

Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц методами блоксополимерной литографии

В.В.Терехин, О.В.Дементьева, В.М.Рудой

Учреждение Российской академии наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495)952–5308

Представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных формированию высокоупорядоченных ансамблей наночастиц на планарных подложках различной природы с использованием методов блоксополимерной литографии. Обсуждены структура и свойства таких ансамблей, а также проблемы конструирования тонкопленочных композитов полимер–металл на их основе. Особое внимание уделено ансамблям, полученным путем синтеза наночастиц в мицеллах дифильных диблоксополимеров.

Библиография — 234 ссылки.

Оглавление

I. Введение	477
II. Синтез наночастиц в мицеллах диблоксополимеров	478
III. Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц с использованием в качестве темплатов тонких немиецеллярных пленок блоксополимеров	488
IV. Заключение	494

I. Введение

Упорядоченные монослойные ансамбли наночастиц металлов, полупроводников и других соединений, сформированные на подложках различной природы, обладают уникальными оптическими, каталитическими, магнитными, электронными и другими свойствами, которые зависят от состава, размера и формы частиц, а также от расстояния между ними. Такие наноструктурированные системы в последние годы все чаще используют в качестве рабочих элементов при создании твердотельных химических и биологических сенсоров, каталитических систем, оптических и других устройств.^{1–3}

В.В.Терехин. Аспирант лаборатории поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН. Телефон: (495)955–4660, e-mail: mendeleeveckm@mail.ru

Область научных интересов: синтез наночастиц, упорядоченные двумерные структуры, блоксополимерная литография.

О.В.Дементьева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)955–4660, e-mail: dema_ol@mail.ru

Область научных интересов: синтез и свойства наночастиц металлов, нанокompозиты, поверхностные явления, структура и свойства полимеров, ультратонкие пленки.

В.М.Рудой. Кандидат химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)955–4660, e-mail: dema_ol@mail.ru
Область научных интересов: поверхностные явления, физико-химия коллоидов, синтез и свойства наночастиц металлов, поверхностные явления в полимерах.

Дата поступления 2 сентября 2010 г.

При конструировании таких систем часто необходимо не только строго контролировать плотность упаковки наночастиц в ансамбле, но и создавать на подложке двумерную структуру с четко определенной геометрией. Существует достаточно много способов решения этой задачи: осаждение вещества из газовой фазы через маску заданной формы,^{4,5} адсорбция наночастиц из коллоидных растворов на подложки, модифицированные самоорганизующимися монослоями функционализированных силанов и тиолов,^{6–8} микроконтактная печать⁹ и т.д.^{10–12}

Наиболее перспективным, на наш взгляд, является подход, получивший название блоксополимерной литографии, основанный на использовании нанесенных на подложки тонких пленок блоксополимеров (см., например,^{11,12}).[†] Вследствие ограниченной совместимости блоков в таких системах имеет место микрофазовое разделение, что в ряде случаев приводит к формированию упорядоченных структур, в первом приближении представляющих собой домены одного блока, тем или иным образом распределенные в матрице другого.^{15–17} Размером, формой и ориентацией доменов можно управлять, варьируя относительную и абсолютную длину блоков, природу подложки, условия формирования и толщину пленки, а также другие параметры (см. обзор¹⁷ и приведенную в нем библиографию). Это позволяет получить большой набор двух- и трехмерных структур.

Известно (см., например,^{11,12,15,18,19}), что блоксополимеры могут не только служить основой для модифицирования подложек с последующим формированием на них

[†] В ряде случаев используют и смеси гомополимеров.^{13,14}

упорядоченных ансамблей наночастиц по механизму селективной адсорбции последних, но и выступать в качестве нанореакторов при синтезе наночастиц. В этом случае предшественником является либо один из блоков сополимера (например, при использовании металлоорганических мономеров^{20,21}), либо вещество, специфически взаимодействующее с одним из блоков.^{18,19}

Особый интерес исследователей вызывают дифильные диблоксополимеры, образующие мицеллы различной формы (сферической, стержнеобразной и др.) в селективном для одного из блоков растворителе (см., например,^{22,23}). Этот интерес обусловлен несколькими факторами. В первую очередь — возможностью управлять размерами мицелл-нанореакторов путем изменения молекулярной массы (M) сополимера и соотношения длин его блоков. Кроме того, сферические мицеллы способны формировать высокоупорядоченные двух- и трехмерные структуры.^{24–26}

Проблема формирования квазидвумерных структур с помощью блоксополимеров изучается достаточно интенсивно, и получен большой массив экспериментальной информации. Тем не менее, несмотря на актуальность задачи, работ, обобщающих накопленный в этой области материал, практически нет (исключение составляют несколько публикаций, в которых рассмотрены в основном отдельные аспекты формирования нанокомпозитов с использованием диблоксополимеров).

В данном обзоре представлены результаты исследований, посвященных получению упорядоченных ансамблей наночастиц на планарных подложках различной природы с использованием методов блоксополимерной литографии, исследованию их структуры и свойств, а также конструированию тонкопленочных композитов полимер/металл на их основе. Особое внимание уделено ансамблям, полученным путем синтеза наночастиц в мономицеллярных пленках дифильных диблоксополимеров.

II. Синтез наночастиц в мицеллах диблоксополимеров

Чаще всего в качестве реакторов при синтезе наночастиц используют мицеллы блоксополимеров винилпиридина со стиролом или этиленоксидом с ядром из поливинилпиридина (ПВП) и короной из полистирола (ПС) или полиэтиленоксида (ПЭО), формирующиеся в органической и водной среде соответственно.^{11,12,18,26–34} Это в значительной мере связано со способностью пиридиновых групп ПВП образовывать комплексы с ионами различных металлов,^{18,28,29,35} а также с относительной простотой получения и коммерческой доступностью данных сополимеров. Отметим, что водорастворимые блоксополимеры ПЭО–ПВП используют в основном для синтеза наночастиц в растворе, тогда как сополимеры ПС–ПВП чаще всего играют роль мицеллярных темплатов при синтезе высокоупорядоченных ансамблей наночастиц на твердых подложках.

1. Мицеллярные растворы и пленки диблоксополимеров

Одним из главных условий использования мицелл блоксополимеров для получения наночастиц с узким распределением по размерам, а также их упорядоченных ансамблей является наличие информации о форме и размере мицелл и о влиянии на них различных факторов (молекулярной массы сополимера, соотношения длин блоков в нем, природы растворителя, pH среды и т.д.). Изучению этих вопросов посвящен

ряд публикаций, в том числе обзоров (см., например,^{26–28,36–41}). Так, авторы статьи²⁷ исследовали структуру мицелл сополимера стирола с 4-винилпиридином (ПС–П4ВП) методами статического и динамического рассеяния света. Ими показано, что число агрегации макромолекул в растворе (Z), характеризующее размер (а отчасти и форму мицелл), зависит не только от M сополимера и соотношения длин блоков, но и от термодинамического качества растворителя по отношению к ПС и ПВП, поскольку этот фактор существенно влияет на межфазное натяжение на границе ядро/корона мицеллы.⁴² В частности, значение Z уменьшается с улучшением качества растворителя по отношению к ПВП-блоку. В то же время использование «хорошего» растворителя для ПС-блока может привести как к увеличению размера мицелл, так и к изменению их формы.²⁷ Кроме того, результаты работы²⁷ позволяют предположить, что в некоторых растворителях (например, бутилацетате) мицеллы ПС–П4ВП образуют упорядоченные структуры. На это указал и Парк с соавт.,²⁶ изучавший процесс самоорганизации мицелл ПС–П4ВП с разной молекулярной массой в растворе и на подложке методами малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Согласно данным исследования²⁶, в концентрированных (30–40 мас.%) растворах мицеллы ПС–П4ВП образуют гранецентрированную или объемноцентрированную кубическую решетку (тип упаковки зависит от молекулярной массы полимера), а при нанесении их на твердую подложку могут формировать гексагонально упорядоченный ансамбль (см. также^{43–46}). Изображения таких двумерных ансамблей, нанесенных из растворов разной концентрации, полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), приведены на рис. 1. Отметим, что мицеллярные пленки блоксополимеров могут быть использованы и в качестве литографических масок.^{43,45,47} При этом управлять структурой таких пленок можно как на стадии их получения, варьируя характеристики макромолекулы блоксополимера, концентрацию раствора, условия нанесения на подложку, природу растворителя, структуру и природу подложки и другие факторы,^{37,43–46,48–51} так и *post factum*, например, путем отжига пленок, а также их выдержки в том или ином растворителе или его парах^{37,46,52–54}. Показано, в частности, что рост молекулярной массы блоксополимера или уменьшение концентрации его раствора приводит к существенному увеличению межмицеллярного расстояния (L) в пленке.^{43,44,46}

При введении в раствор диблоксополимера предшественника металла существенно понижается критическая концентрация мицеллообразования.^{29,55,56} Так, добавление небольшого количества золотохлористоводородной кислоты ($W = 0.25–1$ молекула HAuCl_4 в расчете на мономерное звено ПВП) к молекулярному раствору блоксополи-

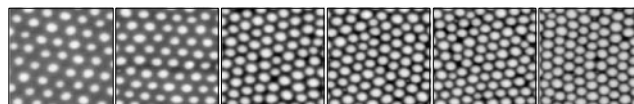


Рис. 1. АСМ-Изображения мицеллярных пленок ПС–П2ВП, нанесенных центрифугированием ($5000 \text{ об.} \cdot \text{мин}^{-1}$) из растворов в *o*-ксилоле с концентрацией 0.5–1 мас.% (слева направо, шаг по концентрации 0.1 мас.%).⁴⁵ Площадь сканирования $1 \times 1 \text{ мкм}^2$.

мера стирола с 2-винилпиридином (ПС–П2ВП) приводит к формированию в нем мицелл сферической формы.^{55,56} По мнению авторов работы⁵⁵, этот эффект обусловлен тем, что при взаимодействии HAuCl_4 с пиридиновой группой ПВП по кислотно-основному механизму образуется пиридиниевая соль, растворимость которой в толуоле намного меньше по сравнению с растворимостью исходного полимера. Однако, на наш взгляд, следует учитывать и возможность взаимодействия AuCl_4^- с ПВП по альтернативному механизму. Он заключается в обмене Cl^- -лигандов в анионах AuCl_4^- на непротонированные пиридиновые кольца ПВП.^{29,35,57} В результате может иметь место «связывание» металла с несколькими пиридиновыми группами (в том числе принадлежащими разным молекулам блоксополимера), что также способствует мицеллообразованию. В пользу такого «многоцентрового» связывания свидетельствует тот факт, что даже после длительной выдержки мономицеллярной пленки, сформированной из раствора блоксополимера, содержащего HAuCl_4 , в этаноле (селективном растворителе для ПВП-блоков) обращения мицелл не происходит.⁴⁶ В то же время в случае «пустой» (или содержащей AgNO_3) пленки этот процесс протекает достаточно быстро.

При добавлении предшественника к мицеллярному раствору диблоксополимера ионы металла сольбилизируются в ядрах мицелл за счет взаимодействия с атомами азота пиридиновых групп ПВП по кислотно-основному или электростатическому механизму.²⁹ Как правило, это приводит к увеличению диаметра мицелл (D). Эффект в значительной мере обусловлен увеличением межфазной энергии на границе короны мицеллы и ее ядра, содержащего ионы металла.^{49,58} Стремление минимизировать число контактов между блоками ПС и ПВП (и за счет этого свободную энергию мицеллы) приводит к разворачиванию (распрямлению) обоих блоков сополимера. Одновременно увеличивается число мицеллярной агрегации. Как следствие, значение D возрастает.

Таким образом, очевидно, что размер мицелл блоксополимера зависит от его молекулярной массы, относительной длины блоков, числа агрегации и количества введенного предшественника (W).

В то же время результаты ряда экспериментов свидетельствуют,^{49,59} что в некоторых случаях размер мицелл практически не зависит от W . Так, Шпатц с соавт.,⁴⁹ исследуя зависимость размера мицелл симметричного диблоксополимера ПС(19.76)–П2ВП(19.95)[‡] от количества введенной HAuCl_4 методом динамического рассеяния света (ДРС), показал, что в диапазоне значений W от 0.01 до 1 размер мицелл почти не изменяется. Аналогичный результат получен нами для ПС(48.5)–П2ВП(14.5).⁵⁹ Отметим, что попытка авторов работы⁴⁹ объяснить наблюдаемый эффект в терминах сегрегации и изменения протяженности (степени развернутости) блоков сополимера представляется, на наш взгляд, недостаточно убедительной. Действительно, согласно данным исследования²⁸, структуры мицелл блоксополимеров, использованных в работе⁴⁹ и в наших экспериментах,⁵⁹ должны существенно различаться. Первый из них, с примерно равными длинами блоков, имеет тенденцию к образованию сильно сегрегированных мицелл, тогда как второй, с более коротким (по отношению к полистиролу) П2ВП-блоком,

формирует слабо сегрегированные мицеллы.²⁸ Однако, несмотря на такое различие, в обоих вариантах эффект одинаков.

По-видимому, в данном случае существенное влияние оказывает сшивка цепей ПВП в ядре мицеллы ионами AuCl_4^- по механизму их одновременной координации с атомами азота двух (и более) пиридиновых групп. Такая сшивка может быть как внутри-, так и межмолекулярной и должна приводить к обратному эффекту — компактизации (усадке) ядра мицеллы (и увеличению его жесткости), — особенно в случае сшивки ионами предшественника ПВП-блоков разных молекул, т.е. формирования в ядре сетчатой структуры. В свою очередь, образование межмолекулярных сшивок (при заданном соотношении пиридиновых колец и ионов AuCl_4^- в ядре мицеллы) тем вероятнее, чем короче ПВП-блоки. Кроме того, оно становится все более вероятным (для мицелл одного и того же сополимера) с увеличением W . Очевидно, эффекты разворачивания ПС-блока и усадки П2ВП-блока компенсируют друг друга, что и приводит к отсутствию заметной зависимости D от W .

В связи с введением предшественников в мицеллярные растворы диблоксополимеров необходимо отметить две проблемы. Во-первых, в ряде случаев остается невыясненным механизм их сольбилизации. Во-вторых, что более существенно, практически не исследовано распределение предшественников разной природы между дисперсионной средой и мицеллами тех или иных диблоксополимеров.

Мицеллы блоксополимеров, «загруженные» предшественником металла, используют в качестве нанореакторов для синтеза наночастиц, причем этот процесс может быть проведен как в растворе, так и непосредственно на твердой подложке.

Исследованию закономерностей формирования наночастиц (Au, Pd, Pt, Co и др.) в мицеллярных растворах различных блоксополимеров как в водных, так и в органических средах посвящены, в частности, цикл работ Бронштейн с соавт.,^{28,29,34,57,60–64} а также исследования^{19,65}. В качестве восстановителей авторы использовали борогидрид натрия,^{34,61,62} гидразин,^{57,61,63,65} водород^{34,60} и другие соединения.⁶¹ Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что размер и морфология наночастиц зависят от природы восстановителя,^{19,34,61,66} а в случае водных растворов и от pH среды.^{29,62} Показано, например, что барботирование водорода через содержащие предшественник растворы ПС–ПЭО³⁴ или сополимера бутадиена и этиленоксида⁶⁰ приводит к формированию в мицеллах наночастиц металла. Ионы металла могут восстанавливаться и под действием излучения эксимерного лазера с длиной волны 308 нм (см.²⁸) или пучка электронного микроскопа.^{29,49,66}

Отметим, что синтез наночастиц в мицеллярных растворах блоксополимеров — весьма перспективное направление исследований, особенно с точки зрения получения каталитически активных систем,^{40,61,67} средств направленной доставки лекарств,^{40,63} носителей информации⁶⁵ и т.д. (подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данного обзора).

В то же время результаты ряда работ (см., например,^{46,68,69}) свидетельствуют, что при формировании пленки из содержащего предшественник металла раствора блоксополимера его мицеллы способны образовывать гексагонально упорядоченный монослой. Это открывает возможность для получения высокоупорядоченных ансамблей наночастиц на подложках различной природы.

[‡] Здесь и далее в скобках указывается молекулярная масса блоков, кДа.

2. Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц на твердых подложках

Чтобы сформировать упорядоченные ансамбли наночастиц, в большинстве случаев применяют блоксополимеры ПС–ПВП.

В общем виде алгоритм конструирования упорядоченных ансамблей наночастиц с использованием блоксополимерных мицелл-нанореакторов включает несколько основных шагов (рис. 2).

1. Приготовление мицеллярного раствора блоксополимера в селективном по отношению к одному из блоков растворителе. Как было отмечено выше, при растворении дифильных diblock-сополимеров в селективном для одного из блоков растворителе при определенном соотношении длин блоков сополимера и концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования в растворе формируются сферические мицеллы.

2. Введение предшественника металлической наночастицы в раствор и его сольubilизация в ядрах мицелл. При этом ионы предшественника координируются цепями одного из блоков сополимера (в большинстве случаев формирующего ядро мицелл). Например, при использовании блоксополимера ПС–ПВП ионы золота связываются с пиридиновыми группами.

3. Формирование мономицеллярной пленки блоксополимера методом центрифугирования из раствора на поверхность твердой подложки (spin-coating) или путем ее вертикального извлечения из раствора (dip-coating). Цель данной стадии эксперимента — формирование мономицеллярной пленки, в которой мицеллы гексагонально упорядочены. Получаемая структура является «шаблоном» для синтеза двумерного ансамбля наночастиц. Геометрические характеристики мономицеллярной пленки определяют параметры ансамбля наночастиц.

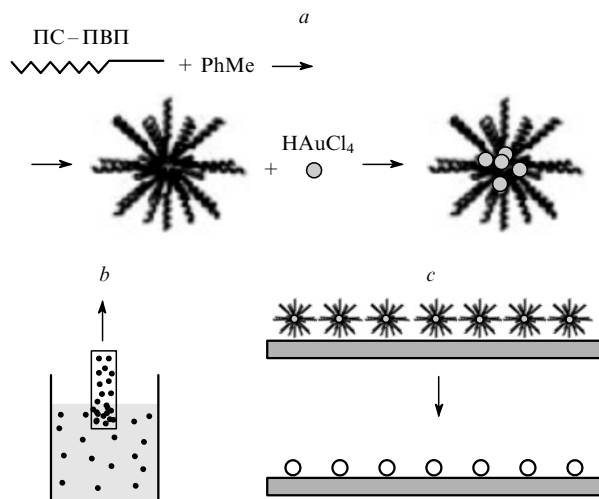


Рис. 2. Схема получения гексагонально упорядоченных ансамблей наночастиц золота.⁶⁹

a — образование обратных мицелл ПС–ПВП, заполненных HAuCl₄; b — формирование мономицеллярной пленки ПС–ПВП путем вертикального извлечения подложки из раствора загруженных предшественником мицелл; c — удаление полимерной матрицы в плазме с одновременным восстановлением ионов металла.

4. Восстановление ионов металла и удаление полимера. Это — заключительный этап формирования высокоупорядоченных планарных ансамблей наночастиц на поверхности подложек. Его можно условно разделить на две части: восстановление предшественника металла, ионы которого координированы в ядрах мицелл, и удаление полимерной матрицы. Чтобы получить ансамбли с гексагональной упаковкой наночастиц, необходимо провести эти два процесса в наиболее мягких условиях.

Отметим, что в зависимости от требований, предъявляемых к конечному ансамблю наночастиц, этот алгоритм может существенно изменяться. В частности, в ряде случаев наночастицы металла получают в мицеллярном растворе блоксополимера и только потом «отливают» пленку⁶⁸ (возможно также введение предшественника в предварительно сформированную мицеллярную пленку⁴⁴).

С помощью описанного выше алгоритма Шпатц и Мёллер^{68, 69} одними из первых продемонстрировали возможность получения двумерных наноструктур из наночастиц Au, Pt, Pd, Co, Ni на подложках различной природы (из кремния, слюды, алмаза и др.). При этом авторы восстанавливали ионы предшественника до металла и одновременно удаляли полимер, обрабатывая образец в плазме кислорода, водорода или CF₄. В результате на поверхности подложки формировался гексагонально упорядоченный ансамбль монодисперсных наночастиц металла (например, золота). Следует подчеркнуть, что упаковка этого ансамбля в точности воспроизводит двумерную структуру исходной мицеллярной пленки. Об этом свидетельствует сравнительный анализ изображений поверхности образцов до и после их травления в плазме, полученных методом АСМ, и сопоставление автокорреляционных функций, найденных при обработке соответствующих АСМ-изображений.^{68, 69}

Для исследования влияния типа плазмы на скорость восстановления, размер и химический состав частиц, формирующихся при травлении пленки ПС–П2ВП/HAuCl₄, а также для оценки полноты удаления полимера авторы статей^{68, 69} использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ПЭМ. Результаты эксперимен-

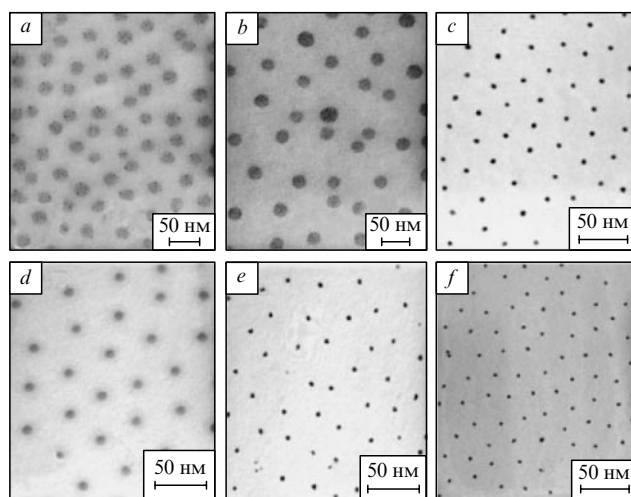


Рис. 3. ПЭМ-Изображения мицелл в образцах ПС–П2ВП, содержащих HAuCl₄ · 3 H₂O, после их травления в водородной (a–c) и кислородной плазме (d–f) в течение 2 (a, d), 10 (b, e), 20 (c) и 40 мин (f).⁶⁹

тов показали,⁶⁹ что скорость травления полимера практически не зависит от типа использованной плазмы и через ~30 мин он полностью удаляется с поверхности образца. В то же время установлено, что при травлении в плазме кислорода наночастицы формируются быстрее, чем в плазме водорода. На микрофотографиях, представленных на рис. 3, отчетливо видно, что после двухминутной обработки образца водородной плазмой ядра мицелл содержат одиночные частицы очень малого размера, полная коалесценция которых имеет место лишь после 20 мин травления (см. рис. 3, *a–c*). В то же время при использовании кислородной плазмы уже после 1–2 мин травления формируются достаточно крупные наночастицы (рис. 3, *d–f*). Однако в этом случае наночастицы могут представлять собой смесь металлического золота и его нестабильного оксида (Au_2O_3). Это подтверждают данные РФЭС. Показано,⁶⁹ что для восстановления оксида до металла достаточно выдержать образец на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких дней (существенно ускорить этот процесс позволяет отжиг образца или его обработка плазмой водорода). Анализ полученных ансамблей методом ПЭМ показал, что наночастицы имеют сферическую форму.

Для формирования упорядоченных ансамблей наночастиц может быть использована также аргонная⁴⁴ или даже воздушная плазма.^{46, 56} Применение воздушной плазмы представляет, на наш взгляд, безусловный практический интерес, так как не требует предварительной подготовки газа. Кроме того, воздушная плазма обеспечивает более мягкие по сравнению с кислородной условия травления, что может быть полезно при формировании ансамблей наночастиц сравнительно легко окисляющихся металлов — Ag, Co, Cu и др.

Однако в настоящее время именно травление в кислородной плазме — наиболее распространенный способ обработки мицеллярных пленок блоксополимеров с целью получения ансамблей наночастиц разной природы.

Размеры мицелл-нанореакторов (а следовательно, и формирующихся в них наночастиц) и расстояния между ними в двумерном ансамбле можно варьировать, изменяя молекулярную массу сополимера и соотношения длин блоков. Так, результаты работ^{44, 68–71} свидетельствуют о том, что увеличение M и длины ПС-блока приводит к увеличению расстояния между наночастицами. В то же время размер наночастиц зависит в первую очередь от длины ПВП-блоков, образующих ядра мицелл (чем они длиннее, тем более крупные частицы образуются при плазмохимическом травлении мономицеллярной пленки), и от количества предшественника, вводимого в мицеллярный раствор. В частности, при использовании блоксополимера ПС(48)–П2ВП(70) увеличение количества введенной HAuCl_4 от 0.25 до 1 молекулы в расчете на 1 мономерное звено П2ВП приводит к увеличению диаметра формирующихся частиц от 4 до 17 нм.⁷¹ На структуру ансамбля наночастиц также существенно влияют условия формирования мономицеллярной пленки блоксополимера (см. выше).

Относительно недавно предложены подходы, позволяющие управлять плотностью упаковки наночастиц в их двумерном ансамбле путем изменения температуры⁷² или состава мицеллярного раствора блоксополимера.^{73, 74} Один из этих подходов заключается во введении в мицеллярный раствор блоксополимера молекул гомополимера той же природы, что и блок, образующий корону мицеллы.⁷³ Цепи гомополимера встраиваются в корону мицеллы, что способствует ее увеличению и, как следствие, увеличению расстоя-

ния между мицеллами в формирующейся пленке. На примере сополимера стирола с акриловой кислотой (ПС–ПАК) показано,⁷³ что добавление к раствору ПС(16.4)–ПАК(4.5) гомополимера ПС(8.5) приводит к увеличению значения L в 6 и 9 раз при молярном соотношении ПС : ПС–ПАК, равном 4 : 1 и 10 : 1 соответственно. К сожалению, при этом нарушается гексагональная упаковка мицелл, и получить упорядоченный ансамбль наночастиц (в данном случае Fe_2O_3) невозможно.

Используется также прием, суть которого состоит в смешении мицеллярных растворов, один из которых содержит предшественник⁷³ или наночастицы металла,⁷⁴ а другой — пустые мицеллы. Согласно данным работы⁷³, таким способом можно не только варьировать плотность упаковки наночастиц на поверхности подложки, но и получать ансамбли, состоящие из частиц разных металлов (см. ниже). Однако следует учитывать два обстоятельства. Во-первых, на структуру (степень упорядоченности) мономицеллярной пленки, формирующейся из смешанного раствора, влияет ряд факторов.^{73, 74} В частности, при длительной выдержке раствора пустые и заполненные мицеллы могут объединяться, также может произойти перераспределение ионов или наночастиц металла между ними. Как показано в статье⁷⁴, вероятность протекания этих процессов можно уменьшить, если использовать смешанные мицеллярные растворы, например пустые мицеллы ПС–ПАК и содержащие наночастицы золота мицеллы ПС–П4ВП.

Во-вторых, при использовании смешанных растворов практически невозможно контролировать взаимное расположение пустых и заполненных мицелл в пленке, а значит, получить упорядоченный ансамбль наночастиц. (В то же время именно упорядоченные ансамбли наночастиц представляют наибольший практический интерес. Следовательно, применимость этих подходов весьма ограничена.)

Возвращаясь к проблеме получения ансамблей наночастиц с использованием мицелл-нанореакторов, отметим, что основным преимуществом плазмохимического травления является возможность одновременного удаления полимера и восстановления ионов металла. Альтернативным методом могло бы быть использование эксимерного лазера. Действительно, согласно данным работы⁷⁵, облучение пленки ПС–П2ВП, насыщенной HAuCl_4 , лазерным излучением с длиной волны 193 нм в атмосфере кислорода или на воздухе приводит к травлению полимера, однако при этом внутри каждой мицеллы образуются несколько небольших наночастиц золота, и получить их упорядоченный ансамбль не удается.

Формирование в ядрах мицелл большого числа мелких (1–2 нм) наночастиц золота имеет место и при взаимодействии ионов Au(III) с сильным восстановителем — борогидридом натрия — непосредственно в растворе ПС–П2ВП.⁵⁹ Содержащая наночастицы мицеллярная пленка, полученная из такого раствора, характеризуется четко выраженной двумерной структурой, которая, однако, разрушается при обработке плазмой. В то же время при использовании слабого восстановителя — гидразина — в мицеллах блоксополимера образуются довольно крупные одиночные частицы. Вследствие этого структура пленки, нанесенной из такого раствора, после плазмохимического травления остается неизменной, и на подложке формируется гексагонально упорядоченный ансамбль наночастиц золота.⁶⁸ Как показали результаты наших экспериментов,⁵⁹ аналогичный эффект наблюдается и при выдержке пленки ПС–П2ВП, содержащей HAuCl_4 , в парах гидразина (см. также⁷⁶).

Авторы публикаций^{44,77} предложили оригинальный способ получения ансамблей наночастиц различных металлов (в том числе и легко окисляющихся Ag и Cu) с помощью мицелл dibлоксополимеров ПС–П2ВП и ПС–П4ВП на полупроводниковых подложках (Si, Ge, InP, GaAs). В его основе лежит электрохимический процесс, получивший название гальванического замещения, при котором восстановление ионов целевого металла происходит за счет окисления материала подложки. Результаты экспериментов^{44,77} показали, что процесс практически полностью завершается через 10 мин после нанесения на подложку пленки блоксополимера, содержащей предшественник металла (отметим, что реакцию проводили в среде азота). Для удаления блоксополимера образец промывали в толуоле.

Кроме того, продемонстрирована принципиальная возможность введения предшественника в уже сформированную мономицеллярную пленку блоксополимера^{44,77} (см. также работы^{45,53}). Для этого подложку с нанесенной на нее пленкой ПС–ПВП погружали в водный раствор предшественника. Показано, что сольubilизация последнего ядрами мицелл и его восстановление протекают практически одновременно, при этом структура формирующегося двумерного ансамбля наночастиц существенно зависит от времени контакта пленки блоксополимера с раствором предшественника.⁴⁴

По мнению ряда исследователей, введение предшественника в мономицеллярную пленку блоксополимера позволяет в дальнейшем получить высокоупорядоченные ансамбли наночастиц с гораздо меньшим количеством дефектов.^{44,45,53} В значительной мере это связано с тем, что управлять структурой пленок с пустыми мицеллами блоксополимера гораздо проще, чем с наполненными. Как отмечено выше, для этого существует целый ряд приемов.

В частности, данные работы⁵³ свидетельствуют о том, что выдержка в парах тетрагидрофурана (ТГФ) мономицеллярной пленки ПС(47.6)–П4ВП(20.6), сформированной на свежерасщепленной слюде, способствует получению фактически бездефектной структуры.⁸

Анализ пленки блоксополимера методом ПЭМ до и после такого отжига и построение диаграмм Вороного показали, что в неотожженной пленке доля мицелл, не лежащих в вершинах шестиугольников (т.е. имеющих число соседей, не равное 6), составляет 30% от их общего числа (рис. 4,а). В то же время доля таких мицелл в пленке, отожженной в парах ТГФ, не превышает 5% (рис. 4,б). Одновременно уменьшается средний диаметр ядер мицелл, который до отжига составлял 24 ± 3.9 нм, а после него — 13.0 ± 1 нм. Выдержка отожженной пленки в спиртовом растворе HAuCl_4 и последующая ее обработка кислородной плазмой приводят к формированию на подложке двумерного гексагонально упорядоченного ансамбля наночастиц золота с очень малым количеством дефектов (от 0.5 до 1%).

Упорядоченные ансамбли наночастиц (в первую очередь, Au, Ag, Pt), получаемые на основе блоксополимерных мицеллярных темплатов, могут быть использованы при создании различных сенсоров,^{78,79} а также катализаторов и чипов, используемых для анализа биологических систем.^{55,74,80–89} Так, двумерные структуры из наночастиц золота, сформиро-

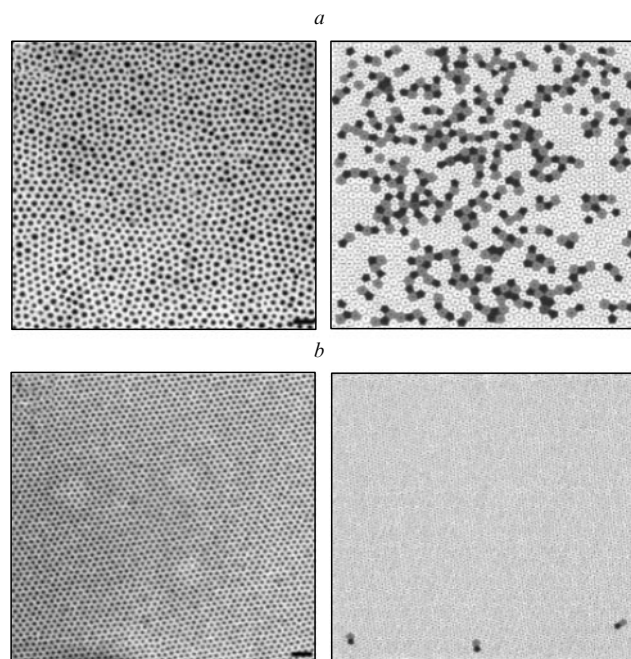


Рис. 4. ПЭМ-Изображения (слева) и диаграммы Вороного (справа) мицеллярной пленки ПС–П4ВП до (а) и после (б) ее выдержки в парах ТГФ.⁵³

На диаграмме Вороного ядра мицелл с числом соседей < 6 , окрашены черным цветом, а > 6 — серым.

ванные на оптически прозрачной подложке, являются весьма удобными «платформами» в экспериментах по изучению адгезии клеток.^{80,82} Кроме того, наночастицы золота способны катализировать электрохимическое окисление монооксида углерода,^{84–86} нуклеацию и рост массивов «одномерных» кристаллов фталоцианина,^{88,89} кремниевых нанопроволок,⁵⁵ углеродных нанотрубок⁸³ или наностержней из оксида цинка,^{74,82} которые представляют интерес для практических приложений.⁹⁰ Влияние природы подложки и размера наночастиц золота на каталитическую активность их ансамбля исследовано в работе⁸⁵. Результаты экспериментов показали, что наибольшей эффективностью обладают частицы с наименьшим диаметром (~ 1.5 нм). По мнению авторов статьи⁸⁵, это обусловлено не только размерным фактором, но и тем, что на поверхности таких ультрамалых частиц слой Au_2O_3 , образующийся при стративании блоксополимерного темплата кислородной плазмой и играющий существенную роль при электрохимическом окислении CO, обладает достаточно высокой стабильностью. Также показано, что стабильность оксидного слоя на поверхности наночастиц золота в ансамбле, сформированном на проводящей или полупроводниковой подложке (из In_2O_3 – SnO_2 или TiO_2 соответственно), существенно выше по сравнению с его стабильностью в случае подложки из диэлектрика (SiO_2).

В последнее время наблюдается тенденция к усложнению структуры и/или состава ансамблей наночастиц, конструируемых с использованием мицелл dibлоксополимеров. Например, сочетание блоксополимерной литографии и стандартных методов фото- (см.^{70,91,92}) или электронно-лучевой литографии (как с использованием резиста,⁷⁰ так и без него^{70,82,93}), а также микроконтактной печати⁹¹ позволяет получать высокоупорядоченные ансамбли наночастиц с

§ Для ПВП тетрагидрофуран не является растворителем, однако имеет большую сольватирующую способность по отношению к нему, чем толуол. Это обеспечивает подвижность цепей ПВП, достаточную для формирования равновесной структуры.

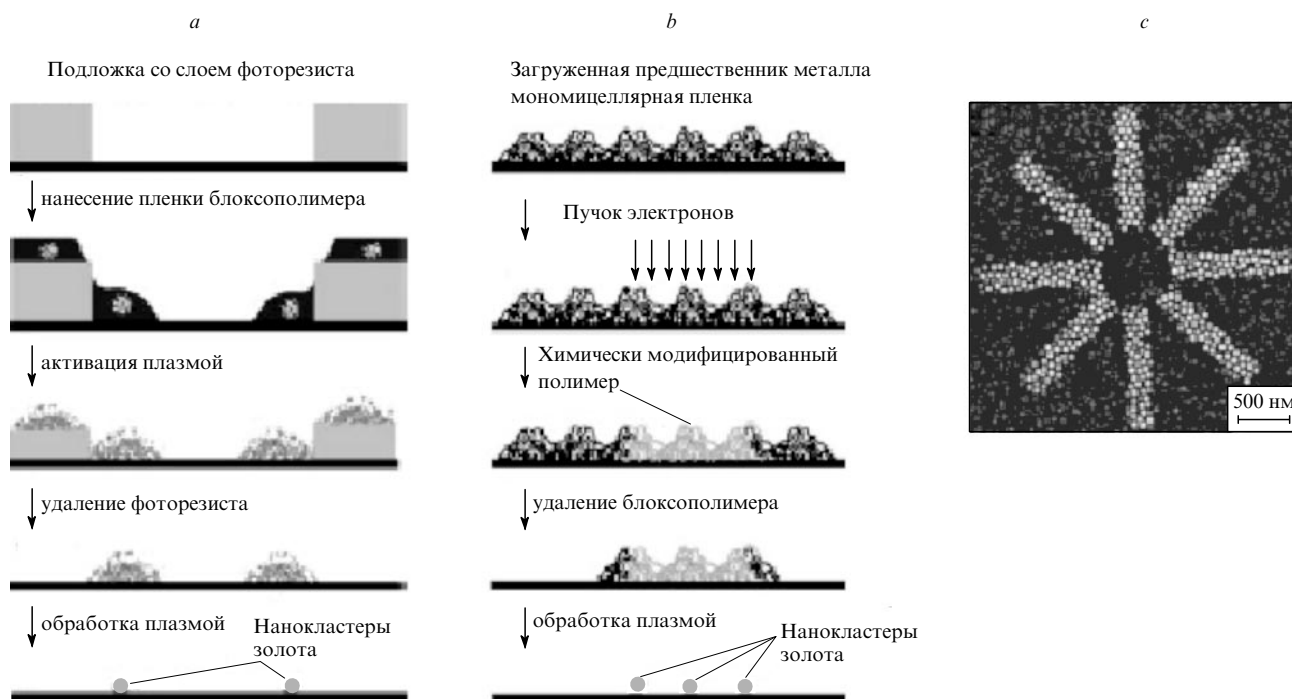


Рис. 5. Схемы конструирования наноструктур со сложной геометрией путем сочетания методов фото- (а) и электронно-лучевой (b) и блоксополимерной литографии с использованием резиста (а) и без него (b).⁷⁰ с — изображение двумерной структуры из наночастиц золота, полученное в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

различной двумерной организацией. Эксперименты проводили по следующей схеме. Сначала поверхность подложки структурировали с помощью стандартных приемов.^{94,95} В результате на ней появлялись области, покрытые фоторезистом, чувствительным к действию УФ-излучения, и свободные от него. Затем формировали мономицеллярную пленку блоксополимера, содержащую предшественник металла, обрабатывали образец плазмой и промывали его в растворителе для удаления резиста.

Процесс плазмохимического травления можно проводить в одну^{91,92} или в две стадии.⁷⁰ Так, авторы работы⁷⁰, подвергали образец воздействию плазмы до и после удаления слоя резиста (см. схему, представленную на рис. 5,а). По их мнению, кратковременное первичное травление образца приводит к частичной сшивке сополимера, что предотвращает его растворение (и, вероятно, препятствует десорбции наночастиц с поверхности подложки) в процессе смывания резиста (см. ниже). При повторном травлении блоксополимер полностью удаляется, а ионы металла восстанавливаются.

Согласно данным исследований^{59, 70, 82, 92, 93}, в качестве резиста может выступать сама мономицеллярная пленка, содержащая предшественник металла. В частности, облучение пучком электронов (рис. 5,б) мицелл ПС–П2ВП, наполненных HAuCl_4 , приводит к частичному сшиванию мономицеллярной пленки и, как следствие, к ухудшению ее растворимости и повышению адгезии к подложке (по сравнению с необлученными областями пленки, которые легко удаляются при промывке образца в толуоле в ультразвуковой ванне).^{70, 82, 93} Плазмохимическое травление такого образца позволяет получать двумерные структуры микроскопических размеров со сложной геометрией, элементы которых собраны из гексагонально-упорядоченных наночастиц золота (рис. 5,с). К аналогичному эффекту сшивки макромолекул приводит УФ-облучение содержащих HAuCl_4 моно-

мицеллярных пленок блоксополимеров 2-винилпиридина и изопрена⁹² и ПС–П2ВП.^{59, 92} Согласно данным работы⁹², предварительная модификация подложки винилтриэтоксисиланом и добавление в раствор блоксополимера фотоинициатора (например, бензофенона) позволяют повысить плотность сшивки.

В ряде случаев после восстановления предшественника и удаления блоксополимерной матрицы подложка может быть подвергнута дальнейшему травлению плазмой или пучком ионов. При этом сформировавшиеся ансамбли наночастиц служат своеобразной маской.^{96–101} Таким способом были получены массивы наностержней из разных материалов: (арсенида галлия^{96,97} и его сплавов с индием или алюминием,⁹⁸ алмазов,⁹⁹ диоксида кремния¹⁰⁰), а также свободные нанопористые пленки золота⁹⁷ и двумерные структуры из частиц PbTiO_3 .¹⁰¹

Возможность использования микроконтактной печати для получения двумерных ансамблей заданной геометрии из наночастиц оксида железа продемонстрировали авторы статей^{91, 102}. Схема этого эксперимента представлена на рис. 6,а. На поверхности штампа из поли(диметилсилоксана) методом фотолитографии создавали углубления в виде канавок шириной 2 мкм. Затем на штамп наносили мономицеллярную пленку ПС–П4ВП⁹¹ или ПС–ПАК,¹⁰² содержащую ионы Fe(III) , которую методом микроконтактной печати переносили на подложку. После отделения штампа поверхность образца обрабатывали кислородной плазмой. В результате на подложке формировались полосы из гексагонально-упорядоченных наночастиц оксида железа[¶] (рис. 6,б,с).

¶ Аналогичным образом были получены полосы из наночастиц золота,⁷⁴ однако в этом случае на поверхность штампа наносили пленку из смешанного раствора ПС–П4ВП и ПС–ПАК.

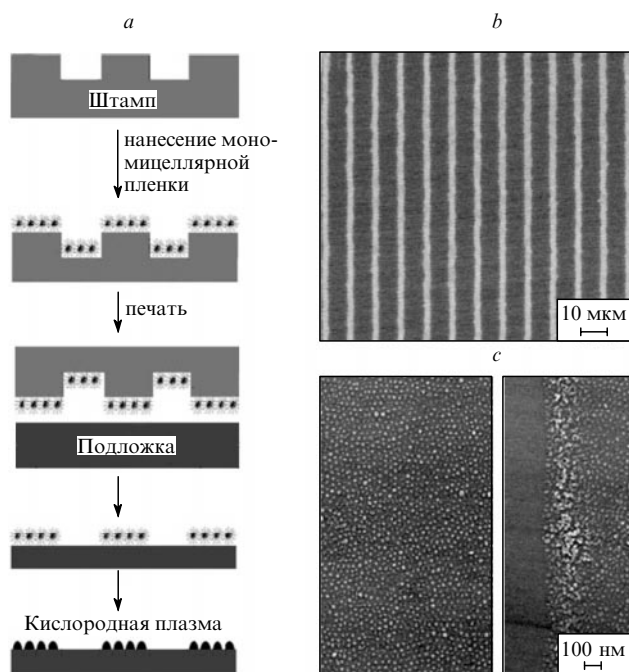


Рис. 6. Схема получения наноструктур из частиц металла путем сочетания методов микроконтактной печати и блоксополимерной литографии (а) и СЭМ-изображения двумерных наноструктур из наночастиц Fe_2O_3 , сформированных по этой схеме (b, c).⁹¹

В работах ^{91, 102–114} показано, что в случае благородных металлов (например, Fe, Co, Ni, Mo) и их бинарных сплавов наночастицы, образующиеся после деструкции блоксополимерных темплатов ПС–ПВП или ПС–ПАК под действием кислородной плазмы,^{91, 102–110, 114} УФ-облучения^{111, 112} или высокой температуры,¹¹³ покрыты весьма устойчивыми пленками соответствующих оксидов или состоят из них целиком (а иногда имеют и более сложный состав¹⁰³). Пожалуй, единственной альтернативой, позволяющей избежать поверхностного окисления таких наночастиц, является подход, основанный на пиролизе пленки блоксополимера стирола с ферроценил(этил)метилсианом.¹¹⁵ Согласно данным работы¹¹⁵, этим способом можно получить частицы чистого железа. Однако, на наш взгляд, такие ансамбли должны в дальнейшем достаточно легко окисляться кислородом воздуха.

Отметим, что в зависимости от решаемой задачи двумерные структуры из наночастиц, представляющих собой оксид металла (или покрытых оксидом), могут быть сразу использованы^{105, 106} или подвергнуты дальнейшей обработке для восстановления оксида, а в ряде случаев — его удаления.^{106–114}

Особого упоминания заслуживает работа¹⁰⁵, посвященная синтезу наночастиц Fe_2O_3 диаметром от 6 до 25 нм в мономицеллярных пленках ПС–П4ВП, сформированных на кремниевых подложках. Диаметр наночастиц Fe_2O_3 варьировали путем увеличения количества предшественника (FeCl_3) в ядрах мицелл ($W = 0.2–1$). При этом был обнаружен интересный эффект — в полученных ансамблях частицы со средним размером 25 нм проявляли ферромагнитные свойства, в то время как частицы размером 6 нм — суперпарамагнитные. Интересно также, что, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученным в режиме полевой эмиссии,¹⁰⁵ частицы Fe_2O_3 являются полу-

сферами в отличие от наночастиц золота, сформированных аналогичным способом и имеющих сферическую форму (см. выше).⁶⁹ По мнению авторов статьи¹⁰⁵, причиной этого является более высокое химическое сродство оксида железа, чем золота, к нативному диоксиду кремния, покрывающему поверхность подложки.

В работе¹⁰⁶ продемонстрирована возможность получения наночастиц нитрида галлия. Процесс проводили в одну (путем обработки мономицеллярной пленки ПС–П4ВП, содержащей предшественник металла, плазмой азота) или несколько стадий. В последнем случае для удаления блоксополимера использовали плазму кислорода. Подложку со сформированным на ней упорядоченным ансамблем наночастиц Ga_2O_3 помещали в насыщенную аммиаком камеру ($T = 600–800^\circ\text{C}$); в ряде случаев образец предварительно выдерживали в атмосфере водорода для восстановления оксида. В результате также образовывались частицы GaN. Аналогичные методы использованы¹⁰⁶ для получения наночастиц нитрида индия.

Отжиг в атмосфере водорода или его смеси с аргонem при температуре $800–900^\circ\text{C}$ приводит к восстановлению оксидов и образованию наночастиц индивидуальных металлов^{102, 107, 108, 110–114} либо их сплавов.^{105, 110, 112} Полученные таким способом ансамбли наночастиц кобальта могут быть использованы для конструирования ячеек памяти.¹⁰⁷ Кроме того, двумерные ансамбли наночастиц ряда металлов являются высокоэффективными катализаторами разложения метана и некоторых других соединений,^{102, 104, 108–115} они способствуют формированию на твердой подложке массивов многослойных и однослойных углеродных нанотрубок — систем, находящихся в последнее время широкое практическое применение.¹¹⁶ В большинстве случаев с этой целью используют двумерные структуры из наночастиц железа,^{102, 104, 108–115} однако исследования^{110–112} показали, что ансамбли, состоящие из частиц Co, Ni, Mo или бинарных сплавов, проявляют существенно большую каталитическую активность.

Темплаты на основе мономицеллярных пленок блоксополимеров ПС–ПВП,^{117–121} ПС–ПЭО^{122, 123} или 2-винилпиридина с бутадиеном¹¹⁷ используют также для получения ансамблей наночастиц диоксидов кремния¹¹⁷ и титана^{118–123} (последние весьма перспективны для создания сенсоров, каталитических систем разложения воды и т.д.). Формирование этих частиц происходит по золь–гель-механизму. Отметим, что в случае синтеза частиц SiO_2 перед введением предшественника — тетраэтоксисилана (ТЭОС), обладающего достаточно высокой растворимостью в органических растворителях, — к мицеллярному раствору ПС–ПВП в толуоле добавляли водный раствор соляной кислоты,¹¹⁷ который солюбилизировался в ядрах мицелл. В результате, процессы гидролиза ТЭОС и формирования частиц протекали именно в мицеллах блоксополимера.

Результаты исследований^{118–123} свидетельствуют о том, что синтез наночастиц TiO_2 может быть проведен как в растворе с последующим осаждением на подложку,^{118, 123} так и непосредственно на ее поверхности.^{119, 120} При этом, согласно данным работы¹¹⁸, с увеличением количества предшественника в растворе изменяется размер и форма частиц (если $W < 1$, образуются сферические мицеллы, а если $W > 1.2$ — цилиндрические). В последнем случае сформировать достаточно упорядоченный ансамбль наночастиц практически невозможно.

Оригинальные способы создания высокоупорядоченных ансамблей наночастиц TiO_2 предложены авторами публика-

ций^{119, 120}. В частности, в работе¹¹⁹ предшественник — хлорид титана (TiCl_4) — вводили в уже нанесенную на кремниевую подложку пленку ПС–П2ВП. Для этого образец сначала выдерживали в воде (при этом ядра мицелл, состоящие из гидрофильных блоков П2ВП, сорбировали некоторое количество воды), а затем — в осушенном аргоне, насыщенном парами TiCl_4 . В результате гидролиз предшественника и конденсация образующихся соединений происходили в ядрах мицелл. После удаления полимера путем УФ-облучения или плазмохимического травления на поверхности образца формировались гексагонально-упорядоченные ансамбли наночастиц TiO_2 .

Авторы статьи¹²⁰ вводили в мицеллы ПС–П4ВП предварительно гидролизованный предшественник (в виде $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$), смешивая раствор блоксополимера в толуоле с водным раствором, содержащим $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$. Отметим, что в такой двухфазной системе сольubilизация ионов $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ в ядрах мицелл протекает с заметно меньшей скоростью, чем в однофазной.¹¹⁸ Механизм этого процесса в работе¹²⁰ практически не обсуждается, однако, на наш взгляд, в данном случае молекулы блоксополимера могут выступать в качестве «фазовых переносчиков» по аналогии с низкомолекулярными аминами¹²⁴ (на такую способность ПС–ПВП указывают данные работы¹²⁵). Высокотемпературный отжиг мицеллярной пленки, содержащей $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, в вакууме приводил к образованию частиц TiO_2 . Для удаления блоксополимера поверхность образца обрабатывали кислородной плазмой.

На следующем этапе была продемонстрирована возможность укрупнения (доразмивания) полученных таким способом наночастиц TiO_2 в их упорядоченных двумерных ансамблях. Для этого образец выдерживали определенное время в водном растворе предшественника с заданным значением pH. При этом, согласно данным полевой эмиссионной СЭМ, укрупнялись затравочные наночастицы (которые приобретали игольчатую форму), а новые частицы не образовывались.¹²⁰

В последнее время появились работы, посвященные получению в мицеллах ПС–ПВП принципиально иного класса наночастиц — полупроводниковых квантовых точек^{126, 127} и двумерных ансамблей на их основе. Так, авторами статьи¹²⁶ были синтезированы наночастицы селенида кадмия. Процесс проводили в двухфазной системе, смешивая толуольный раствор блоксополимера, содержащего CdCl_2 , с водным раствором гидроселенида натрия (NaHSe). В результате в мицеллах ПС–ПВП формировались частицы CdSe диаметром 1–3 нм. При этом оказалось, что увеличение W от 1 до 20 влияло не столько на размер частиц, сколько на их структуру: при малом значении W частицы были аморфными, а при большом — кристаллическими. Согласно данным АСМ, мономицеллярные пленки, нанесенные из таких систем, имели достаточно упорядоченную структуру, сохранявшуюся как после удаления блоксополимерной матрицы под действием УФ-облучения, так и после отжига образцов при 250°C. По мнению авторов работы¹²⁶, таким способом могут быть получены ансамбли и других полупроводников (например, PbSe и ZnSe).

Возвращаясь к доразмиванию (или затравочному росту) наночастиц в их двумерных ансамблях, отметим, что этот подход достаточно часто применяют при синтезе наночастиц металлов, в том числе биметаллических композитных частиц со структурой ядро/оболочка, как в растворах, так и на твердых подложках.^{128–130} В его основе лежит способность наночастиц металла катализировать процесс восстановления

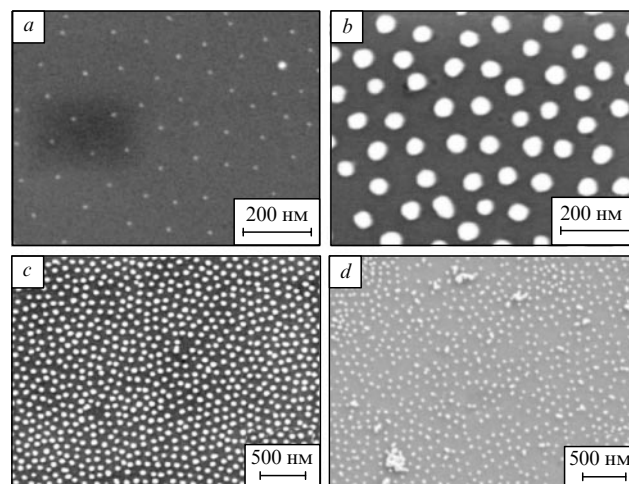


Рис. 7. СЭМ-Изображения, полученные до (a) и после (b, c) доразмивания ансамблей частиц золота, сформированных на модифицированной гексадецилтриметоксисилоном (b, c) и «чистой» подложке (d).¹³¹

ионов того же или другого металла. При этом используется слабый восстановитель. Как следствие, в ходе реакции происходит только укрупнение уже присутствующих в системе наночастиц (без образования новых).

Комбинируя этот подход и методы блоксополимерной литографии, можно в широких пределах варьировать структуру упорядоченного ансамбля наночастиц (в первую очередь, их размер), используя один и тот же блоксополимер. Об этом свидетельствуют результаты работ^{56, 131, 132}. Так, согласно данным исследования¹³¹, выдержка подложки со сформированным на ней упорядоченным ансамблем наночастиц Au, Pt или Pd в растворе, содержащем ионы соответствующего металла и гидроксидов, приводит к увеличению диаметра частиц от 6 до ~50 нм (см. также⁵⁶). При этом скорость роста частиц зависит от типа металла (для золота она максимальна). В качестве примера на рис. 7, a–c представлены СЭМ-изображения двумерных структур из наночастиц золота до и после доразмивания.

Результаты экспериментов^{56, 131, 132} показали, что в процессе доразмивания некоторая доля частиц десорбируется с поверхности подложки, что приводит к нарушению гексагональной упаковки ансамбля (рис. 7, d). По мнению авторов статей^{131, 132}, этот эффект обусловлен слабым взаимодействием частиц с поверхностью подложки и, отчасти, их оствальдовским созреванием в ходе доразмивания. Вклад последнего процесса представляется незначительным с учетом температурно-временных условий эксперимента.

По нашему мнению, основная причина десорбции частиц заключается в том, что после плазмохимической обработки образца под сформировавшимися наночастицами металла могут оставаться фрагменты ПВП-блоков. Действительно, согласно данным работ^{49, 133, 134}, при нанесении пленки ПС–ПВП из раствора на поверхность подложки сначала формируется ультратонкий адсорбционный слой свободных молекул блоксополимера, имеющий структуру щетки (brush-like), на который и «сажаются» мицеллы. Полностью удалить этот адсорбционный слой в процессе плазмохимического травления сложно. В то же время он чувствителен к значению pH среды. Известно,¹³⁵ что при низких значениях pH (3–4) пиридиновые группы ПВП протонируются, что приводит к

сильному набуханию полимера, а в случае достаточно низкой молекулярной массы — и к его растворению в водной среде.

Отметим, что в качестве восстановителя при доразращивании наночастиц использовали гидроксилламин^{56, 131} или аскорбиновую кислоту.¹³² В наших экспериментах⁵⁶ значение pH равнялось ~ 4 (можно предположить, что и в двух других случаях^{131, 132} водная среда была достаточно кислой). Это позволяет заключить, что десорбция наночастиц с поверхности образца и разрушение исходной геометрии ансамблей обусловлены, по крайней мере частично, растворением слоя ПВП, остающегося между частицами и подложкой. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что даже при длительной выдержке подложки со сформированным на ней ансамблем наночастиц в растворе щелочи десорбция частиц не происходит.⁵⁹

Предотвратить десорбцию частиц (или сильно замедлить скорость этого процесса) можно путем увеличения pH среды⁵⁹ либо проведения химической модификации подложки.¹³¹ В частности, по данным работы¹³¹, модификация поверхности образца (после формирования упорядоченного ансамбля наночастиц золота) гексадецилтриметоксисиланом позволяет прочнее связать затравочные частицы с подложкой и сохранить структуру ансамбля в процессе доразрашивания (сравните рис. 7,с и 7,д). Авторы не обсуждают природу этого эффекта. На наш взгляд, он обусловлен гидрофобизацией подложки силаном, что затрудняет проникновение ростового раствора в область контакта наночастицы с поверхностью и, следовательно, набухание (растворение) слоя ПВП, остающегося в этой области после травления в плазме.

Для укрупнения наночастиц непосредственно в мономичеселлярных пленках ПС–ПВП сформированную на поверхности подложки пленку, содержащую HAuCl_4 , подвергали кратковременной обработке плазмой.¹³¹ В результате в ядрах мицелл образовывались затравочные частицы золота, тогда как полимерная матрица разрушалась лишь частично, что позволило «зафиксировать» частицы на подложке в процессе их доразрашивания; по окончании доразрашивания образец повторно обрабатывали плазмой для удаления оставшегося блоксополимера.

На наш взгляд, метод доразрашивания можно успешно использовать и для получения высокоупорядоченных ансамблей наночастиц со структурой ядро/оболочка. Следует отметить, что синтезировать такие частицы в мицеллах блоксополимера довольно сложно. Действительно, несмотря на большое число работ, посвященных синтезу биметаллических частиц в мономичеселлярных пленках-темплатах,^{64, 73, 110–112, 136–140} нам известна только одна работа¹³⁶, авторы которой продемонстрировали возможность управления структурой биметаллических частиц Fe/Pt путем варьирования последовательности введения предшественников в мицеллы ПС–П2ВП. В первом случае в раствор ПС–П2ВП в толуоле сначала добавляли FeCl_3 , а затем H_2PtCl_6 , во втором эти соединения вводили в обратном порядке, а в третьем — одновременно. Пленку ПС–П2ВП, содержащую предшественник, обрабатывали кислородной плазмой, а затем (для удаления слоя оксида на частицах) пучком ионов Ar^+ . В результате на подложке формировались гексагонально-упорядоченные ансамбли частиц Fe/Pt диаметром ~ 21 нм, расстояние между которыми составляло ~ 100 нм. Анализ полученных ансамблей методом РФЭС показал, что в случае последовательной загрузки предшественников в мицеллярный раствор формировались частицы со структурой ядро/оболочка. При этом ядра состояли из

металла, предшественник которого вводили в раствор первым. При одновременном добавлении предшественников образовывался сплав Fe–Pt.

В то же время, по мнению авторов статьи¹³⁷, наночастицы сплава Fe–Pt получают и при последовательном введении предшественников в мицеллы ПС–П2ВП, причем сначала должна быть добавлена платинохлористоводородная кислота и лишь потом — хлорид железа. В противном случае сольбилизованный в ядрах мицелл FeCl_3 блокирует проникновение туда платинохлористоводородной кислоты и биметаллические наночастицы вообще не образуются. (Отметим, что авторы публикации¹³⁶ в своих последующих работах^{138, 139} вводили эти предшественники именно в таком порядке.)

Согласно данным исследований^{137, 138}, синтезированные в мономичеселлярных пленках ПС–ПВП наночастицы упорядоченного сплава Fe–Pt изначально имеют гранцентрированную кубическую решетку и вследствие этого являются суперпарамагнитными. В то же время значительно больший практический интерес представляли ферромагнитные частицы с гранцентрированной тетрагональной решеткой, так как именно они имеют очень высокую плотность энергии магнитокристаллической анизотропии, а именно $(6.6–10) \cdot 10^7$ эрг·см^{–3} (см.¹³⁶). Ансамбли таких частиц могут быть использованы для создания магнитных носителей информации с очень высокой плотностью записи. Показано,¹³⁸ что высокотемпературный ($700–750^\circ\text{C}$) отжиг приводит к перекристаллизации наночастиц и формированию ансамблей с достаточно высокой коэрцитивной силой (10 кЭ).

Варьировать структуру мицеллярной пленки-темплата (а следовательно, и ансамбля наночастиц, получаемого на ее основе) можно не только за счет изменения природы блоксополимера или параметров его макромолекул, но и путем подбора соответствующего растворителя.^{140, 141} Так, авторы работы¹⁴¹ использовали способность мицеллярной пленки ПС–ПВП к обращению (переходу цепей ПВП в корону, а цепей ПС — в ядро мицеллы) при выдержке в этаноле (селективном для ПВП-блока растворителе) для управления двумерным распределением наночастиц серебра в тонкой свободной (free-standing) пленке ПС(21.4)–П4ВП(20.7).

ПЭМ-Изображения мономичеселлярной пленки ПС(21.4)–П4ВП(20.7), содержащей ацетилацетонат серебра, до и после ее выдержки в этаноле представлены на рис. 8.¹⁴¹

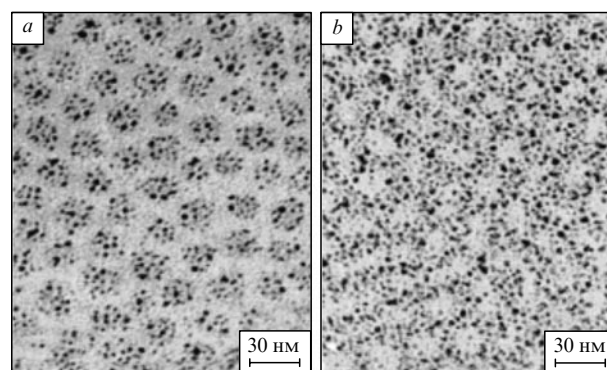


Рис. 8. ПЭМ-Изображения мономичеселлярной пленки ПС–П4ВП, содержащей наночастицы серебра, полученные под действием электронного пучка до (а) и после (б) инвертирования мицелл.¹⁴¹

Восстановление ионов Ag^+ и формирование наночастиц металла происходило под действием электронного пучка микроскопа. Видно, что в первом случае наночастицы серебра, находящиеся в П4ВП-ядрах мицелл, образуют изолированные островки, тогда как во втором они формируют ансамбль с квазинепрерывной структурой. По мнению авторов работы¹⁴¹, такое изменение структуры ансамбля сопровождается изменением его физических свойств, в первую очередь проводимости.

В исследованиях^{142–145} продемонстрирована возможность формирования кольцевых структур из наночастиц. Для этого к раствору ПС–П4ВП в толуоле добавляли толуольный золь золота,¹⁴² частицы которого диаметром 5.4 нм, покрытые додекантиолом, были синтезированы по описанной в работе¹⁴⁶ методике. Тиолированные частицы золота селективно встраивались в ПС-корону мицелл. В результате, после формирования пленки, наночастицы золота располагались вокруг ядер мицелл и при этом имели ближний гексагональный порядок, обусловленный взаимодействием цепей додекантиола (рис. 9,а). По аналогичной схеме были синтезированы гибридные структуры, состоящие из частиц разных металлов.^{142–144} Для этого в мицеллярный раствор блоксополимера помимо тиолированных наночастиц золота вводили хлорид железа^{142, 143} или ацетат серебра,¹⁴⁴ сольбилизирующиеся, как отмечалось выше, в ядрах мицелл. После обработки пленки, полученной из такого раствора, в плазме кислорода^{142, 143} или ее отжига при 200°C (см.¹⁴⁴) на поверхности подложки формировался ансамбль, представляющий собой упорядоченные наночастицы Fe_2O_3 или серебра, окруженные наночастицами золота. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты энергодисперсионного рентгенозондового микроанализа.^{142, 143}

Показано,¹⁴⁴ что в ансамбле, состоящем из наночастиц серебра и золота, имеет место гибридизация соответствующих локализованных плазмонных резонансов (ЛПР). При этом, варьируя относительную длину ПС-блока (т.е. расстояние между мицеллами в пленке) и/или концентрацию наночастиц золота, можно настраивать положение суммарного пика ЛПР на заданную длину волны в диапазоне 440–560 нм. Например, с увеличением молекулярной массы ПС-блока от 19 000 до 122 000 межмицеллярное расстояние возрастает от 40 до 90 нм, а положение максимума ЛПР ансамбля сдвигается от 500 до 550 нм.¹⁴⁴

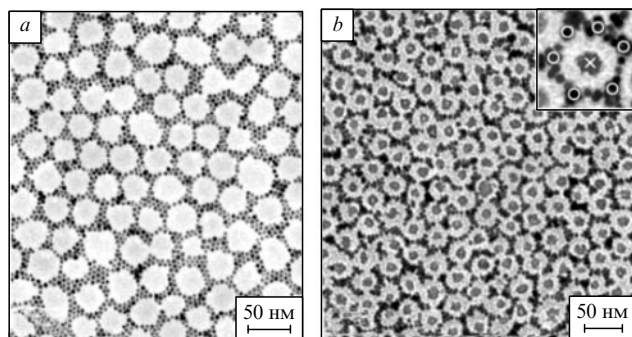


Рис. 9. ПЭМ-Изображения двумерного ансамбля наночастиц золота (а) и смешанного ансамбля, состоящего из гексагонально-упорядоченных наночастиц оксида железа, окруженных наночастицами золота (б).¹⁴² Пояснения в тексте.

В то же время, согласно данным работы¹⁴⁵, использование для формирования мономицеллярных пленок блоксополимеров различной молекулярной массы позволяет контролировать перенос энергии резонансной флуоресценции между донором и акцептором в двумерном ансамбле. В качестве донора выступали композитные квантовые точки CdS-ядро/ZnS-оболочка, стабилизированные олеиновой кислотой и три-*n*-октилфосфином, а акцептором служил краситель — сульфородамин. Последний при его добавлении к мицеллярному раствору ПС–П4ВП, сольбилизируясь в ядрах мицелл, а наночастицы CdS/ZnS встраивались в корону. Анализ методом ПЭМ мономицеллярных пленок, полученных из такого раствора, показал, что полупроводниковые частицы формируют кольцевые структуры, схожие с представленными на рис. 9,а (см. также¹⁴⁷). При этом с увеличением молекулярной массы блоксополимера эффективность переноса энергии от наночастиц на краситель уменьшается вследствие увеличения расстояния между донором и акцептором.¹⁴⁵

В заключение этого раздела рассмотрим еще несколько способов получения гибридных ансамблей, состоящих из наночастиц разных типов. Один из них, основанный на смешении мицеллярных растворов блоксополимеров, содержащих разные предшественники, предложен в статье⁷³ и систематически исследован в работах^{148–150}. Результаты экспериментов, выполненных с «пустыми» мицеллами сополимеров ПС–ПВП разной молекулярной массы,¹⁴⁸ свидетельствуют, что структура мономицеллярной пленки сильно зависит от порядка смешения компонентов. Кроме того, варьируя соответствующим образом молекулярные массы сополимеров, т.е. размеры мицелл, и соотношение последних в смешанном растворе, можно получать пленки с мозаичной структурой, в которой гексагонально-упорядоченные мицеллы большего размера окружены меньшими (рис. 10).¹⁴⁸ По такой схеме были синтезированы высокоупорядоченные ансамбли из наночастиц золота и платины.¹⁵⁰ В то же время при использовании блоксополимера одной молекулярной массы контролировать взаимное расположение наночастиц невозможно.¹⁴⁹

Кроме того, возможен синтез гибридных структур в мономицеллярных пленках-темплатах триблоксополимеров стирола, винилпиридина и этиленоксида, однако, согласно данным исследований^{151, 152}, при этом достаточно сложно

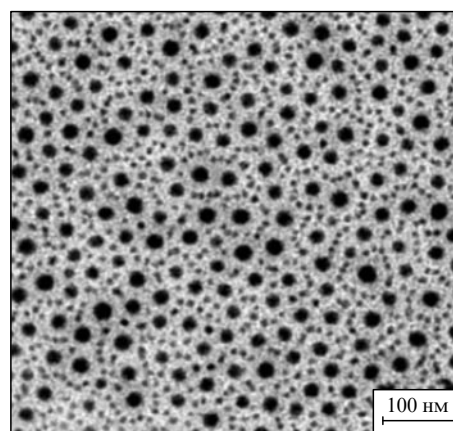


Рис. 10. ПЭМ-Изображение упорядоченного ансамбля мицелл, полученного из бинарного смешанного раствора сополимеров ПС–П4ВП разной молекулярной массы.¹⁴⁸

обеспечить формирование сколько-нибудь упорядоченных ансамблей наночастиц.

Таким образом, анализ работ, посвященных формированию двумерных упорядоченных ансамблей наночастиц с использованием в качестве темплатов мономиецеллярных пленок диблоксополимеров, показал, что методом блоксополимерной мицеллярной литографии можно получать ансамбли различных наночастиц, варьируя как природу и характеристики макромолекул блоксополимеров, так и условия эксперимента. Однако следует отметить, что значительной части работ присущи одни и те же недостатки. Во-первых, авторы судят о степени упорядоченности ансамблей на основе визуального анализа их изображений, полученных разными методами. Только в нескольких работах для этого использованы количественные методы оценки — обработка изображений с помощью преобразования Фурье¹⁰⁵ или, что более информативно, с помощью диаграмм Вороного.^{53, 59, 71} Во-вторых, практически не указывается степень полидисперсности наночастиц в получаемых ансамблях.

Возвращаясь к проблеме создания двух- и трехмерных ансамблей наночастиц, а также конструирования на их основе нанокомпозитов с заданной структурой, отметим, что дополнительные возможности открываются при использовании пленок блоксополимеров несколько большей толщины (немицеллярных).

III. Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц с использованием в качестве темплатов тонких немицеллярных пленок блоксополимеров

1. Структура тонких пленок блоксополимеров и способы ее регулирования

Способность блоксополимеров к микрофазовому разделению и, как следствие, к образованию высокоупорядоченных двух- и трехмерных доменных структур разной формы (сферической, цилиндрической, ламелярной и т.д.) делает их весьма привлекательными для использования в качестве универсальных темплатов при формировании ансамблей наночастиц на твердых подложках различной природы.^{17, 153–170}

Анализ публикаций, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию фазового поведения блоксополимеров, достаточно подробно проведен в обзорах^{17, 58, 153, 154} (см. также приведенные в них ссылки) и работах^{155–170}. Отметим, что в первом приближении их фазовое поведение определяется несколькими основными факторами: параметром Флори–Хаггинса, описывающим взаимодействие блоков, общей степенью полимеризации ($N = N_A + N_B$) и «симметричностью» (соотношением длин блоков) макромолекул сополимера. В зависимости от температуры и/или давления в системе могут иметь место два типа «фазовых» (морфологических) переходов: из одного упорядоченного состояния в другое или из упорядоченного — в неупорядоченное.¹⁵³ Следует иметь в виду, что в случае достаточно тонких пленок (т.е. в условиях стесненной геометрии) их структура в большой мере зависит от значения межфазной энергии на границах блоксополимера с подложкой и воздухом. Так, в работе¹⁵⁵ на примере блоксополимера стирола и метилметакрилата (ПС–ПММА) показано, что преимущественное смачивание кремниевой подложки ПММА-блоком способствует формированию пленок с лате-

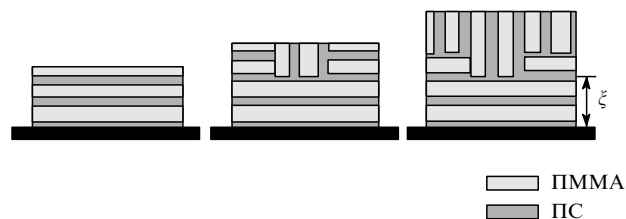


Рис. 11. Схематическое изображение поперечного сечения пленки ПС–ПММА.¹⁵⁵

ξ — корреляционная длина, характеризующая степень влияния поверхности подложки на ориентацию доменов.

ральной (параллельной плоскости подложки) ориентацией доменов. Если толщина пленки превышает некоторое критическое значение, влияние подложки ослабевает, и ориентация доменов может измениться (рис. 11).

Согласно данным работ^{156–172}, предварительное модифицирование подложки статистическими сополимерами (тех же мономеров) определенного состава^{157–172} или некоторыми другими соединениями, в частности октадецилдиметилхлорсиланом,¹⁵⁶ позволяет минимизировать различия в энергетике взаимодействия блоков с подложкой. Так, показано, что значения энергии взаимодействия кремниевой подложки, покрытой слоем привитого¹⁵⁷ или адсорбированного^{158–161} статистического сополимера ПС–ПММА с массовыми долей стирола, равной ~ 0.6 , с гомополимерами ПС и ПММА практически равны. Такая модификация позволяет в случае блоксополимера ПС–ПММА получать пленки с контролируемой ориентацией доменов.

Помимо упомянутых во Введении к данному обзору существует целый ряд других способов управления структурой пленок блоксополимеров.^{158–172} Так, увеличивать размер доменов и/или расстояние между ними можно, добавляя в матрицу блоксополимера гомополимер той же или иной природы, что и один из блоков.^{158, 159, 161, 162} При этом величина эффекта зависит от природы гомополимера и его молекулярной массы.¹⁵⁸

Значительное внимание уделяется изучению переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в пленках блоксополимеров в процессе их отжига в парах селективного растворителя^{162, 163} или при высокой температуре^{164–171} с целью получения темплатов с заданной структурой. В ряде случаев указанные переходы осуществляются при дополнительном внешнем воздействии (излучении с заданной длиной волны¹⁶⁵ либо приложенном напряжении^{166–171}). Например, авторы работы¹⁶⁸ наблюдали превращение сферических доменов ПММА в ПС-матрице в цилиндрические под действием электрического поля (одновременно имело место их гексагональное упорядочивание). Процесс проводили при температуре, превышающей температуру стеклования, чтобы увеличить подвижность макромолекул. Затем пленку быстро охлаждали до комнатной температуры, «замораживая» сформировавшуюся структуру.

Травление таких структурированных пленок блоксополимеров в кислородной плазме,^{173, 174–179} их УФ-обработка с последующим промыванием в уксусной кислоте^{52, 158, 159, 166, 170, 172, 179, 180} или выдержка в спиртовом растворе щелочи¹⁷¹ приводят к деструкции и удалению одного из блоков. В частности, при УФ-облучении пленки ПС–ПММА происходит деструкция ПММА-блока (одновременно имеет место частичная сшивка цепей ПС), про-

дукты которой достаточно легко удаляются при выдержке образца в ледяной уксусной кислоте. В результате на подложке образуется своеобразный шаблон, представляющий собой систему гексагонально-упорядоченных наноразмерных пор (канавок), ориентированных перпендикулярно (параллельно) поверхности подложки. Такие шаблоны используют в качестве масок при получении ансамблей наночастиц золота, хрома,¹⁷⁵ кобальта,¹⁷⁷ диоксида кремния,^{174, 176} а также массивов нанопроволок кобальта¹⁷⁰ или оксида меди¹⁷¹ и нанопористых пленок из различных материалов.^{160, 175, 177, 180} Для этого применяют электроосаждение,^{170, 171} испарение материала в вакууме,^{175, 178} обработку поверхности образца пучком ионов^{160, 177} и другие методы.¹⁸⁰

Относительно недавно была впервые продемонстрирована возможность получения массивов наностержней полипиррола и других проводящих полимеров путем электрополимеризации мономера в пленке-темплате из блоксополимера ПС–ПММА, сформированной на проводящей подложке.¹⁶¹ Результаты экспериментов показали, что вследствие высокой степени ориентации макромолекул в наностержнях такие массивы обладают более высокой проводимостью, чем тонкая пленка того же полимера. Это открывает возможности их использования при создании высокочувствительных сенсоров, наноантенн и фотовольтаических устройств.

В данном разделе рассмотрены способы регулирования структуры, ориентации блоков и характеристических размеров в тонких немицеллярных пленках дифильных диблоксополимеров, используемых в качестве темплатов для создания нанокмполитов полимер–металл с селективной локализацией наночастиц в доменах, образованных тем или иным блоком. Показано, что, используя эти способы, можно достаточно эффективно управлять параметрами пленок, а следовательно, и конечных материалов.

Кроме уже упомянутых, существуют и другие способы формирования упорядоченных ансамблей наночастиц с использованием в качестве темплатов тонких пленок блоксополимеров: синтез наночастиц непосредственно в одном из блоков сополимера, введение предварительно синтезированных частиц в объем темплата или их осаждение на поверхность структурированной пленки. Краткий обзор этих способов приведен в публикациях^{180, 181}. Ниже они будут рассмотрены более подробно.

2. Темплатный синтез наночастиц в тонких пленках сополимеров

Как отмечалось выше, блоксополимеры могут выступать в качестве нанореакторов при синтезе ансамблей наночастиц на подложках различной природы. В случае немицеллярных тонких пленок наиболее очевидным способом решения этой задачи может показаться использование сополимера, один из блоков которого является металлоорганическим.^{20, 21} Однако следует иметь в виду, что синтез таких соединений — достаточно сложная задача. Как следствие, набор структур, получаемых этим способом, весьма ограничен.

Гораздо больше возможностей предоставляет альтернативный подход, который заключается в насыщении одного из блоков сополимера, образующего «исходную» пленку-темплат или структурированную пленку на ее основе, полученную по описанной выше схеме, предшественником металла и его последующем восстановлении путем химической, плазменной, термической или УФ-обработки.^{182–198}

С этой целью в большинстве случаев используют ПС–ПВП,^{182–187, 191–194} а также сополимеры изопрена с 2-винилпиридином (ПИ–П2ВП).^{188–190} В значительной мере это обусловлено, как указывалось выше, способностью пиридиновых групп ПВП координировать ионы различных металлов. В результате наночастицы формируются в ПВП-доменах блоксополимера. Отметим, что за редким исключением пленки указанных сополимеров обладают ламелярной структурой, при этом ламели ориентированы параллельно плоскости подложки. В случае ПС–ПВП на границе с воздухом расположен слой ПС, обладающего меньшей поверхностной энергией, а вблизи подложки — слой ПВП.

Одними из первых описанный выше подход применили авторы работ^{182–184}, синтезировавшие наночастицы серебра в пленке ПС–П2ВП путем восстановления ионов Ag^+ гидроксидом. Процесс проводили по довольно сложной многостадийной схеме, включающей нанесение пленки, сшивку ламелей П2ВП, кватернизацию атомов азота пиридиновых групп, набухание пленки в растворителе с одновременным введением в нее предшественника, восстановление ионов металла и испарение растворителя.

В более поздних работах^{185–198} эта схема была существенно модифицирована. Например, «загрузку» предшественника в пленку ПС–ПВП проводили^{185–187} «напрямую» (т.е. без предварительной сшивки ПВП-блоков). Для этого образец выдерживали в спиртовом^{185, 186} или слабодиссоциирующем водном растворе предшественника.¹⁸⁷ Ионы металла восстанавливали, обрабатывая пленку водным раствором борагидрида натрия^{185, 186} или плазмой кислорода.¹⁸⁷

В работе¹⁸⁷ установлены существенные изменения структуры пленки сополимера ПС–П2ВП в процессе загрузки предшественника. По мнению авторов, это связано с протонированием атомов азота пиридиновых групп ПВП. Обработка кислородной плазмой пленки, насыщенной предшественником, приводит к формированию нанопроволок металла длиной от нескольких сотен нанометров до микрометров, расположение которых на подложке напоминает отпечатки пальцев (рис. 12, а). Таким способом были получены ансамбли нанопроволок платины, золота, палладия и других металлов.¹⁸⁷ При этом показано, что расстояние между нанопроволоками и их диаметр можно изменять,

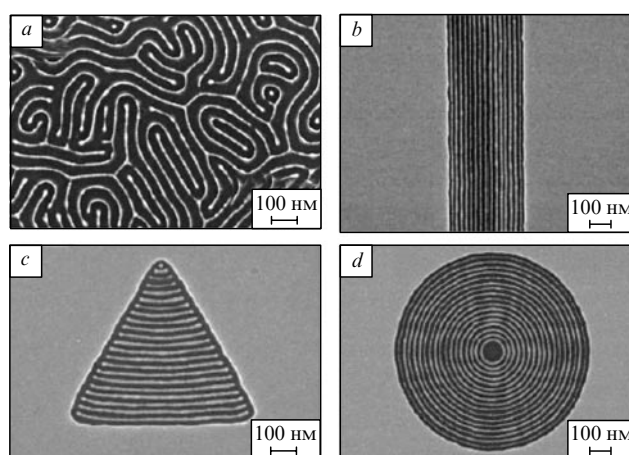


Рис. 12. СЭМ-Изображения платиновых нанопроволок, полученных в блоксополимерных пленках-темплатах ПС–П2ВП, сформированных на гладкой (а) и структурированных (b–d) кремниевых подложках.¹⁸⁷

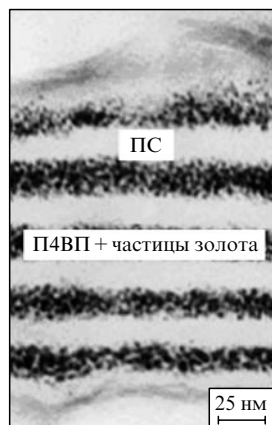


Рис. 13. ПЭМ-Изображение поперечного среза пленки ПС–П4ВП с наночастицами золота, селективно локализованными в ламелях П4ВП.¹⁸⁶

варьируя характеристики блоксополимера — относительные и абсолютные длины блоков. Кроме того, продемонстрирована возможность получения разнообразных высокоупорядоченных двумерных структур при нанесении пленки блоксополимера на подложку, структурированную соответствующим образом (рис. 12, *b–d*).

В то же время, согласно данным работ^{185, 186}, ламелярная структура пленки ПС–П4ВП в ходе эксперимента не изменяется. Предшественник (HAuCl_4), а затем и восстановитель легко диффундируют через слои ПС и селективно накапливаются в П4ВП-фазе, где и происходит образование наночастиц золота. В результате формируется многослойный нанокомпозит, состоящий из чередующихся пустых и содержащих частицы металла доменов ПС и П4ВП соответственно (рис. 13).

Особенности получения и распределения наночастиц палладия в матрице ПИ–П2ВП исследованы в работах^{188–190}. Процесс проводили при повышенной температуре (140°C), используя концентрированный раствор ПИ–П2ВП в бензиловом спирте, который одновременно выступал в качестве восстановителя ионов металла.^{188, 189} В ходе реакции растворитель постепенно испарялся, и формировалась пленка полимера, содержащая наночастицы. Следует подчеркнуть, что образование наночастиц палладия имело место только в ламелях П2ВП. Как следствие, результирующая нанокомпозитная пленка обладала слоистой структурой, аналогичной представленной на рис. 13.

Анализ литературных данных^{182–200} свидетельствует о том, что в тонких пленках блоксополимеров могут быть синтезированы частицы металлов (золота,^{185–187, 191} палладия^{187–190, 192, 195, 196} платины,¹⁸⁷ серебра,^{182–184, 197} железа,^{187, 194} кобальта^{187, 194}) их биметаллических сплавов,¹⁹⁴ а также оксидов¹⁹⁸ и полупроводников.^{199, 200} Однако следует иметь в виду, что в большинстве случаев формируются именно многослойные нанокомпозиты.^{182–186, 188–195, 199, 200} Согласно данным работ^{191, 192}, травление поперечных срезов таких композитных пленок в кислотной плазме позволяет получить металлические (золотые или палладиевые) нанопроволоки. На наш взгляд, этот подход весьма сложен в исполнении. Отметим, что подобные многослойные материалы представляют значительный интерес при создании устройств электроники и нелинейной оптики, однако они являются скорее трехмерно упо-

рядоченными структурами, и их более подробное рассмотрение выходит за рамки данного обзора.

Возвращаясь к проблеме конструирования упорядоченных двумерных ансамблей наночастиц путем восстановления ионов металлов в блоксополимерных пленках-темплатах, отметим работы^{196–198}.

В работе¹⁹⁶ для решения этой задачи пленку блоксополимера метилметакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата (ПММА–ПГЭМА) выдерживали в парах ацетилацетоната палладия при температуре 180°C . Наночастицы формировались в доменах ПГЭМА. Последующая обработка кислородной плазмой пленки ПММА–ПГЭМА, содержащей наночастицы палладия, приводила к удалению сополимерной матрицы. По мнению авторов статьи¹⁹⁶, полученный таким способом ансамбль наночастиц можно использовать в качестве маски при реактивном ионном травлении подложки. Кроме того, результаты экспериментов свидетельствуют о том, что структуру этого ансамбля можно изменять, варьируя природу растворителя, из которого формируется пленка сополимера.

Продемонстрирована также возможность получения высокоупорядоченных ансамблей наночастиц серебра¹⁹⁷ и оксида цинка¹⁹⁸ путем соответственно УФ-облучения и термообработки насыщенного предшественником блоксополимерного темплата.

3. Введение предварительно синтезированных наночастиц в тонкую пленку блоксополимера

Следует подчеркнуть, что при введении предварительно синтезированных наночастиц в тонкую пленку блоксополимера формируются нанокомпозиты полимер/металл с трехмерно-упорядоченной структурой. Тем не менее мы сочли целесообразным дать краткий обзор работ, посвященных этому подходу, в частности выявлению взаимосвязей между характеристиками блоксополимера и наночастиц и морфологией композитной пленки, поскольку такая информация имеет большое значение для конструирования упорядоченных двумерных ансамблей наночастиц с использованием блоксополимерных темплатов.

Эксперименты обычно проводят по следующей схеме. Коллоидный раствор, содержащий наночастицы, смешивают с раствором сополимера и отливают композитную пленку, которую затем отжигают при заданной температуре для удаления растворителя и формирования равновесной структуры.

Согласно данным ряда теоретических^{201–204} и экспериментальных^{205–224} исследований, структура нанокомпозита существенно зависит от молекулярной массы сополимера и соотношения длин блоков,^{208, 210, 213, 214} размера,^{202–204, 216–218, 220} формы,²²¹ концентрации^{206–210} и химических свойств поверхности наночастиц,^{212–216} а также от температуры отжига пленки.²¹⁶

Например, введение в матрицу ПС–П2ВП наночастиц CdSe, модифицированных оксидом три-*n*-октилфосфина и, как следствие, селективно накапливающихся в цилиндрических доменах ПВП, приводит к изменению их ориентации с латеральной (параллельной плоскости подложки) на вертикальную.²⁰⁵ Отметим, что аналогичный эффект переориентации доменов вызывают и глобулярные макромолекулы (наночастицы — в терминологии авторов) ферритина в пленке сополимера ПЭО–П2ВП.²⁰⁵

При исследовании морфологических переходов в пленках ПС–ПЭО²⁰⁶ и ПС–ПВП,^{207–210} индуцированных нано-

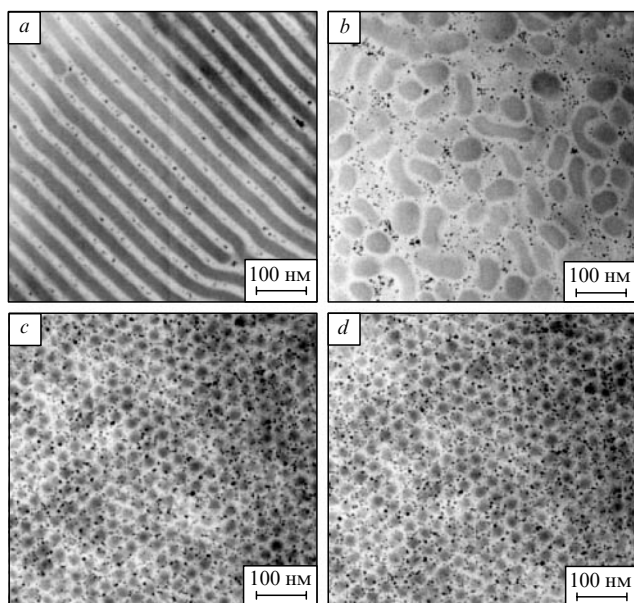


Рис. 14. ПЭМ-Изображения поперечного среза пленки ПС–П2ВП, содержащей 0.5 об.% наночастиц золота, полученные на разном расстоянии (l) от поверхности образца.²¹⁰ $l = 27$ (a), 36 (b), 52 (c) и 95 мкм (d).

частицами CdSe^{206, 207} или Au,^{208–210} установлено, что с увеличением объемной концентрации наночастиц ($c_{\text{нч}}$) наблюдаются переходы порядок–порядок (например, цилиндрических доменов ПВП в ламелярную структуру²⁰⁷) и/или порядок–беспорядок²⁰⁸ (см. также^{190, 211}). В этой связи следует отметить работу²¹⁰, авторы которой впервые наблюдали возникновение градиента концентрации наночастиц по толщине пленки в системе ПС–П2ВП/Au. Об этом свидетельствовал, в частности, анализ ПЭМ-изображений поперечных срезов пленки с содержанием наночастиц ~ 0.5 об.%. Наночастицы были модифицированы тиолированными ПС и селективно накапливались в ПС-доменах блоксополимера. Показано (рис. 14), что с увеличением расстояния от границы с воздухом концентрация наночастиц в пленке возрастает. Как следствие, в ней происходят морфологические переходы от ламелярной структуры через неупорядоченную к структуре, характеризующейся сферической формой доменов. По мнению авторов статьи²¹⁰, градиент концентрации наночастиц связан с более быстрым испарением растворителя из поверхностного слоя полимера.

На основании полученных результатов предложены фазовые диаграммы для систем ПС–ПВП/CdSe (см.²⁰⁷) и ПС–ПВП/Au.²⁰⁸ В этой связи упомянем теоретические работы^{202, 203}. Расчеты показали,²⁰² что введение наночастиц в матрицу сополимера приводит к заметному сдвигу температуры перехода порядок–беспорядок, причем этот эффект сильнее выражен в случае частиц меньшего размера.

Одно из основных условий «встраивания» наночастиц в домены того или иного блока сополимера — минимизация межфазной энергии на границе между полимером, образующим данный блок, и наночастицей. Для решения этой задачи поверхность частиц модифицируют с помощью соединений, имеющих сродство к одному из блоков.^{205–223} В качестве таких соединений могут выступать поверхностно-активные вещества,²¹¹ низкомолекулярные тиолы,^{206, 217–219} гомополимеры^{208–210, 212–214, 220–222} или блоксополимеры той же либо

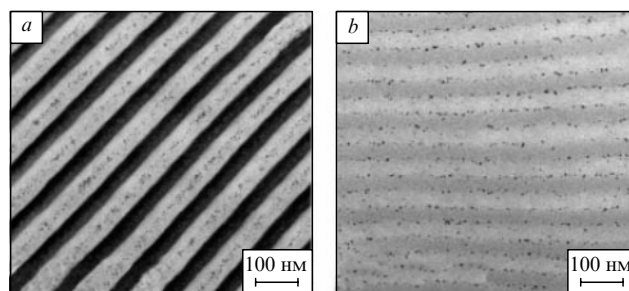


Рис. 15. ПЭМ-Изображения поперечных срезов композитных пленок ПС–П2ВП/Au, полученных при смешении сополимера с наночастицами золота, модифицированными ПС (a) и смесью ПС–П2ВП в соотношении 4 : 1 (b).²¹³

иной природы,^{214–216} статистические сополимеры²¹² и другие соединения.^{205, 207, 223} Так, в работе²¹³ для модификации наночастиц золота использовали тиолированные ПС или П2ВП, а также смесь этих полимеров. «Прививка» макромолекул на поверхность частиц осуществлялась за счет образования связи S–Au. Микрофотографии поперечных срезов композитных пленок ПС–ПВП/Au, полученных поливом из дисперсии наночастиц в растворе сополимера, приведены на рис. 15. Видно (см. рис. 15, a), что частицы, покрытые ПС, находятся в центре ламелей ПС (обратная картина наблюдается для частиц П2ВП/Au). В то же время наночастицы, модифицированные смесью ПС и П2ВП, адсорбируются на поверхности раздела блоков (см. рис. 15, b). По мнению авторов статьи²¹², на локализацию частиц в матрице блоксополимера существенно влияет плотность прививки макромолекул-модификаторов. Если она высока, частицы располагаются ближе к центру доменов, а если низка — на междоменной границе.

В предыдущем разделе мы упоминали о возможности синтеза наночастиц палладия в концентрированном растворе ПИ–П2ВП^{188, 189} (аналогичный процесс может быть проведен и в растворе гомополимера П2ВП²¹⁴). При этом на поверхности частиц образуется достаточно плотный адсорбционный слой вследствие сильного взаимодействия палладия с цепями П2ВП. Результаты работ^{190, 214, 215} свидетельствуют о том, что полученные таким способом наночастицы палладия при их введении в пленку блоксополимера ПИ–П2ВП селективно накапливаются в центральной области доменов П2ВП. В то же время характер распределения внутри доменов частиц, покрытых ПИ–П2ВП, зависит от отношения длин (степеней полимеризации) П2ВП-блоков сополимероматрицы и «стабилизатора» ($N_{\text{м}}/N_{\text{с}}$).²¹⁵ Если $N_{\text{м}}$ заметно больше $N_{\text{с}}$, наночастицы концентрируются вблизи междоменных границ, в обратной ситуации — в центре ламелей, а при $N_{\text{м}} \approx N_{\text{с}}$ имеет место равномерное распределение частиц по домену.

Оригинальный способ управления структурой нанокомпозитной пленки ПС–ПММА/Au предложен в работе²¹⁶, авторы которой использовали для функционализации поверхности наночастиц блоксополимер стирола и этиленгликоля (ПС–ПЭГ), тиолированный по концу ПС-цепи. Блоки сополимера были соединены по реакции Дильса–Альдера. В экспериментах использовали пленки из ПС–ПММА разной молекулярной массы. ПЭМ-Анализ поперечных срезов композитных пленок, сформированных из смешанного раствора, содержащего ПС–ПММА и функционализированные наночастицы золота, показал, что сразу

после получения нанокompозита ПС–ПММА/Au наблюдаются два типа распределения наночастиц по его сечению. В случае ПС(38)–ПММА(37), размер ламелярных доменов в котором сопоставим с диаметром частиц, имеет место равномерное распределение последних в матрице сополимера. В случае сополимеров большей молекулярной массы (ПС(90)–ПММА(90) и ПС(170)–ПММА(168)) частицы локализуются в доменах ПММА вследствие преимущественного взаимодействия ПЭГ с ПММА. Независимо от молекулярной массы матричного сополимера отжиг композитных пленок в течение 24 ч при 120°C приводил к отщеплению ПЭГ-блока и миграции покрытых слоем ПС наночастиц золота из доменов ПММА в домены ПС.

Исследованию взаимосвязи между размером доменов блоксополимера (l), диаметром наночастиц (d) и структурой нанокompозитной пленки посвящены работы^{203, 204} (см. также^{217, 218, 220}). Для решения этой задачи авторы статьи²⁰⁴ использовали комбинацию методов самосогласованного поля и функционала плотности. Анализ профилей плотности показал, что большие частицы (для которых $d/l > 0.3$) имеют тенденцию встраиваться в центр соответствующего домена, чтобы уменьшить потери в конформационной энтропии контактирующих с ними цепей и, следовательно, свободную энергию системы. Частицы меньшего размера (для которых $d/l < 0.2$) адсорбируются на междоменной границе, поскольку в этом случае выигрыш в трансляционной энтропии наночастиц превышает потери в конформационной энтропии макромолекул.

Результаты экспериментальной работы²¹⁷ достаточно хорошо согласуются с приведенными выше теоретическими данными. В системе, состоящей из симметричного блоксополимера стирола и этиленпропилена (ПС–ПЭП), частиц кремнезема диаметром 21.5 нм ($d/l = 0.26$) и наночастиц золота диаметром 3.5 нм ($d/l = 0.06$), имела место локализация больших частиц в центре ламелей ПЭП, а малых — на междоменных границах.

В заключение этого раздела отметим работу²²¹, авторы которой продемонстрировали возможность встраивания золотых наностержней, модифицированных ПЭГ, в матрицу ПС–ПММА. Показано, что наностержни локализуются в ламелярных доменах ПММА. Контролируя отношение размера доменов к диаметру наностержней, можно обеспечить заданную ориентацию последних внутри домена (при $d \approx l$ они располагаются параллельно плоскости ламели). Отжиг образца в парах растворителя приводит к возникновению градиента концентрации наностержней по толщине композитной пленки (аналогичный эффект наблюдали в работе²¹⁰). На границе с воздухом значение $c_{\text{нч}}$ минимально, а вблизи подложки — максимально. По мнению авторов статьи²²¹, такой градиент обусловлен более быстрым испарением растворителя из поверхностного слоя пленки и энтропийным «выталкиванием» наностержней к подложке.

4. Осаждение наночастиц из коллоидного раствора на поверхность структурированных пленок диблоксополимеров

Осаждение наночастиц из коллоидного раствора — перспективный метод формирования двумерных ансамблей наночастиц с заданной структурой. Обязательным условием его реализации является наличие тех или иных специфических взаимодействий (сродства) между наночастицами и одним из блоков сополимера. Так, при осаждении на поверхность структурированной (фазово-разделенной) пленки

ПС–ПММА наночастиц золота, модифицированных додекантиолом, из дисперсии в толуоле[†] они преимущественно накапливаются в доменах ПС.²²⁴ При этом образуются двумерные ансамбли, геометрия которых отражает структуру исходной пленки сополимера. (Отметим, что по такой же схеме были получены композитные пленки на основе ПС–П4ВП, содержащие наночастицы золота и селенида кадмия.²²⁵)

Согласно данным работы²²⁶, при использовании наночастиц золота, модифицированных терпиридиниевым производным додекантиола, существует возможность их квазидвумерной сшивки в сформированных ансамблях путем обработки образца раствором $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$. Такая сшивка происходит за счет образования комплекса между терпиридиновыми группами соседних частиц и ионом железа. Благодаря сшивке ансамбли наночастиц способны сохранять свою структуру даже после отжига образца в парах растворителя, «хорошего» для обоих блоков сополимера.

Оригинальный способ, заключающийся в нанесении капли коллоидного раствора на вращающуюся подложку, покрытую пленкой сополимера ПС–ПММА с вертикально ориентированными элементами фазово-разделенной структуры (ламелями или цилиндрами), использован²²⁷ для получения упорядоченных двумерных структур из сферических частиц CdSe/ZnS , Fe_2O_3 , наностержней ZnO , а также ансамблей смешанного состава (см. также²²⁸). Схема этого эксперимента представлена на рис. 16. Перед осаждением наночастиц пленку сополимера выдерживали в парах растворителя, селективного по отношению к тому или иному блоку. Как следствие, пленка с ламелярной структурой приобретала характерный рельеф в виде наноразмерных бороздок, а ее поверхность покрывалась тонким слоем полимера соответствующего блока. В обоих случаях в процессе осаждения в центробежном поле наночастицы накапливались именно в этих бороздках. При травлении такого образца пучком электронов происходит более быстрая деструкция цепей ПММА (по сравнению с цепями ПС), что может приводить к обращению его структуры и открывает возможность конструирования сложных систем путем последующего нанесения коллоидного раствора, содержащего частицы иной природы.

Кроме того, можно осаждать частицы на нанопористые пленки-темплаты, полученные вытравливанием одного из блоков сополимера (см. раздел II.1). Именно такой способ получил наибольшее распространение. Как правило, при этом используют темплаты из сополимера ПС–ПММА.^{228–233} Одними из первых данный способ применили в работе²²⁹. Показано, что при погружении нанопористого шаблона из ПС–ПММА в органоэль CdSe происходит встраивание наночастиц в поры. По мнению авторов исследований^{181, 229}, для эффективного протекания этого процесса необходимо выполнение двух условий: диаметр частиц должен быть меньше диаметра пор, а их сродство к материалу темплата (в данном случае к ПС) должно быть низким.

В более поздних работах с использованием методов электрофоретического осаждения²³⁰ и флотации²³¹ сконструированы двумерные ансамбли наночастиц CdSe на нанопористых темплатах ПС–ПММА. Результаты исследова-

[†] Напомним, что этот растворитель является селективным для ПС-блока.

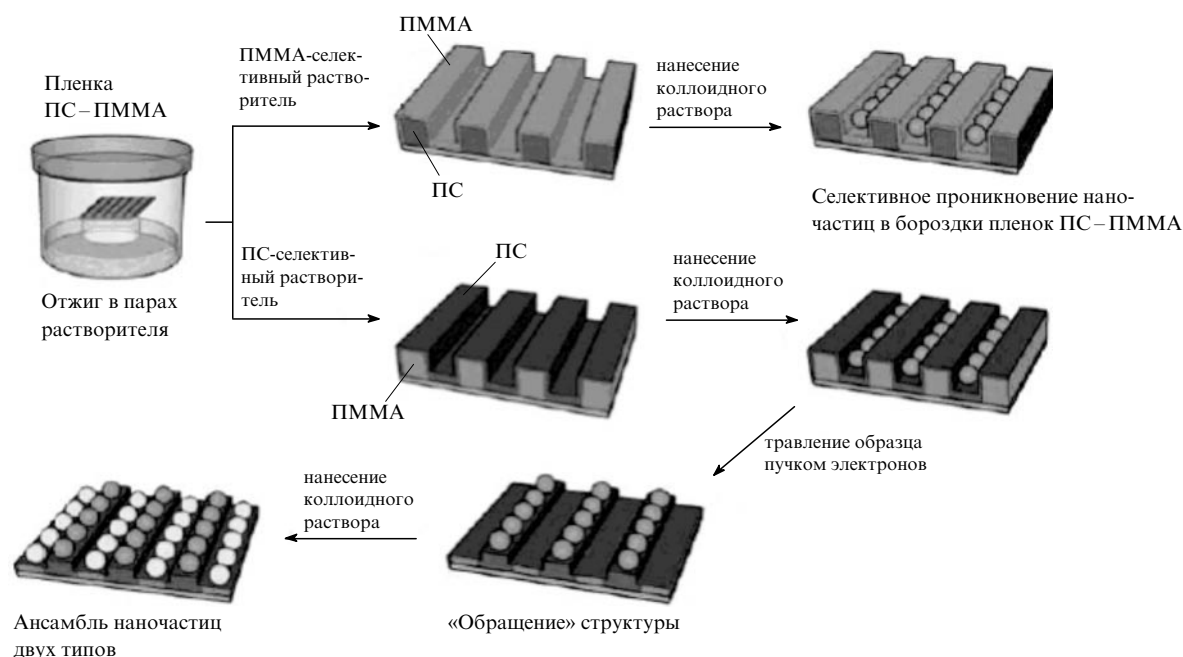


Рис. 16. Схема формирования ансамблей наночастиц в пленках-темплатах на основе ПС-ПММА.²²⁷

ния²³⁰ свидетельствуют, что степень заполнения нанопор частицами CdSe можно варьировать, изменяя прикладываемое напряжение, время процесса и концентрацию водно-метанольной дисперсии наночастиц.

В соответствии с подходом, использованным в работе²³¹, нанопористый шаблон из ПС-ПММА помещали на поверхность гидрозоля, содержащего наностержни CdSe, модифицированные ПЭГ или меркаптоундекановой кислотой. Частицы первого типа селективно накапливались в порах или каналах, образовавшихся при удалении ПММА-блоков. По мнению авторов, это обусловлено более высокой «поверхностной активностью» таких частиц (очевидно, точнее говорить о поверхностной активности ПЭГ, покрывающего наночастицы). Мы полагаем, что определенную роль может играть и наличие специфических взаимодействий между ПЭГ и функциональными группами, присутствующими на внешней поверхности пор. В то же время наностержни второго типа (модифицированные меркаптоундекановой кислотой) не проявляют каких-либо признаков селективности.

Относительно недавно была продемонстрирована возможность модифицирования внутренней поверхности (и/или «дна») пор структурированного темплата на основе блоксополимера ПС-ПММА с помощью аminosиланов или олигонуклеотидов.²³² В последнем случае процесс проводят в несколько стадий, прививая молекулы олигонуклеотида на предварительно сформированный слой аminosилана. При осаждении на такой шаблон золотых наночастиц, модифицированных олигонуклеотидами, происходит их селективное встраивание в поры за счет электростатического взаимодействия с подложкой или по механизму гибридизации олигонуклеотидов.

В заключение отметим работу²³⁴, посвященную конструированию упорядоченных двумерных ансамблей наночастиц палладия с использованием пленок-темплатов на основе блоксополимера ПС-П4ВП. Для получения нанопористого шаблона авторы вводили в раствор сополимера

низкомолекулярную добавку (2-(4-гидроксibenзолазо)бензойную кислоту), способную за счет образования водородной связи с атомом азота пиридиновой группы сольбилизоваться в доменах П4ВП. Сформированную из такого раствора пленку выдерживали в парах хлороформа либо 1,4-диоксана, что приводило к латеральной или вертикальной ориентации цилиндрических П4ВП-доменов в ПС-матрице. После этого образец промывали в этаноле для удаления низкомолекулярной добавки и погружали в гидрозоль, содержащий наночастицы палладия. Частицы селективно накапливались соответственно в порах и канавках пленки. По мнению авторов, этот эффект обусловлен специфическим взаимодействием между пиридиновыми группами П4ВП и наночастицами и действием капиллярных сил. Показано, что обработка такой системы кислородной плазмой или ее отжиг при 450°C приводит к разрушению блоксополимерного темплата и образованию упорядоченного ансамбля наночастиц.

В заключение данного раздела отметим удивительное разнообразие разработанных методов получения гетерогенных наноматериалов полимер-металл с использованием тонких немиллеллярных пленок блоксополимеров. Основой всех предложенных подходов является способность блоксополимеров к микрофазовому расслоению и формированию периодических структур разной морфологии. При этом, используя диблоксополимеры, можно варьировать не только структуру тонких пленок, но и метод введения наночастиц в полимерную матрицу: можно синтезировать наночастицы непосредственно в объеме пленки, вводить в нее заранее синтезированные частицы или же адсорбировать их на поверхности пленки. Накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный и теоретический материал дает возможность осуществления селективной локализации наночастиц в пленках различных блоксополимеров. Все это позволяет получать упорядоченные тонкопленочные композиты полимер-металл с регулируемым на наноуровне комплексом свойств.

IV. Заключение

Проблема получения высокоупорядоченных двумерных ансамблей наночастиц с использованием блоксополимерных темплатов весьма актуальна. Как показывает проведенный в представленном обзоре анализ литературных данных, одним из наиболее перспективных способов ее решения является синтез наночастиц в мицеллярных пленках дифильных диблоксополимеров. В значительной мере это связано с возможностью управления структурой и составом полученных таким способом ансамблей за счет изменения типа предшественника, параметров макромолекул блоксополимера, условий получения пленки-темплата и других рассмотренных выше факторов. Многие из возникающих при этом задач в настоящее время можно считать решенными. Как следствие, появляется все больше работ прикладного характера, посвященных использованию получаемых в рамках этого подхода упорядоченных ансамблей наночастиц (в том числе и с достаточно сложной иерархией) при создании рабочих элементов различных устройств. Число таких работ будет, несомненно, возрастать, однако, остаются открытыми многие фундаментальные вопросы, для ответа на которые требуются дальнейшие исследования. В первую очередь это касается более глубокого понимания количественных взаимосвязей между параметрами мицелл диблоксополимеров в растворе (пустых и загруженных предшественником), их монослойных пленок и получаемых в результате двумерных ансамблей наночастиц разной природы.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00834).

Литература

1. В.В.Климов. *Успехи физ. наук*, **178**, 875 (2008)
2. M.E.Stewart, C.R.Anderton, L.B.Thompson, J.Maria, S.K.Gray, J.A.Rogers, R.G.Nuzzo. *Chem. Rev.*, **108**, 494 (2008)
3. В.И.Полдугин. *Успехи химии*, **73**, 123 (2004) [*Russ. Chem. Rev.*, **73**, 115 (2004)]
4. L.Delzeit, C.V.Nguyen, B.Chen, R.Stevens, A.Cassell, J.Han, M.Meuyappan. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5629 (2002)
5. C.L.Haynes, R.P.Van Duyne. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5599 (2001)
6. K.M.Chen, X.Jiang, C.L.Kimerling, P.T.Hammond. *Langmuir*, **16**, 7825 (2000)
7. Q.Li, J.Zheng, Z.Liu. *Langmuir*, **19**, 166 (2003)
8. H.X.He, H.Zhang, Q.G.Li, T.Zhu, S.F.Y.Li, Z.F.Liu. *Langmuir*, **16**, 3846 (2000)
9. P.C.Hidber, W.Helbig, E.Kim, G.M.Whitesides. *Langmuir*, **12**, 1375 (1996)
10. A.Swami, A.Kumar, P.R.Selvakannan, S.Mandal, M.Sastry. *J. Colloid Interface Sci.*, **260**, 367 (2003)
11. J.F.Ciebien, R.T.Clay, B.H.Sohn, R.E.Cohen. *New J. Chem.*, 685 (1998)
12. I.W.Hamley. *Nanotechnology*, **14**, R39 (2003)
13. L.Cui, B.Li, Y.Han. *Langmuir*, **23**, 3349 (2007)
14. J.H.Wei, D.C.Coffey, D.S.Ginger. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 24324 (2006)
15. S.Förster, M.Konrad. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2671 (2003)
16. P.F.Green. *J. Polym. Sci. B*, **41**, 2219 (2003)
17. M.Li, C.A.Coenjarts, C.K.Ober. *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 183 (2005)
18. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
19. S.Förster, M.Antonietti. *Adv. Mater.*, **10**, 195 (1998)
20. Y.N.Ch.Chan, G.S.W.Craig, R.R.Schrock, R.E.Cohen. *Chem. Mater.*, **4**, 885 (1992)
21. Y.N.Ch.Chan, R.R.Schrock, R.E.Cohen. *Chem. Mater.*, **4**, 24 (1992)
22. S.A.Jenekhe, X.L.Chen. *Science*, **283**, 372 (1999)
23. O.V.Borisov, E.B.Zhulina. *Macromolecules*, **36**, 10029 (2003)
24. G.A.McConnell, A.P.Gast. *Macromolecules*, **30**, 435 (1997)
25. I.W.Hamley, C.Daniel, W.Mingvanish, S.M.Mai, C.Booth, L.Messe, A.J.Ryan. *Langmuir*, **16**, 2508 (2000)
26. S.-Y.Park, Y.-J.Chang, B.L.Farmer. *Langmuir*, **22**, 11369 (2006)
27. M.Antonietti, S.Heinz, M.Schmidt, C.Rosenauer. *Macromolecules*, **27**, 3276 (1994)
28. L.Bronstein, D.Chernyshov, P.Valetsy, N.Tkachenko, H.Lemmetyinen, J.Hartmann, S.Förster. *Langmuir*, **15**, 83 (1999)
29. L.M.Bronstein, S.N.Sidorov, P.M.Valetsy, J.Hartmann, H.Cölfen, M.Antonietti. *Langmuir*, **15**, 6256 (1999)
30. L.Lei, J.-F.Gohy, N.Willet, J.-X.Zhang, S.Varshney, R.Jérôme. *Polymer*, **45**, 4375 (2004)
31. Y.Boontongkong, R.E.Cohen. *Macromolecules*, **35**, 3647 (2002)
32. D.-H.Park. *Nanotechnology*, **18**, 365303 (2007)
33. J.P.Spatz, A.Roescher, M.Möller. *Adv. Mater.*, **8**, 337 (1996)
34. L.M.Bronstein, D.M.Chernyshov, G.I.Timofeeva, L.V.Dubrovina, P.M.Valetsy, E.S.Obolonkova, A.R.Khokhlov. *Langmuir*, **16**, 3626 (2000)
35. О.В.Дементьева, Е.А.Скрылева, А.В.Зайцева, В.М.Рудой. *Коллоид. журн.*, **71**, 744 (2009)
36. H.Shen, L.Zhang, A.Eisenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2728 (1999)
37. Y.M.Lam, L.Song, Y.C.Moy, L.Xi, C.Boothroyd. *J. Colloid Interface Sci.*, **317**, 255 (2008)
38. K.A.Cogan, A.P.Gast, M.Capel. *Macromolecules*, **24**, 6512 (1991)
39. Y.H.Cho, J.E.Yang, J.S.Lee. *Mater. Sci. Eng., C*, **24**, 293 (2004)
40. G.Riess. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1107 (2003)
41. J.-F.Gohy. *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 65 (2005)
42. P.Alexandridis, L.Yang. *Macromolecules*, **33**, 5574 (2000)
43. S.Krishnamoorthy, R.Pugin, J.Brugger, H.Heinzelmann, C.Hinderling. *Adv. Mater.*, **20**, 1962 (2008)
44. M.Aizawa, J.M.Buriak. *Chem. Mater.*, **19**, 5090 (2007)
45. S.Krishnamoorthy, R.Pugin, J.Brugger, H.Heinzelmann, C.Hinderling. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1469 (2006)
46. В.В.Терехин, О.В.Дементьева, А.В.Большакова, А.В.Зайцева, В.М.Рудой. В кн. *Сборник статей XV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»*. Т. 1. МПГТУ, Йошкар-Ола, 2008. С. 168
47. B.Kim, S.Park, T.J.McCarthy, T.P.Russell. *Small*, **3**, 1869 (2007)
48. N.Ouarti, P.Viville, R.Lazzaroni, E.Minatti, M.Schappacher, A.Defieux, R.Borsali. *Langmuir*, **21**, 1180 (2005)
49. J.P.Spatz, S.Sheiko, M.Möller. *Macromolecules*, **29**, 3220 (1996)
50. J.Hahn, S.E.Webber. *Langmuir*, **20**, 1489 (2004)
51. S.Park, B.Kim, O.Yavuzcetin, M.T.Tuominen, T.P.Russell. *ACS Nano*, **2**, 1363 (2008)
52. T.Xu, J.Stevens, J.A.Villa, J.T.Goldbach, K.W.Guarini, C.T.Black, C.J.Hawker, T.P.Russell. *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 698 (2003)
53. S.-H.Yun, S.I.Yoo, J.C.Jung, W.-C.Zin, B.-H.Sohn. *Chem. Mater.*, **18**, 5646 (2006)
54. S.Krishnamoorthy, R.Pugin, J.Brugger, H.Heinzelmann, A.C.Hoogerwerf, C.Hinderling. *Langmuir*, **22**, 3450 (2006)
55. J.Q.Lu, S.S.Yi. *Langmuir*, **22**, 3951 (2006)
56. В.В.Терехин, О.В.Дементьева, А.В.Зайцева, В.М.Рудой. В кн. *Материалы II Международного форума по нанотехнологиям. Электронная версия*. Москва, 2009. Реферат 027
57. S.N.Sidorov, L.M.Bronstein, Y.A.Kabachii, P.M.Valetsy, P.L.Soo, D.Maysinger, A.Eisenberg. *Langmuir*, **20**, 3543 (2004)
58. F.S.Bates, G.H.Fedrickson. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990)

59. В.В.Терехин, О.В.Дементьева, А.В.Зайцева, В.М.Рудой. *Коллоид. журн.*, (в печати) (2011)
60. L.Bronstein, E.Krämer, B.Berton, C.Burger, S.Förster, M.Antonietti. *Chem. Mater.*, **11**, 1402 (1999)
61. M.V.Seregina, L.M.Bronstein, O.A.Platonova, D.M.Chernyshov, P.M.Valetsy, J.Hartmann, E.Wenz, M.Antonietti. *Chem. Mater.*, **9**, 923 (1997)
62. L.M.Bronstein, S.N.Sidorov, V.Zhirov, D.Zhirov, Y.A.Kabachii, S.Y.Kochev, P.M.Valetsy, B.Stein, O.I.Kiseleva, S.N.Polyakov, E.V.Shtykova, E.V.Nikulina, D.I.Svergun, A.R.Khokhlov. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18786 (2005)
63. P.L.Soo, S.N.Sidorov, J.Mui, L.M.Bronstein, H.Vali, A.Eisenberg, D.Maysinger. *Langmuir*, **23**, 4830 (2007)
64. L.M.Bronstein, M.Kostylev, E.Shtykova, T.Vlahu, X.Huang, B.D.Stein, A.Bykov, N.B.Remmes, D.V.Baxter, D.I.Svergun. *Langmuir*, **24**, 12618 (2008)
65. W.L.Leong, P.S.Lee, A.Lohani, Y.M.Lam, T.Chen, S.Zhang, A.Dodabalapur, S.G.Mhaisalkar. *Adv. Mater.*, **20**, 2325 (2008)
66. S.Mössmer, J.P.Spatz, M.Möller, T.Aberle, J.Schmidt, W.Burchard. *Macromolecules*, **33**, 4791 (2000)
67. S.Klingelhöfer, W.Heitz, A.Greiner, S.Oestreich, S.Förster, M.Antonietti. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10116 (1997)
68. J.P.Spatz, S.Mössmer, C.Hartmann, M.Möller, T.Herzog, M.Krieger, H.-G.Boyen, P.Ziemann, B.Kabius. *Langmuir*, **16**, 407 (2000)
69. G.Kästle, H.-G.Boyen, F.Weigl, G.Lengl, T.Herzog, P.Ziemann, S.Reithmüller, O.Mayer, C.Hartmann, J.P.Spatz, M.Möller, M.Ozawa, F.Banhart, M.G.Garnier, P.Oelhafen. *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 853 (2003)
70. R.Glass, M.Möller, J.P.Spatz. *Nanotechnology*, **14**, 1153 (2003)
71. В.В.Терехин, О.В.Дементьева, А.В.Зайцева, В.В.Высоцкий, В.В.Матвеев, В.М.Рудой. В кн. *Сборник статей XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»*. Т. 2. МагГТУ, Йошкар-Ола, 2009. С. 110
72. J.Bansmann, S.Kielbassa, H.Hoster, F.Weigl, H.G.Boyen, U.Wiedwald, P.Ziemann, R.J.Behm. *Langmuir*, **23**, 10150 (2007)
73. R.D.Bennett, A.C.Miller, N.T.Kohen, P.T.Hammond, D.J.Irvine, R.E.Cohen. *Macromolecules*, **38**, 10728 (2005)
74. W.Hwang, J.-H.Choi, T.H.Kim, J.Sung, J.-M.Myung, D.-G.Choi, B.-H.Sohn, S.S.Lee, D.H.Kim, C.Park. *Chem. Mater.*, **20**, 6041 (2008)
75. G.Lengl, A.Plett, P.Ziemann, J.P.Spatz, M.Möller. *Appl. Phys. A*, **72**, 679 (2001)
76. C.-A.Daia, Y.-L.Wu, Y.-H.Lee, C.-J.Chang, W.-F.Su. *J. Cryst. Growth*, **288**, 128 (2006)
77. M.Aizawa, J.M.Buriak. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8932 (2005)
78. N.L.Rosi, C.A.Mirkin. *Chem. Rev.*, **105**, 1547 (2005)
79. J.Homola. *Chem. Rev.*, **108**, 462 (2008)
80. M.Arnold, M.Schwieder, J.Blümmel, E.A.Cavalcanti-Adam, M.López-García, H.Kessler, B.Geigerc, J.P.Spatz. *Soft Matter*, **5**, 72 (2009)
81. Y.Gu, J.St-Pierre, H.J.Ploehn. *Langmuir*, **24**, 12680 (2008)
82. R.Glass, M.Arnold, E.A.Cavalcanti-Adam, J.Blümmel, C.Haferkemper, C.Dodd, J.P.Spatz. *New J. Phys.*, **6**, 101 (2004)
83. S.Bhavioripudi, E.Mile, S.A.Steiner III, A.T.Zare, M.S.Dresselhaus, A.M.Belcher, J.Kong. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1516 (2007)
84. T.F.Jaramillo, S.-H.Baeck, B.Roldan Cuenya, E.W.McFarland. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7148 (2003)
85. B.Roldan Cuenya, S.-H.Baeck, T.F.Jaramillo, E.W.McFarland. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12928 (2003)
86. S.Kielbassa, A.Häbich, J.Schnaidt, J.Bansmann, F.Weigl, H.-G.Boyen, P.Ziemann, R.J.Behm. *Langmuir*, **22**, 7873 (2006)
87. C.Selhuber, J.Blümmel, F.Czerwinski, J.P.Spatz. *Nano Lett.*, **6**, 267 (2006)
88. B.N.Mbenkum, E.Barrena, X.Zhang, M.Kelsch, H.Dosch. *Nano Lett.*, **6**, 2852 (2006)
89. T.N.Krauss, E.Barrena, T.Lohmüller, M.Kelsch, A.Breitling, P.A.van Aken, J.P.Spatz, H.Dosch. *Chem. Mater.*, **21**, 5010 (2009)
90. G.A.Ozin, A.C.Arsenault. *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanomaterials*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005
91. S.-H.Yun, B.-H.Sohn, J.C.Jung, W.-C.Zin, M.Ree, J.W.Park. *Nanotechnology*, **17**, 450 (2006)
92. B.Gorzelnik, P.Mela, M.Moeller. *Nanotechnology*, **17**, 5027 (2006)
93. R.Glass, M.Arnold, J.Blümmel, A.Küller, M.Möller, J.P.Spatz. *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 569 (2003)
94. M.Geissler, Y.Xia. *Adv. Mater.*, **16**, 1249 (2004)
95. J.-S.Wi, T.-Y.Lee, H.-M.Kim, H.-S.Lee, S.-W.Nam, I.J.Shin, K.H.Shin, K.-B.Kim. *Adv. Mater.*, **19**, 3469 (2007)
96. J.P.Spatz, T.Herzog, S.Mösmer, P.Ziemann, M.Möller. *Adv. Mater.*, **15**, 829 (2003)
97. M.Haupt, S.Miller, R.Glass, M.Arnold, R.Sauer, K.Thonke, M.Möller, J.P.Spatz. *Adv. Mater.*, **11**, 149 (1999)
98. M.Haupt, S.Miller, A.Ladenburger, R.Sauer, K.Thonke, J.P.Spatz, S.Riethmüller, M.Möller, F.Banhart. *J. Appl. Phys.*, **91**, 6057 (2002)
99. B.Koslowski, S.Strobel, Th.Herzog, B.Heinz, H.G.Boyen, R.Notz, P.Ziemann, J.P.Spatz, M.Möller. *J. Appl. Phys.*, **87**, 7533 (2000)
100. T.Lohmüller, M.Helgert, M.Sundermann, R.Brunner, J.P.Spatz. *Nano Lett.*, **8**, 1429 (2008)
101. S.Kronholz, S.Rathgeber, S.Karthäuser, H.Kohlstedt, S.Clemens, T.Schneller. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 2346 (2006)
102. R.D.Bennett, A.J.Hart, A.C.Miller, P.T.Hammond, D.J.Irvine, R.E.Cohen. *Langmuir*, **22**, 8273 (2006)
103. E.Pál, A.Oszkó, P.Mela, M.Möller, I.Dékány. *Colloids Surf., A*, **331**, 213 (2008)
104. H.Qi, D.Yuan, J.Liu. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6158 (2007)
105. S.-H.Yun, B.-H.Sohn, J.C.Jung, W.-C.Zin, J.-K.Lee, O.Song. *Langmuir*, **21**, 6548 (2005)
106. S.Bhavioripudi, J.Qi, E.L.Hu, A.M.Belcher. *Nano Lett.*, **7**, 3512 (2007)
107. C.Lee, J.-H.Kwon, J.-S.Lee, Y.-M.Kim, Y.Choi, H.Shin, J.Lee, B.-H.Sohn. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 153506 (2007)
108. R.D.Bennett, A.J.Hart, R.E.Cohen. *Adv. Mater.*, **18**, 2274 (2006)
109. Q.Fu, S.Huang, J.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6124 (2004)
110. S.Bhavioripudi, A.Reina, J.Qi, J.Kong, A.M.Belcher. *Nanotechnology*, **17**, 5080 (2006)
111. J.Lu, S.S.Yi, T.Kopley, C.Qian, J.Liu, E.Gulari. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6655 (2006)
112. J.Q.Lu. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10344 (2008)
113. P.Xu, X.Ji, H.Yang, J.Qi, W.Zheng, V.Abetz, S.Jiang, J.Shen. *Mater. Chem. Phys.*, **119**, 249 (2010)
114. F.Gao, L.Zhang, S.Huang. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2323 (2010)
115. S.Lastella, Y.J.Jung, H.Yang, R.Vajtai, P.M.Ajayan, C.Y.Ryu, D.A.Rider, I.Manners. *J. Mater. Chem.*, **14**, 1791 (2004)
116. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.Avouris. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer-Verlag, New York, 2001
117. A.Frömsdorf, A.Kornowski, S.Pütter, H.Stillrich, L.-T.Lee. *Small*, **3**, 880 (2007)
118. L.Song, Y.M.Lam, C.Boothroyd, P.W.Teo. *Nanotechnology*, **18**, 135605 (2007)
119. X.Li, K.H.A.Lau, D.H.Kim, W.Knoll. *Langmuir*, **21**, 5212 (2005)
120. C.-C.Weng, K.-F.Hsu, K.-H.Wei. *Chem. Mater.*, **16**, 4080 (2004)
121. J.Peng, W.Knoll, C.Park, D.H.Kim. *Chem. Mater.*, **20**, 1200 (2008)
122. Z.Sun, M.Wolkenhauer, G.-G.Bumbu, D.H.Kim, J.S.Gutmann. *Physica B*, **357**, 141 (2005)
123. J.Spatz, S.Mösmer, M.Möller, M.Kocher, D.Neher, G.Wegner. *Adv. Mater.*, **10**, 473 (1998)

124. M.Brust, M.Walker, D.Bethell, D.J.Schiffrin, R.J.Whyman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994)
125. G.A.Roescher, M.Möller. *Adv. Mater.*, **7**, 151 (1995)
126. S.P.Anthony, J.K.Kim. *Chem. Commun.*, 1193 (2008)
127. S.P.Anthony. *Mater. Lett.*, **63**, 773 (2009)
128. K.R.Brown, D.G.Walter, M.J.Natan. *Chem. Mater.*, **12**, 346 (2000)
129. L.Cao, L.Tong, P.Diao, T.Zhu, Z.Liu. *Chem. Mater.*, **16**, 3239 (2004)
130. О.В.Дементьева, М.Е.Карцева, А.В.Большакова, О.Ф.Верещагина, В.А.Огарев, М.А.Калинина, В.М.Рудой. *Коллоид. журн.*, **67**, 149 (2005)
131. T.Lohmueller, E.Bock, J.P.Spatz. *Adv. Mater.*, **20**, 2297 (2008)
132. S.Kumar, H.Yang, S.Zou. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12933 (2007)
133. K.Albrecht, A.Mourran, M.Moeller. *Adv. Polym. Sci.*, **200**, 57 (2006)
134. E.S.Patyukova, I.I.Potemkin. *Langmuir*, **23**, 12356 (2007)
135. I.Tokareva, S.Minko, J.H.Fendler, E.Hutter. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15950 (2004)
136. S.Qu, X.-W.Zhang, Z.-G.Yin, J.-B.You, N.-F.Chen. *Chin. Phys. Lett.*, **24**, 3520 (2007)
137. A.Ethirajan, U.Wiedwald, H.-G.Boyen, B.Kern, L.Han, A.Klimmer, F.Weigl, G.Kästle, P.Ziemann, K.Fauth, J.Cai, R.J.Behm, A.Romanyuk, P.Oelhafen, P.Walther, J.Biskupek, U.Kaiser. *Adv. Mater.*, **19**, 406 (2007)
138. Y.Gao, X.W.Zhang, Z.G.Yin, S.Qu, J.B.You, N.F.Chen. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1 (2010)
139. S.Qu, X.W.Zhang, Y.Gao, J.B.You, Y.M.Fan, Z.G.Yin, N.F.Chen. *Nanotechnology*, **19**, 135704 (2008)
140. E.M.Sulman, V.G.Matveeva, M.G.Sulman, G.N.Demidenko, P.M.Valetsy, B.Stein, T.Mates, L.M.Bronstein. *J. Catal.*, **262**, 150 (2009)
141. B.-H.Sohn, S.-I.Yoo, B.-W.Seo, S.-H.Yun, S.-M.Park. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12734 (2001)
142. B.-H.Sohn, J.-M.Choi, S.I.Yoo, S.-H.Yun, W.-C.Zin, J.C.Jung, M.Kanehara, T.Hirata, T.Teranishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6368 (2003)
143. S.I.Yoo, J.-H.Kwon, B.-H.Sohn. *J. Mater. Chem.*, **17**, 2969 (2007)
144. H.Acharya, J.Sung, B.-H.Sohn, D.H.Kim, K.Tamada, C.Park. *Chem. Mater.*, **21**, 4248 (2009)
145. S.H.Bae, S.I.Yoo, W.K.Bae, S.Lee, J.-K.Lee, B.-H.Sohn. *Chem. Mater.*, **20**, 4185 (2008)
146. T.Teranishi, S.Hasegawa, T.Shimizu, M.Miyake. *Adv. Mater.*, **13**, 1699 (2001)
147. S.Zou, R.Hong, T.Emrick, G.C.Walker. *Langmuir*, **23**, 1612 (2007)
148. S.I.Yoo, B.-H.Sohn, W.-C.Zin, J.C.Jung, C.Park. *Macromolecules*, **40**, 8323 (2007)
149. J.-J.Chang, J.-H.Kwon, S.I.Yoo, C.Park, B.-H.Sohn. *J. Mater. Chem.*, **19**, 1621 (2009)
150. J.-S.Lee, Y.-M.Kim, J.-H.Kwon, H.Shin, B.-H.Sohn, J.Lee. *Adv. Mater.*, **21**, 178 (2009)
151. M.Aizawa, J.M.Buriak. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5877 (2006)
152. S.-M.Jeon, K.-Y.Jang, S.H.Lee, H.-W.Park, B.-H.Sohn. *Langmuir*, **24**, 11137 (2008)
153. V.Abetz, P.F.W.Simon. *Adv. Polym. Sci.*, **189**, 125 (2005)
154. I.W.Hamley. *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 1161 (2009)
155. X.Zhang, B.C.Berry, K.G.Yager, S.Kim, R.L.Jones, S.Satija, D.L.Pickel, J.F.Douglas, A.Karim. *ACS Nano*, **2**, 2331 (2008)
156. A.Niemz, K.Bandyopadhyay, E.Tan, K.Cha, S.M.Baker. *Langmuir*, **22**, 11092 (2006)
157. P.Mansky, Y.Liu, E.Huang, T.P.Russell, C.Hawker. *Science*, **275**, 1458 (1997)
158. U.Jeong, D.Y.Ryu, D.H.Kho, D.H.Lee, J.K.Kim, T.P.Russell. *Macromolecules*, **36**, 3626 (2003)
159. U.Jeong, D.Y.Ryu, D.H.Kho, J.K.Kim, J.T.Goldbach, D.H.Kim, T.P.Russell. *Adv. Mater.*, **16**, 533 (2004)
160. S.-J.Jeong, G.Xia, B.H.Kim, D.O.Shin, S.-H.Kwon, S.-W.Kang, S.O.Kim. *Adv. Mater.*, **20**, 1898 (2008)
161. J.I.Lee, S.H.Cho, S.-M.Park, J.K.Kim, J.K.Kim, J.-W.Yu, Y.C.Kim, T.P.Russell. *Nano Lett.*, **8**, 2315 (2008)
162. S.H.Kim, M.J.Misner, T.P.Russell. *Adv. Mater.*, **16**, 2119 (2004)
163. Y.Chen, H.Huang, Z.Hu, T.He. *Langmuir*, **20**, 3805 (2004)
164. Y.Morikawa, T.Kondo, S.Nagano, T.Seki. *Chem. Mater.*, **19**, 1540 (2007)
165. M.R.Hammond, E.Cochran, G.H.Fredrickson, E.J.Kramer. *Macromolecules*, **38**, 6575 (2005)
166. T.L.Morkved, M.Lu, T.P.Russell. *Science*, **273**, 931 (1996)
167. T.Thurn-Albrecht, R.Steiner, J.DeRouchey, C.M.Stafford, E.Huang, M.Bal, M.Tuominen, C.J.Hawker, T.P.Russell. *Adv. Mater.*, **12**, 787 (2000)
168. T.Xu, A.V.Zvelindovsky, G.J.A.Sevink, O.Gang, B.Ocko, Y.Zhu, S.P.Gido, T.P.Russell. *Macromolecules*, **37**, 6980 (2004)
169. T.Xu, A.V.Zvelindovsky, G.J.A.Sevink, K.S.Lyakhova, H.Jinnai, T.P.Russell. *Macromolecules*, **38**, 10788 (2005)
170. T.Thurn-Albrecht, J.Schotter, G.A.Kästle, N.Emley, T.Shibauchi, L.Krusin-Elbaum, K.Guarini, C.T.Black, M.T.Tuominen, T.P.Russell. *Science*, **290**, 2126 (2000)
171. E.J.W.Crossland, S.Ludwigs, M.A.Hillmyer, U.Steiner. *Soft Matter*, **3**, 94 (2007)
172. S.Park, J.-Y.Wang, B.Kim, W.Chen, T.P.Russell. *Macromolecules*, **40**, 9059 (2007)
173. M.Park, C.Harrison, P.M.Chaikin, R.A.Register, D.H.Adamson. *Science*, **276**, 1401 (1997)
174. S.Park, B.Kim, J.-Y.Wang, T.P.Russell. *Adv. Mater.*, **20**, 681 (2008)
175. D.A.Olson, L.Chen, M.A.Hillmyer. *Chem. Mater.*, **20**, 869 (2008)
176. T.Hirai, M.Leolukman, C.C.Liu, E.Han, Y.J.Kim, Y.Ishida, T.Hayakawa, M.Kakimoto, P.F.Nealey, P.Gopalan. *Adv. Mater.*, **21**, 4334 (2009)
177. J.Y.Cheng, C.A.Ross, V.Z.-H.Chan, E.L.Thomas, R.G.H.Lammertink, G.J.Vancso. *Adv. Mater.*, **13**, 1174 (2001)
178. W.A.Lopes, H.M.Jaeger. *Nature (London)*, **414**, 735 (2001)
179. H.J.Park, M.-G.Kang, L.J.Guo. *ACS Nano*, **3**, 2601 (2009)
180. K.Shin, K.A.Leach, J.T.Goldbach, D.H.Kim, J.Y.Jho, M.Tuominen, C.J.Hawker, T.P.Russell. *Nano Lett.*, **2**, 933 (2002)
181. A.Haryono, W.H.Binder. *Small*, **2**, 600 (2006)
182. R.Saito, S.Okamura, K.Ishizu. *Polymer*, **33**, 1099 (1992)
183. R.Saito, S.Okamura, K.Ishizu. *Polymer*, **34**, 1183 (1993)
184. R.Saito, K.Ishizu. *Polymer*, **36**, 4119 (1995)
185. B.-H.Sohn, B.-W.Seo, S.-I.Yoo. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1730 (2002)
186. B.H.Sohn, B.H.Seo. *Chem. Mater.*, **13**, 1752 (2001)
187. J.Chai, J.M.Buriak. *ACS Nano*, **2**, 489 (2008)
188. M.Harada, T.Hashimoto, N.Sakamoto. *Macromolecules*, **32**, 6867 (1999)
189. N.Sakamoto, M.Harada, T.Hashimoto. *Macromolecules*, **39**, 1116 (2006)
190. A.E.Ribbe, A.Okumura, K.Matsushige, T.Hashimoto. *Macromolecules*, **34**, 8239 (2001)
191. C.Mendoza, T.Pietsch, N.Gindy, A.Fahmi. *Adv. Mater.*, **20**, 1179 (2008)
192. A.W.Fahmi, M.Stamm. *Langmuir*, **21**, 1062 (2005)
193. J.I.Abes, R.E.Cohen, C.A.Ross. *Chem. Mater.*, **15**, 1125 (2003)
194. J.I.Abes, R.E.Cohen, C.A.Ross. *Mater. Sci. Eng. C*, **23**, 641 (2003)
195. S.Horiuchi, T.Fujita, T.Hayakawa, Y.Nakao. *Langmuir*, **19**, 2963 (2003)
196. D.Yin, S.Horiuchi, T.Masuoka. *Chem. Mater.*, **17**, 463 (2005)
197. I.W.Hamley. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press, Oxford, 1998
198. J.Li, K.Kamata, S.Watanabe, T.Iyoda. *Adv. Mater.*, **19**, 1267 (2007)
199. R.S.Kane, R.E.Cohen, R.Silbey. *Chem. Mater.*, **8**, 1919 (1996)

200. R.S.Kane, R.E.Cohen, R.Silbey. *Chem. Mater.*, **11**, 90 (1999)
201. H.Luo, D.Gersappe. *Macromolecules*, **37**, 5792 (2004)
202. A.I.Chervanyov, A.C.Balazs. *J. Chem. Phys.*, **119**, 3529 (2003)
203. A.J.Schultz, C.K.Hall, J.Genzer. *Macromolecules*, **38**, 3007 (2005)
204. R.B.Thompson, V.V.Ginzburg, M.W.Matsen, A.C.Balazs. *Science*, **292**, 2469 (2001)
205. Y.Lin, A.Böker, J.He, K.Sill, H.Xiang, C.Abetz, X.Li, J.Wang, T.Emrick, S.Long, Q.Wang, A.Balazs, T.P.Russell. *Nature (London)*, **434**, 55 (2005)
206. S.-W.Yeh, K.-H.Wei, Y.-S.Sun, U.-S.Jeng, K.S.Liang. *Macromolecules*, **36**, 7903 (2003)
207. S.-W.Yeh, K.-H.Wei, Y.-S.Sun, U.-S.Jeng, K.S.Liang. *Macromolecules*, **38**, 6559 (2005)
208. C.-T.Lo, B.Lee, V.G.Pol, N.L.Dietz Rago, S.Seifert, R.E.Winans, P.Thiyagarajan. *Macromolecules*, **40**, 8302 (2007)
209. C.-T.Lo, B.Lee, R.E.Winans, P.Thiyagarajan. *Macromolecules*, **40**, 641 (2007)
210. B.J.Kim, J.J.Chieu, G.-R.Yi, D.J.Pine, E.J.Kramer. *Adv. Mater.*, **17**, 2618 (2005)
211. C.-C.Weng, K.-H.Wei. *Chem. Mater.*, **15**, 2936 (2003)
212. B.J.Kim, G.H.Fredrickson, C.J.Hawker, E.J.Kramer. *Langmuir*, **23**, 7804 (2007)
213. J.J.Chieu, B.J.Kim, E.J.Kramer, D.J.Pine. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5036 (2005)
214. K.Tsutsumi, Y.Funaki, Y.Hirokawa, T.Hashimoto. *Langmuir*, **15**, 5200 (1999)
215. A.Okumura, K.Tsutsumi, T.Hashimoto. *Polym. J.*, **32**, 520 (2000)
216. P.J.Costanzo, F.L.Beyer. *Macromolecules*, **40**, 3996 (2007)
217. M.R.Bockstaller, Y.Lapetnikov, S.Margel, E.L.Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5276 (2003)
218. M.R.Bockstaller, E.L.Thomas. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10017 (2003)
219. Q.Li, J.He, E.Glogowski, X.Li, J.Wang, T.Emrick, T.P.Russell. *Adv. Mater.*, **20**, 1462 (2008)
220. B.Hamdoun. *Eur. Polym. J.*, **40**, 1559 (2004)
221. R.D.Deshmukh, Y.Liu, R.J.Composto. *Nano Lett.*, **7**, 3662 (2007)
222. V.Lauter-Pasyuk, H.J.Lauter, G.P.Gordeev, P.Müller-Buschbaum, B.P.Toperverg, M.Jernenkov, W.Petry. *Langmuir*, **19**, 7783 (2003)
223. H.Mattoussi, L.H.Radzilowski, B.O.Dabbousi, D.E.Fogg, R.R.Schrock, E.L.Thomas, M.F.Rubner, M.G.Bawendi. *J. Appl. Phys.*, **86**, 4390 (1999)
224. R.W.Zehner, W.A.Lopes, T.L.Morkved, H.Jaeger, L.R.Sita. *Langmuir*, **14**, 241 (1998)
225. C.-M.Huang, K.-H.Wei, U.-S.Jeng, H.-S.Sheu. *Macromolecules*, **41**, 6876 (2008)
226. R.Shenhar, E.Jeoung, S.Srivastava, T.B.Norsten, V.M.Rotello. *Adv. Mater.*, **17**, 2206 (2005)
227. J.G.Son, W.K.Bae, H.Kang, P.F.Nealey, K.Char. *ACS Nano*, **3**, 3927 (2009)
228. S.B.Darling, N.A.Yufa, A.L.Cisse, S.D.Bader, S.J.Sibener. *Adv. Mater.*, **17**, 2446 (2005)
229. M.J.Misner, H.Skaff, T.Emrick, T.P.Russell. *Adv. Mater.*, **15**, 221 (2003)
230. Q.Zhang, T.Xu, D.Butterfield, M.J.Misner, D.Y.Ryu, T.Emrick, T.P.Russell. *Nano Lett.*, **5**, 357 (2005)
231. Q.Zhang, S.Gupta, T.Emrick, T.P.Russell. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3898 (2006)
232. K.Bandyopadhyay, E.Tan, L.Ho, S.Bundick, S.M.Baker, A.Niemz. *Langmuir*, **22**, 4978 (2006)
233. S.Ibrahim, T.Ito. *Langmuir*, **26**, 2119 (2010)
234. B.Nandan, E.B.Gowd, N.C.Bigall, A.Eychmüller, P.Formanek, P.Simon, M.Stamm. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2805 (2009)

FORMATION OF ORDERED NANOPARTICLE ASSEMBLIES BY BLOCK COPOLYMER LITHOGRAPHY

V.V.Terekhin, O.V.Dement'eva, V.M.Rudoy

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)925-5308*

The results of experimental studies devoted to the formation of highly ordered nanoparticle assemblies on planar substrates of various natures using block copolymer lithography methods are presented. The structure and properties of such assemblies and the design of thin-film polymer – metal composites based thereon are discussed. The attention is focused on the assemblies obtained by nanoparticle synthesis in the micelles of diphilic diblock copolymers.

Bibliography — 234 references.

Received 2nd September 2010