

САМОСБОРКА И САМООРГАНИЗАЦИЯ В СОЗДАНИИ НАНО- И МИКРО УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР.

В.П.Новиков

Институт Физики Твердого Тела и Полупроводников АН РБ 220072 Минск, П.Бровки, 17

И.А. Башмаков

Институт Физико-химических проблем БГУ ,220726, Минск, Ленинградская ,3.

e-mail: novikov@ifftp.bas-net.by

Введение.

Наноструктурированные материалы находят широкое применение как катализаторы или носители катализаторов , компоненты композиционных структур, фотонные кристаллы и т.д. Теория и эксперимент в этой области показывает, структурно-упорядоченные материалы обладают характеристиками существенно более высокими , чем аналогичные композиции с хаотическим расположением частиц[1]. Кроме того, структурный порядок наночастиц в ряде случаев инициирует появление качественно новых свойств материала , таких как "оптическая запрещенная зона", мини зон в полупроводниках[2.]

В настоящее время идет интенсивный поиск новых принципов , технологий и методик , позволяющих создать трехмерно упорядоченные структуры из нанообъектов . В их основе положены явления самоорганизации и самосборки. Процессы самоорганизации могут иметь разную физическую природу и, несмотря на видимое сходство конечных результатов, отличаться как по механизму , так и по условиям протекания. По механизму и движущим силам процессы самоорганизации можно разделить "консервативные", протекающие вблизи термодинамического равновесия, и "диссипативные", имеющие место в условиях далеких от термодинамического равновесия[3] .

При консервативной самоорганизации (самосборке) движущей силой процесса. является минимизация свободной энергии в системе нано частиц . Ее минимум достигается при их формировании объектов подобных кристаллам , с той разницей , что роль атомов или молекулярных групп в таких образованиях играют наночастицы. Структурное совершенство этом процессе достигается при минимальном термодинамическом пресыщении.

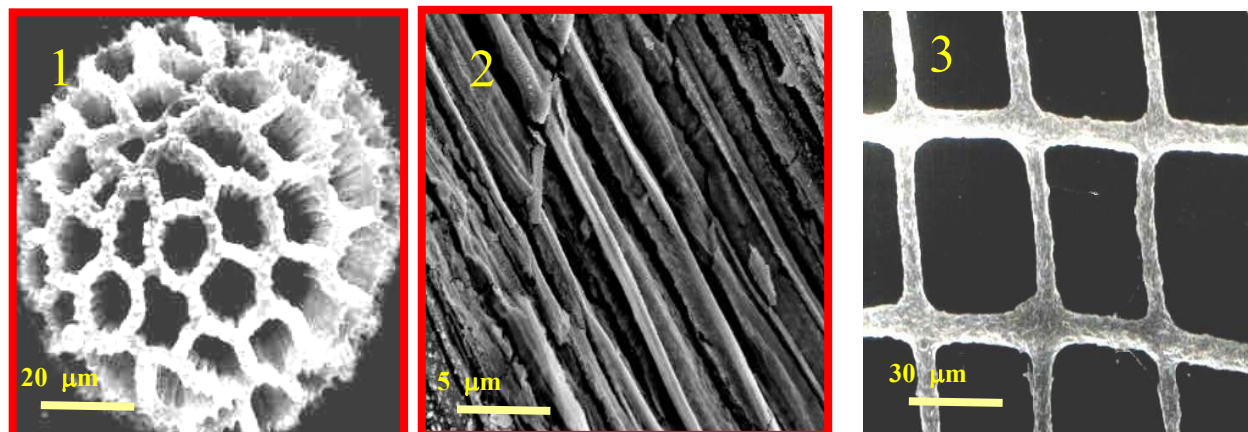
Диссипативная самоорганизация происходит в условиях далеких от термодинамического равновесия и является результатом так называемых динамических фазовых переходов. Образование совершенных структур в случае диссипативной самоорганизации происходит, как правило , в тех случаях ,когда величина термодинамического пересыщения превысит некоторый критический порог[4].

В данной работе предложены новые варианты использования явлений самоорганизации для создания упорядоченных 3D -микро и наноструктур, в которых использованы принципы консервативной самоорганизации, диссипативной самоорганизации и методы, сочетающие эти два механизма . Ниже приведены некоторые примеры использования этих новых подходов объединенных в группы по используемым явлениям.

I Псевдоморфизм.(Рис.1).

Данное явление, заключается в сохранении геометрической формы и микроструктуры предшественника при глубокой химической его трансформации. Этот метод был

использован нами для получения микропористых керамических катализаторов, композиционных сверхпроводящих материалов, некоторых керамических микроустройств. В качестве предшественников данных материалов были использованы природные или искусственные целлюлозные структуры. Данные целлюлозные материалы были переведены в металл производные методом селективного окисления и ионного обмена. Последующее их термоокисление и отжиг привели к формированию керамических структур, повторяющих морфологию исходных целлюлозных предшественников.



.Рис.1. Упорядоченные структуры, синтезированные с использованием явления псевдоморфизма. (химическая трансформация металл-целлюлозных производных целлюлозы.

1. Керамический $ZrO_2(Y_2O_3)$ носитель катализатора .
2. Керамика с полыми каналами . (может быть использован как компонент композита, как носитель катализатора, а так же как капиллярная среда для теплообменников)
3. Структура из ВТСП (замедляющая среда для ВТСП- электроники)

II Сокристаллизация в системе неорганическая соль / коллоидные частицы. .(Рис.2).

Обнаруженное нами явление является одним из проявлений консервативной самосборки . Оно заключается в образовании упорядоченных структур из наночастиц, протекающее в условиях кристаллизации какой-либо неорганической соли. Кристаллизация может быть осуществлена в различных вариантах - за счет испарения растворителя или за счет электрохимического переноса ионов в процессе электролиза. Результатом этого процесса является образование композиционной структуры, представляющей собой упорядоченную систему наночастиц, распределенных в кристаллической матрице соли. Движущей силой упорядочения является не только ван дер ваальсовское взаимодействие между наночастицами, но и минимизации упругой энергии композиционной структуры. Данное явление имеет место только в тех случаях, когда поверхность наночастиц имеет функциональных покров , имеющий сильное химическое сродство к компонентам кристалла-матрицы. Матрица может быть удалена сублимацией или растворением с сохранением структурного порядка в подсистеме наночастиц. Используя данный принцип мы получили коллоидные кристаллы алмазоподобного углерода, а так же композиционные структуры соль/ нановолокна металла. Исследования показали, что полученные структуры могут быть использованы в качестве электродов для электролитических суперконденсаторов, металл/керамических электродов для топливных элементов и как конструкционные материалы.

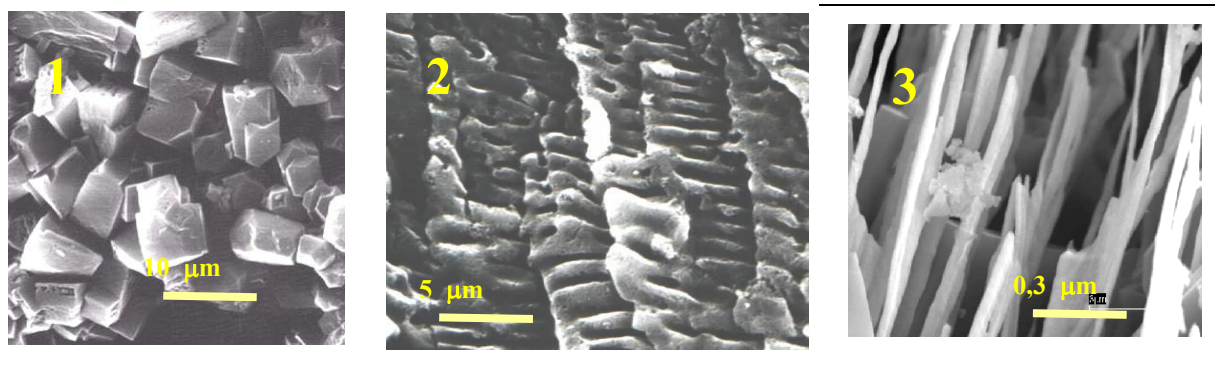


Рис.2 .Объекты и материалы полученные с использованием эффекта самосборки (консервативной самоорганизации)

1. Коллоидный кристалл (псевдокристалл) полученный методом сокристаллизации наночастиц углерода с хлоридом аммония с последующей возгонкой постыдного.
2. Композиционный кристалл "алмазоподобный углерод/фосфат кальция" полученный электрокристаллизацией совмещенной с электрофорезом .
3. Композиционная структура нановолокон меди в матрице из гидроксипатита ,синтезированная при совместном электрохимическом осаждении обоих компонент.

III Диссипативные структуры .(Рис.3.)

Процессы , протекающие с в условиях далеких от равновесия сопровождаются формированием упорядоченных структур , которые по степени структурного совершенства могут превосходить структуры синтезированные вблизи равновесия .

Используя данный принцип мы синтезировали монокристаллические нити сверхпроводящего купрата иттрия бария путем рекристаллизации нанокристаллического предшественника, полученного пиролизом металл- органических композиций , а так же гексагональную сетку из узких дорожек металлооксидов , полученную пиролизом пленок метал- содержащей нитроцеллюлозы.

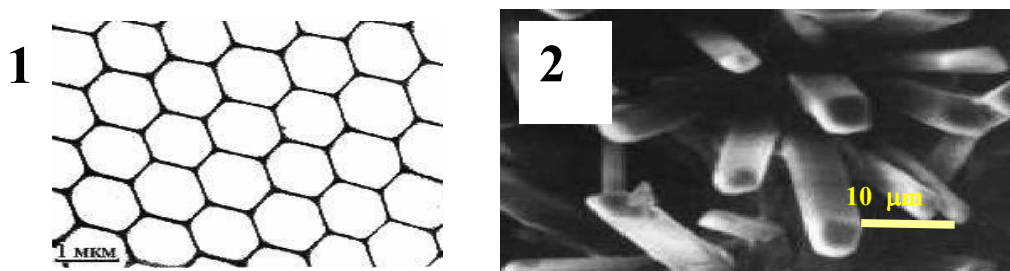


Рис.3. Диссипативные структуры.

1. Гексагональная ячеистая структура из дорожек купрата иттрия бария, полученная пиролизом полимерных метал-содержащих пленок.
2. Вискеры $YCu_2Ba_3O_{7-8}$

Список литературы

1. Ю.Д. Третьяков. Успехи химии 72(8)2003 747
2. Peidong Yang et al. Nature 396 (1998) 152.
3. C.J. Brinker et al. Advanced Materials 11 (1999) 579.
4. Murray et al. IBM J. Res. & Dev. 45 (2001) 47.