

Лекция 2

Тема Лекции: Материалы, полученные методом «самосборки»

к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор
Тулегенова Аида Тулегенкызы

Цель лекции:

Изучить физико-химические основы метода самосборки (self-assembly), рассмотреть типы самоорганизующихся систем, механизмы формирования наноструктур и наноматериалов, а также их применение в функциональных материалах, сенсорах и наноэлектронике.

Основные вопросы:

1.Понятие самосборки и самоорганизации.
2.Физико-химические основы самосборки.
3.Наноструктуры, формируемые методом самосборки.
4.Применение самосборочных материалов.

Материалы, полученные методом «самосборки»

Важную роль в изготовлении микрочипов для медицинской диагностики играет управляемая сборка ДНК-структур. Различные типы ДНК закрепляются на твердых подложках (кремний, стекло, полимеры). Такие ДНК-матрицы могут включать от 10^2 до 10^5 сайтов, в каждом из которых содержится от 10^6 до 10^9 аминокислот. Контакт матрицы ДНК с раствором исследуемого образца, содержащим неизвестные последовательности ДНК, позволяет путем комплементарности проводить диагностику.

Гибридизация ДНК приводит к возникновению электрических полей, которые в свою очередь полезны для самосборки и образования трехмерных структур ДНК.

Примером интеграции двух ***методов сборки «сверху – вниз» и «снизу – вверх»*** может быть прием сборки, осуществляемый в условиях механической деформации (рис. 8).

В данном случае создание наногетероструктуры AlGaAs/GaAs представляет собой комбинацию литографически формируемых поверхностей (***физический процесс «сверху – вниз»),*** а также слоев и частиц, создаваемых ***химическим методом «снизу – вверх»*** (осаждение, регулируемое составом и деформацией).

Деформационные напряжения способствуют протеканию осаждения по механизму Крастанова–Странского с образованием квантовых точек.

Эти и многие другие методы формирования наноструктурных устройств и систем представляют большой интерес для дальнейшего прогресса наноэлектроники, информационных технологий и других областей.

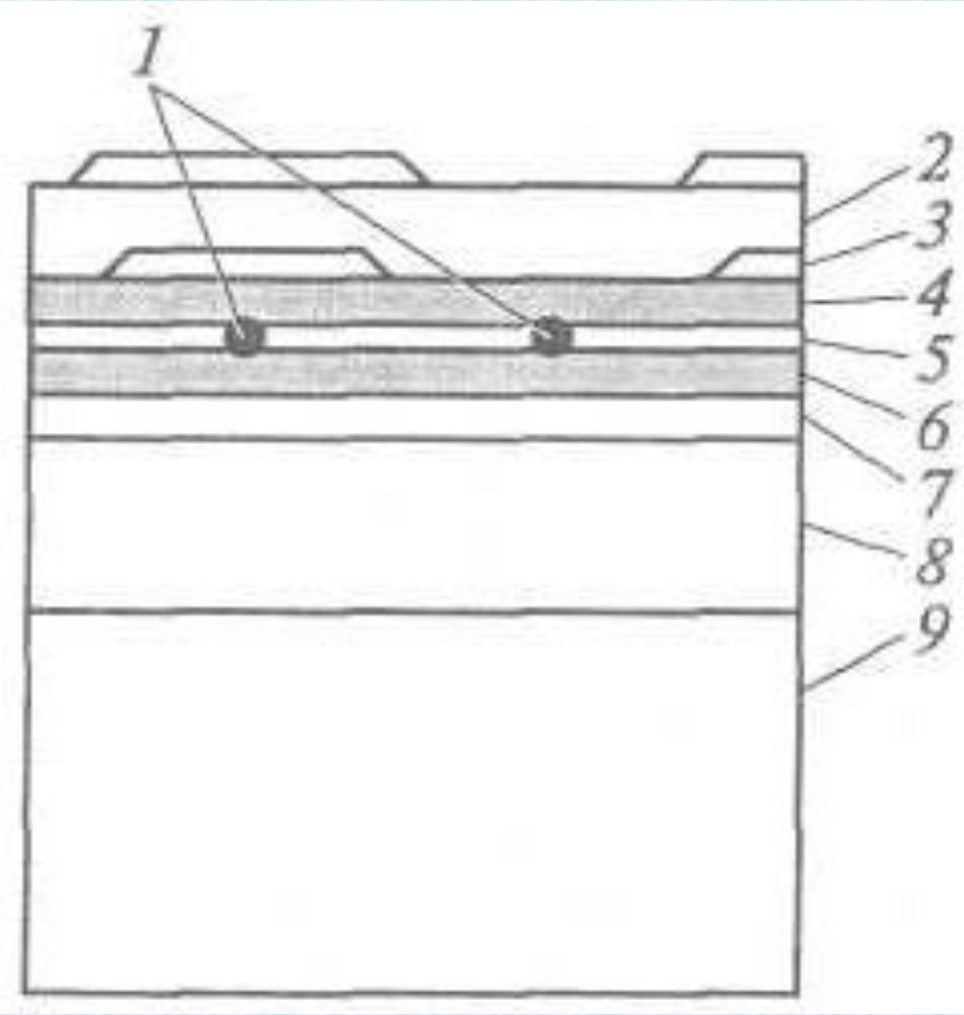

Рис. 8.

Схема деформационно-индуцированной самосборки:

1 - частицы; *2* - кремниевая подложка;

3 - включения InGaAs;

4 – 6 - литографически осажденные слои AlGaAs, GaAs и AlGaAs соответственно;

7, *8* - слой AlGaAs и GaAs соответственно;

9 - подложка GaAs

По мере уменьшения масштаба технологические операции (изготовление шаблонов, монтаж, травление и др.) становятся все сложнее и, безусловно, в этой связи привлекательна самосборка, описанная для ***супрамолекулярных*** материалов и для ***ДНК-структур***, т. е. преимущественно для так называемых ***мягких*** (***soft***) наноматериалов.

Самосборка, в принципе, может рассматриваться как прототип ***бионаправленного синтеза***.

Из общих соображений понятно, что самосборка может регулироваться как ***термодинамикой***, так и ***кинетикой*** процессов.

Многообразие явлений, имеющих место при самосборке, затрудняет понимание, в каких случаях она способна заменить искусственные методы сборки, не говоря о возможностях предсказания и оценки надежности и стабильности.

В настоящее время отсутствует общий подход, а зачастую и четкое понимание принципов организации и функционирования самосборочных структур.

Одним из важных направлений нанотехнологии является ***изготовление одежды и медико-биологических тканей из нановолокон.***

Эти волокна диаметром менее ***100 нм*** на основе ***фосфорно-азотных*** и ***других органических соединений***, обладая высокой ***биосовместимостью*** и ***биодеградируемостью***, а также соответствующими механическими свойствами, термической стабильностью и подходящими электрическими свойствами, являются основой для изготовления различных элементов «активной» одежды, а также биологических и медицинских материалов типа бинтов, накладок, фильтров, тканей, сенсорных вкладышей и т. п.

Полимерные нановолокна получаются по многостадийным режимам полимеризации с использованием вспомогательных структур (***scaffold tissue engineering***), которые должны беспрепятственно удаляться после технологических операций.

Одна из концепций создания наноструктур, получившая название «***снизу – вверх***», состоит в том, чтобы набрать, соединить и выстроить отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру.

Этот подход можно осуществить с помощью самосборки или некоторой последовательности каталитических химических реакций.

Такие процессы широко распространены в биологических системах, где, например, катализаторы, называемые ферментами, собирая аминокислоты, формируют живые ткани, образующие и поддерживающие органы тела.

Противоположная концепция формирования наноструктур обозначается ***«сверху – вниз».*** При таком подходе процесс начинается с обработки макромасштабного объекта или структуры и состоит в постепенном уменьшении их размеров.

Один из широко распространенных процессов этого класса называют ***литографией***. Он состоит в облучении образца, покрытого слоем, чувствительным к такому воздействию, через некоторый шаблон. Затем этот шаблон удаляется, а на поверхности с помощью химической обработки формируют наноструктуру.

Обычно в качестве вещества такого чувствительного слоя используют полимер – ***полиметилметакрилат*** $[C_5O_2H_8]_n$ с молекулярной массой от 10^5 до 10^6 г/моль.

На рис. 9 процесс литографии проиллюстрирован на примере получения ***квантовой проволоки*** или ***точки*** из квантовой ямы (например, слоя GaAs), расположенной на подложке.

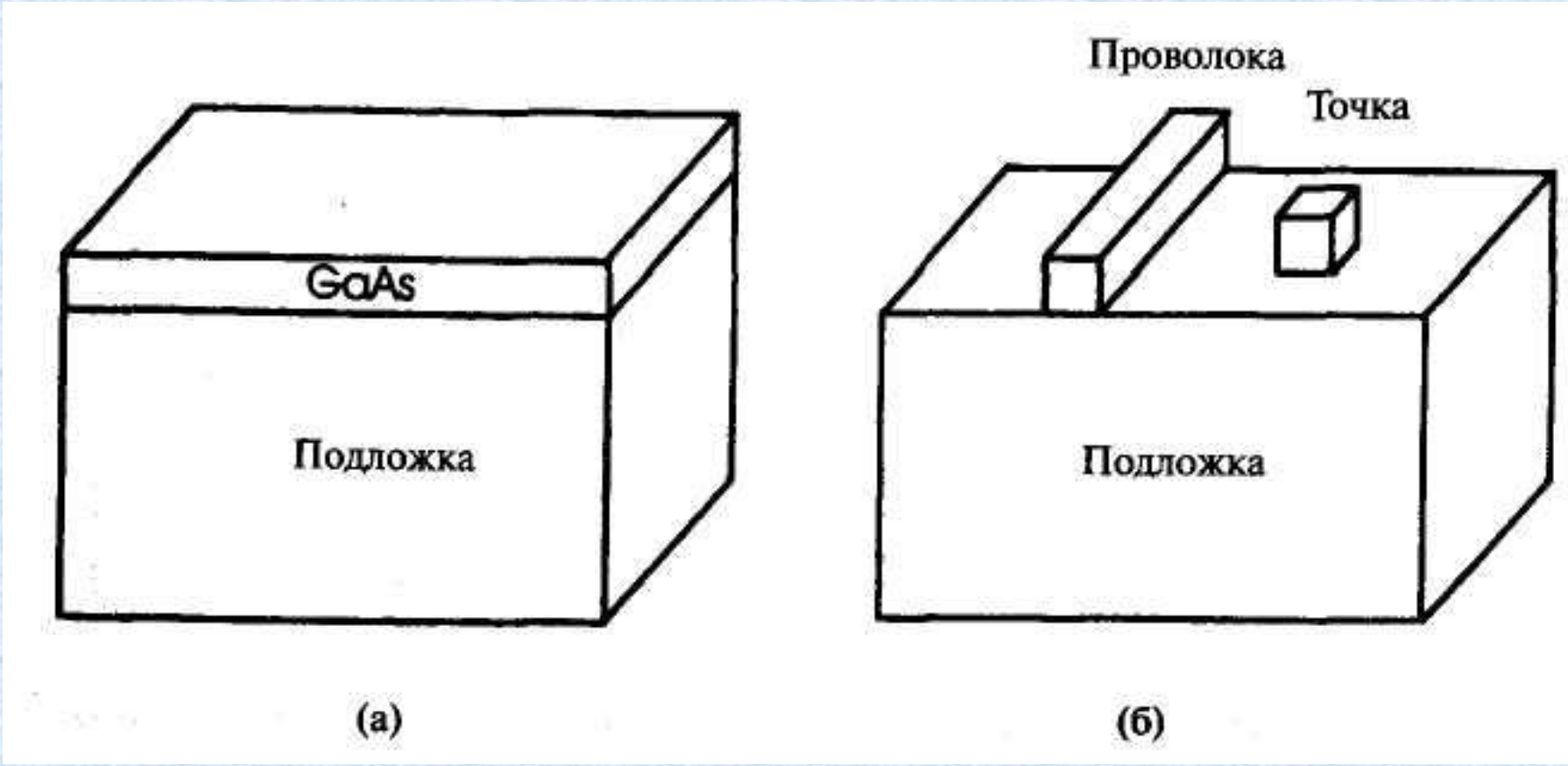

Рис. 9.

а) – квантовая яма из арсенида галлия на подложке

б) – квантовая проволока и квантовая точка, полученные методом литографии

Основные стадии этого процесса изображены на рис. 10. ***Сначала*** поверхность образца покрывают радиационно-чувствительным слоем, называющимся ***резистом*** (рис. 10, а). ***Затем его облучают*** в области желаемого расположения наноструктуры электронным пучком. Это может осуществляться либо через маску (рис.10, б), соответствующую необходимой наноструктуре, либо путем сканирования электронным пучком, попадающим на поверхность только в требуемых местах. Облучение химически модифицирует незащищенные от него части чувствительного слоя таким образом, что вещество этого слоя становится растворимым в специально подобранном проявителе.

Третья стадия процесса (рис. 10, в) состоит в удалении облученных участков слоя с помощью химического травления.

Четвертая стадия (рис. 10, г) заключается в нанесении маски для травления в образовавшиеся на предыдущем этапе углубления в чувствительном слое.

На пятой стадии (рис. 10, д) удаляется оставшаяся часть этого слоя.

На шестой стадии (рис. 10, е) химическим травлением удаляются не закрытые маской участки слоя, составлявшего изначально квантовую яму, и остается квантовая структура, покрытая маской для травления.

И, наконец, если это необходимо, ***на седьмой стадии*** удаляется маска травления и остается требуемая квантовая структура (рис. 10, ж), которая может быть квантовой точкой или проволокой.

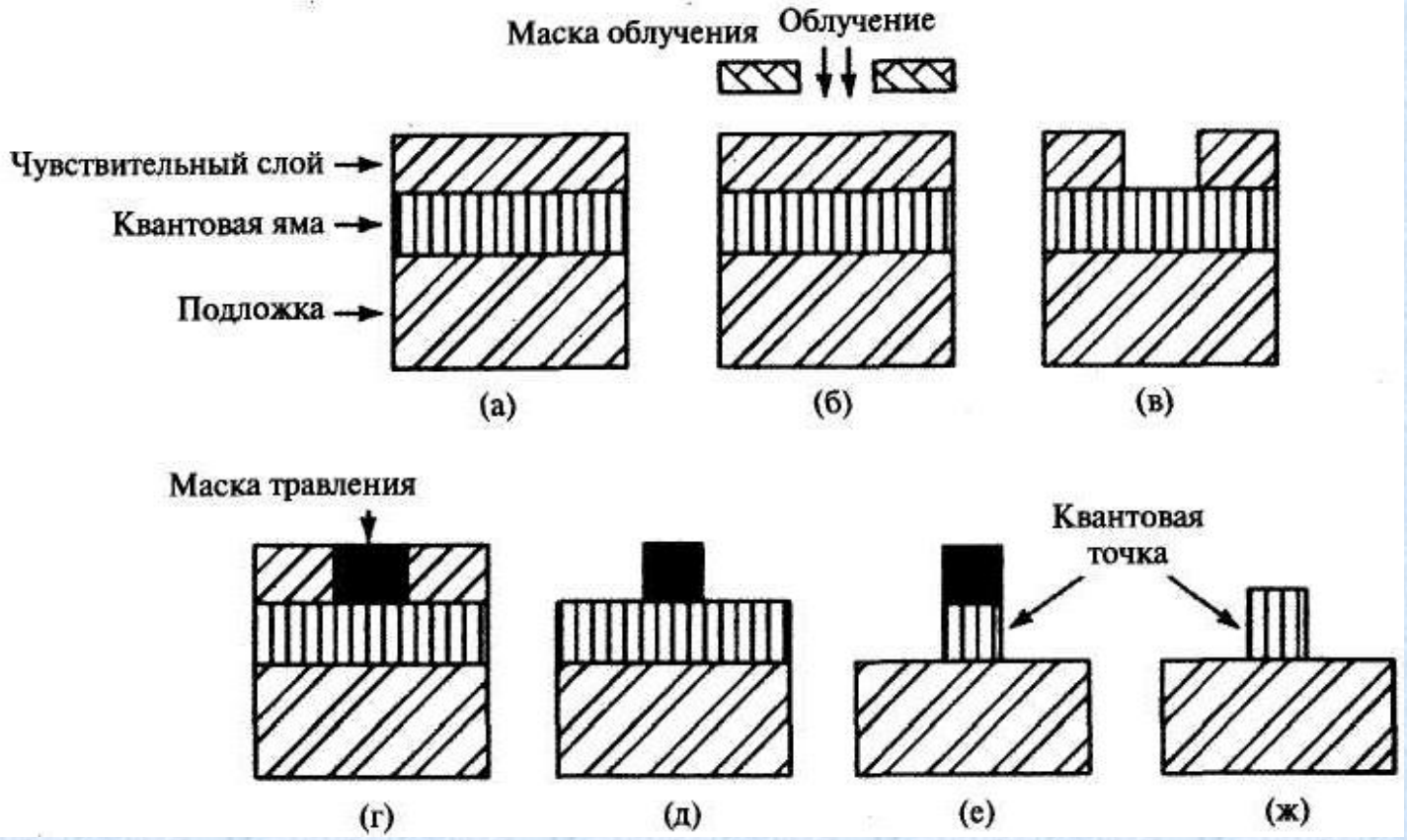

Рис. 10. Этапы формирования квантовой проволоки или точки методом электронно-лучевой литографии: а) - изначальная покрытая защитным слоем квантовая яма на подложке; б) - облучение образца через маску; в) - конфигурация после растворения проявителем облученной части радиационно-чувствительного защитного слоя; г) - формирование маски для последующего травления; д) - состояние после удаления оставшейся части чувствительного защитного слоя; е) - состояние после стравливания частей материала квантовой ямы; ж) - окончательный вид наноструктуры после удаления маски травления.

Выводы лекции:

Сущность метода самосборки: Самосборка (self-assembly) — это процесс спонтанного упорядочения молекул, наночастиц или макромолекулярных блоков в стабильные структуры без внешнего механического вмешательства.

Физико-химические основы: Движущей силой процесса выступает минимизация свободной энергии системы за счёт слабых нековалентных взаимодействий (ван-дер-ваальсовых, электростатических, водородных связей и гидрофобного эффекта).

Формируемые наноструктуры: Метод «снизу вверх» позволяет получать широкий спектр упорядоченных систем — от самоорганизующихся монослоёв (SAM) и мицелл до фотонных кристаллов и супрамолекулярных комплексов.

Практическое применение: Самосборочные материалы обеспечивают высокую точность и масштабируемость при создании элементов наноэлектроники, высокочувствительных сенсоров, «умных» покрытий и систем адресной доставки лекарств.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1.Что такое самосборка и чем она отличается от традиционного синтеза материалов?
2.Какие физико-химические силы лежат в основе процесса самосборки? Тулегенова Аида Тулегенкызы
3.Назовите основные типы самосборочных систем.
4.В чём особенности коллоидной и блок-сополимерной самосборки?
5.Что представляет собой метод слой-за-слоем (Layer-by-Layer)?
6.Какие наноструктуры можно получить методом самосборки?
7.В каких областях применяются материалы, полученные самосборкой?
8.Каковы ограничения метода самосборки в промышленном применении? .

Список литературных источников:

1.Уэйлер Дж. Самоорганизация и самосборка в наноматериалах. — М.: Техносфера, 2014.
2.Whitesides, G. M., Boncheva, M. Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. — PNAS, 2002, 99 (8): 47694774.
3.Grzelczak, M., Vermant, J., Furst, E. M., Liz-Marzán, L. M. Directed selfassembly of nanoparticles. — ACS Nano, 2010.
4.Ariga, K., Hill, J. P., Ji, Q. Layer-by-Layer Assembly for Drug Delivery and Related Applications. — Adv. Mater., 2012.
5.Малышев В. В. Наноматериалы и нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2019.