

5. Процессы самосборки в наносистемах.

Самоорганизация массивов наночастиц.

Отсутствие внешнего пространственного ограничения (равно как и увеличение соотношения D/d), приводят к формированию агрегатов, представляющих собой плотнейшую шаровую упаковку наночастиц. Подобно атомарным и молекулярным ансамблям нанокристаллы могут спонтанно собираться в агрегаты. При этом увеличение однородности частиц по форме и по размеру приводит к увеличению степени упорядочения наночастиц в пределах агрегированной системы. Причиной “слипания” наночастиц являются различные взаимодействия, результатом которых, в целом, является уменьшение поверхностной энергии ансамбля. Массивы наночастиц металлов или полупроводников, равно как и коллоидных частиц полимеров, образуются посредством электростатических и капиллярных взаимодействий. Поверхностное натяжение играет немалую роль в формировании агрегатов, поскольку поверхностные атомы в наноструктурах составляют значительную часть элементов системы. Тип организации наночастиц и структура образующегося массива зависят от условий синтеза, диаметра частиц, природы поверхностно-активного вещества и даже от дисперсионной среды.

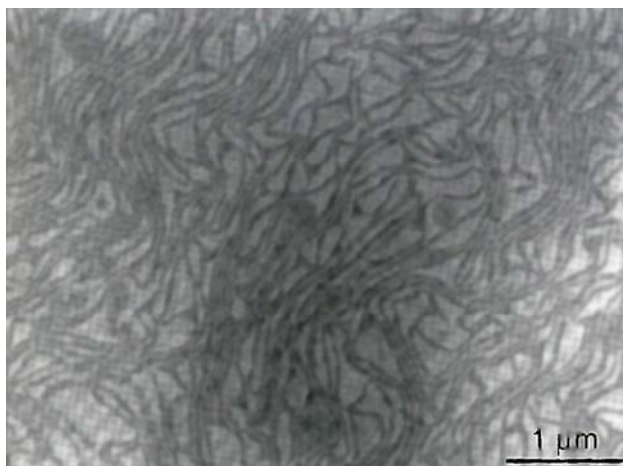


Рис. 4.1. Цепи наночастиц серебра полученные сжатием пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Однородные по размеру наночастицы удается “собрать” в пространственно-упорядоченные структуры, представляющие собой одномерные “нити”, двумерные плотно упакованные слои, трехмерные массивы или “малые” сверхкластеры. Необходимо отметить, что формирование низкоразмерных наноструктур всегда требует использования низкоразмерных шаблонов или сильных градиентных полей, определяющих геометрию системы. Так, для формирования цепочечных наноструктур используют темплаты пористого оксида алюминия или мезопористого оксида кремния с упорядоченной

системой одномерных каналов и контролируемым диаметром мезопор, углеродные нанотрубки и нанотрубки на основе диоксида титана и MoS_2 , жидкие кристаллы, полимерные молекулы, функционализированные акцепторными (реже – донорными) группами, цепи ДНК и РНК, вирусы и т.д. Примером формирования цепочечных наноструктур с использованием градиентных полей является синтез нитевидных массивов наночастиц серебра в пленках Ленгмюра-Блоджетт под действием механических напряжений (например, одноосного сжатия, рис. 4.1).

В качестве шаблона, задающего геометрию планарных массивов наноструктур, используют различные гладкие подложки. При этом самым распространенным способом формирования упорядоченных массивов является обычное упаривание коллоидного раствора, содержащего наночастицы какого-либо вещества. Точность формирования монослоя при этом задается точностью определения концентрации наночастиц в растворе и шероховатостью подложки. В качестве поверхностно-активных веществ, формирующих лигандную оболочку наночастиц, обычно используют алкилтиолы и фосфины с различной длиной углеводородной цепи, а также молекулы жирных кислот, полипептидов, олиго- и полисахаридов и т.д.. Впервые упорядоченные наноструктурированные массивы были получены для наночастиц золота, функционализированных алкилтиолами, упариванием продуктов восстановления $[\text{AuCl}_4]^-$ в присутствии $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$ (Д. Шиффрин, Университет

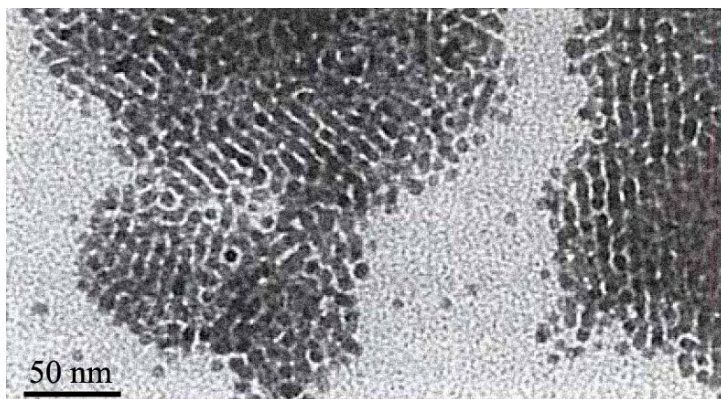


Рис. 4.2. Массивы наночастиц золота функционализированных алкилтиолами.

Ливерпуля, 1995 г., рис. 4.2). Первый синтез массивов полупроводниковых наноструктур был реализован на 2 месяца позднее Мюрреем и Бавенди (MIT, США, рис. 4.3) упариванием коллоидного раствора монодисперсных частиц селенида кадмия диаметром ~ 5 нм, полученных в обращенных мицеллах олеиновой кислоты и триоктилфосфина. Последующая оптимизация метода синтеза и соответствующее повышение монодисперсности наноструктур золота позволило добиться формирования ориентационно-упорядоченных массивов наночастиц (Веттен, GIT, США, 1996 г., рис. 4.4).

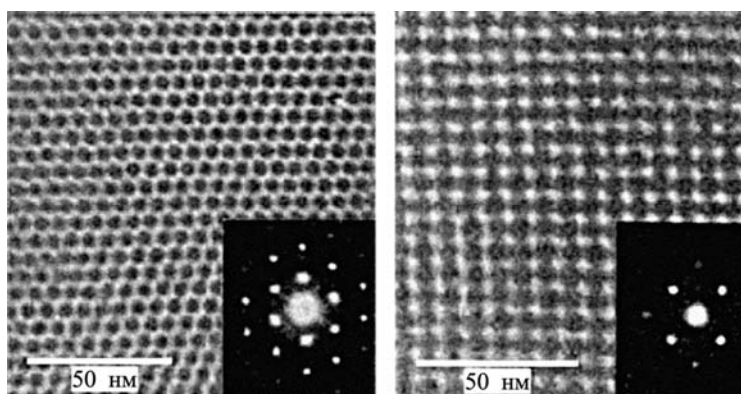


Рис. 4.3. Массивы наночастиц CdSe, функционализированных молекулами олеиновой кислоты и триоктилфосфина.

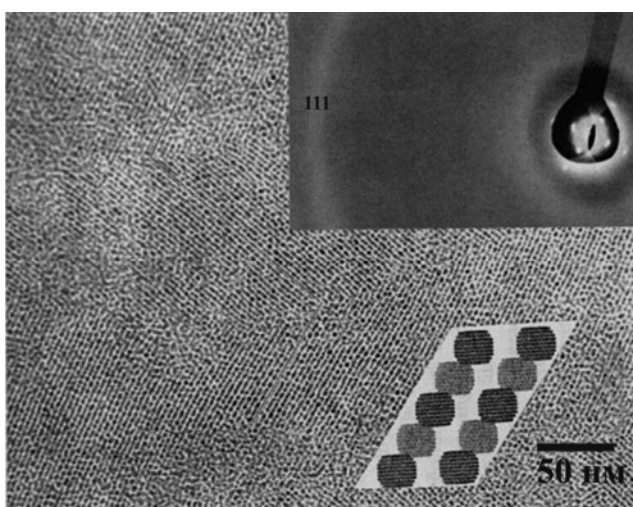


Рис. 4.4. Пример ориентационно-упорядоченных массивов наночастиц золота функционализированных алкилтиолами.

На сегодняшний день синтезированы двумерные организованные массивы нанокристаллов Pt, Pd, Ag, Au, Fe, Co, FePt, Fe₃O₄, Co₃O₄, CoO, CdS, CdSe, CdTe, PbSe, сплавов Fe-Pt, Au-Ag, наноструктур “ядро в оболочке” CdS/CdSe, CdSe/CdTe, Pt/Fe, Pd/Ni, и т.д. При этом упорядоченность таких “кристаллов” во многом определяется однородностью наночастиц по размеру. Поэтому для получения высокоупорядоченных массивов наночастиц используют методы предварительного разделения наночастиц по размеру. Очевидно, что в этом случае наибольшей упорядоченностью должны обладать массивы гигантских кластеров Pd₅₆₁, Pd₁₄₁₅ и т.п. с фиксированным числом атомов в наночастице (рис. 4.5). В частности этот именно такой подход был использован для получения массивов самых “мелких” наночастиц – кластеров Au₅₅, с предварительно сформированной лигандной оболочкой алкилтиолов. С другой стороны, ограничения на максимальный размер элементов самоорганизованных систем фактически отсутствуют: были получены массивы наночастиц золота размером 15 – 90 нм, коллоидных микросфер оксида кремния и полистирола в диапазоне от 100 нм до 1 мкм (т.н. фотонных кристаллов), микрогранул оксидной керамики

(5-100 мкм). Простейшим примером образования таких структур в макромасштабе может служить плотнейшая упаковка однородных сферических объектов (шариков) в любом пространственно-ограниченном объеме.

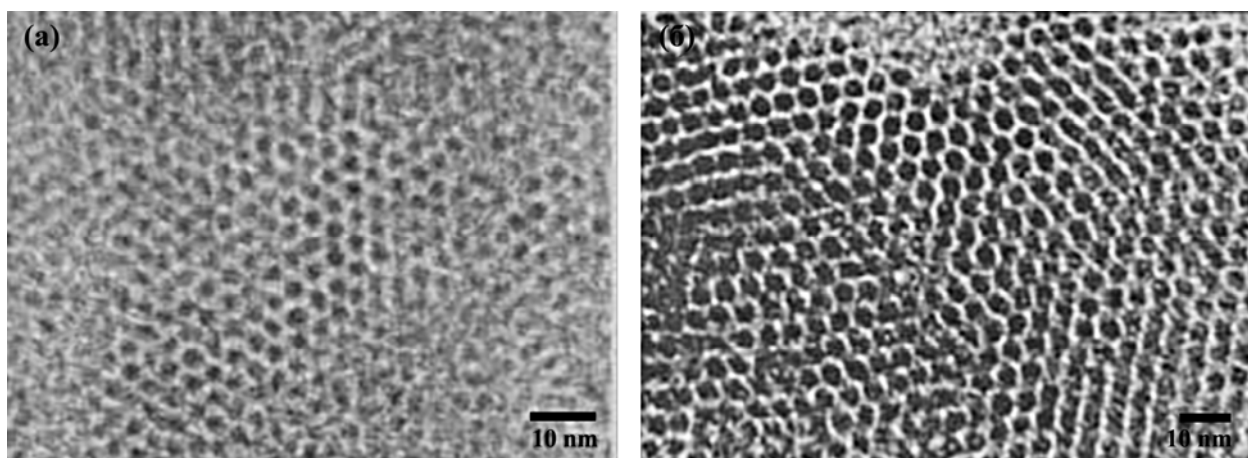


Рис. 4.5. Массивы гигантских кластеров Pd_{561} , функционализированных додекантиолом (а), и Pd_{1415} , функционализированных октантиолом.

В тоже время формирование упорядоченных массивов анизотропных частиц оказалось достаточно затруднено. Была показана возможность упорядочения наностержней Ag, Au, CdSe, FeOOH, BaCrO_4 . Однако на сегодняшний день удалось добиться лишь ~90 % заполнения плоскости подложки наностержнями при максимальном параметре

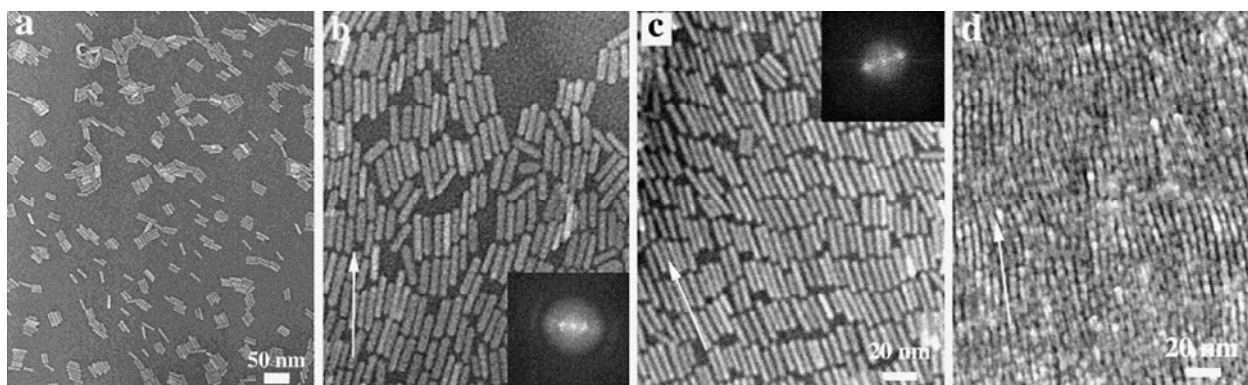


Рис. 4.6. Пространственно-упорядоченные массивы наностержней BaCrO_4 .

разупорядочения 0,83 (рис. 4.6). Необходимо отметить, что организация наностержней значительно отличается от организации массивов сферических наночастиц, в которых основным мотивом структуры является плотнейшая гексагональная упаковка. Так, увеличение концентрации однородных наностержней в двумерной системе

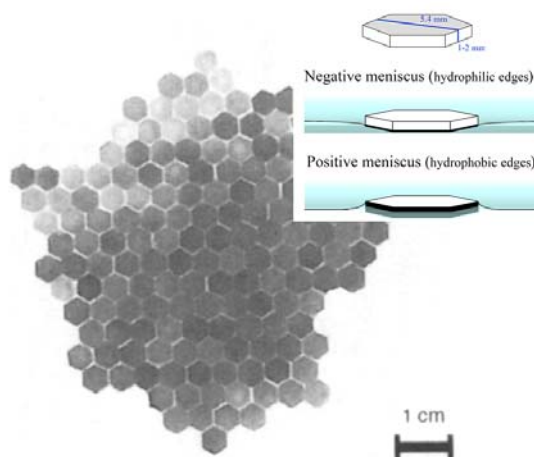


Рис. 4.8. Самоорганизованные массивы гексагональных частиц PDMS.

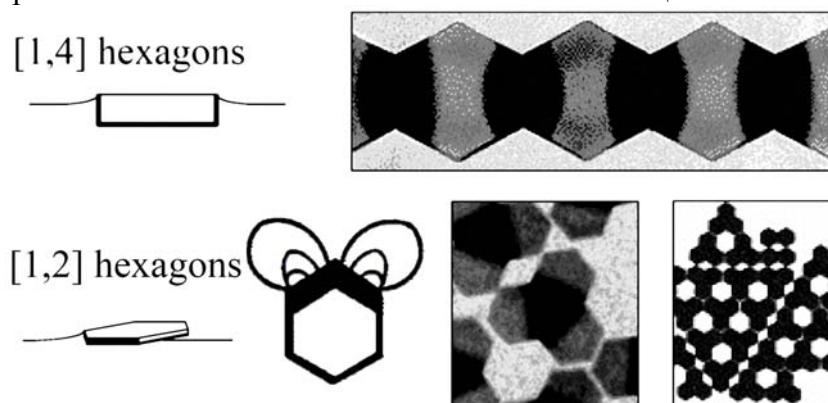


Рис. 4.9. Схема фазовых состояний организованных массивов анизотропных наночастиц. $\rho = 1,05$) гексагональной формы на границе раздела фаз вода ($\rho = 1,00$) – перфлюородекалин ($\rho = 1,91$) (рис. 4.8.). Степень гидрофильности поверхности частиц варьировали с помощью контролируемого окисления PDMS кислородной плазмой. При этом, в зависимости от гидрофильности/гидрофобности граней частиц, наблюдалось образование негативного или позитивного мениска (рис. 4.9.). Очевидно, две частицы притягиваются друг к другу гранями с одинаковой гидрофильностью, тогда как грани с различной поляризуемостью – отталкиваются. Этот подход позволяет управлять процессами самосборки и контролируемо собирать различные организованные структуры.

Контрольные вопросы

1. Какие силы способствуют самоорганизации наночастиц в массивы? Какие условия необходимы для формирования таких массивов?
2. К какому типу самоорганизации относится образование массивов из наночастиц? Ответ поясните.
3. Кем и когда были впервые получены упорядоченные массивы наночастиц? Из каких частиц они состояли?
4. Какой структурой обладают упорядоченные массивы из анизотропных наночастиц?

Задания для самостоятельной работы

1. Какой симметрией могут обладать массивы из сферических наночастиц? Каким образом можно управлять типом упаковки наночастиц в образующихся массивах?
2. Какие наноструктуры можно было бы получить в результате самосборки [1, 3] шестиугольников из полидиметилсилоксана?
3. Какими полезными свойствами могли бы обладать упорядоченные массивы анизотропных наночастиц?

Рекомендуемая литература

Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Пер. с англ. Серия «Мир материалов и технологий». Москва: Техносфера, 2004. – 328 с.

www.nanometer.ru