

6. Самосборка сложных наноструктур

В прошлой главе были рассмотрены примеры самосборки упорядоченных массивов из наночастиц, имеющих одинаковые размеры и форму. Однако, последние исследования показывают, что в системах с бимодальным распределением наночастиц по размерам также возможно образование высокоупорядоченных структур, причем расположение наночастиц в таких структурах часто подобно расположению атомов в кристаллах. Одним из примеров, иллюстрирующих это явление, является формирование упорядоченной структуры наночастиц золота различного диаметра. Коллоидный раствор с бимодальным распределением наночастиц золота осаждали на подложку медленным упариванием растворителя (Рис. 6.1). Оказалось, что образование упорядоченных массивов наночастиц с бимодальным распределением подчиняется тем же правилам соотношений радиусов частиц, которые были ранее сформулированы для образования сплавов металлов.

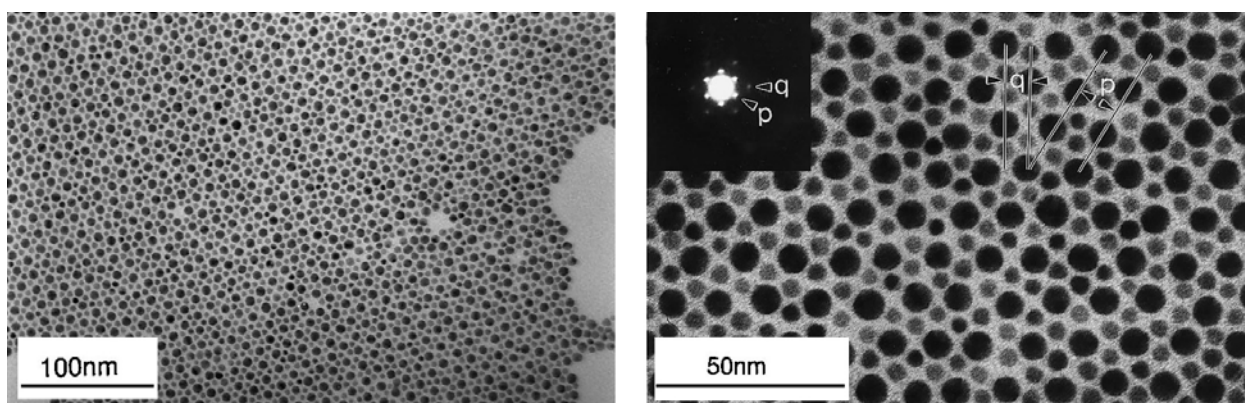


Рис. 6.1. Упорядоченные массивы наночастиц золота с бимодальным распределением.

Аналогичный подход был использован для организации сложных систем на основе Fe_3O_4 , FePt , CdSe и т.д. Кроме того, точный подбор соотношения радиусов и количества наночастиц позволил сформировать трехмерные упорядоченные структуры из наночастиц. Помимо термодинамических факторов, основой для создания пространственно-упорядоченных структур с бимодальным распределением является возможность электростатического взаимодействия частиц вследствие их спонтанной поляризации или процессов переноса заряда между ними. Примером образования таких массивов является недавно реализованный Мюрреем и соавторами (MIT, США) синтез массивов AB_2 и AB_{13} наночастиц PbSe диаметром 6 нм, и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диаметром 11 нм (рис. 6.2). Систематическое варьирование размеров нанокристаллов, концентраций, растворителя, температуры и, соответственно, скорости осаждения позволило подобрать оптимальные условия для образования трехмерных ансамблей нанокристаллов

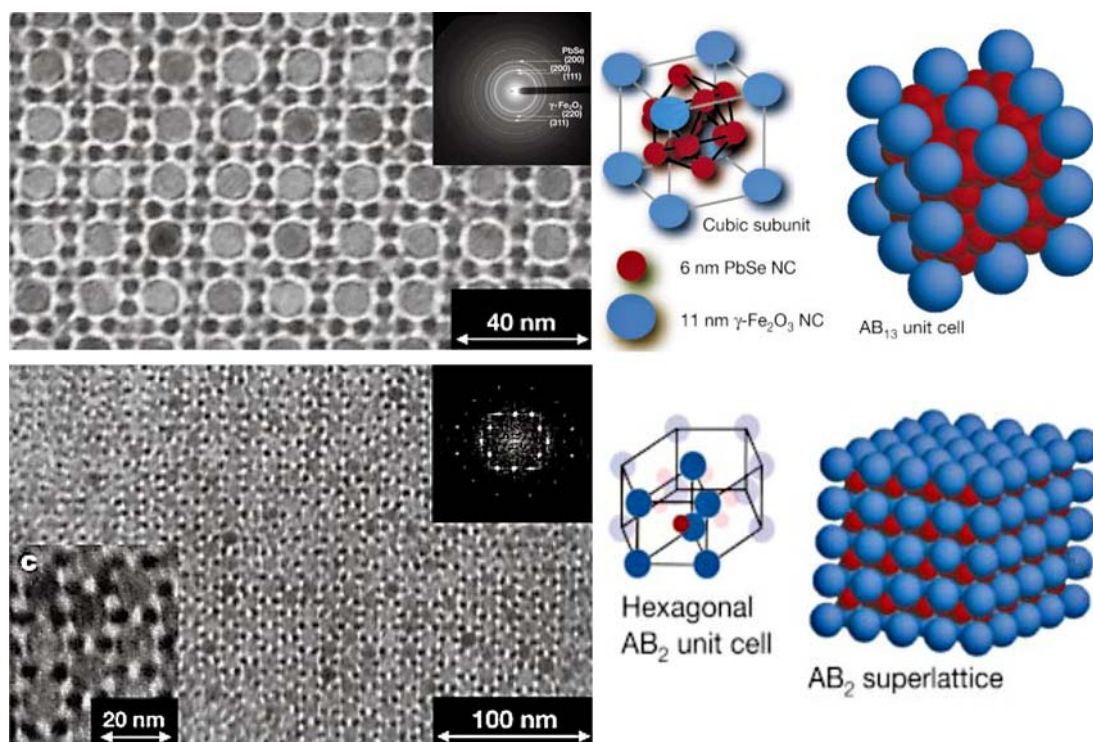


Рис. 6.2. Упорядоченные массивы из наночастиц PbSe и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ различного диаметра, соответствующие структурным типам AB_{13} и AB_2 .

изоструктурных известным интерметаллическим соединением NaZn_{13} , AlB_2 , CaCu_5 (рис. 6.3).

Расстояние между наночастицами в ансамбле может варьироваться заменой стабилизатора. Возможность управления процессом организации наночастиц в пространственно-упорядоченные массивы во многом определяется стабильностью коллоидного раствора наночастиц в процессе испарения растворителя. При слабом взаимодействии между нанокристаллами нет значимой движущей силы, которая могла бы приводить к упорядоченной упаковке. Однако по мере увеличения концентрации вязкость раствора растет до тех пор, пока не произойдет «замораживания» структуры. Очень быстрая дестабилизация образует рыхлые фрактальные агрегаты, поскольку частицы не успевают перейти в плотноупакованную структуру. При введении осадителя в систему, золь наночастиц становится нестабильным, что приводит к агрегации и осаждению их из раствора. Структура агрегатов зависит от скорости дестабилизации и адгезии лигандной оболочек наночастиц друг к другу. Обычно в этом случае образуются достаточно плотноупакованные, но аморфные агрегаты. Образование нанокристаллических «стекол» обратимо на всех стадиях. Такие твердые тела имеют жидкоподобную функцию радиального распределения, напоминающую случайную упаковку мягких сфер.

Подбор состава растворяющей среды для обеспечения медленной дестабилизации коллоидного раствора нанокристаллов по мере испарения растворителя позволяет

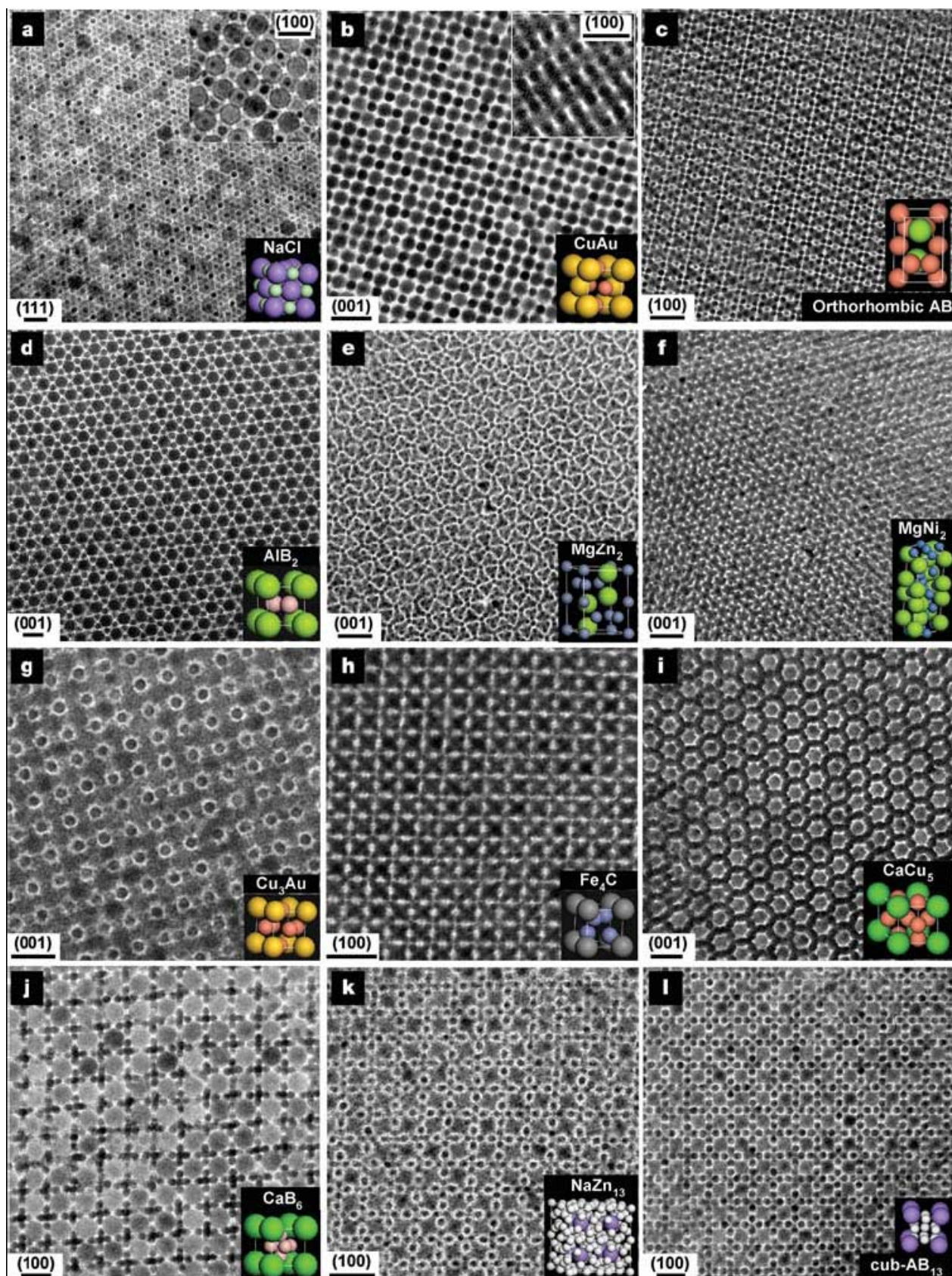


Рис. 6.3. Микрофотографии характерных проекций бинарных нанороструктур, образованных различными наночастицами и модельные элементарные ячейки соответствующих трехмерных структур.

получать трехмерные упорядоченные структуры из нанокристаллов с дальним порядком (до 10 мкм). Например, полупроводниковые нанокристаллы с длинноцепочечными органическими стабилизаторами могут быть использованы для получения упорядоченных структур методом испарения золя нанокристаллов, диспергированных в смеси низкокипящего алкана и высококипящего спирта. По мере концентрирования золя относительная концентрация спирта возрастает, что понемногу повышает полярность растворителя и вызывает медленное перераспределение нанокристаллов. При аккуратном контроле скорости осаждения адгезия нанокристаллов остается достаточно низкой, что позволяет наночастицам перейти в равновесное положение в структуре упорядоченного массива.

Размер, форма и распределение по размеру наночастиц, а также длина цепи и тип органического стабилизатора влияют на способность частиц к упаковыванию в упорядоченные массивы. Для ансамблей сферических наночастиц «шубу» из молекул стабилизатора часто считают твердой оболочкой. Это позволяет использовать традиционную кристаллографическую модель для предсказания возможности образования упорядоченных массивов на основании лишь геометрических параметров системы.

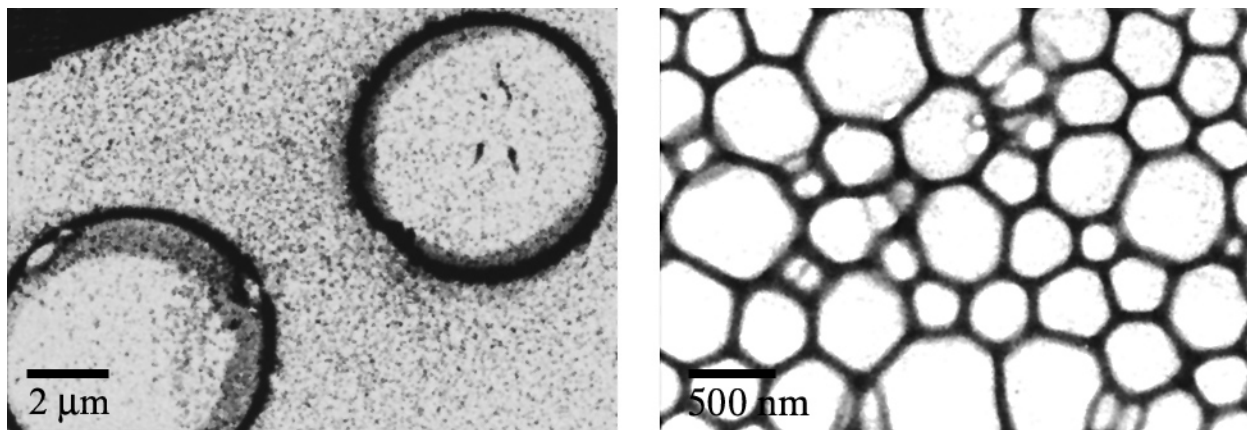


Рис. 6.4. Наноструктуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Ag формируемые с помощью быстрого испарения растворителя.

Другими примерами самоорганизации сложных наноструктур является образование правильных колец (микрометрового диаметра) или сложных сетчатых структур из монодисперсных наночастиц Cu, Co, Ag или Ag_2S , формирование которых определяется нестабильностями, возникающими в микрокаплях коллоидных растворов при интенсивном испарении (эффект Марангони, рис. 6.4). Этот эффект состоит в возникновении конвективных потоков жидкости вследствие разности сил поверхностного натяжения на поверхности неравномерно нагретой капли. Сочетание процессов конвекции

и испарения (уменьшения объема капли) и приводят к оседанию коллоидных частиц на границе соприкосновения с подложкой.

Контрольные вопросы

1. Какие структуры могут образовываться из двух видов наночастиц? Каковы условия формирования упорядоченной структуры? Можно ли предсказать, какой структурный тип образуется из частиц того или иного размера?
2. Какие факторы способствуют образованию упорядоченных массивов из наночастиц двух видов?
3. Как можно получить трехмерные «кристаллические решетки» из наночастиц?
4. Как образуются ячеистые структуры из наночастиц?

Задания для самостоятельной работы:

1. К 20 мл коллоидного раствора наночастиц PbSe в оболочках из олеиновой кислоты диаметром 5,4 нм (вместе с оболочкой) с концентрацией частиц $4 \cdot 10^{-6}$ М добавили 1,6 мл коллоидного раствора наночастиц Fe₂O₃ в оболочках из триоктилфосфина с концентрацией наночастиц $5 \cdot 10^{-5}$ М, а затем медленно удалили растворитель. Какому структурному типу будет соответствовать упорядочение наночастиц в массиве? Какие структурные типы будут наблюдаться, если размер частиц Fe₂O₃ будет 6.8 ,8.3 ,12.0 нм? Указание: для решения этой задачи необходимо знать границу соотношений радиусов анионов и катионов для структурных типов с соответствующей стехиометрией. Их можно рассчитать самостоятельно, исходя из геометрических соображений, а можно найти в дополнительной литературе, например, в восьмой главе книги А. Веста «Химия твердого тела».
2. С помощью каких физических и физико-химических методов исследования можно изучать структуру упорядоченных массивов нано- и микрочастиц?
3. Какие существуют способы получить упорядоченные массивы одинаковых наночастиц или кластеров на подложках, в которых не нужно использовать медленное испарение коллоидного раствора частиц, стабилизированных органическими оболочками? В чем преимущества и недостатки этих методов? Используется ли при этом явление самоорганизации? Приведите хотя бы два примера, пользуясь информацией, предоставленной в Интернете, например, на сайте www.nanometer.ru.

Рекомендуемая литература

1. Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Пер. с англ. Серия «Мир материалов и технологий». Москва: Техносфера, 2004. – 328 с.
2. А. Вест. Химия твердого тела. Москва: Мир, 1988.