمور - بلاجت و تک لایه‌های غیرقابل حل

عوامل فعال سطحی یا سورفاکتانت‌ها یکی از بزرگترین گروه‌های مولکولی‌اند که از اهمیت چشمگیر زیست‌شناختی و فناوری برخوردارند. مطابق شکل (۴)، مواد سازگار لانگمور - بلاجت از دو بخش عمده تشکیل شده‌اند: یک بخش سر و یک بخش دنباله. به طور کلی این مولکول‌ها حاوی یک قسمت آب دوست (حلال در آب) و یک قسمت آبگریز (نامحلول در آب) هستند. این ماهیت دوگانه سورفاکتانت‌ها عامل رفتار همبستگی آنها در محلول (میسل‌ها، دو لایه‌ها، وزیکول‌ها و دیگر محلول‌ها) و انباشتشان در حدواسط‌ها (هوا/آب یا روغن/آب) است. بخش دنباله آبگریز است و مثلاً از یک زنجیره آلیفاتیک بلند یا در واقع از زنجیره‌های فلئوئوروکربن یا هیدروکربن تشکیل شده است. در حالی که بخش سر گروه شیمیایی آب دوست و دارای گشتاور نیروی دوقطبی قوی و قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی است؛ بخش آب دوست از یک گروه قطبی مانند $-OH$ ، $-COOH$ ، $-NH_3^+$ ، $-NH_3^+$ ، $(CH_2)_2NH_3^+$ ، $-PO_4^-$ و یا دیگر گروه‌های قطبی تشکیل شده است [۲۶]. نمونه مواد سازگار لانگمور - بلاجت اسیدهای چرب بلند زنجیره (استتاریک اسید، آراشیدیک اسید) و نمک آنهاست. اگر مولکول‌های دارای خاصیت دوگانه در حدواسط هوا/آب دنباله آبگریز آنها به سمت هوا و گروه آب دوست آنها به سمت آب جهت‌گیری شود، انرژی زیاد اولیه

نظریه درست لایه نشانی چرخشی سبب طراحی بهتر و کنترل فرایند در کاربردهای مختلف آن می‌شود [۱۹ و ۱۷ و ۱۲ و ۵]. در این روش، ضخامت فیلم به آسانی با تغییر سرعت چرخش یا تغییر گرانشی تغییر خواهد کرد. اما در میان روشهای جایگزین پوشش‌دهی، بسیاری از آنها دارای چندین پارامتر وابسته‌اند، که کنترل پوشش‌دهی را پیچیده‌تر می‌کند. مزیت دیگر لایه نشانی چرخشی توانایی ایجاد فیلم‌های کاملاً یکنواخت و نازک است، به طوری که اگر فیلم در طول فرایند کاملاً یکنواخت شود، در خلال فرایند به همین شکل باقی خواهد ماند. این روش، کم هزینه و به لحاظ اجرایی سریع است [۲۰ و ۵]. معایب لایه نشانی چرخشی بسیار اندک‌اند، اما این معایب زمانی که ابعاد رشدمایه افزایش یابد و یا هزینه مواد مورد مصرفی بالا برود، دارای اهمیت می‌شوند. رشدمایه‌های بزرگ نمی‌توانند با سرعت بالای کافی برای نازک شدن فیلم بچرخند. بزرگترین نقص لایه نشانی چرخشی عدم کارایی مواد است. مثلاً، فرایند لایه نشانی چرخشی تنها از ۲ تا ۵ درصد مواد توزیع شده بر روی رشدمایه را مصرف می‌کند، درحالی‌که ۹۵ تا ۹۸ درصد از مواد باقی مانده درون محفظه دستگاه لایه نشان پراکنده می‌شوند. نه تنها قیمت مواد مصرفی، بلکه قیمت مواد پراکنده شده نیز باید در نظر گرفته شود [۲۱ و ۵].

۲-۳ کاربردهای لایه نشانی چرخشی

چندین دهه است که لایه نشانی چرخشی را برای کاربرد فیلم‌های نازک به کار گرفته‌اند. این روش و فن به طور گسترده در تولید مدارهای مجتمع، آینه‌های نوری، قرص‌های مغناطیسی مخصوص ذخیره داده، ابزار سلول‌های خورشیدی، شناساگرها، حسگرها، مدارهای مجتمع شامل هزاران ترانزیستور^۱، ابزارهای مقیاس نانو (نقاط کوانتومی، نانو لوله‌های کربنی)، دیسک‌های دیجیتالی ویدیویی^۲ و دیسک‌های فشرده^۳، استفاده از مواد نیمه‌رسانا در تولید ریزمدارها، لایه‌های عایق برای تولید ریزمدارهایی چون بسپارها (جایی که این روش می‌تواند برای ایجاد فیلم‌های نازک با ضخامت زیر ۱۰ نانومتر به کار رود) و اکسیدهای رسانا استفاده می‌شود [۲۲ و ۲۱ و ۱۴].

4. Surface Tension
5. Cohesion
6. Surface Pressure

1. VLSI: Very Large Scale Integration
2. DVD: Digital Video Disc
3. CD: Compact Disc

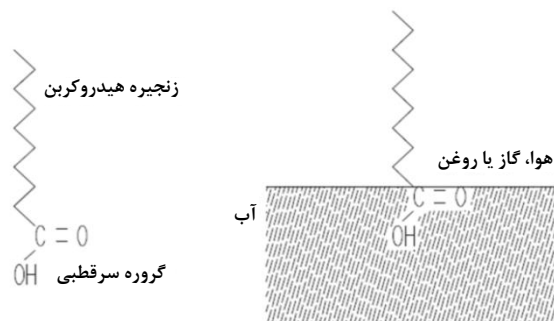
دوختلی گرایش به تبلور روی سطح آب دارند و در پی آن یک تک لایه را تشکیل نخواهد داد. تعیین طول بهینه برای زنجیره‌های هیدروکربن دشوار است زیرا توانایی تشکیل فیلم آن وابسته به بخش قطبی دوختلی نیز هست. علاوه بر این، ماهیت دوختلی باید در برخی حلال‌های آلی که به صورت گسترده فرار و غیر قابل امتزاج با آب است (کلروفرم یا هگزان)، قابلیت انحلال داشته باشد [۲۹ و ۲۵].

۳-۲ خطوط دارای مساحت و فشار سطحی یکسان

مهمترین شاخص ویژگی‌های تک لایه از یک ماده با ماهیت دوختلی آبگریز و آب دوست، از طریق اندازه‌گیری فشار سطحی به صورت تابعی از مساحت سطح آب در دسترس برای هر مولکول است. این امر در دمای ثابت انجام می‌شود و به آنها خطوط دارای مساحت و فشار سطحی یکسان^۱ یا به بیان ساده‌تر تکدما می‌گویند. معمولاً یک تکدما توسط فیلم فشرده (کاهش مساحت از طریق موانع) در یک سرعت ثابت ثبت می‌شود، درحالی‌که پیوسته فشار سطح را بررسی می‌کنند. نموداری از تکدما را شکل (۵) مشاهده می‌کنید [۲۹]. تعدادی از نواحی مشخص فوراً بر روی تکدما مورد بررسی آشکار می‌شوند. این نواحی را فاز می‌نامند. بنابراین، زمانی که تک لایه فشرده می‌شود، می‌تواند از چندین فاز مختلف عبور کند؛ این فازها از نظر عدم پیوستگی در تکدما مشابه‌اند. رفتار فاز تک لایه را عمدتاً خواص فیزیکی و شیمیایی دوختلی، دما و ترکیب زیر فاز تعیین می‌کند. مثلاً، حالات مختلف تک لایه به طول زنجیره هیدروکربن و بزرگی سایر نیروهای رانشی و کششی برقرار میان گروه‌های سر بستگی دارند. افزایش طول زنجیره، کشش میان مولکول‌ها را افزایش می‌دهد که به صورت Π -A-isotherm نمایش داده می‌شود. از سوی دیگر، مولکولی با ماهیت دوختلی دارای قابلیت یونش، اگر از یونش گروه‌های سری استفاده کند، نیروهای رانشی را به سمت فاز گذار مخالف القا می‌کند [۲۹].

به طور کلی، تک لایه‌ها در فاز گازی (G) وجود دارند و تحت اثر فشار ممکن است دستخوش تغییر فازی به حالت گسترش یافته مایع (L_1) شوند. تحت فشار بیشتر، فاز L_1 دستخوش گذاری به مایع تغلیظ شده (L_2) قرار می‌گیرد و حتی در غلظت‌های بیشتر تک لایه سرانجام به حالت جامد (S) می‌رسد. اگر تک لایه فشرده‌تر شود، پس از رسیدن به حالت S به ساختارهای سه بعدی تبدیل

حدواسط جای خود را به انرژی کمتر حدواسط‌های آب دوست- آب دوست و آبگریز- آبگریز می‌سپارند؛ بنابراین سبب کاهش مصرف انرژی کل سیستم می‌شود. از این‌رو، بین مولکول‌ها در حدواسط پیوند برقرار می‌شود و نسبت به سطح جهت‌گیری مستحکم می‌کنند و تک لایه‌ای به ضخامت یک مولکول را تشکیل می‌دهند [۲۳ و ۷].



شکل ۴. نمودار تصویری بیانگر اجزای آمفی فیل (دوختلی) (سمت چپ) و جهت یک آمفی فیل تطبیق یافته در یک حدواسط (سمت راست) [۷].

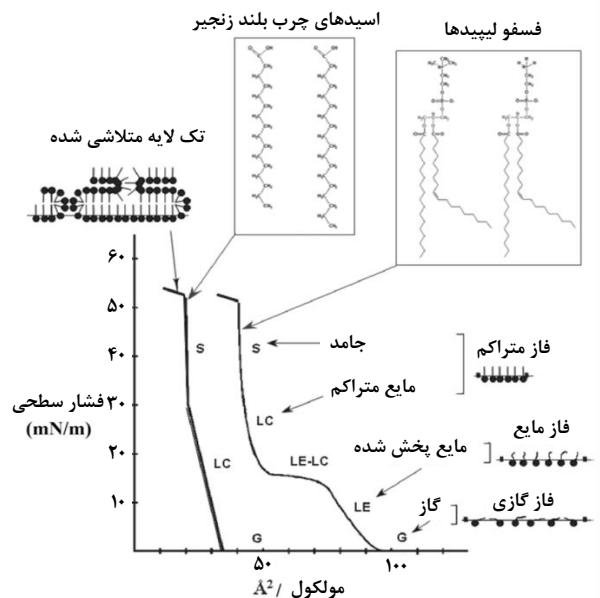
محدوده گسترده‌ای از سورفاکتانت‌ها با ماهیتی دوگانه یافت می‌شود، به طوری که سبب کشش سطحی بسیار کم آب می‌شوند. بسیاری از این مواد با ماهیت دو گانه نامحلول در آب می‌توانند با کمک یک حلال فرار و غیرقابل امتزاج با آب بر روی یک سطح آب برای تشکیل یک تک لایه نامحلول در حدواسط هوا/ آب گسترده شود. این تک لایه‌ها فیلم‌های لانگمور نیز نامیده می‌شوند. ماهیت دوگانه سورفاکتانت‌ها جهت مولکول‌ها را در حدواسط (هوا/ آب یا روغن/ آب) تعیین می‌کند به طوری که گروه سرفظی در آب غرق می‌شود و زنجیره هیدروکربن طولانی نسبت به هوا، گاز یا روغن جهت‌گیری می‌کند [۲۷ و ۲۸].

زنجیره هیدروکربن مواد مورد استفاده برای مطالعات تک لایه با طول کافی به منظور تشکیل تک لایه‌های نامحلول‌اند. بنابر یک قانون، آنها باید بیش از ۱۲ هیدروکربن یا گروه‌هایی در زنجیره $(CH_2)_n$, $n > 12$ باشند. اگر زنجیره کوتاه‌تر باشد با وجود این هنوز در آب نامحلول است، ساختارهای ماهیت دوختلی (آمفی فیل) روی سطح آب، گرایش به تشکیل میسل دارد. این میسل‌ها در آب محلول‌اند، به طوری که مانع تشکیل تک لایه در حدواسط می‌شوند. از سوی دیگر، اگر طول خیلی بلند باشد، ساختارهای با ماهیت

1. Surface Pressure-Area Isotherm

کنترل کامپیوتری، در میان مانع متحرک و تعادل فشار سطح، ثابت در نظر گرفته می‌شود. سپس، تک لایه شناور بر روی سطح جامد جذب می‌شود. در این روش ساختارهای چند لایه (تا هزاران لایه) را می‌توان ایجاد کرد. این ساختارهای چند لایه معمولاً فیلم‌های لانگمور- بلاجت نامیده می‌شوند. فرایند رسوب را شکل (۶) مشاهده می‌کنید [۲۸ و ۲۳].

مولکول‌های دارای ماهیت دوخصلتی به ندرت می‌توانند در فشار سطحی پایین‌تر از 10 mN/m رسوب کنند و در فشار بالاتر از 40 mN/m دستخوش شکست می‌شوند و غالباً در استحکام فیلم مشکل پدیدار می‌شود. زمانی که رشدمایه جامد آب گریز است (مثلاً، شیشه و SiO_2) لایه اول از طریق بالا آوردن رشدمایه جامد از زیر فاز رسوب می‌کند، درحالی‌که اگر رشدمایه جامد آب دوست باشد (مثلاً، HOPG و SiO_2 سیلانیزه شده) لایه اول از طریق پایین آوردن رشدمایه جامد درون زیر فاز رسوب می‌کند. چندین پارامتر یافت می‌شود که بر روی فیلم لانگمور- بلاجت تولید شده اثر می‌گذارد. این پارامترها شامل ماهیت فیلم تعمیم یافته، ترکیب و دمای زیر فاز، فشار سطحی طی رسوب گذاری و سرعت رسوب گذاری، نوع و ماهیت رشدمایه جامد می‌شوند. بسته به رفتار مولکول، رشدمایه جامد می‌تواند معلق باشد تا زمانی که ضخامت مطلوب فیلم حاصل شود. نوع متفاوتی از چند لایه‌های لانگمور- بلاجت را می‌توان تولید کرد و یا از طریق رسوب گذاری اضافی تک لایه‌ها بر روی رشدمایه مشابه آنها را به دست آورد (شکل (۶)). متداول ترین نوع، چند لایه‌های نوع Y هستند، این ساختار زمانی که تک لایه بر روی رشدمایه جامد در هر دو جهت بالا و پایین رسوب گذاری شده، تولید می‌شود. زمانی که تک لایه تنها در جهت بالا یا پایین رسوب گذاری شود، ساختار چند لایه را نوع Z یا X می‌نامند. ساختارهای حدواسط گاهی برای برخی از چند لایه‌های لانگمور- بلاجت مشاهده می‌شوند و اغلب منظور نوع چند لایه‌های XY است. یک روش جایگزین برای رسوب گذاری تک لایه، روش لانگمور- کیفیر^۱ است. این روش باروش عمودی توصیف شده در بالا فرق می‌کند، به طوری که رشدمایه جامد به طور افقی در تماس با تک لایه حرکت می‌کند [۳۰ و ۲۳].



شکل ۵. الف) نمودار تصویری از Π -A تکدما و ب) جهت مولکول‌ها در فازهای مختلف [۴].

خواهد شد. بسیاری از نقاط حیاتی در یک A -isotherm نیز یافت می‌شود؛ مانند مساحت مولکولی در حالت آغازی، افزایش مشخص در فشار سطحی مشاهده شده یا A_1 و فشار سطحی در فاز گذار ایجاد شده میان حالت L_1 و L_2 و حالت L_2 و حالت S . یک تکدمای اسید چرب با یک زنجیره هیدروکربن (سمت چپ) و یک فسفولیپید با دو زنجیره هیدروکربن (سمت راست) را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید. با توجه به تعریف‌های بالا، مشاهده می‌شود که اسید چرب دارای سه ناحیه مشخص گاز (G)، مایع (L_1) و جامد (S) است، در حالیکه فسفولیپید تقریباً دارای یک فاز گذار افقی اضافی (L_2-L_1) میان دو فاز مایع متفاوت است. این موضوع برای فسفولیپیدها بسیار متداول است و موقعیت فاز گذار افقی به میزان زیادی به دما وابسته است. در حالی که دما افزایش می‌یابد، میزان فشار سطحی در فاز گذار افقی افزایش خواهد یافت و برعکس [۲۹ و ۲۸ و ۲۳].

۳-۳ رسوب فیلم‌های لانگمور - بلاجت

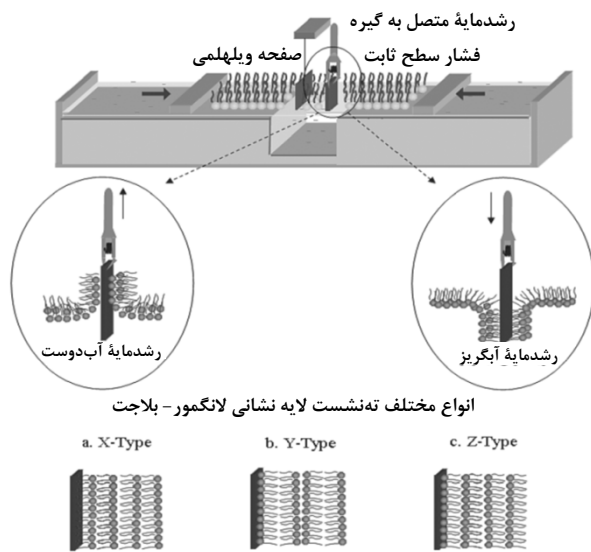
تعادل فیلم لانگمور می‌تواند برای ایجاد تک لایه‌های کاملاً سازمان یافته از ساختارهایی با ماهیت دوخصلتی آب دوست و آب گریز به کار گرفته شود. فشار سطح به طور همزمان توسط یک سیستم بازخورد

1. LS: Langmuir-Schaeffer

اساسی ترین مراحل تهیه این فیلم‌ها به‌شمار می‌آید و نقش بسزایی در کاربرد این فیلم‌ها بازی می‌کند. الکترونیک مولکولی حوزه جدیدی از تحقیقات بین رشته‌ای است. اهمیت عمده این امر بهره‌برداری از مواد آلی به صورت فیلم‌های نازک در ابزارهای الکترونیکی و اپتیکی- الکترونیکی است. دو تکنیک پر کاربرد برای سنتز کنترل شده فیلم‌های نازک از مواد آلی، لایه نشانی چرخشی و لایه نشانی مولکولی لانگمور- بلاجت هستند. در لایه نشانی چرخشی، نیروهای مرکزگریز مایع قرار گرفته بر روی رشدمایه را به صورت شعاعی به سمت خارج می‌رانند. نیروی گرانشی و کشش سطحی سبب ایجاد یک فیلم باقی مانده نازک بر روی رشدمایه مسطح می‌شوند. فیلم از طریق ترکیب جریان سیال به سمت خارج و تبخیر حلال نازک می‌شود. اساسی ترین عوامل دخیل در فرایند چرخش، حجم توزیع، سرعت چرخش نهایی، ضخامت نهایی فیلم، گرانشی محلول، غلظت محلول و زمان چرخش هستند. با کاربرد پارامترهای مختلف، ضخامت فیلم و شعاع توزیع قابل محاسبه‌اند. به‌طور کلی، فیزیک فرایند لایه نشانی چرخشی می‌تواند به چهار مرحله رسوب، چرخش سریع، توقف چرخش و تبخیر حلال‌ها تقسیم‌بندی شود. روش دیگری که برای سنتز کنترل شده فیلم‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد، ایجاد تک لایه‌های مولکولی و یا تک لایه‌های خود مجتمع با بهره‌گیری از لایه نشانی لانگمور- بلاجت است. روش رسوب فیلم لانگمور- بلاجت یکی از بهترین روش‌های به کار رفته برای دست ورزی مواد در سطح مولکولی است. روش لانگمور- بلاجت یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای تهیه چنین فیلم‌های نازکی است، به طوری که با این روش می‌توان رسوب یکنواخت تک لایه در سطوح بزرگ و امکان ایجاد ساختارهای چند لایه را فراهم آورد.

مراجع

- [1] Yoshimura, T., "Thin-Film Organic Photonics: Molecular Layer Deposition and Applications", CRC Press, (2016).
- [2] Kern, W., "Thin film processes II", Academic press, (2012).
- [3] Seshan, K., "Handbook of thin film deposition", William Andrew, Vol. 43, (No. 1115), pp. 437-439, (2012).
- [4] Roberts, G., "Langmuir-blodgett films", Springer Science & Business Media Vol. 46, (No. 1192), pp. 418-419, (2013).



شکل ۶. رسوب تک لایه شناور بر روی یک رشدمایه جامد، انواع متفاوت فیلم‌های لانگمور- بلاجت رسوب گذاری شده [۳۰].

۳-۴ کاربردهای لایه نشانی لانگمور- بلاجت

بررسی‌های جدید روی تک لایه‌های شناور و فیلم‌های لانگمور- بلاجت عمدتاً در دو گروه قرار می‌گیرند. گروه اول شامل مطالعه جزئیات اصلی ساختار و ماهیت فیزیکی تک لایه‌های لانگمور و فیلم‌های لانگمور- بلاجت است. دیگری مستلزم کاربردهایی است که دارای مزیت توانایی تهیه فیلم‌های نازک با ضخامت و ترکیب کنترل شده است [۷ و ۳۱]. از جمله کاربردهای این روش لایه نشانی، می‌توان تولید فیلم‌های لانگمور- بلاجت دارای خواص انتقال جهت‌دار الکترون، رساناهای آلی، دیودهای آلی، ترانزیستورهای اثر میدان آلی^۱، کاربردهای نوری، ایجاد بسپار دیود نورگسیل^۲، تشکیل دیودهای نورگسیل آلی^۳، فیلم‌های لانگمور- بلاجت به عنوان حسگر، فیلم‌هایی با خواص ترکیبی آلی/ غیر آلی و یا دارای هر دو خاصیت رسانایی و مغناطیسی و فیلم‌هایی با اجزای فعال الکترونیکی و فعال نوری را برشمرد [۷ و ۲۳].

۴. نتیجه‌گیری کلی

فیلم‌های نازک، لایه‌ای از مولکول‌های آلی با ضخامت در حد نانومتر تا میکرومترند. سنتز کنترل شده فیلم‌های نازک یکی از مهم‌ترین و

1. OFET: Organic Field Effect Transistors
2. PLED: Polymer Light Emitting Diode
3. OLED: Organic Light Emitting Diodes

- [5] Sahu, N., Parija, B., Panigrahi, S., "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review". *Indian Journal of Physics*. Vol. 38, (No. 11), pp. 2221-2295, (2009).
- [6] Bach, H., Krause, D., "Thin films on glass", Springer Science & Business Media Vol. 39, (No. 9), pp. 1848-1906, (2013).
- [7] Hussain, S. A., "Langmuir-Blodgett Films a unique tool for molecular electronics". Springer Science & Business Media Vol. 57, (No. 6), pp. 1007-1022, (2009).
- [8] Breton, M., "Formation and possible applications of polymeric Langmuir-Blodgett films. A review". *Journal of Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry*. Vol. 161, (No. 3845), pp. 988-990, (1981).
- [9] Petty, M. C., "Langmuir-Blodgett films: an introduction", Cambridge University Press, (1996).
- [10] Hall, D. B., Underhill, P., Torkelson, J. M., "Spin coating of thin and ultrathin polymer films". *Polymer Engineering & Science*. Vol. 161, (No. 3845), pp. 988-990, (1998).
- [11] Sakai, M., Takamori, H., Nomura, M., "Spin coating process". Google Patents, (2000).
- [12] Washo, B. D., "Rheology and modeling of the spin coating process". *IBM Journal of Research and Development*. Vol. 49, (No. 4), pp. 587-593, (1977).
- [13] Sakawaki, S., "Spin coating process". Google Patents, (1981).
- [14] DeLongchamp, D. M., "Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spin-coating speed". *Chemistry of Materials*. Vol. 117, (No. 1), pp. 33-47, (2005).
- [15] Habibi, M. H., Sardashti, M. K., "Structure and morphology of nanostructured zinc oxide thin films Prepared by dip-vs. spin-coating methods". *Journal of the Iranian Chemical Society*. Vol 8, pp. 109-159, (2008).
- [16] Mitzi, D. B., "High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating". *Nature*. Vol. 8, (No. 9), pp. 871-874, (2004).
- [17] Huang, Y. -Y., Chou, K. -S., "Studies on the spin coating process of silica films". *Ceramics international*. Vol. 71, (No. 4), pp. 1234-1238, (2003).
- [18] Flack, W. W., "A mathematical model for spin coating of polymer resists". *Journal of applied physics*. Vol. 4, (No. 1), pp. 29-81, (1984).
- [19] Bornside, D. E., Macosko, C. W., Scriven, L. E., "Spin coating: One dimensional model". *Journal of applied physics*. Vol. 76, (No. 1), pp. 149-154, (1989).
- [20] Zhang, F., "Ultrathin Film Organic Transistors: Precise Control of Semiconductor Thickness via Spin Coating". *Advanced Materials*. Vol. 72, (No. 1-2), pp. 248-254, (2013).
- [21] Zhang, F., "Ultrathin Film Organic Transistors: Precise Control of Semiconductor Thickness via Spin Coating". *Advanced Materials*. Vol. 12, (No. 4), pp. 365-370, (2012).
- [22] Chang, C. -C., "Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications". *Thin Solid Films*. Vol. 46, (No. 1), pp. 523-551, (2005).
- [23] Ulman, A., "An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self Assembly", Academic press, (2013).
- [24] Briscoe, B. J., Evans, D. C. B., "The shear properties of Langmuir-Blodgett layers". *The Royal Society* Vol. 21, (No. 2), pp. 190-198, (1982).
- [25] Gaines, G. L., "Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces". *Advanced Materials*. Vol. 254, (No. 23), pp. 12104-12109, (1966).
- [26] Laughlin, R. G., "The aqueous phase behavior of surfactants", Academic Press, (1994).
- [27] Barlow, W. A., "Langmuir-Blodgett Films", Elsevier. Vol. 34, (No. 1), pp. 61-70, (1980).
- [28] Barlow, W. A., "Langmuir-Blodgett Films", Elsevier. Vol. 21, (No. 1), pp. 61-87, (2013).
- [29] Birdi, D. K., "Adsorption and the Gibbs Surface Excess". Plenum Press, New York. 66, (1984).
- [30] Binks, B. P., "Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers". *Advances in colloid and interface science*. Vol. 129, (No. 1), pp. 139-144, (1991).
- [31] Aleksandrovic, V., "Preparation and electrical properties of cobalt-platinum nanoparticle monolayers deposited by the langmuir-blodgett technique". *ACS nano*. Vol. 99, (No. 1), pp. 53-59, (2008).