

Bildung von Submikrometer-großen Partikelringen beim Verdunsten Nanopartikel-haltiger Lösungen**

Pamela C. Ohara, James R. Heath* und William M. Gelbart*

In den letzten Jahren wurde geordneten, nicht durch Template gestützten Anordnungen von monodispersen Halbleiter-,^[1–4] Metall-,^[5, 6] und Metalloxid-Nanokristallen^[7] viel theoretisches und experimentelles Interesse entgegengebracht. Dabei konzentrierte man sich vor allem auf Fragen zur Bildung nanokristalliner Überstrukturen und zu deren physikalischen Eigenschaften. Schlüsselfragen bezüglich der Bildung von Überstrukturen sind die nach den zwischen den Partikeln wirkenden Kräften sowie nach der Beziehung zwischen den Partikeln und den endgültigen kristallographischen Überstrukturen.^[8–10] Des weiteren hat die Möglichkeit kooperativer (zwischen den Partikeln auftretender) elektronischer Phänomene, die sich in linearen und nicht-linearen optischen Effekten^[11] und in Elektronentransportprozessen^[12] widerspiegeln, Interesse geweckt. Die meisten experimentellen Arbeiten wurden an ausgedehnten, zwei- oder dreidimensionalen, dicht gepackten Strukturen durchgeführt. Wir beschreiben hier die ersten experimentellen Befunde für einen neuen Typ von zweidimensionaler, submonolagiger Anordnung organisch passivierter Metall-Nanopartikel und liefern eine theoretische Erklärung für deren Bildung. Es handelt sich um Ringe dicht gepackter Nanopartikel, die dadurch entstehen, daß sich die Partikel auf dem wachsenden Perimeter von Löchern, die in ausreichend dünnen Filmen verdünnter Lösungen der Partikel beim Verdunsten des Lösungsmittels auftreten, konzentrieren.

In Abbildung 1 ist links die TEM-Aufnahme einer typischen ringförmigen Struktur zu sehen, die sich bildet, wenn ein Tropfen (3.5 µL) einer verdünnten Lösung von Metall-Nanopartikeln in Hexan (ca. 10¹⁴ Teilchen pro mL) auf ein amorphes Kohlenstoffsubstrat (ca. 3.0 mm Durchmesser) gebracht wird und dort das Lösungsmittel verdunsten darf; die Partikel bedecken dabei etwa 1–10% der Substratoberfläche. Der Ring besteht aus Silber-Nanopartikeln von etwa 2.5 nm Durchmesser, die mit einer Schicht kovalent gebundener Dodecanthiolmoleküle überzogen sind, die sie löslich und in organischen Solventien einfach handhabbar macht.^[10] Der Ringdurchmesser beträgt 0.9 µm und ist damit um Größenordnungen kleiner als der andernorts beschriebener dreidimensionaler Ringe.^[13, 14] Man sieht deutlich, daß die Partikelkonzentration innerhalb der Ringe kleiner ist als außerhalb. Dies ist in Einklang mit unserer Vermutung, daß die Ringe auf Löcher zurückzuführen sind, die sich im flüssigen Film öffnen und Partikel an ihren Rand drängen und dort ansammeln. Rechts in Abbildung 1 sind strukturelle Details des Ringperimeters in höherer Auflösung gezeigt. Man beachte, daß die Partikel auf dem Perimeter geordnet und dicht gepackt vorliegen, was das Vorhandensein von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln andeutet, die stark genug sind, um die Kristallisation auszulösen, aber auch schwach ge-

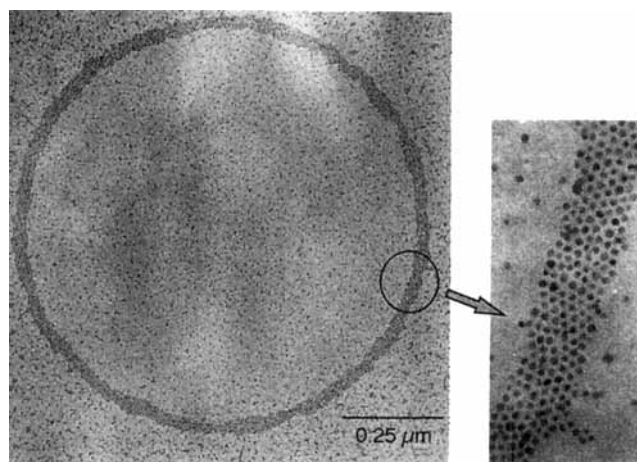


Abb. 1. Die linke TEM-Aufnahme zeigt eine ringförmige Überstruktur mit einem Durchmesser von 0.9 µm, die sich auf einem Kohlenstoffsubstrat aus einer Lösung von Silber-Nanokristallen in Hexan bildete. Die meisten geometrischen Abmessungen dieser Überstruktur können gezielt eingestellt und mit Hilfe der im Text beschriebenen Theorie verstanden werden. Das höher aufgelöste TEM-Bild eines Ringausschnittes rechts verdeutlicht die Packung der Nanokristalle.

nug, um ein Tempern zu ermöglichen (dies wurde bereits früher diskutiert^[5]).

Abbildung 2 zeigt eine typische Ansicht von Ringen, wie sie auf dem Substrat vorliegen. Dieses Bild besagt folgendes: 1) Ringe sind die Strukturen, die in diesem System bevorzugt entstehen. 2) Die Ringe sind alle etwa gleich groß. 3) Die auf der Aufnahme sichtbaren Defekte haben eine kleinere Längenskala als die Ringe – in der Tat sind die meisten der beobachteten Ringe perfekt.

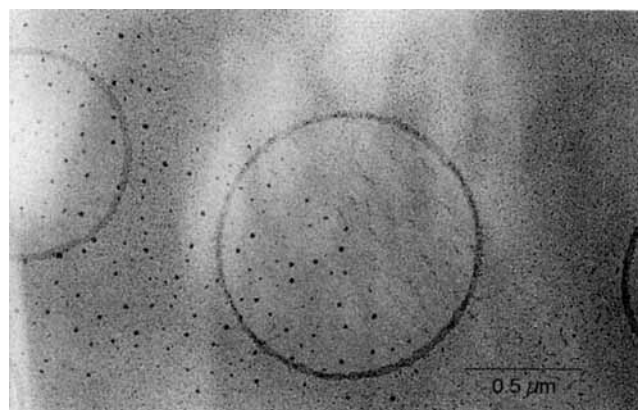


Abb. 2. Niedrig aufgelöstes TEM-Bild, das vier Ringe (zum Teil angeschnitten) zeigt. Die Ringe ähneln in Größe und Aufbau dem in Abb. 1 gezeigten.

Unsere Motivation für diese Studien stammt aus folgender Beobachtung: Wenn organische Lösungen, die dispergierte Metall-Nanopartikel enthalten, auf einem festen Kohlenstoffsubstrat (einem TEM-Gitter) eingengt werden, enthalten die resultierenden submonolagigen Strukturen – je nach der durchschnittlichen Partikelgröße und Polydispersität der Probe – entweder kompakte, geordnete Domänen von Partikeln oder ringförmige Elemente. Ringe entstehen, wenn nahezu monodisperse, große Partikel vorliegen, und kompakte, nach Partikelgrößen getrennte Domänen bei Polydispersität oder einer größeren Anzahl kleiner Partikel (und damit bei weniger großen Partikeln). Die kompakten Domänen wurden früher als getem-

[*] Prof. J. R. Heath, Prof. W. M. Gelbart, P. C. Ohara
University of California at Los Angeles
Department of Chemistry and Biochemistry
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. + 310/206-4038
E-mail: heath@chem.ucla.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (W. M. G.), dem NSF NYI Program und der Packard Foundation (J. R. H.) sowie der University of California at Los Angeles (Promotionsstipendium für P. C. O.) gefördert. Wir danken Prof. Howard Reiss, Prof. Robijn Bruinsma und Prof. Andrea Liu für viele hilfreiche Diskussionen.

perte Gleichgewichtsstrukturen erklärt.^[15] Größenabhängige dispersive Anziehungskräfte zwischen den Partikeln, die nur wenig größer sind als die thermische Energie im System, wurden als treibende Kraft für die reversible Kristallisation der Partikel diskutiert. Hier erklären wird die Bildung ringförmiger Strukturen mit größenabhängigen Wechselwirkungen – allerdings in diesem Fall zwischen Partikel und Substrat und weniger zwischen den Partikeln selbst.

Die Beobachtung von Ringbildungen in verdunstenden Tropfen und Filmen kolloidaler Suspensionen ist nicht neu. Die Allgegenwärtigkeit dieses Phänomens zeigen vielleicht am besten die ringförmigen Muster von Lebensmittel-, Schlamm- und Kaffeeflecken auf festen Oberflächen, denen man im Alltag begegnet. Bei diesen Strukturen handelt es sich um makroskopische Ringe aus makroskopischen Teilchen (d. h. beispielsweise Tomatenstückchen, Erdkörnchen bzw. Kaffeepulver), die beim Verdunsten des Lösungsmittels (Wasser) aus einem Tropfen der ursprünglichen kolloidalen Lösung entstehen. Die Bildung makroskopischer Ringe aus mesoskopischen Teilchen („Polyballs“ – monodisperse, plastische Kugeln mit Durchmessern von Hunderten von Nanometern) wird derzeit unter raffinierten Laborbedingungen als Modell für dieses grundlegende Phänomen untersucht.^[13, 14] In all diesen Fällen entsteht der makroskopische Ring jeweils aus einem einzelnen, festsitzenden, nicht-benetzenden Tropfen auf einem Substrat. Da das Lösungsmittel am schnellsten in der Nähe der Dreiphasengrenze am Tropfenrand verdunstet, werden die Partikel von dem resultierenden Lösungsmittelstrom zum fixierten Rand des Tropfens transportiert und bilden dort einen dicken Partikelring. Die von uns beschriebene Situation ist grundlegend verschieden, da hier viele mesoskopische Ringe aus Meso(Nano)partikeln in einem einzigen makroskopischen Flüssigkeitsfilm spontan gebildet werden.

Wir sehen einige grundlegende Unterschiede im Falle unserer Partikelringe. Erstens haben wir es mit einem Lösungsmittel zu tun, das das feste Substrat vollständig benetzt und das deshalb aus einem dünnen, planaren Film heraus verdunstet. Zweitens resultieren unsere Ringe aus dem Ablagern von Teilchen an der Phasengrenze zwischen Löchern und dünnen Flüssigkeitsfilmen. Und drittens hängt das Ablagern von der Stärke der Partikel-Substrat-Wechselwirkungen ab und ist daher eine Funktion der Partikelgröße – insbesondere werden wir zeigen, daß das Wachstum des Lochrandes im Flüssigkeitsfilm aufhört, sobald die radiale Kraft nach außen nicht mehr ausreicht, um die Reibungskräfte zwischen dem Substrat und den Partikeln, die sich auf dem Perimeter gesammelt haben, zu kompensieren. Während viele Untersuchungen zur Lochbildung in entnetzenden Filmen unterhalb einer kritischen Dicke durchgeführt wurden,^[15] scheinen nur Elbaum und Lipson das entsprechende Problem an benetzenden Schichten untersucht zu haben.^[16] Sie konzentrierten sich allerdings auf Filme von etwa 50–500 nm Dicke, in denen es zur Bildung „nasser“ Löcher (wet holes) kommt, während es bei unserem Problem um dünnere Filme (einige Nanometer dick) und die Bildung „trockener“ Löcher (dry holes) geht. Unsere Filme enthalten darüber hinaus suspendierte kolloidale Partikel, und deren Einfluß auf die inhärenten Instabilitäten der dünnen, verdunstenden Filme muß explizit berücksichtigt werden.

Wir formulieren hier ein theoretisches Modell zur Erklärung der Ringbildung, das schematisch in Abbildung 3 dargestellt ist. Der Tropfen einer Nanopartikel-Lösung benetzt das amorphe Kohlenstoffsubstrat vollständig als dünner Film. Er verdunstet, da das System offen ist und der Gleichgewichtsdampfdruck des Lösungsmittels, p_0 , deutlich höher ist als sein Partialdruck über dem Film, p . Damit müßte der Film durch Verdunsten auf unphysikalisch kleine Dimensionen abnehmen, damit die Flüssig-

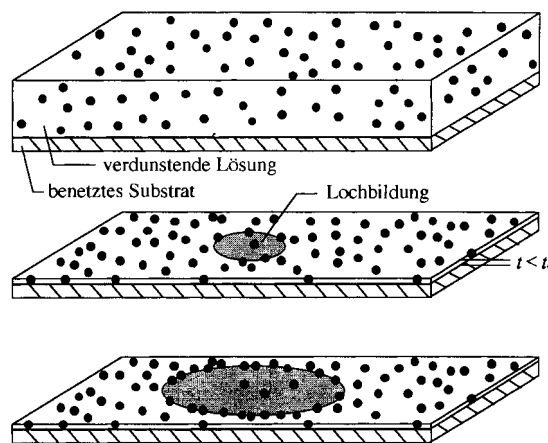


Abb. 3. Schematische Wiedergabe der Vorgänge, die ablaufen, wenn eine Lösung, die ein festes Substrat benetzt (oben), durch Verdunsten auf eine Dicke $t < t_c$ abnimmt, bei der Lochbildung einsetzt (Mitte). Das Loch wird größer und stößt dabei die meisten Partikel nach außen an seinen wachsenden Rand (unten), der dadurch zu einem Partikelring wird.

keit mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht – das Gleichgewicht wird erreicht, wenn die gesamte Flüssigkeit verdunstet ist. Solange dies nicht der Fall ist, verdunstet die Flüssigkeit stetig aus dem dünner werdenden Film, bis dieser instabil wird, so daß Löcher zu entstehen und zu wachsen anfangen.

Das Entstehen von Löchern in einem verdunstenden Film ähnelt der gewöhnlichen Blasenbildung in einer überhitzten Flüssigkeit,^[17] mit dem Unterschied, daß Löcher in dünnen Filmen dem Dampf über dem Film gegenüber „offen“ sind. Außerdem kann Lochbildung auch in nichtflüchtigen benetzenden Flüssigkeiten auftreten, wenn der Film bei einer kritischen Dicke t_{Loch} instabil wird;^[18] in diesem Fall öffnen sich Löcher, um die Gleichgewichtsdicke $t_c = (3A_H/S)^{1/2}$ des Films wiederherzustellen (zur Definition der Größen siehe unten). Mit anderen Worten: Ein benetzender Film will wegen des Trennungsdruckbeitrags zur Helmholtz-Energie pro Flächeneinheit, der die Form A_H/t^2 hat, niemals zu dünn werden ($A_H = (A_{sl} - A_{il}) > 0$ ist die hier relevante Hamaker-Konstante).^[18] Zugleich ist der Film aber bestrebt zu vermeiden, daß Lochbildung eintritt oder das Substrat nicht mehr benetzt wird, was auf den positiven Ausbreitungskoeffizienten $S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma)$ zurückzuführen ist, in dem γ die Oberflächenspannung an der Flüssig-Dampf-Phasengrenze und $\gamma_{sv}(\gamma_{sl})$ der entsprechende Wert für die Phasengrenze fest-gasförmig (fest-flüssig) ist. Die oben definierte Gleichgewichtsdicke t_c spiegelt einen Kompromiß zwischen diesen konkurrierenden Tendenzen in dem dünner werdenden benetzenden Film wider.^[18]

Obwohl sich in unserem dünnen Film Löcher wegen der Verdunstungstriebkräfte bilden können, die unabhängig von den einphasigen Kräften im nichtflüchtigen Lösungsmittel wirken, werden wir nur letzteres Phänomen behandeln, da wir davon ausgehen, daß das Verdunsten viel langsamer als die Bewegung in der Flüssigkeit ist. Wir postulieren nicht nur, daß der Film beim Verdunsten des Lösungsmittels gleichmäßig dünner wird, sondern auch, daß dieser Prozeß so langsam fortschreitet, daß Lochbildung und -wachstum von der lokalen Gleichgewichtsphysik einer effektiv nichtflüchtigen benetzenden Flüssigkeit bestimmt wird.

ΔA_{Loch} bezeichne die Helmholtz-Energie, die mit der Bildung eines Loches mit Radius R im nichtflüchtigen Film der Dicke t verbunden ist. Es läßt sich dann einfach zeigen, daß diese Größe näherungsweise durch Gleichung (1) beschrieben werden kann.

$$\Delta A_{\text{Loch}} = [\gamma t] 2\pi R + (S - 3A_H/t^2) \pi R^2 \quad (1)$$

Diese Gleichung besagt, daß Fluktuationen im Flüssigkeitsfilm zur Lochbildung mit anschließendem Lochwachstum führen, wenn die Energiebarriere, die man erhält, wenn man ΔA_{Loch} gegen R aufträgt, etwa $k_B T$ beträgt (oder kleiner ist). Dies ist der Fall, wenn die Filmdicke t gegen t_{Loch} geht, einen Wert, der nur wenig kleiner als die „Pfannkuchen“-Dicke t_e ist. Unterhalb dieser Dicke wird der dünne Film instabil, d. h. es entstehen und wachsen Löcher in dem Bemühen, die optimale Dicke t_e beizubehalten.

Bei diesem Entstehen und Wachsen von Löchern (siehe Abb. 3) werden Lösungsmittelmoleküle und Partikel „nach außen“ in Richtung des vollständigen Lösungsmittelfilms gestoßen. Die am Rande eines Loches mit Radius R wirksame (Verdickungs-)Kraft kann bei Vernachlässigung von hydrodynamischen Effekten als $2\pi R S(t_e^2/t_{\text{Loch}}^2 - 1)$ formuliert werden.^[19] Wegen der Barriere gegen das Befreien der Partikel vom Lösungsmittel werden die meisten beim Wachsen eines Loches hin zu dessen Rand gedrängt. Es ist dann einfach, ein geometrisches Bild des Wachstums der Linien-Partikeldichte – Zahl der Teilchen pro Längeneinheit des Perimeters – mit der Lochgröße zu entwickeln. Es sei φ der Anteil der von Partikeln (jedes mit dem Radius r) bedeckten Fläche in der gleichmäßig benetzenden Schicht vor der Bildung irgendwelcher Löcher. Nun öffne sich ein Loch mit dem Radius R . Da dieses Loch den Umfang $2\pi R$ hat und die freiwerdende kreisförmige Substratfläche entsprechend $\pi R^2 \varphi / \pi r^2$ Teilchen enthält, folgt für die durchschnittliche nach außen gerichtete Kraft, die pro Partikel entlang des Perimeters ausgeübt wird, der Ausdruck $2\pi r^2 S(t_e^2/t_{\text{Loch}}^2 - 1)/R\varphi$. Diese Kraft – von dem Bestreben rührend, die Helmholtz-Energie des Films durch Verdickung zu verringern – reicht so lange aus, Teilchen herauszudrängen, bis die Phasengrenze durch Partikel-Substrat-Wechselwirkungen fixiert wird.

Was den Einfluß der Partikel auf den Film betrifft, so ist zu beachten, daß Kapillarkräfte^[20] zwischen ihnen – eine Folge der Deformation der Flüssigkeitsoberfläche durch sie – schwach sind, denn die Filmdicke ist klein genug, daß der Trennungsdruck über den hydrostatischen Druck (Schwerkraft) dominiert. Bei Filmen mit einer Dicke im Nanometerbereich ist die effektive Kapillarlänge λ , d. h. die Strecke, über die Kapillarkräfte wirken, klein – sie liegt in der Größenordnung von Ångström. Genauer ausgedrückt haben wir anstelle des üblichen Wertes $\lambda = (\gamma/\Delta\rho g)^{1/2}$ (g = Gravitationskonstante), der in der Größenordnung von Millimetern liegt, nun $\lambda = (\gamma^4/A_H)^{1/2}$,^[20] was bedeutet, daß λ im Nanometerbereich liegt, wenn $\gamma \approx 50 \text{ Dyn cm}^{-1}$, $A_H \approx k_B T$ und t im Nanometerbereich ist. Darüber hinaus bevorzugt die Flüssigkeit das Ausbreiten auf dem festen Substrat gegenüber dem „Aufkriechen“ auf Partikel, da der effektive Ausbreitungskoeffizient auf Partikeln etwa eine Größenordnung kleiner ist als der auf dem festen Substrat. Daraus folgt, daß die Partikel das Verhalten der Flüssigkeit wenig beeinflussen und somit Kapillarkräfte zu vernachlässigen sind.

Für Partikel, die vormalig in dem benetzenden dünnen Film verteilt waren und sich nun am Rande eines sich vergrößernden Loches befinden, gilt folgendes: Wegen der nach unten gerichteten dispersiven Anziehungskräfte zwischen Partikel und Substrat kann sich ein solches Teilchen nur dann mit dem Rand mitbewegen, wenn die das Loch öffnende Kraft groß genug ist, um die von Partikel-Substrat- und Partikel-Partikel-Wechselwirkungen herrührende Haftreibung zu kompensieren.

Mit $F_{z, \text{disp}}$ ^[21] bezeichnen wir die nach unten gerichteten Dispersionskräfte, die ein einzelnes Partikel in Richtung des Substrats ziehen, und mit K (in der Größenordnung von 1) den zugehörigen Reibungskoeffizienten. Die laterale Kraft, die der Bewegung eines jeden Partikels entgegenwirkt, ist das Produkt

dieser Größen. Die Verdickungskraft pro Teilchen ist, wie oben gezeigt, umgekehrt proportional zur Lochgröße R und sinkt mit wachsender Perimeterlänge. Daraus folgt, daß die Perimeterlänge nicht weiter zunimmt, sobald der Lochradius einen Wert R_{pin} erreicht, der durch das Gleichgewicht zwischen den lateralen Reibungs- und den nach außen gerichteten Verdickungskräften bestimmt ist [Gl. (2)]. $F_{z, \text{disp}}$ ist somit nur eine Funktion der

$$F_{z, \text{disp}} K \approx 2\pi r^2 S(t_e^2/t_{\text{Loch}}^2 - 1)/\varphi R_{\text{pin}} \quad (2)$$

Partikelgröße r , und daher sollte für eine gegebene Lösung von Nanokristallen – d. h. für eine bestimmte Partikelgröße r , ein bestimmtes Lösungsmittel und ein bestimmtes Substrat und damit für feste Werte S , t_e und t_{Loch} – die Ringgröße R_{pin} von Gleichung (2) umgekehrt proportional zu φ sein. Außerdem sollten für ein bestimmtes φ alle Ringe gleich groß sein (obwohl die zugehörigen Löcher zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu wachsen begannen), vorausgesetzt die Partikelgrößenverteilung ist eng genug (siehe Abb. 2).

Wir beobachteten darüber hinaus, daß bei einer zu geringen Partikelkonzentration, bei der der Abstand zwischen zwei Ringzentren kleiner wird als der Ringdurchmesser, sowohl Partikelringe als auch kompakte Strukturen auftreten. Dies ist in Einklang mit der Vorstellung, daß die Löcher zwischen den Partikeln durchdringen, diese in ihren Zwischenräumen sammeln und so kompakte Strukturen erzeugen. Andere physikalische Eigenschaften, wie die Dicke der Partikelringe und die Oberflächenbedeckung durch die Ringe, können ebenfalls experimentell gesteuert werden, und wir versuchen zur Zeit, diese Steuerung zu quantifizieren, sowohl durch Experimente als auch durch theoretische Überlegungen.

Eingegangen am 14. November 1996 [Z 9770]

Stichworte: Dünne Filme • Nanostrukturen • Selbstorganisation • Überstrukturen

- [1] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, 259, 1426–1428.
- [2] T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, 267, 1476–1479.
- [3] A. Eychmüller, A. Mews, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 59–62.
- [4] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335–1338.
- [5] P. C. Ohara, D. V. Leff, W. M. Gelbart, J. R. Heath, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 3466–3469.
- [6] L. Motte, F. Billoudet, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16425–16429.
- [7] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1993**, 9, 3408–3413.
- [8] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 428.
- [9] W. D. Luedtke, U. Landman, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13323–13329.
- [10] J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [11] T. Takagahara, *Surf. Sci.* **1992**, 267, 310–314.
- [12] C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 1517–1528.
- [13] E. Adachi, A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1995**, 11, 1057–1060.
- [14] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, University of Chicago, persönliche Mitteilung.
- [15] J. A. Moriarty, L. W. Schwartz, *J. Colloid Int. Sci.* **1993**, 161, 335–342, zit. Lit.
- [16] M. Elbaum, S. G. Lipson, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 3562–3565.
- [17] P. DiBenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton University Press, **1996**.
- [18] F. Brochard-Wyart, J. M. di Meglio, D. Quere, P. G. de Gennes, *Langmuir* **1991**, 7, 335–342; P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 827–863, zit. Lit.
- [19] F. Brochard-Wyart, J. Daillant, *Can. J. Phys.* **1990**, 68, 1084–1088.
- [20] P. A. Králchevsky, I. B. Ivanov, K. Nagayama, *J. Colloid Int. Sci.* **1992**, 151, 79–94, zit. Lit.
- [21] S. A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*, Addison-Wesley, **1994**, zit. Lit.