

أنظمة نانوية التركيب من كتل بناء منخفضة الأبعاد Nanostructured Systems from Low-Dimensional Building Blocks

دونغي وانج، وماريا بي. جل، وجوانج لو، وينفينج لو

Donghai Wang, Maria P. Gil, Guang Lu, and Yunfeng Lu

٣,١ المقدمة Introduction

تُظهر المواد ذات التركيب النانوي، مثل نقاط الكم، والبلورات النانوية، والقضبان النانوية، والأسلاك النانوية، والشرائط النانوية، والشبكات النانوية [1-3]، خواص ميكانيكية، وحرارية، وبصرية، ومغناطيسية، وإلكترونية جديدة، مقارنة إلى نظيرتها الجزيئية والضحمة، بسبب تأثيرات الكم؛ لذلك تحمل مثل هذه المواد الفريدة مستقبلاً واعداءً عظيماً لطائفة كبيرة من التطبيقات، مثل تخزين الطاقة وتحويلها، وتخزين المعلومات ومعالجتها، والتحويلات الكيميائية والتنقيتات، والاستشعار البيولوجي والكيميائي، واكتشافات العقاقير والغريلة (التصفية).

يتطلب تحقيق هذه الوعود المستقبلية، نقل خواص المكونات النانوية إلى أجهزة الأبعاد، حتى يمكن استخدامها. وإحدى أهم هذه الخطوات، هي التشييد المباشر لتراكيب نانوية، بتصميم شبكات ثنائية الأبعاد 2D، وشبكات ثلاثية الأبعاد

3D، أو بتراكيب هرمية أكثر تعقيداً، أو لتجميع كتل بناء نانوية مشكلة مسبقاً في مثل هذه التراكيب الصالحة للاستخدام.

يقدم هذا الفصل – أولاً – نظرة عامة عن صناعة أنظمة ذات تراكيب نانوية، تتضمن: (i) تشييد تراكيب نانوية ثنائية وثلاثية الأبعاد، من خلال التجميع الذاتي من كتل البناء المشكلة مسبقاً. (ii) تجمعات المحاكيات الحيوية، وتجمعات أساسها التمييز الجزيئي الحيوي. (iii) تجمعات بمساعدة القالب. (iv) تجمعات بمساعدة المجال الخارجي. (v) تراكيب نانوية ثنائية وثلاثية الأبعاد بالتشييد المباشر. ومن بين هذه الطرائق، تشييد أنظمة ذات تراكيب نانوية، باستخدام تفاعلات غير تساهمية بين كتل البناء والتي توفر طريقاً فعالاً وبسيطاً؛ نظراً لأن التشييدات لمثل كتل البناء هذه، تكون متطورة بشكل جيد جداً. وأبعد من ذلك، فإن تجمعات المحاكيات الحيوية، وتجمعات أساسها التمييز الحيوي، تستعمل تفاعلات غير تساهمية معينة؛ لتشكيل أنظمة ذات تراكيب نانوية، بتصميم وتحكم أفضل. إن أسلوب التجميع بمساعدة القالب، يدمج تقنيات تصنيع من أعلى إلى أسفل، بأساليب القاع إلى القمة؛ لصناعة أنظمة أكثر تعقيداً. ونتيجة لطبيعة التفاعلات غير التساهمية الضعيفة، فقد يلزم تجميع مستحث بمجال خارجي؛ لتجميع كتل البناء في الأنظمة الموجهة. ومقارنة بأساليب التجميع أعلاه، فإن التشييد المباشر لأنظمة ذات تراكيب نانوية، هو الهدف النهائي؛ لأنه يتفادى استخدام التفاعلات غير التساهمية الضعيفة، ويوفر أنظمة قوية باتصالات شبكة داخلية وبينية تتسم بالكفاءة، مثل (الشحنة، والحرارة، ونقل الكتلة). وبعد استعراض التشييد، سنعرض أيضاً تطبيقات الأنظمة ذات التركيب النانوي، علماً بأن التطبيقات الحالية أكثر بكثير مما يمكننا تلخيصها هنا. لذلك، سيتم تقديم تطبيقات تمثيلية فقط في هذا الفصل.

٣,٢ نظام ذو تركيب نانوي بالتجميع الذاتي

Nanostructured System by Self-Assembly

من بين أساليب التشييد المتنوعة ، (الطباعة الليثوغرافية lithography ، والطباعة الليثوغرافية بالشعاع الإلكتروني e-beam). وقد برز أسلوب التجميع الذاتي ، بوصفه أحد أكثر الطرائق الواعدة لتشييد مجموعة كبيرة متنوعة من التراكيب النانوية. ويستخدم هذا الأسلوب تفاعلات غير تساهمية ، مثل فان در فالس van der Waals ، والرابطة الهيدروجينية ، وإلكتروستاتيكية ، والقوة الشعرية ، وتفاعلات الرابطة باي-باي $\pi-\pi$ ؛ لتنظيم كتل مختلفة في تراكيب ثنائية وثلاثية الأبعاد ، أو هرمية أكثر تعقيداً. وتُميز كتل البناء هذه التراكيب النانوية ، (أي أن لديها على الأقل بعداً واحداً في نطاق ١-١٠٠ نانومتر). وعادة ما يتم تعريف كتل البناء النانوية على أنها صفرية الأبعاد 0D للجسيمات النانوية الكروية ، وأنها أحادية الأبعاد 1D للأسلاك النانوية ، والقضبان النانوية والشرائط النانوية ، والأنابيب النانوية ، وثنائية أو ثلاثية الأبعاد للتراكيب الهرمية النانوية. ويستعرض هذا المقطع تجمعات ثنائية وثلاثية الأبعاد باستخدام كتل بناء أحادية 1D ، وصفرية الأبعاد 0D.

٣,٢,١ تجمعات الجسيمات النانوية Nanoparticle Assemblies

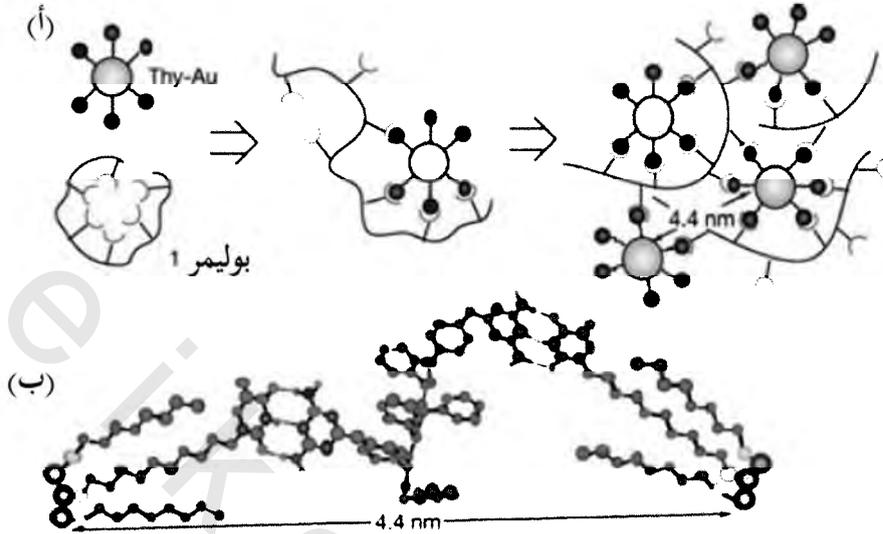
لقد مكنت البحوث الحديثة من عمل تشييدات متعددة الاستعمال لتشكيله كبيرة من الفلز ، شبه الموصل ، وبلورات أكاسيد فلزية نانوية ، التي يمكن أن تتجمع ذاتياً في تراكيب فائقة خلال الروابط الهيدروجينية [11-13] ، والإلكتروستاتيكية [7-10] ، والكاره للماء [5, 6] ، وفان در فالس [4] ، ومن خلال تفاعلات الرابطة التساهمية [14, 15]. وتتضمن الأمثلة الممتازة تجميعاً ذاتياً لبلورات نانوية من : الذهب [4, 16, 17] Au ، الفضة Ag [18] ، الكوبالت Co [19] ، كبريتيد الفضة Ag_2S [20] ، كبريتيد الكادميوم CdS [21, 22] ، سيلينيد الكادميوم CdSe [23] ، وسييكة FePt [6] ،

وسبيكة $CoPt_3$ [24]. وعلى سبيل المثال، تُنظم جسيمات الذهب Au النانوية الثنائية نفسها في تراكيب فائقة ثنائية الأبعاد 2D، منتظمة من AB_2 أو AB ، اعتماداً على الكمية النسبية لكل صنف، ونسبة الأقطار الجزئية [16, 25]. ويؤدي خلط اثنين من محاليل غروية أحادية التشتت من بلورات $CoPt_3$ النانوية بأقطار مختلفة (قطر ٤.٥ و ٢.٦ نانومتر)، متبوعاً بتبخير بطيء للمذيب؛ إلى تشكيل شبكية فائقة ثلاثية الأبعاد 3D من نوع AB_5 [24]. وحتى الآن، تتركز معظم البحوث على التجميع الذاتي للبلورات النانوية في طبقات أحادية، وحلقات، وشبكات فائقة، وجسيمات، وأغشية رقيقة. وباستخدام إلكترونيات متعددة كوسيط، يمكن أن تتجمع أيضاً بلورات نانوية بطبقة طبقة في أغشية رقيقة، وذلك من خلال التفاعلات الإلكترونية-ستاتيكية.

١,٢,٣ دور جزيئات التغطية Role of Capping Molecules

إن سطح الجسيمات النانوية، غالباً ما يتم تحميله (تخميده) في المحاليل بجزيئات عضوية وظيفية؛ ولذلك قد تؤثر جزيئات تحقيق الاستقرار وطبيعة البلورات النانوية، مثل (التركيب البلوري، والتوجيه البلوري المفضل)؛ بدرجة كبيرة على عملية التجميع والتركيب الفائق الناتج. وعلى سبيل المثال، فالتجميع ثلاثي الأبعاد 3D، من بلورات Ag النانوية *fcc*، غالباً ما يحدث من خلال التفاعلات المفضلة من الوجوه البلورية [100]، والوجوه البلورية [111] [4]. وتشمل جزيئات الاستقرار المستخدمة جزيئات عضوية منتهية بالكيل، وحمض، وأمين [9]، وبيروليل pyrrolyl [14]، أو مجموعات ثنائي الثيول dithiol [15]، واليود [29]، والدينديمرات dendrimers [30]، والجزيئات الضخمة، مثل مستقبلات البوليمر متعددة التكافؤ [11,31]، والإلكترونيات المتعددة [26-28]، والجزيئات الحيوية [32, 33]. ومن بين هذه الجزيئات، ليجانداً بسلسلة منتهية بمجموعة كارهة للماء وهي جزيئات التغطية الأكثر استخداماً عموماً لتجميع المكونات النانوية، من خلال التفاعلات الكارهة

للماء أو تفاعلات فان در فالس. وبالإضافة إلى ذلك، فاستخدام جزيئات تغطية منتهية بمجموعات وظيفية، تُمكن من المعالجة اليدوية للتفاعلات الجزيئية، وبالتالي الحصول على تراكيب فائقة معدلة. وعلى سبيل المثال، عرض روتيلو Rotello وزملاؤه تجميع بلورات فلز نانوية مع بوليمر وظيفي في شبكات كروية منتظمة، من خلال ترابط هيدروجيني متعدد التكافؤ، ثنائي أمينو التريازين / الثايمين thymine (انظر الشكل رقم ٣، ١) [34]. وبإيجاز، كان أول تعديل لبلورات الذهب Au النانوية، باستخدام ثيول ألكان وظيفي الثايمين. إن خلط بلورات الذهب Au النانوية المعدلة ببولي سترين وظيفي ثنائي أمينو التريازين؛ يولد بلورة نانوية كروية / تجمعات شبكة بوليمر من خلال الرابطة الهيدروجينية. ويمكن أن يضبط حجم هذه الشبكات وتركيبها أكثر، عند درجات حرارة مختلفة. ولقد عرض ميركين Mirkin واليفيساتوس Alivisatos وآخرون تشكيل بلورات فلزية مجمعة باستخدام الحمض النووي DNA، كعنصر تمييز (تعرف) [35, 36]. والبلورات النانوية المكبسلة (المغلقة) باثنين من جدائل الحمض النووي DNA المكمل، تُميز كل منها الأخرى، وتتجمع في تجمعات على أساس التمييز الجزيئي للحمض النووي. ومثل هذا دفع بيولوجياً التجميع الذاتي للمكونات النانوية، وقد تم فحصه على نطاق واسع باستخدام التمييز الجزيئي الحيوي / الترابط، مثل (الحمض النووي، ومستضد- جسم مضاد،.... إلخ)، ليحل محل تفاعلات كارهة للماء، وإلكتروستاتيكية، أو الرابطة الهيدروجينية. وسوف يناقش هذا لاحقاً في المقطع ٣.٤.

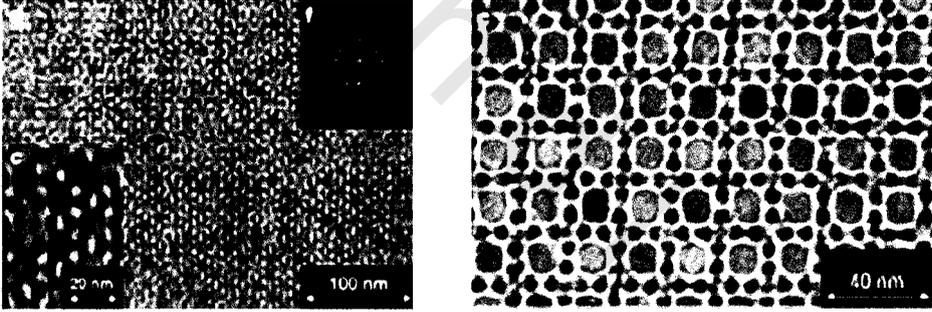


الشكل رقم (١، ٣). (أ) الآلية المقترحة (ب) تركيب التجميع الذاتي لبلورات الذهب Au النانوية، مع بوليمر وظيفي خلال تفاعلات الرابطة الهيدروجينية متعددة التكافؤ. (من المرجع [34]).

٢، ١، ٢، ٣ التجميع متعدد المكونات Multicomponent Assembly

توفر التجمعات من اثنين أو أكثر من البلورات النانوية المختلفة طريقاً جديداً؛ للتحكم في خواص التراكيب الفائقة، والبلورات النانوية. ويمكن تحقيق مثل هذه التجمعات متعددة المكونات، من خلال تحكم دقيق في الأحجام، وتوزيع حجم البلورات النانوية، بالإضافة إلى التحكم في شروط التجميع. وعلى سبيل المثال، فبلورات الفضة Ag، والذهب Au النانوية، أحادية الانتشار، بحجمي جسيم مختلفين؛ يمكن أن تتجمع ذاتياً في تراكيب فائقة AB، ثنائية الأبعاد 2D ومنتظمة [16, 25]. وقد قام موراي Murray وزملاؤه بتجميع أكسيد الحديد ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) المغناطيسي، وجسيمات (PbSe) النانوية شبه الموصلة في شبكيات فائقة، مزدوجة ثلاثية الأبعاد بمقياس طولي كبير، استناداً على تفاعلات فان در فالس وكارهة للماء [5]. وبضبط حجم الجسيم

والنسبة الحجمية، فإن الشبكيات الفائقة المتجمعة من بلورات نانوية مغناطيسية، ونقاط الكم شبه الموصلة، يمكن أن تمتلك تركيب شبكية فائقة من AB_2 و AB_{13} مرتبة بعيدة المدى. ويعرض الشكل رقم (٣،٢) صور المجهر الإلكتروني النفاذ (TEM)، لشبكيات فائقة من الجسيمات النانوية شبه الموصلة والمغناطيسية متجمعة ذاتياً. وقد تسمح هذه التجمعات البلورية النانوية متعددة المكون بهندسة مواد أكثر تعقيداً، والتي يمكن أن تظهر خواص تآزرية synergistic أو جديدة. وعلى سبيل المثال، فائتان من الجسيمات البلورية النانوية بمغناطيسيات دائمة وقسريات (أو قهريات) coercivities مختلفة، يمكن أن يتجمعا ذاتياً، ونحصل على مركب نانوي مثالي، بقسرية، أكبر ومغناطيسية دائمة أعلى من تلك لأي جسيم من الجسيمين بمفرده.



(ب)

(أ)

الشكل رقم (٣،٢). صور المجهر الإلكتروني النفاذ (TEM) لشبكيات فائقة متجمعة ذاتياً من جسيمات نانوية (PbSe) شبه موصلة، و ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) مغناطيسية. (أ) صور المجهر الإلكتروني النفاذ لمستوى [100] لشبكية فائقة من النوع AB_{13} . (ب) صور المجهر الإلكتروني النفاذ لمستوى [001] لشبكية فائقة من النوع AB_2 . تضم صور المجهر الإلكتروني النفاذ عالية الوضوح، وصور تحويل فورييه السريع (FFT) [من المرجع 5].

وقد تم أيضاً تطبيق التنظيم الذاتي ذي العلاقة بالإلكتروستاتيكية على التجميع الذاتي لمكونين، مثل أنظمة: [7] SiO₂-Au ، [8] SiO₂-CdSe ، [9] Au-CdS و [10] TiO₂-CdS. وغالباً ما تضمنت مثل هذه التجمعات توظيفاً لنوع واحد من كتل البناء الغروية بمشتق أميني، وكتلة بناء مثيلة، بمشتق حمض كربوكسيلي. ويؤدي خلط هذين المكونين إلى تشكيل تلقائي لتركيبات غروية مختلطة مرتبطة إلكتروناتياً. ويمكن التحكم في أشكال وأحجام هذه التجمعات، عن طريق تغيير أحجام ومكونات كتل البناء. ويمكن أن يتفكك هذا التنظيم الذاتي المستحث إلكتروناتياً، ويعاد تجميعه في رقم هيدروجيني pH مختلف، بغض النظر عن القلوب (المراكز) البلورية النانوية [8]. ويمكن أن تستخدم هذه العملية أيضاً لتشكيل أغشية مركبة، عن طريق الترسيب طبقة تلو الطبقة [10]. كما تم تطبيق الليجانادات ثنائية الوظيفة أيضاً في عملية تجميع الذهب-البلاتين [12] Pt-Au.

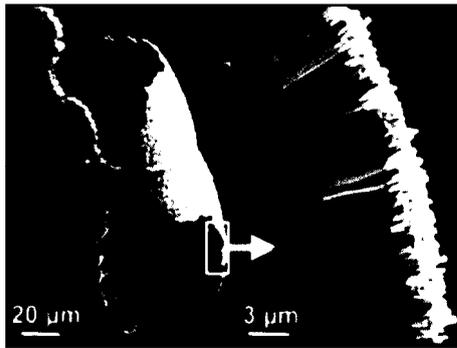
٣,٢,٢ تجمعات التركيب النانوي أحادي البعد 1D Nanostructure Assemblies

لقد تم دراسة التراكيب النانوية أحادية البعد 1D، مثل القضبان النانوية، والأسلاك النانوية، والأنابيب النانوية، والأحزمة النانوية بشكل موسع مؤخراً. وتتركز عمليات التجميع الذاتي حالياً، وبشكل رئيس على التراكيب النانوية أحادية البعد 1D للقضبان النانوية الوظيفية من: الكوبالت Co [38]، وأكسيد النحاس CuO [39]، الذهب Au [40]، سيلينيد الكادميوم CdSe [41]، كرومات الباريوم BaCrO₄ [42] وتنجستات الباريوم BaWO₄ [43]. وعلى سبيل المثال، يمكن أن تتراصف قضبان سيلينيد الكادميوم CdSe النانوية بشكل عياني في طور بلوري سائل خيطي الشكل [44]، [45]، ويتم تحديد التراكيب الشبكية الفائقة لتلك القضبان النانوية المتكونة بالترسيب فوق الركيزة، بالأطوار البلورية السائلة، التي تشكلت قبل تبخر المذيب بالكامل [46].

يستند تجميع التراكيب النانوية أحادية البعد ID أيضاً على التفاعلات غير التساهمية. وعلى سبيل المثال، فالسيد El-Sayed وآخرون، أفادوا بأن قضبان الذهب النانوية، بنسبة طول إلى العرض (بنسبة باعية) ٤,٦ والمغطاة باثنين من خافضات التوتر السطحي الكاتيونية المختلفة، يمكن أن تتجمع في تراكيب مرتبة طويلة المدى على الركيزة، اعتماداً على تبخر المذيب، والزيادة اللاحقة في التركيز [40]. ويمكن أن يكون هذا التراص المنتظم للقضبان النانوية على الركيزة، ناتجاً عن الضغط الهيدروديناميكي من تدفق (سريان) المذيب، والقوى الشعرية الجانبية. وكلما زاد تبخر المذيب، تناقص ضغط الغشاء الرقيق على الركيزة، مقارنة إلى الضغط في المعلق (مستحلب). ويؤدي المحدر (تدرج) الضغط هذا، إلى تدفق المعلق من المحلول الكلي نحو الغشاء الرقيق. ويحدث تدفق (فيض) المذيب تعادلاً للمذيب المُبخر من الغشاء، ويسبب تدفق الجسيم النانوي تراكم الجسيم، وتجمعاً كثيفاً له في ذلك المكان. وفي تفسير ميول (نزعة) القضبان النانوية للتراصف المتوازي لبعضها بعضاً، زعم السيد وزملاؤه أن هذا يعود إلى القوى الشعرية الجانبية العالية على امتداد طول القضبان النانوية، مقارنة إلى القوى على العرض. وقد درس مورفي Murphy وزملاؤه [33] التجميع الذاتي للقضبان الذهبية النانوية، بنسبة طول إلى عرض أعلى بنظام خافض سطحي واحد، وحصلوا على نتائج متوافقة مع ملاحظة السيد وزملائه.

وبوجود الأجزاء أو الكتل الوظيفية المختلفة على امتداد التراكيب النانوية أحادية البعد ID، يمكن أن يوجه التجميع الذاتي من خلال تفاعلات كتلة إلى كتلة بين مكونات نانوية أحادية البعد ID. واستناداً إلى كيمياء السطح المنفصل للأجزاء أو الكتل المختلفة، يمكن أن تربط أنواع مختلفة من الجزيئات بالكتل باستخدام طرائق راسخة، مثل [طبقات أحادية متجمعة ذاتياً (SAMs)]. وعلى سبيل المثال، فقد قام كل من كوفتيخوفا Kovtyukhova ومالوك Mallouk بتطوير توظيف انتقائي للأسلاك النانوية

من ذهب/بلاتين/ذهب Au/Pt/Au مستنداً على التفاعلية المختلفة للبلاتين Pt والذهب Au نحو الأيزوسيانيديات isocyanides والثيولات thiols [47]. ويمكن أن يُوسم (يعلم) جزء الذهب الحامل ميركابتوأميل الأمين mercaptoethylamine من الأسلاك النانوية بجزيئات دليل فلوري، لعكس صورة (لتصور) الطبقات الأحادية المتجمعة ذاتياً SAMs، المتمركزة مكانياً على امتداد طول الأسلاك النانوية. ووجد ميركين Mirkin وزملاؤه أيضاً أن القضبان متعددة المكوّن، تتكون من أجزاء محبة للماء غير عضوية (Au)، ونطاقات كارهة للماء عضوية (بولي بيرول متأكسد) متجمعة في تراكم فائقة، كما هو موضح في الشكل رقم (٣,٣) [48]. وبسبب الفروق التركيبية بين الأجزاء العضوية وغير العضوية، تميل نهايات (أطراف) الكتل أو الأجزاء إلى الدخول في طور العزل، بطريقة تؤدي إلى تراصف التراكم. يمكن أن تضبط التراكم الفائقة ثلاثية الأبعاد لتكون على شكل حزم، وأنايب وأواح، وذلك من خلال التحكم في نسبة الكتل وأعدادها.



(أ)

(ب)

الشكل رقم (٣,٣). (أ) صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتجمعات من قضبان نانوية من بولي بيرول- الذهب-Au polypyrrole، بنسبة طول الكتلة ١:٤. (ب) منظر مكبر للمنطقة المحصورة (الصندوقية)، يكشف قضبان محبة للماء والدهون، متجهة إلى أعلى بشكل تام (من المرجع [48]).

وكتفاعل طويل المدى بديل للقوى الشعرية لتجميع القضيب النانوي، فإن التفاعلات المغناطيسية أيضاً، يمكن أن توجه وتحقق استقرار التجميع الذاتي لتراكيب القضيب النانوي ثلاثي الأبعاد 3D المرتبة. وقد وضح وايتسيدز Whitesides وزملاؤه أن القضبان النانوية الفلزية المحتوية على أجزاء متناوبة من مواد دايا مغناطيسية أو فرّومغناطيسية على طول القضبان النانوية، يمكن أن تتجمع ذاتياً في تراكيب ميكروية مستقرة [49]. وتؤدي مغنطة أجزاء شبه قرصية فرّومغناطيسية داخل قضبان فردية إلى استقطاب الأجزاء عمودياً على المحور الطبيعي (الفيزيائي) للقضبان، وتعزز التفاعلات الجانبية، التي توجه التجميع الذاتي للقضبان.

٣,٣ تجميع التمييز الجزيئي الحيوي والمحاكي الحيوي

Biomimetic and Biomolecular Recognition Assembly

يتم دفع الأنظمة المتجمعة ذاتياً أعلاه بالتفاعلات غير التساهمية وغير النوعية. وقد يوفر استخدام الجزيئات الحيوية، مثل الحمض النووي DNA، والأجسام المضادات، والفيروسات، والبروتينات المرتبطة ببيوتين [33, 35, 36, 50, 51]؛ تجمعات ذاتية بتمييز جزيئي للجزيء الحيوي، وتحكم تركيبه، واستجابة وظيفية أفضل.

٣,٣,١ تجميع بالتمييز الجزيئي الحيوي Assembly by Biomolecular Recognition

٣,٣,١,١ تجميع بمساعدة الحمض النووي DNA-Assisted Assembly

تستطيع الجزيئات الحيوية بالتمييز الذاتي، مثل الحمض النووي DNA، توجيه تجميع المكونات النانوية الملحقة. وقد أوضحت أعمال سابقة، قام بها كل من ميركين Mirkin واليفيساتوس Alivisatos وزملائهم، أن الأليغونوكليوتيدات من الحمض النووي المكتملة (المتمة)، يمكن أن تستخدم لتوجيه تجميع البلورات النانوية، مثل الذهب Au، وسليينيد الكادميوم CdSe [36, 35]. تستغل هذه الطريقة التمييز الجزيئي

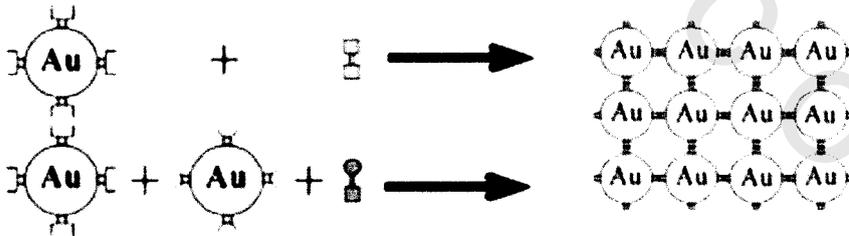
من الأليغونيوكلوتيدات المكتملة المرتكزة على بلورات نانوية. وعلى سبيل المثال، لا يحدث تمييز، عندما يتم خلط جديلتين غير مكملتين من حمض نووي DNA مرتبط (مرفق) مع البلورات النانوية معاً. وعلى أية حال، إضافة جديدة ثالثة من حمض نووي DNA نصف مكمل، لكل من التسلسلات المطعمة، تحث التهجين، وتدفع عملية التجميع الذاتي. وبالطريقة نفسها، فقد تم تحضير شبكات متجمعة بلورية نانوية ثنائية موجهة بالحمض النووي DNA، بتوظيف اثنين من الأليغونيوكلوتيدات المكتملة على بلورتين من البلورات النانوية المختلفة، (من حيث الشكل أو النوع) [52]. ومثل هذه الأنظمة البلورية النانوية المرقومة، تكون ذات أهمية كبيرة للكشف اللوني عالي الانتقاء عن الأليغونيوكلوتيدات. لقد تم توسيع هذه التقنية، لتشمل تجميع الأسلاك النانوية والقضبان النانوية. وعلى سبيل المثال، يمكن تحقيق تنظيم أحادي المحور واسع النطاق لقضبان الذهب النانوية، باستخدام تهجين حمض نووي DNA معين [32, 53]. كما تم تجميع أسلاك الفضة النانوية أيضاً من سلكين مجهزين مسبقاً [54].

إن جزيئات الحمض النووي DNA أحادي الجديدة في معقدات متكررة من الحمض النووي DNA المتفرعة تُكوّن ما يعرف بالقراميد (البلاط) tiles، حيث تحمل هذه القراميد نهايات لزجة، تضاهي (تلائم) النهايات اللزجة من القراميد الأخرى بشكل مفضل؛ مما يسهل تجميعها في شبكيات. واستخدم لي Li وآخرون مصفوفة خطية من جزيئات الحمض النووي DNA ثلاثية التحوّل (TX)، إلى قالب محكوم للتجميع الذاتي لمصفوفات الستربتافيدين الخطية خلال تفاعلات الستربتافيدين والبيوتين [55]. كانت شبكية الحمض النووي - ستربتافيدين المتجمعة ذاتياً هذه تستخدم، كسقالة لوضع جسيمات الذهب النانوية بدقة وبشكل دوري، داخل الشبكية للتطبيقات الإلكترونية النانوية المحتملة. ويمكن أن تتجمع أيضاً قراميد الحمض النووي DNA في صفائح شبكية ثنائية الأبعاد بتصميم صحيح للنهايات اللزجة. ويمكن

أن تستخدم هذه التراكيب أيضاً كقوالب لتشديد التراكيب الفائقة لمواد أخرى، مثل الأسلاك النانوية، والقضبان النانوية، وأنابيب الكربون النانوية.

٢, ١, ٣, ٣ تجمعات بمساعدة البروتين Protein-Assisted Assemblies

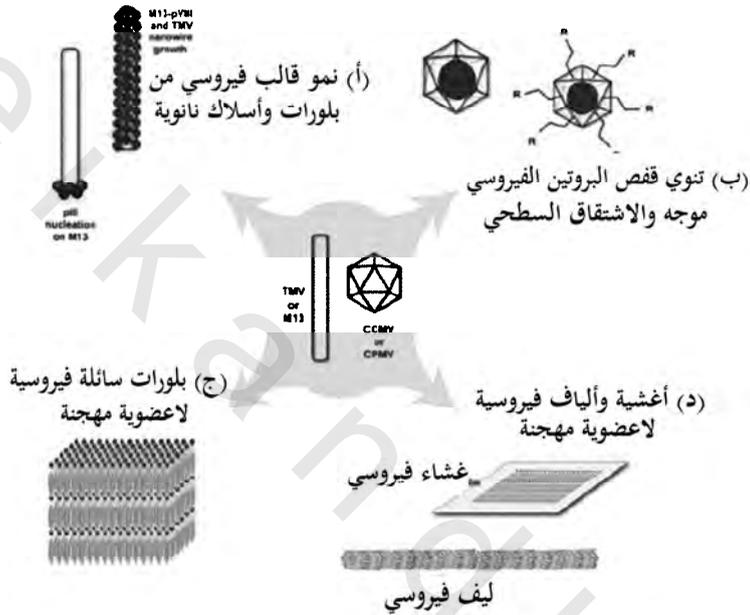
هناك عدد كبير من أنظمة البروتين الكاملة، توفر اتجاهًا جديدًا لتشديد التراكيب النانوية. وقد قام مان Mann وزملاؤه بتطوير تجميع تمييز بروتين موجه لبلورات الذهب Au النانوية، مثل الجسم المضاد/ المستضد، وأزواج تمييز البيوتين/ستربتافيدين [33]. وبطريقة مشابهة لتجميع الحمض النووي DNA الموجه، تتجمع البلورات النانوية الوظيفية مع اثنين من البروتينات الكاملة، في تراكيب فائقة، استناداً على ترابط أو تمييز بروتين معين. وقد قام شنتون Shenton وآخرون بربط كل من الأجسام المضادة IgE أو IgG إلى البلورات النانوية. وقد أدت الإضافة اللاحقة من المستضدات المناسبة إلى اقتران بين الجسيمات، كما هو موضح في الشكل رقم (٣.٤) [57]. وبالطريقة نفسها، وجد مورفي وزملاؤه أن توظيف قضبان الذهب النانوية مع البيوتين، متبوعاً بإضافة ستربتافيدين؛ يؤدي إلى تجميع طرف (نهاية) إلى طرف [58]، بدلاً من تجميع جنب إلى جنب، والذي يكون مشابهاً لذلك المنجز، عندما يستخدم الحمض النووي DNA كرابط [32].



الشكل رقم (٣، ٤). استخدام أجسام مضادة مرتبطة بالسطح ومستضدات اصطناعية، لربط جسيمات الذهب Au النانوية عرضياً (من المرجع [57]).

٣,٣,١,٣ تجمعات بمساعدة الفيروس Virus-Assisted Assemblies

لقد استخدمت الفيروسات أيضاً كقوالب لتشييد المواد النانوية المغناطيسية وأشباه الموصلات ، كما هو موضح في الشكل رقم (٣,٥).



الشكل رقم (٣,٥). طرائق تشييد المادة بمساعدة فيروس. (أ) فيروسات على شكل قضيب، تستخدم لتشييد الأسلاك النانوية. (ب) أقفاص تستخدم لتشييد جسيمات نانوية داخل السطح الداخلي أو الخارجي، والتي يمكن تعديلها لكي تتجمع في مصفوفات فيروسية. (ج) فيروسات على شكل قضيب، تستخدم لتصنيع بلورة سائلة. (د) بلورات سائلة معدلة لاعضوية مصنعة في أغشية فيروسية وألياف فيروسية (من المرجح [50]).

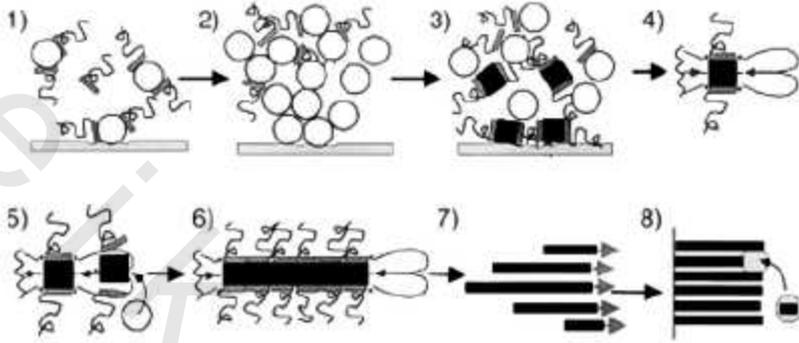
وتعتمد المورفولوجيات المنجزة، مثل (الجسيمات، وبلورات سائلة، وأغشية وألياف) على تركيب الفيروس، وعملية التجميع [50]. وعلى سبيل المثال، استخدم دوغلاس Douglas وآخرون فيروس البقع الصفراء للوييا (CCMV)، والذي يشكل

صدفة بروتين تشبه القفص ، لإنماء أكسيد الحديد والبولي أكسوميتلات (مجموعة من الأيونات متعددة الذرات الفلزية) polyoxometalates حول السقالة [59, 60]. وقد تم أيضاً تشييد أسلاك الفلزات النانوية ، وأشباه الموصلات ، والمواد المغناطيسية باستخدام فيروسات على شكل القضيب ، مثل عاثيات الجراثيم M13 ، وفيروسات فسيفساء التبغ كقوالب. وعلى سبيل المثال ، بدءاً بتنويّ جسيمات كبريتيد الزنك ZnS النانوية على الفيروسات ، يربط النمو المتحكم فيه هذه الجسيمات بعضها ببعض ، ويشكّل الأسلاك النانوية. وبشكل مثير للاهتمام ، يوجه ترابط الفيروس - الفلز النوعي عملية التنويّ ، وتولد أسلاك نانوية تتكون من بلورات فورتسيت ZnS wurtzite نانوية سداسية الشكل منسقة.

٣,٣,٢ عملية تجميع المحاكي الحيوي Biomimetic Assembly process

إن أسلوب المحاكي الحيوي ، هو طريقة رائعة لتنظيم تراكيب نانوية عبر مقاييس طول متنوعة. ويركز البحث في هذا المجال على إنتاج التراكيب النانوية المعقدة الهرمية ، باستخدام كتل بناء عضوية ولا عضوية مهجنة متجمعة ذاتياً. وكمثال على ذلك ، مورفولوجيات معقد كبريتات الباريوم BaSO₄ كتركيب مخروطية الشكل ، وعلى شكل الفرشاة وألياف محزومة ، وقد تشكلت تجمعات مخروط على مخروط غير عادية في محاليل بولي الأكريلات المائية ، في درجة حرارة الغرفة ، بتفاعل ترسيب بسيط [61]. وقد تكون عملية التشكيل معقدة تماماً. يعرض الشكل رقم (٣,٦) مثالا لعملية تشكيل الشعيرة النانوية ، التي تتضمن ثماني خطوات : تبلور وتجميع جسيم بوليمر أيوني نانوي متوسط (الخطوات ١-٣) ، وامتزاز البوليمر الأنيوني إلى أوجه بلورية مشحونة إيجابياً (الخطوة ٤) ، وتجميع أحادي الاتجاه لكبريتات الباريوم BaSO₄ البلورية ، الذي يشكل الشعيرة النانوية (الخطوة ٥ و ٦) ، وتجميع جنب بجنب ثانوي ، والذي يشكل

حزم الشعيرات النانوية (الخطوة ٧)، وأخيراً، يتم الحصول على تشكيل التركيب مخروطي الشكل، يتكون من حزم الشعيرات النانوية (الخطوة ٨).

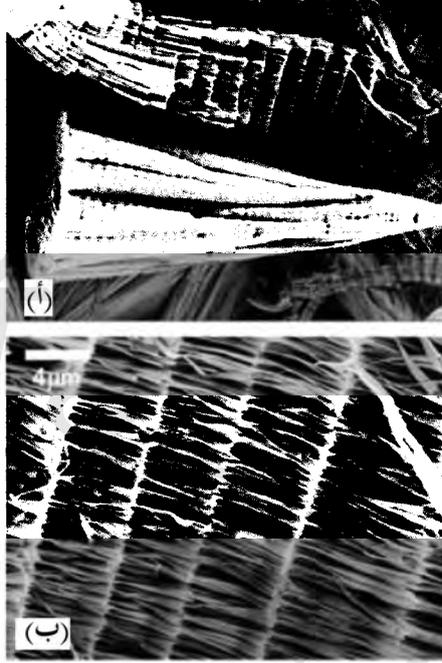


الشكل رقم (٦، ٣). الآلية المفترضة للتنبؤ غير المتجانس، ونمو الحزم الليفية (من المرجع [6]).

وبتحقيق الأمثلة للمتغيرات، مثل درجة الحرارة، والرقم الهيدروجيني pH، والتركيز؛ يمكننا الحصول على تراكيب فائقة من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ، تشبه القمع، مرتبة بدرجة عالية، كما هو موضح في الشكل رقم (٧، ٣). ويواجه هذا التركيب الفائق المعقد نمواً ذاتياً مماثلاً رائعاً، ويشكل حزماً ليفية طويلة جداً من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ، بأنماط نمو متكررة [62].

وبالطريقة نفسها، تم تشييد تراكيب فائقة من أكسيد الزنك ZnO، معقدة بشكل حيوي في محلول، باستخدام أيونات السترات citrate؛ للتحكم في سلوك نمو البلورات [63، 64]. وفي هذا الأسلوب، يتم تجهيز بلورات أكسيد الزنك ZnO النانوية أولاً على الركيزة. أما في غياب أيونات السترات، فإن أكسيد الزنك ZnO ينمو في تراكيب تشبه القضبان على طول الاتجاه [001]. وبإضافة أيونات السترات، يتم توجيه

نمو أكسيد الزنك ZnO إلى ألواح نانوية؛ بسبب الامتزاز النوعي لأيونات السترات على السطح [002].

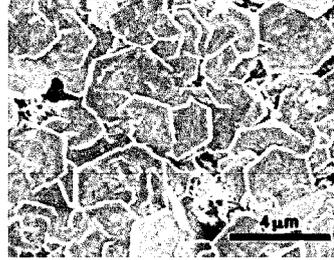


الشكل رقم (٣,٧). صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM لحزم وتراكيب فائقة من كبريتات الباريوم $BaSO_4$: (أ) تراكيب فائقة تشبه القمع، مرتبة جداً مع مخاريط متراصة هرمياً متعددة. (ب) صورة مكبرة لتركيب فائق مفصل بأنماط متكررة (من المرجع [62]).

وبتكرار خطوة النمو عدة مرات، يمكن الحصول على تراكيب فائقة من أكسيد الزنك ZnO، تتكون من مصفوفات أعمدة أكسيد الزنك ZnO النانوية الموجهة، مُقحمة بطبقات من الألواح النانوية، (انظر الشكل رقم ٣,٨).



(ب)



(أ)

الشكل رقم (٣,٨). صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM (أ) لتراكيب تشبه الصفائح على قمة طبقات ثنائية من أكسيد الزنك ZnO. (ب) تحول الصفائح إلى أعمدة في طبقات ثنائية من أكسيد الزنك. (من المرجع [64]).

٣,٤ التجميع والتكامل بمساعدة القالب

Template-Assisted Integration and Assembly

يمكن أن تتجمع المكونات النانوية تلقائياً، ذات الحجم والشكل الموحد، في تجمعات ثنائية وثلاثية الأبعاد مرتبة، استناداً على تفاعلات غير تساهمية نوعية مختلفة. ويوفر التجميع الذاتي المدفوع بتخفيض هذه الطاقة للحد الأدنى طريقاً من أسفل إلى أعلى أساسياً وفعالاً؛ لتنظيم المكونات النانوية في تراكيب مستقرة ثرموديناميكياً (حرارياً ديناميكياً)، ومرتبة بدرجة عالية لتطبيقات المادة العيانية. وعلى أية حال، فمن الصعب وجود تحكم فعال في الحجم، والشكل، والموقع، وتركيب التجمعات لتطبيقات الجهاز بالتجميع الذاتي فقط. ولهذا الغرض، فقد تم دمج إستراتيجية التصنيع الدقيق من أسفل للأعلى، المتكاملة مع التجميع الذاتي للمكونات النانوية.

٣,٤,١ التجميع الذاتي بمساعدة القالب Template-Assisted Self-Assembly

توفر تقنيات التصنيع الدقيق، مثل الطباعة الليثوغرافية الضوئية، والطباعة الليثوغرافية الناعمة، والطباعة الليثوغرافية المجهرية بمسبار ماسح طرائق قوية؛ لتنميط (لخرقة) الأسطح الصلبة بتراكيب بارزة (ناتئة)، وخواص مختلفة على مستويات،

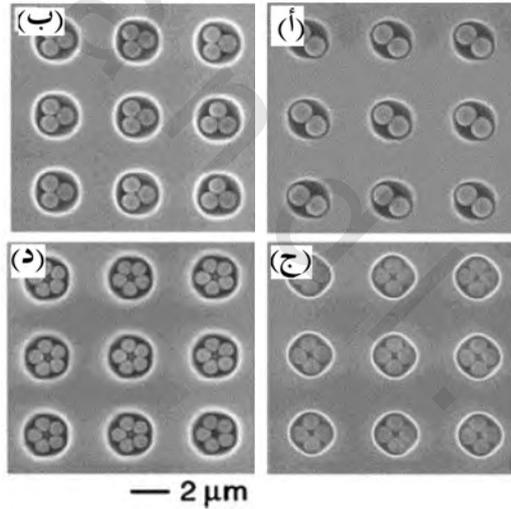
تتراوح من عشرات النانومترات إلى مئات الميكرومترات. ويمكن أن تعمل تراكيب محددة مسبقاً في هذه الأسطح المنمطة، كقوالب لتوجيه التجميع الذاتي للمكونات النانوية في أماكن ومواقع محددة بدقة، والتي تُنتج تجمعات بأحجام وأشكال ومواقع، يمكن التحكم فيها، وتراكيب تجمعية مستوية.

٣,٤,١,١ القولية بالتراكيب البارزة (الناتئة)

Templating with Relief Structures

تعد طريقة المائع (السائل) الدقيق microfluidic، طريقة فعالة للتحكم في التجميع الذاتي للمكونات النانوية؛ للحصول على تجمعات بحجم وشكل وموقع محدد سلفاً. وغالباً ما يتحقق هذا عن طريق ملء القنوات المائعة (السائلة) بالقوة الشعرية، أو بتفاعلات أخرى مع محاليل تحتوي على مكونات نانوية. وعادة ما تتشكل القنوات المرتبة بين قالب بولي (ثنائي ميثيل سيلوكسان) poly(dimethylsiloxane) (PDMS) المنمط وبين الركيزة [65]، أو بين بولي (ثنائي ميثيل سيلوكسان) PDMS المسطحة، وبين الركيزة المنمطة بتراكيب بارزة [66]. ويمكن أن يولد التجميع الذاتي لكتل البناء داخل قنوات ضيقة شبكيات ثنائية أو ثلاثية الأبعاد، منمطة بعد تبخير المذيب. وبشكل بديل، يتم استخدام طريقة ترطيب السائل في القنوات الدقيقة، وقد عرض يانج Yang وآخرون طريقة مبتكرة لتجميع جزيئات سليليند الموليبدنوم في مصفوفات متوازية، مرتبة للأسلاك النانوية على طول زوايا (أركان) القنوات. ويمكن الحصول أيضاً على وصلات مستعرضة من الأسلاك النانوية، بتكرار هذه العملية داخل القنوات المصطفة عمودياً على الأسلاك النانوية المشكلة مسبقاً [67]. كما بين أوزين Ozin وآخرون أيضاً، أن الركائز بتراكيب بارزة، سواء أكان متصلاً أم منفصلاً، يمكن استخدامها كقوالب لتوجيه التجميع الذاتي للجسيمات الغروية، في تجمعات يمكن التحكم فيها باستخدام طريقة طلاء مغزلي بخطوتين. وبإيجاز، كانت تستخدم

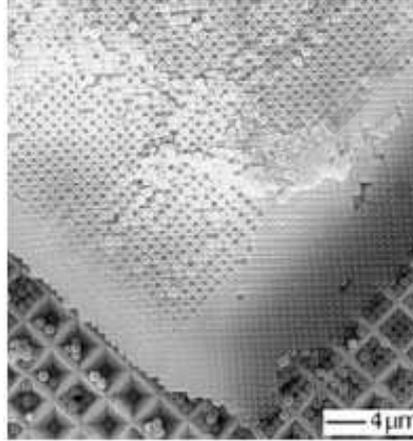
أولاً سرعة الغزل المنخفضة؛ لجعل الجسيمات الغروية تتساقط على تراكيب بارزة. ومن ثم تستخدم سرعة الغزل المرتفعة لإزالة الجسيمات الغروية الزائدة من سطح الركيزة [68]. وقد طور أكسيا Xia وآخرون طريقة أخرى، لتجميع الجسيمات الغروية في تجمعات معقدة، باستخدام خلية خاصة، تتكون من ركيزة منمطة ومستوية (انظر الشكل رقم ٣,٩). وعندما يتدفق معلق من جسيمات غروية عبر الركيزة المنمطة، تقوم القوى الشعرية المتشكلة عند السطح المحدب meniscus، بين سطح المعلق والركيزة، بدفع الجسيمات إلى التراكيب البارزة، وتقوم أيضاً بإزالة الجسيمات من على قمة السطح. وأثناء تبخير المذيب من التراكيب البارزة، تتجمع الجسيمات الغروية في تجمعات معقدة نسبة إلى حجم الجسيم وأبعاد القالب [69].



الشكل رقم (٣,٩). صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM لصفوف مرتبة لتجمعات (أ) ثنائية الوحدة (ب) ثلاثية الوحدة (ج) رباعية الوحدة (د) خماسية الوحدة من جسيمات بولي ستيرين، غروية بأنصاف أقطار ١٠٠٠، ٩٠٠، ٨٠٠ و ٧٠٠ نانومتر، على التوالي. وقد تم صناعة المصفوفات بالتجميع الذاتي، بمساعدة قالب باستخدام ركائز منمطة، بمصفوفة مرتبة من فجوات أسطوانية بقطر ٢ ميكرومتر (من المرجع [69]).

والأساليب أعلاه محدودة بعض الشيء في تشكيل تجمعات مكون نانومتري مكتظة متصلة على الركائز. وقد عرض يانج Yang وآخرون استخدام الركائز، مع قدرة على ترطيب منمط لتشكيل الأنماط السائلة العضوية. والتجميع اللاحق لجسيمات غروية على سطح السائل المنمط، يولد مصفوفة مرتبة من الفراغات في الأنظمة البلورية الغروية [70]. ويعد تشكيل التراكيب الدقيقة (الميكروية) المعينة داخل البلورات الغروية، هو المهم لتصنيع التجاويف البصرية، والموجهات الموجية، والرقائق (الشرائح) الفوتونية.

وبجانب التحكم في الحجم، والشكل، والموقع للتجمعات، فإن العمل المعروض من قبل كل من بلادرين Blaaderen، وأوزين Ozin، وأكسيا Xie وآخرين قد أظهر أن التجميع الذاتي بمساعدة تراكيب بارزة، يمكن أن يوفر أيضاً تحكماً فعالاً في التراكيب المجمع [66, 71, 72]. وعلى سبيل المثال، يمكن أن يُنتج تبلور الجسيمات الغروية على الركائز المنمطة بتراكيب معينة (مثلاً، الحفر الهرمية المربعة)؛ بلورات مكعبية متمركزة الوجه بالتوجيهات المفضلة (انظر الشكل رقم ٣، ١٠) [66, 71, 72].

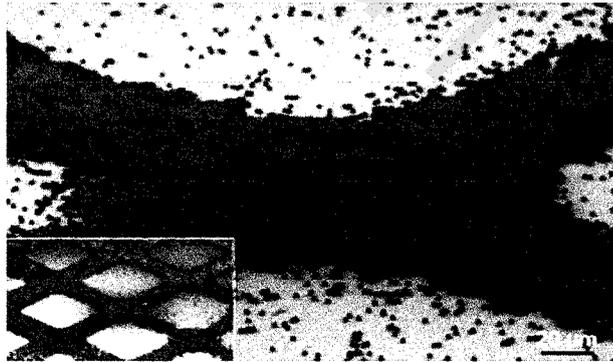


الشكل رقم (٣، ١٠). صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لتجمعات بلورية غروية، ذات تركيب مكعبى متمركز الوجه بمستوى [100]، موازي للركيزة. وقد تم صنع هذا التجميع بتبلور جسيمات بولي سترين غروية على ركيزة منمطة بمصفوفة من الحفر الهرمية المربعة (من المرجع [72]).

٣,٤,١,٢ القولية بالأسطح المنمطة الوظيفية

Templating with Functionalized Patterned Surfaces

يوفر استخدام الركائز بالأسطح المنمطة الوظيفية طريقاً آخر لحصر التجميع الذاتي من كتل البناء. وغالباً ما يتم تحضير مثل هذه الأسطح المنمطة من خلال تقنيات الطباعة الليثوغرافية الضوئية، والطباعة بالتلامس الدقيق microcontact printing. وعلى سبيل المثال، فقد قام براون Braun، وهاموند Hammond وآخرون بدراسة التجميع الذاتي للجسيمات الغروية المشحونة على ركائز بالشحنات المنمطة [73, 74]. وتم امتزاز الجسيمات الغروية المشحونة في المعلق انتقائياً على المناطق المنمطة بشحنات معاكسة، من خلال التفاعلات الإلكتروستاتيكية. وبالطريقة نفسها، فقد تم أيضاً إنجاز تجمعات منمطة من القضبان النانوية على ركائز ذهبية [47]. ومن الممكن أيضاً، أن تنصب الجسيمات الغروية الفردية المشحونة مكانياً على تلك الأسطح المنمطة، باستخدام تقنية طباعة تغطيس القلم الليثوغرافية، والتفاعلات الإلكتروستاتيكية [75]. وقد قام أكساي Aksay وآخرون بمزيد من استكشاف هذه التقنية، بدمج المجال الكهربائي الخارجي والسطح، مع كثافة شحنة منمطة (انظر الشكل رقم ٣,١١) [76].



الشكل رقم (٣,١١). صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لتجمعات جسيم غروي، بتجميع مجال كهربائي موجه خارجي لجسيمات غروية على إلكترود أكسيد قصدير الأنديوم (ITO). وتم تنميط الإلكترود بكثافة تيار مختلفة، من خلال التعرض للأشعة فوق البنفسجية خلال قناع (من المرجع [76]).

٣, ٤, ٢ تنميط تجمعات المكونات نانوية الحجم

Patterning of Nanoscale Component Assemblies

إن طرائق التنميط التي تم مناقشتها أعلاه، تستند على التجميع الذاتي من كتل البناء، خلال سطح أو تراكيب منمطة. وبشكل بديل، يمكن أن تحضر التراكيب المنمطة بتنميط بعدي (أو ما بعد) تجمعات المكونات النانوية، المشكّلة مسبقاً باستخدام تقنيات التصنيع الدقيق. وعلى سبيل المثال، فقد أوضح براست Brust وآخرون، أن تقنية الطباعة الليثوغرافية بواسطة شعاع الإلكترون، يمكن أن تستخدم لتنميط طبقات لانجموير- بلودجيت (Langmuir-Blodgett) (LB) الأحادية أو المتعددة، المتجمعة ذاتياً من جسيمات الذهب النانوية المغطاة (المقبعة) بالألكان ثيول alkanthiol [77]. وتصبح المناطق المعرضة للشعاع الإلكتروني من غشاء لانجموير- بلودجيت غير قابلة للذوبان، كنتيجة للترابط العرضي من جزئيات التغطية بالألكان ثيول. الإزالة التالية للجسيمات النانوية من على المناطق غير المعرضة للشعاع الإلكتروني، أنتجت تجمعات جسيم الذهب النانوية، بملامح صغيرة قدر الإمكان ٥٠ نانومتر. وكانت تستخدم طريقة مشابهة لتنميط أغشية متجمعة ذاتياً لجسيمات نانوية من الـ FePt ، خافض التوتر السطحي المستقر، باستخدام أشعة ليزر مركزة، ونبضية لكربنة (لتفحيم) خافض التوتر السطحي إلى مكونات عديمة الذوبان [78]. وتم تلدين أغشية الجسيمات النانوية المنمطة أكثر، لتحويل تجمعات جسيمات الـ FePt النانوية إلى شبكيات فائقة رباعية، متمركزة الوجه، مرتبة وفرومغناطيسة [6].

وتم تطوير تقنيات أخرى، تتضمن تنميط طبقات أحادية متشكلة بتقنيات الطباعة الليثوغرافية الناعمة. وعلى سبيل المثال، تم ذلك بنقل غشاء جسيمات الـ Fe_2O_3 النانوية على السطح المنمط؛ لختم (لطبعة) الـ PDMS . وقد بيّن يانج Yang وآخرون أن الجسيمات النانوية المتجمعة ذاتياً، تستطيع أن تعمل "كحبر" "ink"، ويمكن

تحويلها بعد ذلك إلى رقاقة سليكون، باستخدام تقنية طباعة التلامس الدقيق [76]. وقام يانج وآخرون أيضاً بتطوير تقنية الطباعة الليثوغرافية الناعمة بالزئج، والتي يتم فيها نقل انتقائي لطبقة وحيدة من جسيمات غروية من الطبقة العليا لغشاء بلوري غروي، إلى سطح ختم الـ PDMS. وباستخدام هذه الطريقة، يكون من الممكن أيضاً تحقيق تحكم دقيق على التراكيب الدقيقة من الأغشية الغروية، باستخدام عملية النزج طبقة بطبقة [80].

٣,٥ التجميع المستحث بالمجال الخارجي

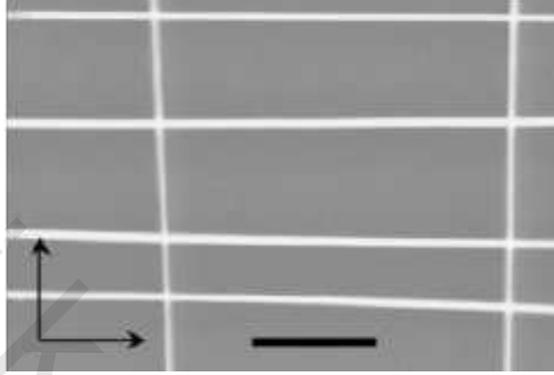
External-Field-Induced Assembly

بالرغم من أن التجميع الذاتي، هو إجراء مفضل ثرموديناميكياً وتلقائياً، إلا أن المجالات الخارجية، قد تكون مطلوبة لتجميع كتل البناء النانوية إلى مستويات بمقاييس ماكرو/ ميكرو؛ بسبب الطبيعة الضعيفة للتفاعلات غير التساهمية. وقد تم تطبيق مجالات خارجية، مثل المجالات الكهربائية [81]، والمغناطيسية [82]، والاستشهاد (الرحلان الكهربائي) electrophoretic [83, 84]، وتدفع التناضح الكهربائي [85]، ومجالات الضغط والقص [42, 86]، لرص (لنظم) أو لتجميع المكونات النانوية في مقاييس طول أكبر.

٣,٥,١ التجميع الموجه بالتدفق Flow-Directed Assembly

المثال الممتاز على التجميع بمساعدة مجال قص، هو تراصف الأسلاك النانوية وتجميعها في مصفوفات متوازية، أو شبكات وظيفية، حيث أنجز بتدفق مائع دقيق، وتقنيات تنميط السطح [86]. وعادة ما يؤدي معدل التدفق الأعلى إلى قوة قص أقوى، وبناءً عليه يتراصف السلك النانوي بشكل أفضل. ويمكن التحكم في تغطية سطح الأسلاك النانوية المترصفة، وذلك عن طريق مدة التدفق وتراكيز المحلول. ويُمكن استخدام كيمياء السطح المنمط للأسلاك النانوية؛ لكي تكون منمطة ومترصفة بشكل

تفضيلي على طول اتجاه المائع. ويمكن الحصول بسهولة على مصفوفات متقاطعة أو متوازية من الأسلاك النانوية، باستخدام هذه التقنية (انظر الشكل رقم ٣،١٢) [86].



الشكل رقم (٣،١٢). (أ) صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لمصفوفة متقاطعة من أسلاك InP النانوية المصنوعة بتقنية تدفق خطوتين، باتجاه القناة المتعامد. شريط المقياس هو ٥٠٠ نانومتر. (من المرجع [86]).

٣،٥،٢ التجميع المستحث بمجال كهربائي Electric-Field-Induced Assembly

لقد استخدمت المجالات الكهربائية على نطاق واسع؛ لرصف (لترتيب) مكونات نانوية، مثل أنابيب الكربون النانوية [87]، وأسلاك أشباه الموصلات النانوية [81]، وتراكيب متوسطة الحجم لبوليمرات مشتركة الوحدات [88]، عمودية أو متوازية للركيزة. وقد وجد ليبير Lieber وزملاؤه أن أسلاك فوسفيد الأنديموم النانوية المشكولة تُفضل التراصف على طول اتجاه المجال الكهربائي [81]. وتستطيع هذه الأسلاك النانوية المترصفة أن تقوم بعمل جسر بين إلكترودين، وتشكل دوائر الأسلاك النانوية. وتُعزى قدرة الأسلاك النانوية على التراصف تحت تأثير المجال الكهربائي، إلى إمكانية الاستقطاب متباين الخواص للتراكيب النانوية أحادية البعد 1D. وقد تم استغلال المجالات الكهربائية الخارجية أيضاً؛ للتحكم في توجيهات الأنابيب

النانوية الكربونية أثناء ترسيب البخار الكيميائي [87, 89]. ومن الجدير بالذكر أن أنابيب الكربون النانوية، يمكن أن تتراصف أيضاً بالقص الميكانيكي [90]، والتدفق متباين الخواص [91]، وانبثاق الهلام [92, 93] والمجال المغناطيسي [94].

٣,٥,٣ التجميع بالاستشراد Electrophoretic Assembly

يعد الترسيب بالاستشراد (استشراد أو رحلان: هجرة الجزيئات أو الشحنات المعلقة في مجال كهربائي) طريقة فعالة أخرى، لتجميع كتل البناء المشحونة في أنظمة غروية منظمة، ثنائية وثلاثية الأبعاد، مثل السيليكا الغروية، بحجم ميكرومترى [85, 95] لثيات أو لاتكسات البولي ستيرين polystyrene latexes [79, 96]، وبلورات الفلز النانوية [83, 845, 97-99]، وجسيمات الماس والزيوليت النانوية [100, 101]. وأثناء عملية الترسيب، يتم تعجيل الجسيمات الغروية بشحنات سطحية في المحلول، تحت تأثير المجالات الكهربائية المطبقة على إلكتروودات الهدف. وتعتمد الشحنات السطحية لكتل البناء على طبيعة المواد، وظروف التشييد. وعلى سبيل المثال، قد تصبح الجسيمات النانوية من الماس والزيوليت في الظروف الحمضية مشحونة إيجابياً، وترسب على الكاثود [100, 101]. ولقد تم الحصول على أغشية زيوليت كثيفة وألياف مجوفة، من خلال معالجة كثافة شحنة جسيمات الزيوليت النانوية، وقوة المجال الكهربائي. وبالطريقة نفسها، تم ترسيب بلورات الذهب النانوية، المغطاة بخافض توتر سطحي كاتيوني وثيول بالاستشراد؛ لتشكيل مصفوفات ثنائية وثلاثية الأبعاد، من أغشية بلورة الذهب النانوية الرقيقة [84, 98]. وحيث إن أغشية بلورة الذهب النانوية، تعرض امتصاص نطاق بلازمون سطحي بارز (ناتئ)، وامتصاص نطاق منطقة الأشعة تحت الحمراء IR ضعيف؛ مما يدل على أن تلك الجسيمات النانوية، تكون منتشرة جيداً في الأغشية الرقيقة [98]. وعلى أية حال، قد يؤدي الترسيب باستخدام تراكيز

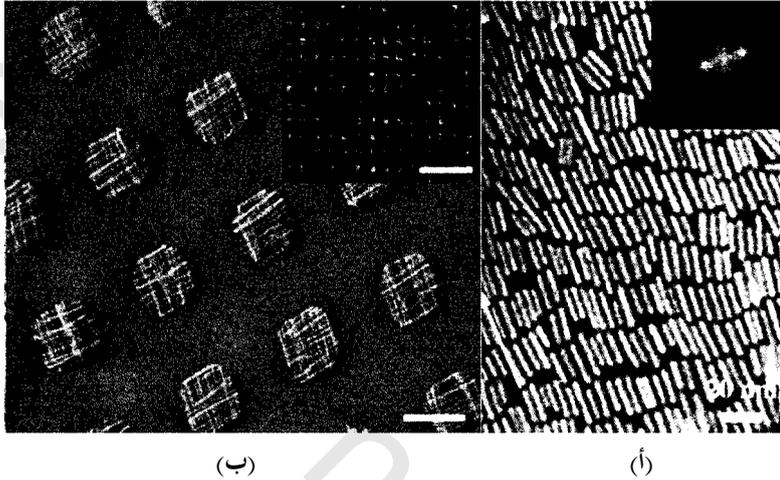
عالية من محاليل الذهب الغروية، إلى تجميع البلورات النانوية، وقد استُدل عليه بامتصاص منطقة الأشعة تحت الحمراء IR العريض.

٤, ٥, ٣ التجميع باستخدام تقنيات لانجموير - بلودجيت

Assembly Using Langmuir-Blodgett Techniques

لقد تم استغلال تقنيات لانجموير- بلودجيت LB أيضاً، لتجميع كتل البناء النانوية عند السطوح الفاصلة (البينية) بخار/سائل. وغالباً ما يؤدي تجميع جسيمات الذهب Au، والفضة Ag، وكبريتيد الكاديوم CdS النانوية [102, 103]، باستخدام تقنية لانجموير- بلودجيت، إلى مصفوفات محكمة التراص سداسية، نتيجة للتفاعلات بين جسيمات موحدة الخواص isotopic. وبالمقارنة مع التجميع البلوري النانوي، غالباً ما يؤدي تجميع لانجموير- بلودجيت للتراكيب النانوية أحادية البعد 1D، موحدة الخواص إلى تراكيب أكثر تعقيداً. وقد قام يانج وزملاؤه بدراسة تجميع لانجموير- بلودجيت كرومات الباريوم BaCrO₄ وتنجستات الباريوم BaWO₄، وأسلاك Ag النانوية [42, 43, 104]، واكتشفوا أنه يمكن ضبط التراكيب الفائقة المتجمعة، وذلك من خلال التحكم في ضغط السطح الفاصل. وعلى سبيل المثال، فإن زيادة ضغط السطح الفاصل، (ومثال على ذلك، بضغط الطبقة الأحادية)؛ تنقل التراكيب الفائقة لقضبان كرومات الباريوم BaCrO₄ النانوية، من تجمعات جنب بالجنب، إلى أطوار بلورية سائلة، منتظمة في خطوط nematic، متوازية وطبقية (في طبقات) smectic (انظر الشكل رقم ٣.١٣). وعلى أية حال، يؤدي ضغط تجميع لانجموير- بلودجيت لقضبان الذهب Au النانوية، بنسبة طول للعرض، إلى تجمعات جنب بالجنب فقط، والتي يمكن أن تُعزى إلى تفاعلات فان در فالس القوية، والقوى الشعرية الاتجاهية بين القضبان النانوية [105]. ويمكن أن تنقل بسهولة مثل هذه التراكيب الفائقة للجسيمات النانوية والأسلاك النانوية إلى الركيزة، لصناعة المزيد من الأدوات. وعلى سبيل المثال،

عرض لبيبر وآخرون تنميط أغشية أحادية أو متعددة الطبقات للأسلاك النانوية، باستخدام دمج تقنيات الطباعة الليثوغرافية الضوئية، وتجميع لانجموير- بلودجيت (انظر الشكل رقم ١٣، ٣). [106].



الشكل رقم (٣، ١٣). (أ) صورة المجهر الإلكتروني الماسح TEM، وصورة FFT لطبقات لانجموير- بلودجيت أحادية من أنابيب كرومات الباريوم $BaCrO_4$ النانوية بتركيب طبقي smectic (من المرجع [42]). (ب) المجهر الإلكتروني الماسح SEM، والصورة المجهرية البصرية لغشاء لانجموير- بلودجيت متعدد الطبقات منمط، ومكون من أسلاك نانوية متقاطعة. شريط المقياس هي ١٠ و ١٠٠ ميكرومتر في صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM، وللصورة المجهرية البصرية، على التوالي (من المرجع [106]).

٣,٦ التشييد المباشر لتراكيب نانوية ثنائية/ثلاثية الأبعاد

Direct Synthesis of 2D/3D Nanostructure

يتم حالياً دراسة كتل البناء النانوية بشكل مكثف، مثل التراكيب النانوية صفرية البعد، وأحادية البعد، وثنائية الأبعاد، ليس فقط بسبب خواصها الفريدة الناشئة من تأثيرات الحجم، ولكن أيضاً بسبب قدرتها على توجيه تكامل النظام

النانوي. وكنتيجة لذلك، فإن تجمعات هرمية لمكونات نانوية وجزئية بمقاييس الطول، التي يمكن أن تستخدمها الأدوات؛ تكون ضرورية لنجاح تقنية النانو. تستعمل معظم الطرائق الموصوفة أعلاه تفاعلات المجال الخارجي أو غير التساهمية، مثل التجميع الذاتي [5]، والموائع الدقيقة [86]، لالجموير- بلودجيت [42, 105]، وتقنيات أخرى [81]؛ لتجميع كتل البناء النانوية المشكّلة. وبسبب الطبيعة الضعيفة للتفاعلات غير التساهمية، فإن مثل هذه التجمعات غير مفضلة بالنسبة لتطبيقات الأدوات، حيث إن اتصالا مكثفا (نقل الشحنة الفعال) بين المكونات النانوية، والاستقرار الميكانيكي والكيميائي، ومساحات سطحية كبيرة، والسهولة؛ تعد كلها عناصر مطلوبة. والتشييد المباشر لمصفوفات أو شبكات نانوية مستمرة ثنائية/ ثلاثية الأبعاد على مستوى مقياس الماكرو/ الميكرو، يكون - بناء على ذلك - أساسيا لتحقيق تطبيقات أدوات عالمية حقيقية. ويستعرض المقطع التالي غالبية الأساليب التشيدية المذكورة، المستخدمة في التشييد المباشر لتراكيب نانوية ثنائية/ ثلاثية الأبعاد، والتشييد بالقالب، ونمو التركيب النانوي الموجه.

٣,٦,١ التشييد بالقالب Templated Synthesis

معظم طرائق النمو بالقالب، التي تتضمن نموا مقيدا (أو محدودا) للمواد داخل قالب، مثل (المسام)، متبوعاً بعد ذلك بإزالة القالب؛ توفر طريق تشييد مرن وميسر لتشكيلة من مواد ذات تركيب نانوي. وتتضمن الأمثلة لمثل هذه القوالب قوالب قاسية، مثل (أغشية الألومينا) (أكسيد الألمونيوم) المسامية، وأغشية بولي كربونات منمشة أو محفورة بالمسار، وسيليكا بمسام متوسطة [107-111] وقوالب لينة، مثل (أطوار بلورية سائلة، وبوليمرات مشتركة بوحدات محبة للماء والدهون) [112-115].

إن مفهوم أسلوب استخدام القوالب القاسية بسيط للتنفيذ، وعلى أية حال، فدائماً ما يؤدي استخدام أغشية البولي كربونات أو الألومينا المسامية كقوالب، إلى الحصول على أسلاك نانوية، بتبلور متعدد أو بأقطار سلك كبيرة (٢٠-١٠٠٠ نانومتر)، التي قد تمنع تأثيرات حصرها الكميّة. وتحتوي السيليكا متوسطة المسام، بقالب خافض للتوتر السطحي على قنوات مسامية نانوية فريدة، التي يمكن التحكم فيها بكيمياء السطح المسامي، ومورفولوجيا متحكم فيها بشكل جيد، توفر قوالب مثالية لتشييد مصفوفات أو شبكات نانوية ثنائية/ثلاثية الأبعاد [116, 117]. ونظراً لأنه تم تطوير مصفوفات الأسلاك النانوية المشيدة، باستخدام ألومينا مسامية أو أغشية بولي كربونات منمّشة بمسار كقوالب بشكل جيد، فسوف يركز هذا الفصل على تشييدات القالب، باستخدام سيليكات متوسطة المسام كقوالب. ولن يشمل هذا الفصل طرائق التشييد بالقوالب الأخرى، المستندة على قوالب سالبة أو ذوابة sacrificial؛ نظراً لافتقارها التحكم في المورفولوجيا العيانية.

١,١,٦,٣ التشييد بقالب السيليكا متوسط المسام

Mesoporous Silica-Templated Synthesis

يتم تحضير قوالب السيليكا متوسطة المسام نموذجياً، من خلال التجميع المشترك للسيليكات وخافضات التوتر السطحي، في أطوار بلورية سائلة LC، محبة للمذيب lyotropic، مرتبة بدرجة عالية. تولد إزالة خافض التوتر السطحي سيليكات متوسطة المسام، بقنوات مسامية أحادية النمط، قطرها يساوي ٢-٢٠ نانومتر، مرتبة في تراكيب متوسطة رقائقية أو مكعبية أو سداسية. وبناءً على ذلك، تستند إستراتيجيات التشييد بالقالب على النمو المحصور للغلزات، والبوليمرات، والسبائك، وأشباه الموصلات داخل تلك القنوات المسامية، وإزالة قالب السيليكا بعد ذلك. إن

جمال هذا الأسلوب، هو إعادة التجربة (التكرار) في هذه السيليكا المعقدة، ولكن بأطوار بلورية سائلة سيليكاً/خافض التوتر السطحي المدروسة جيداً، التي تسمح بتشديد التراكيب النانوية بالتحكم التركيبي والهيكلية الدقيق. وعلى سبيل المثال، يمكن أن تضبط أقطار الأسلاك النانوية من ٢ إلى ٢٠ نانومتر، استناداً على مقاسات مسام القالب، بينما يمكن التحكم في ترتيبات الأسلاك النانوية، بدءاً من مصفوفات ثنائية الأبعاد، إلى شبكات ثلاثية الأبعاد، باستخدام قوالب بقنوات مسامية ثنائية وثلاثية الأبعاد، على التوالي. وعلاوة على ذلك، يمكن بسهولة تصنيع السيليكا متوسطة المسام على أشكال مساحيق [116]، وحببيات [118]، وأغشية رقيقة [119، 117]، وألياف [120]، وأعمدة منفصلة (أو بلورات وحيدة) [121] monoliths، والتي توفر الإمكانية لتحضير تراكيب نانوية متنوعة بمورفولوجيات عيانية مختلفة. وإضافة إلى التحكم التركيبي الدقيق على مقاييس طول متعددة، فإن هذه الطريقة يمكن تمديدها لتشديد أسلاك نانوية بمكونات كيميائية متنوعة، مثل السبائك، والفلزات النبيلة الحفازة، والسبائك والفلزات الفرومغناطيسية، وأشبه الموصلات بخواص كهربائية وبصرية انضباطية أو متناغمة.

وحتى الآن، تم إنماء فلزات متنوعة، كربون وأشبه الموصلات بشكل محصور في قوالب السيليكا متوسطة المسام، باستخدام التبادل الأيوني، والاختزال الكيميائي [122]، مائع فوق الحرج [123]، وترسيب البخار الكيميائي [124]، وترسيب بالتحلل الكهربائي [125]، وتقنيات الترسيب الكهربائي [109]. وعلى أية حال، تفتقر معظم التراكيب النانوية المشيدة عادة إلى الاستمرارية العيانية اللازمة لتطبيقات الجهاز [126]. وحديثاً، قام لو Lu وآخرون بتطوير طريقة مبتكرة للنمو المستمر للتراكيب النانوية ثنائية/ثلاثية الأبعاد، تستخدم الترسيب الكهربائي داخل قوالب سيليكاً متوسطة

المسام [109]. وعلى خلاف التقنيات الأخرى، فطريقة الترسيب الكهربائي هذه، يمكن أن تملأ تدريجياً القنوات متوسطة المسام بتشكيلة كبيرة من المواد خلال التفاعلات الكهروكيميائية.

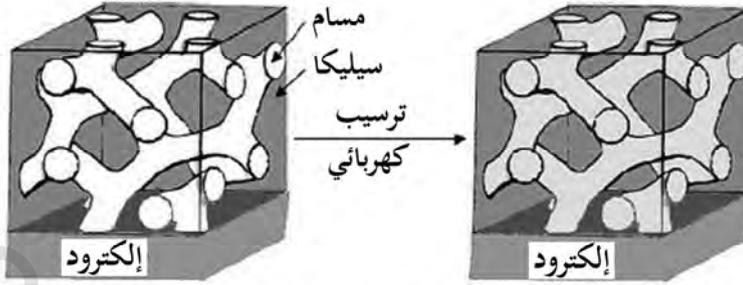
يعرض الشكل رقم (٣،١٤) تخطيطاً لتشكيل شبكات الأسلاك النانوية ثلاثية الأبعاد، باستخدام سيليكات متوسطة المسام، محتوية على قنوات مسامية متصلة داخلياً، ثلاثية الأبعاد كقوالب. وكما هو موضح، يتضمن إجراء التشييد الخطوات التالية:

(i) طلاء غشاء سيليكات بتركيب متوسط، على ركيزة موصلة خلال تجميع مشترك للسليكا، وخافض التوتر السطحي [116, 117]. (ii) إزالة قالب بلوري سائل LC، خافض التوتر السطحي لإنشاء غشاء سيليكات بشبكة متوسطة المسام ثلاثية الأبعاد.

(iii) ملء القنوات المسامية بفلزات أو أشباه موصلات عن طريق الترسيب الكهربائي.

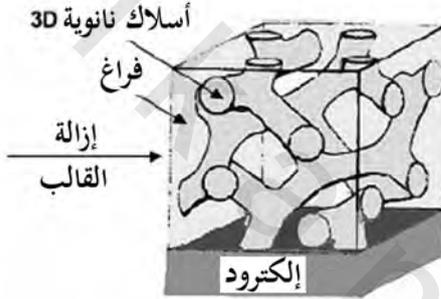
(iv) إزالة قالب السيليكات لإحداث شبكة أسلاك نانوية متوسطة المسام مضاعفة.

تنمي هذه الطريقة باستمرار مواد متنوعة داخل القنوات، متوسطة المسام من أعلى الركيزة الموصلة السفلية، مقدمة بذلك طريقة بسيطة لتشبيد شبكات الأسلاك النانوية ثلاثية الأبعاد. ومثل هذه العملية المألوفة المكتملة بدورها، تسمح بتراكيب متوسطة دقيقة، وبتحكم مورفولوجي عياني. وعلى سبيل المثال، يسمح استخدام غشاء رقيق متوسط المسام، وقوالب عمود على التوالي، بتشبيد التراكيب النانوية في تلك الأشكال.



(أ) قالب مكعبي متوسط المسام 3D

(ب) مواد مركبة سيليكيا/سلك نانوية 3D



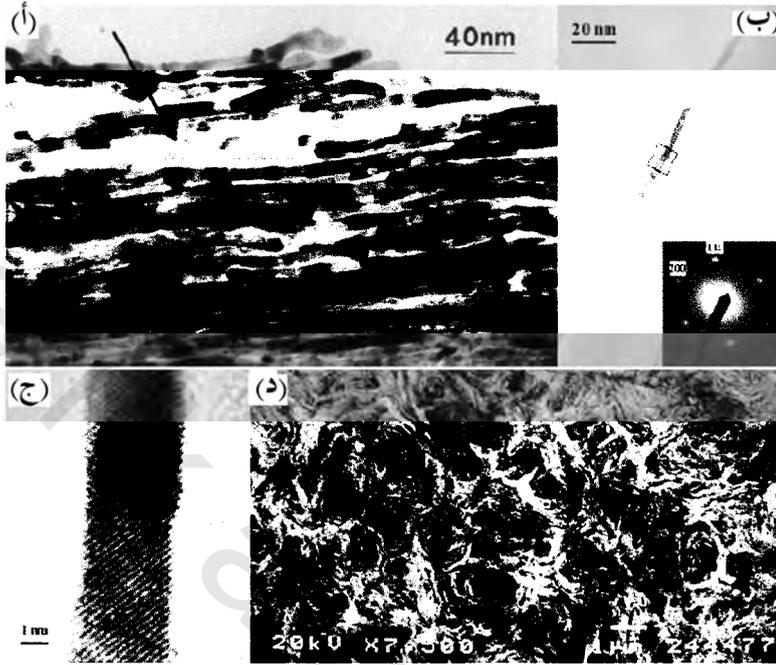
(ج) شبكة سلك نانوية 3D

الشكل رقم (٣، ١٤). تشكيل شبكات أسلاك أشباه الموصلات النانوية أو فلزات عيانية متصلة، ثلاثية الأبعاد، باستخدام تقنية الترسيب الكهربائي، باستخدام القالب. (أ) تشكيل غشاء سيليكيا متوسط المسام، مكعبية على الإلكتروود، من خلال تجميع مشترك للسيليكيا، وخافض التوتر السطحي (الخطوة ١، والخطوة ٢). (ب) ملء القنوات المسامية بالفلزات أو أشباه الموصلات بالترسيب الكهربائي (الخطوة ٣). (ج) إزالة قالب السيليكيا لإحداث شبكة أسلاك نانوية متوسطة مسام متكررة (خطوة ٢).

يعرض الشكل رقم (٣، ١٥) صور المجهر الإلكتروني النفاذ TEM الموضحة لأسلاك البلاديوم Pd النانوية، المحضرة باستخدام أغشية رقيقة من سيليكيا متوسط المسام، بقنوات مسامية ثنائية الأبعاد كقوالب [109]. حيث تمتلك هذه الأسلاك النانوية المشيدة قطراً متوسطاً، يتراوح من ٨-٩ نانومتر، والتي تكون مائلة تماماً لقطر مسام

ال قالب. وبسبب عيوب التركيب البلوري السائل للسيليكا/ خافض التوتر السطحي ، فقد تتقاطع القنوات متوسطة المسام المرتبة سداسياً ؛ مما يؤدي إلى أسلاك نانوية متقاطعة متصلة [انظر المساحة المشار إليها بالسهم في الشكل رقم (١٥، ٣ أ)]. ويدل هذا كذلك على أنه يمكن التحكم بدقة في التراكيب المتوسطة للأسلاك النانوية ، من خلال تكرار الأطوار البلورية السائلة المتوسطة. وتدل صورة المجهر الإلكتروني النفاذ TEM عالي الوضوح ، ونمط حيود إلكترون المنطقة المختارة (SAED) من سلك نانوي وحيد [الشكل رقم (١٥، ٣ ب ، ج)] ، على تشكيل الأسلاك الفلزية البلورية الوحيدة النانوية الموضوعية. وقد يكون هذا نتيجة للتنبؤي الفريد ، ونمو الفلز في القالب المحصور. وينتج تكديس الأسلاك النانوية المشيدة في حزم وتراكيب دوامية أو التفاضلية الشكل ، تنتشر عبر الغشاء [انظر الشكل رقم (١٥، ٣ د)] ، من تكرار التركيب الدوامي المتوسط لسيليكا متوسطة المسام ، مرتبة سداسياً. وتدل دراسات حيود الأشعة السينية أيضاً على أن تلك الأسلاك النانوية ، تكون منظمة في مصفوفات محكمة التراص سداسية. ويقترح هذا المثال بقوة ، أن أغشية الأسلاك النانوية الرقيقة بتراكيب متوسطة متحكم فيها ، يمكن أن تحضر باستخدام الترسيب الكهربائي داخل قالب سيليكا متوسطة المسام.

وعلاوة على ذلك ، فيمكن بسهولة تحقيق شبكات الأسلاك النانوية بتراكيب مسامية هرمية ، بإدماج بروجينات (بروجين : هي مادة لتشكيل أغشية مسامية عازلة) porogens السيليكا الغروية ، بأحجام وأشكال مختلفة في قوالب السيليكات / خافض التوتر السطحي المتجمعة ذاتياً. وعلى سبيل المثال ، فقد تم تحضير القوالب الهرمية بإدخال كرات سيليكا غروية ، (بأقطار تتراوح بين ٢٠-١٠٠ نانومتر) كبروجينات ثانوية في تجمعات الغشاء الرقيق سيليكات / خافض التوتر السطحي. وتؤدي إزالة القالب والترسيب الكهربائي بعد ذلك ، إلى شبكات الأسلاك النانوية المسامية الهرمية.



الشكل رقم (٣، ١٥). صور المجهر الإلكتروني النفاذ TEM ، والماسح SEM لأسلاك البلاتيوم Pd النانوية، المحضرة بالتريسيب الكهربائي داخل قالب سيليكات متوسطة المسام. (أ) صورة المجهر الإلكتروني النفاذ TEM لأسلاك البلاتيوم Pd النانوية، المرسية بالكهرباء باستخدام قالب. (ب) سلك بلاديوم Pd نانوي وحيد بالشكل، يعرض حيود إلكترون المنطقة المختارة لسلك البلاتيوم الوحيد. (ج) المنطقة المختارة (انظر ب)، صورة المجهر الإلكتروني النفاذ TEM عالي الوضوح لسلك البلاتيوم Pd النانوي، يظهر أهداب الشبكية البلورية fcc. (د) في القمة صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM المطابقة، تظهر صورة أغشية رقيقة لأسلاك البلاتيوم Pd النانوية الرقيقة (من المرجع [109]).

٢، ١، ٦، ٣ التشييد المباشر للتركيب النانوية باستخدام القوالب اللينة

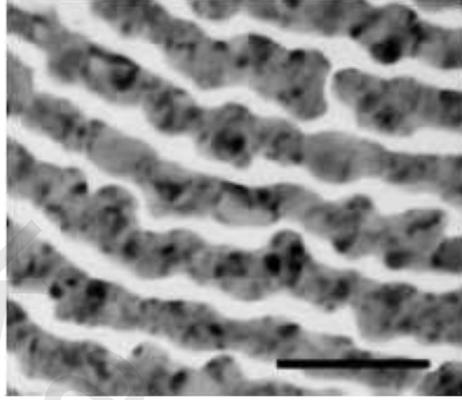
Direct Nanostructures Synthesis Using Soft Templates

بخلاف القوالب الصلبة، مثل السيليكات متوسطة المسام، فقد تم استخدام القوالب اللينة، مثل بلورات خافض التوتر السطحي السائلة [114, 127, 128]،

والبوليمرات مشتركة الوحدة [115]، والمواد الهلامية العضوية [129]، والمواد السليلوزية الحيوية [130, 131] أيضاً لتشييد التراكيب النانوية مباشرة. وعلى سبيل المثال، يؤدي الترسيب الكهربائي، باستخدام طور بلوري سائل خافض التوتر السطحي معكوس كقالب، إلى تشكيل أسلاك نانوية متجمعة ثنائية الأبعاد، بتحكم تركيبى ضعيف [114]. وعن طريق ربط المعقدات الفلزية العضوية انتقائياً إلى جزء معين من البوليمر مشترك الوحدة، فإن التجمعات المرتبة، مثل (تراكيب متوسطة مكعبية، وسداسية، وعمودية الشكل)، تعرف مكانياً المعقدات داخل البوليمرات. ويؤدي مزيد من اختزال المركبات الفلزية إلى جسيمات فلزية نانوية مدفونة داخل نطاقات نانوية لمصفوفة البوليمر مشترك الوحدة [132, 133]. ولتفادي إجراء التشييد المعقد المستخدم في الطرائق المذكورة أعلاه، يمكن أن يتبخر حرارياً الفلز مباشرة، إلى أغشية بوليمر مشترك متجمعة ذاتياً. ونتيجة لخواص الترطيب المختلفة [115]، فقد تشكلت بشكل تفضيلي مصفوفات جسيمات الفلز النانوية، وسلاسل، أو أسلاك الفلز النانوية، ضمن الطور الرقائقى لنطاق وحدة واحدة، كما هو موضح في الشكل رقم (٣، ١٦). وبالطريقة نفسها، يمكن أن تبخر أيضاً المعقدات الفلزية على أسطح بوليمر مشترك متجميع ذاتياً. وقد يولد الانتشار والاختزال المفضل للمعقدات الفلزية بوحدة معينة، جسيمات نانوية فلزية، مرتبة بشكل ثلاثي الأبعاد ضمن مصفوفات البوليمر [115, 134, 135].

وقد ذُكرت السكريات المتعددة، مثل الديكستران كنوع آخر من القوالب اللينة، وقد تم تشييد قوالب كبيرة المسام، مدعمة ذاتياً من الفضة، وأكسيد النحاس / الذهب، وأكسيد النحاس / الفضة، والتيتانيوم / الفضة، باستخدام مثل هذه القوالب اللينة [130]. وتم تحضير الأسفنج الفضي بتلك التقنية الموضحة في الشكل رقم (٣، ١٧). وغالباً ما يتضمن إجراء التشييد بتسخين محاليط من ملح فلزي وديكستران في درجة

حرارة، تتراوح بين ٥٠٠-٩٠٠°م. وتمدد جزيئات الديكستران أثناء التحلل الحراري، يُؤلّد مسامية داخل قالب، ويشكل شبكات أكسيد الفلز / الفلز منظمة.



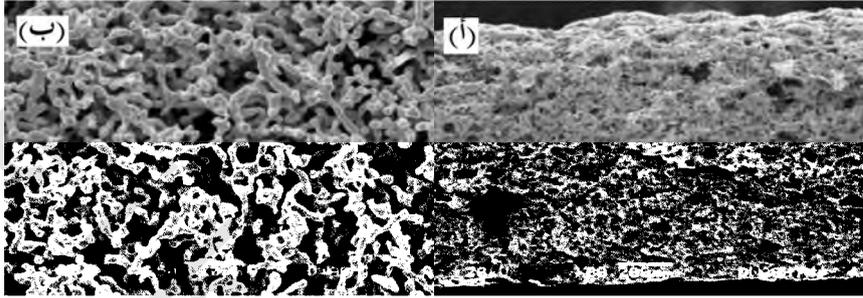
الشكل رقم (٣, ١٦). صور المجهر الإلكتروني النفاذ TEM لمصفوفات من أسلاك الفضة النانوية في غشاء بوليمر مشترك من بولي ستيرين- وبولي ميثيل إكربلات، متكون بالترسيب التفضيلي للفضة في نطاقات البولي ستيرين (من المرجع [115]).

٣, ٦, ٢ التشييد المباشر لمصفوفات التراكيب النانوية أحادية البعد الموجهة

Direct Synthesis of Oriented 1D Nanostructure Arrays

إن التراكيب النانوية أحادية البعد الموجهة، إما عمودية وإما متوازية للركيزة، لها تطبيقات واسعة، تتراوح بين الاستشعار الحيوي والكيميائي إلى الأجهزة الإلكترونية النانوية، والانبعث البصري، وتخزين البيانات والعرض، والحفاظ على الطاقة وتخزينها، مثل الخلايا الكهروضوئية photovoltaics، والبطاريات، والمكثفات. وحتى الآن، تم تطوير عدة طرائق لتشييد مكونات نانوية أحادية البعد، في مصفوفات موجهة ذات مساحة كبيرة، مثل التشييد باستخدام قالب [110]، والغزل الكهربائي

electrospinning [136,137]، والنمو البذري [64,138]، والنمو الفائق (البلوري) [139]، وتقنيات الطباعة النانوية [140].



الشكل رقم (١٧، ٣). صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM لإسفنح فضي (أ) تم تحضير الإسفنح عند ٥٢٠م (شريط المقياس ٢٠٠ ميكرومتر). (ب) أظهر تحضير أعمدة إسفنح تحت الظروف نفسها قطبين فضة Ag فردية، ومسام متصلة (شريط المقياس ٢٠ ميكرومتر) (من المرجع [130]).

وغالبا ما يستند تشييد المصفوفات نانوية التراكيب، أحادية البعد المتوازية للركيزة، على تجميع أسلاك نانوية مشكلة مسبقاً خلال المائع الدقيق، لانجموير-بلودجيت (انظر المقطع ٣،٥)، والطباعة النانوية، وتقنيات الغزل الكهربائي. وباستخدام تقنية الطباعة النانوية، يمكن تصنيع مصفوفات الأسلاك النانوية المتوازية عالية الكثافة الفائقة، بنقل معلومات المقطع العرضي لأغشية مبنية طبقة بطبقة بشكل عمودي على الركيزة [140]. ويمكن أيضاً أن يستخدم الغزل الكهربائي في تشييد مصفوفات الأسلاك النانوية المتوازية من بوليمر وأكاسيد فلزية [136, 137, 141].

وقد لاقت التراكيب النانوية الموجهة العمودية على الركيزة مؤخراً كثيراً من الاهتمام؛ بسبب تركيبها المفتوح، ومساحتها السطحية العالية، ومساميتها، وتوجيهاتها المفضلة، التي قد توفر أداء الجهاز المحسن. وإضافة إلى أسلوب القبولية

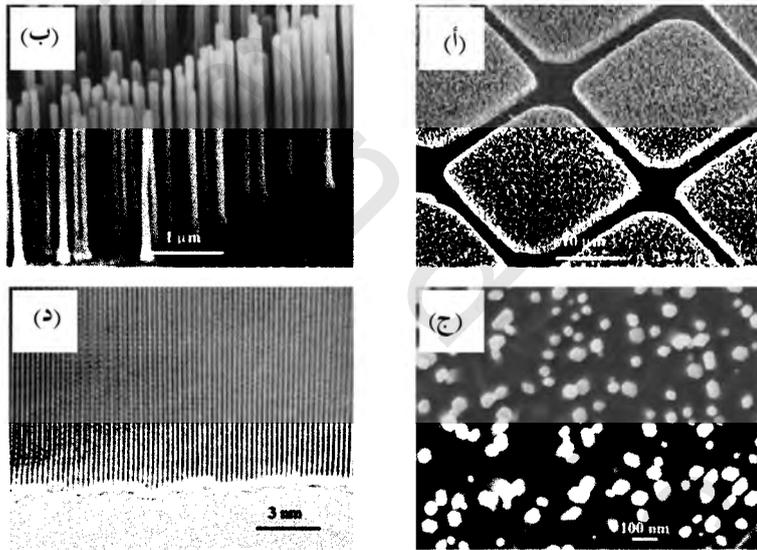
التقليدي، الذي يتم من خلاله تشييد المواد محل الاهتمام داخل القنوات المسامية للألومينا الأنودية، وأغشية بولي كربونات محفورة المسار track-etched [110]، يبرز أسلوب بدون قالب (عديم القالب) templateless كطريقة فعالة ومبتكرة، لتصنيع مصفوفات نانوية التراكيب موجهة، مثل أنابيب الكربون النانوية [142, 143]، و ZnO [63, 138]، و TiO₂ [144]، و MoO_x [145]، و SiC_xN_y [146] وبولي الأنيلين [147]. وسوف يركز المقطع التالي على التشييد بدون قالب، لتراكيب نانوية موجهة، من خلال طرائق ترسيب البخار الكيميائي، والحرمائية، والنمو البذري.

١، ٢، ٦، ٣ المصفوفات الموجهة بترسيب البخار الكيميائي

Oriented Arrays by Chemical Vapor Deposition

إن ترسيب البخار الكيميائي تقنية واسعة الاستعمال، لتحضير تراكيب لاعضوية نانوية موجهة، مثل أنابيب الكربون النانوية [142, 143]، و ZnO [139]، و MoO_x [145]. وعلى سبيل المثال، قام يانج Yang وزملاؤه بتشيد مصفوفات أسلاك أكسيد الزنك ZnO النانوية الموجهة بدرجة عالية، عن طريق نمو بلورة طبقية فوقية بحفاز، على ركيزة ياقوت مغلقة بغشاء رقيق من الذهب Au [139]. وبسبب السطح الفاصل الطبقي الفوقي الجيد بين المستوى [0001] لسلك أكسيد الزنك ZnO النانوي والمستوى [110] لركيزة الياقوت، فقد تم إنجاز أسلاك أكسيد الزنك ZnO النانوية الموجهة بشكل عمودي على الركيزة على طول اتجاه [0001] (انظر الشكل رقم ١٨، ٣). وبسبب التركيب النانومتري الفريد، فإن مصفوفات أسلاك أكسيد الزنك ZnO النانوية، تُظهر تألفية ضوئية ذات شدة يمكن زيادتها؛ لتعطي إشعاعات منتظمة، مثل أشعة الليزر بقوة الضخ البصري الساقط المتزايد. استخدم زو Zhou وآخرون تقنية التبخير الحراري؛ لتشيد مصفوفات أسلاك نانوية متراففة جيداً من ثاني أكسيد الموليبدنيوم MoO₂، بأقطار تتراوح بين ٥٠-١٢٠ نانومتر، وأطوال تصل إلى ٤

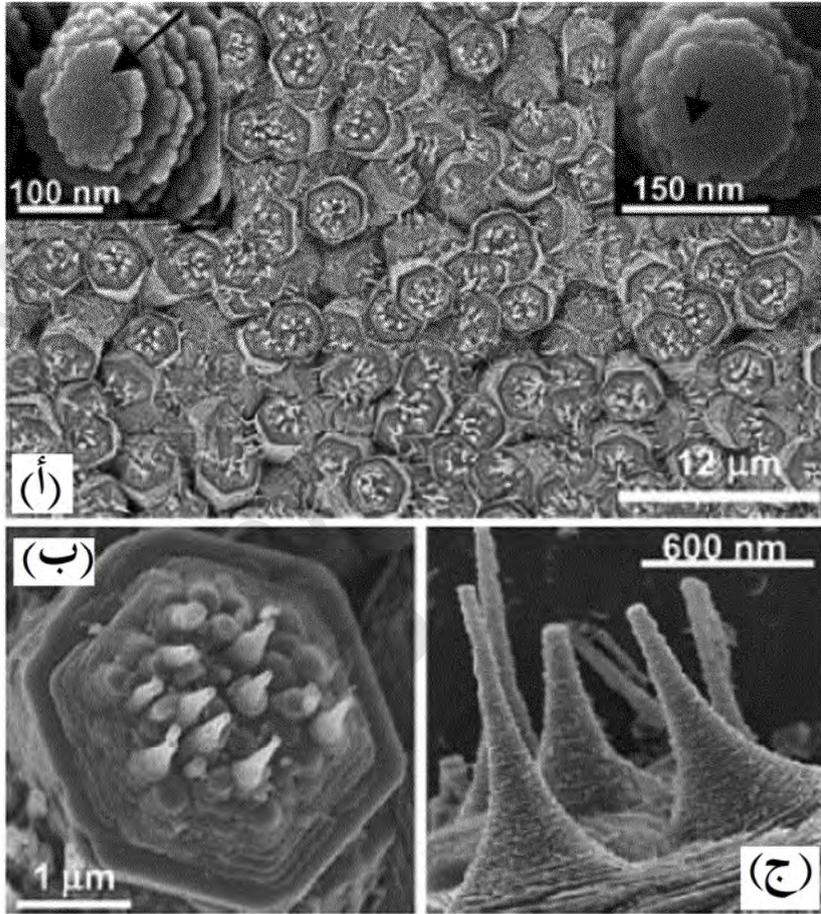
ميكرومتر [145]. وفي إجراء التشييد، يتفاعل الموليبدينوم Mo المبخر حرارياً مع الأكسجين المتبقي في الغرفة المفرغة، مشكلاً بذلك مصفوفات أسلاك ثاني أكسيد الموليبدينوم MoO₂ النانوية على الركيزة. كما كان يتم معالجة أسلاك ثاني أكسيد الموليبدينوم MoO₂ النانوية المشيدة بعد ذلك بواسطة غاز الأكسجين O₂، لتشكيل ثلاثي أكسيد الموليبدينوم MoO₃، أو بغاز الهيدروجين H₂؛ لتشكيل مصفوفات أسلاك الموليبدينوم Mo النانوية الفلزية. ولقد تم استخدام هذا الإجراء أيضاً لتشبيد مصفوفات أسلاك التنجستين، أو أكسيد التنجستين النانوية.



الشكل رقم (١٨، ٣). (أ-ج) صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM لمصفوفات سلك أكسيد الزنك ZnO النانوي على ركائز الياقوت بتكبير مختلف. (ج) منظر فائق، (د) صورة المجهر الإلكتروني النفاذ TEM عالي الوضوح لسلك نانوي فردي، توضح اتجاه النمو [0001]. (صورة من المرجع [139]).

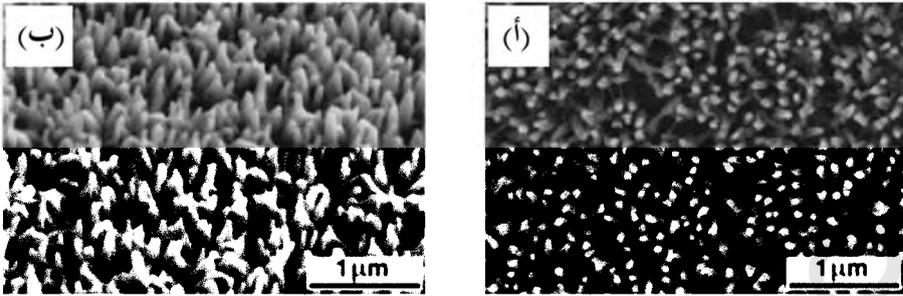
٣,٦,٢,٢ نمو المحلول البذري Seeded Solution Growth

تستخدم طريقة نمو المحلول البذري لتحضير مصفوفات نانوية موجهة ذات مساحة كبيرة، في ظروف تفاعل معتدلة، خلال معالجة التنويّ وعمليات النمو بعناية. ولهذه الطريقة العديد من المزايا، مثل النمو المعتدل المحدث طبيعياً، والتحكم الهرمي للتركيبة النانوية [148]، وقابلية تطبيقها على تشكيلة واسعة من المواد، مثل الأكاسيد الفلزية والبوليمرات [144, 147]. وعلى سبيل المثال، يمكن أن تشيّد قضبان وأسلاك أكسيد الزنك ZnO النانوية بسهولة [64, 138]، باستخدام طريقة النمو البذري. أولاً: بلورات أكسيد الزنك ZnO النانوية البذرية، كانت تُطلى بالغمر، أو بصب دوار (مغزلي) على الركيزة. التغطيس اللاحق للركيزة المطلية في محلول مائي، يحتوي على نترات الزنك المائية وجزيئات عضوية، مثل (ميثين الأمين، وثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين، وسداسي ميثيل رباعي الأمين)، يقدم نمو متحكم فيه لبلورات أكسيد الزنك ZnO الموجهة بشكل عمودي على طول اتجاهها [0001]. وأثناء هذه العملية، تكون الجزيئات العضوية بمثابة عامل التوجيه التركيبي، الذي يوجه اتجاه النمو البلوري. وعلى سبيل المثال، شيد تيان Tian وآخرون مصفوفات كبيرة من أعمدة وقضبان أكسيد الزنك ZnO النانوية الحلزونية الموجهة في المحلول، باستخدام أيونات السترات؛ للتحكم في سلوك نمو البلورة [63, 64]. وتمتاز أيونات السترات بشكل محدد على السطح، وتجبر [002] بلورة أكسيد الزنك ZnO على النمو؛ لتصبح ألواحاً أو طبقات. والمزيد من النمو الحلزوني للأواح أكسيد الزنك ZnO، يُنتج قضباناً وأعمدة نانوية حلزونية موجهة، في وجود الأيونات (انظر الشكل رقم ٣,١٩).



الشكل رقم (١٩، ٣). صورة المجهر الإلكتروني الماسح الدقيق SEM لقضبان أكسيد الزنك ZnO النانوية الحلزونية على بلورات أكسيد الزنك الموجهة. (أ) مصفوفات كبيرة لأعمدة أكسيد الزنك ZnO النانوية الحلزونية المتراصة جيداً على قمة قضبان أكسيد الزنك الأساسي. (ب) أعمدة أكسيد الزنك ZnO النانوية المتراصة بدقة على السطح [002] لقضيب أكسيد الزنك ZnO. (ج) صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM عالي التكبير الممائل لمصفوفات أعمدة نانوية حلزونية على السطح [002] (من المرجع [63]).

وبالطريقة نفسها، يمكن أن تُشيد أنابيب أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية الموجهة في محلول قلوي، باستخدام ركائز بلورات ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية المبذورة، والنمو المحكوم اللاحق [144]. وتتكون مثل هذه الأنابيب من صفائح متعددة الطبقات، بأقطار داخلية وخارجية ٣.٧ نانومتر و ١٢ نانومتر على التوالي. وبجانب التشييد لتراكيب نانوية موجهة لأكسيد الفلز، فهناك تراكيب بوليمر نانوية موجهة، مثل أسلاك بولي الأنيلين النانوية، بقطر ~ ١٠٠ نانومتر، وطول ~ ٠.٨ نانومتر؛ يمكن أن تُحضّر بسهولة باستخدام طريقة الترسيب الكهربائي (انظر الشكل رقم ٣،٢٠) [147]. لقد كانت تعتمد طريقة التشييد على تشكيل بذور جسيمات البولي أنيلين النانوية على الإلكترودات، بتطبيق كثافة تيار استقطاب ٠.٠٨ ملي أمبير سم^{-٢}. والترسيب التالي باستخدام كثافات تيار أقل، يُنمي الأسلاك النانوية، التي تكون عمودية على الإلكترود. ويتم تفادي هذا الأسلوب باستخدام قوالب مسامية، وتُسمى مصفوفات أسلاك بوليمر نانوية على أسطح معقدة للاستشعار البيولوجي والتطبيقات الأخرى [147, 149].



الشكل رقم (٣،٢٠). صور المجهر الإلكتروني الماسح لأسلاك بولي الأنيلين النانوية الموجهة على البلاتين Pt. (أ) منظر فائق. (ب) منظر بميل. (من المرجع [147]).

٣,٧ التطبيقات Applications

٣,٧,١ تطبيقات الاستشعار البيولوجي والكيميائي

Chemical and Biological Sensing Applications

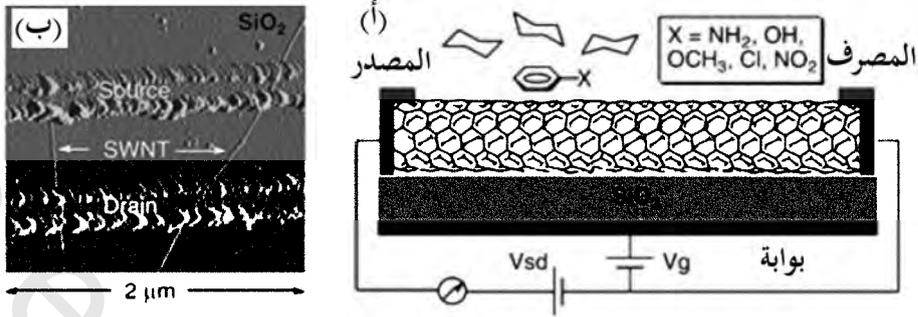
إن التكوين والتركيـب الفريد للأنظمة النانوية، يمنحها خواص فائقة وفريدة، والتي قد تفتح وسيلة جديدة لتطبيقات الأجهزة المبتكرة، مثل تحويل الطاقة، وتخزين المعلومات، والأجهزة الإلكترونية المتقدمة، وتصفية (غربة) العقاقير، والاستشعار البيولوجي والكيميائي. ويستعرض المقطع التالي بعض التطبيقات النموذجية.

لقد تم إنجاز كاشفات أساسها كهربائية وبصرية ومغناطيسية، باستخدام أنظمة نانوية التركيب. وعلى سبيل المثال، باستخدام بلورات فلزية نانوية بخواص رامان البصرية محسنة السطح، أو بلورات أشباه الموصلات الفلورية النانوية. وقد تم تطوير أنظمة كاشفة بصرية نموذجية للاستشعار الطبي الحيوي المحدد وتطبيقات التصوير [150,151]. وتتضمن الأمثلة الأخرى، استخدام بلورات نانوية مرتبطة بالأليغونيوكلوتيدات عالية الكثافة؛ لكشف الأحماض النووية أو DNA بصرياً [152,153]. وتستخدم أنظمة الكشف المعتمدة على المغناطيسية الجسيمات النانوية، التي تكون بمثابة عوامل تحسين تباين الرنين المغناطيسي للكاشفات البيولوجية [154]، والفصل الجزيئي الحيوي [155]. وبالمقارنة مع الأنظمة المستندة على الجسيمات النانوية، وجد أن تراكيب نانوية أحادية البعد، مثل أنابيب الكربون النانوية [156,157]، وأسلاك أشباه الموصلات النانوية [158]، وأسلاك البوليمر النانوية [159]، ووصلات الفلز النانوية [160,161]؛ قد استُخدمت بتوسع في الكاشفات المستندة على الموصلية الكهربائية، والتي سيتم مناقشتها بالتفصيل في المقطع التالي.

١,١,٧,٣ الاستشعار المستند على الأنابيب الكربونية النانوية

Carbon-Nanotube-Based Sensing

إن الخواص الكهربائية للأنابيب الكربونية النانوية أحادية الجدار (SWNTs)، حساسة للغاية نحو البيئات الغازية الكيميائية. كما أن الامتصاص المباشر للغازات على الأنابيب النانوية، يُغير تركيبها الإلكتروني، والذي يمكن الكشف عنه كهربائياً. فمساحات السطح الكبيرة والموصلية الحساسة لشحنة الأنابيب الكربونية النانوية، تجعلها مواد مرشحة بامتياز؛ لاستشعار تشكيلة من الغازات، مثل: NO_2 ، NH_3 و O_2 [156,157]. وعلاوة على ذلك، فقد تم إدماج الأنابيب الكربونية النانوية في ترانزستورات تأثير مجال (FET) لكشف الأمونيا [162]، والمكونات الأروماتية [163]، وبنحار الكحول [164]، وروابط البروتين الخاصة [165]. وعلى سبيل المثال، قام ستار Star وآخرون بتصنيع أجهزة ترانزستورات تأثير المجال FET، أساسها الأنابيب الكربونية النانوية، وفحصوا الاستشعار للبنزين أحادي الاستبدال، مثل الأنيلين، والفينول، والأنيسول، والتولوين، والكلوروبنزين، والنيتروبنزين (انظر الشكل رقم ٣,٢١) [165]. ولقد وجدوا تزايداً خطياً لتحول جهد البوابة (أو الصمام)، مع زيادة القدرة على منح الإلكترون للمواد التي تقوم بالامتصاص ($\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OCH}_3 > \text{Cl} > \text{NO}_2$). وبالطريقة نفسها، يمكن أن تستخدم أجهزة ترانزستورات تأثير المجال FET المستندة على الأنابيب الكربونية النانوية المرتبطة بالجزيئات الحيوية؛ لكشف جزيئات حيوية مترافقة مكاملة [165].



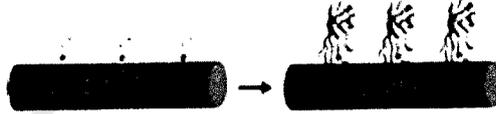
الشكل رقم (٣،٢١) (أ) ترانزستور تأثير مجال بمبدل طاقة SWNT متصل بالكترودين (المصدر والمصرف)، والصمام الخلفي من السيليكون معرض لمحلول الهكسان الحلقي من مشتقات البنزين. (ب) صورة مجهر القوة الذري AFM لجهاز أنبوب نانوي (من المرجع [163]).

٣،٧،١،٢ الاستشعار المستند على السلك النانوي شبه الموصل

Semiconducting-Nanowire-Based Sensing

لقد كان لليبير Lieber وزملائه الأوائل الفضل في شرح حساسية أسلاك أشباه الموصلات النانوية نحو البيئة الكيميائية المحلية. يتضمن مبدأ الاستشعار مراقبة التغير في التوصيلية الناتجة عن التغيرات في الشحنة السطحية لسلك نانوي وحيد، معرض لأنواع البيولوجية والكيميائية [158]. وعلى سبيل المثال، يمكن أن يستخدم جهاز سلك سيليكون نانوي كحساس نانوي للرقم الهيدروجيني pH، بتعديل سطح أكسيد السيليكون، مع ٣-أمينوبروبيل ثلاثي إيثوكسي السيلان 3-aminopropyltriethoxysilane [158]. ويمكن أن تخضع مجموعات الأمين على سطح الأسلاك النانوية إلى عملية إضافة بروتون، ونزع بروتون، والتي تسبب تغيراً في شحنة سطح السلك النانوي؛ مما يؤدي إلى تغير في الموصلية. ويعتمد هذا التغير الخطي على الرقم الهيدروجيني pH والاستجابة، وهي عكسية أيضاً، وبالطريقة نفسها، يمكن أن يتم توظيف أسلاك السيليكون النانوية بالبيوتين. ومراقبة الترابط النوعي المميز جيداً بين البيوتين

واستريتاتفيدين بالتغيرات، في موصلية الأسلاك النانوية الوظيفية، تُمكن من استخدامها كحساسات جزيئية حيوية (انظر الشكل رقم ٣.٢٢). ويمكن أن تستخدم أيضاً آلية الترابط النوعي؛ للكشف عن تسلسل الحمض النووي DNA المكمل بأسلاك الحمض النووي DNA النانوية الوظيفية [166, 167].



الشكل رقم (٣، ٢٢). سلك السيليكون النانوي المعدل بالبيوتين (SiNW) (على اليسار)، وترابط لاحق من ستريتاتفيدين إلى سطح الـ SiNW (على اليمين) (من الرجوع [158]).

والأنواع الأخرى من الأجهزة النانوية، التي تم دراستها على نحو موسع، هي حساسات الحالة الصلبة، وأساسها أكسيد السيليكون SnO_2 ، التي يسبب فيها امتزاز ومج جزيئات الغاز على سطح الـ SnO_2 ، تغييراً في المقاومة. ومؤخراً، تم الإعلان عن حساس سلك الـ SnO_2 النانوي، بحساسية محسنة أعلى من الحساس القائم على الغشاء الرقيق [168]. وتؤدي المساحات السطحية الأكبر من الأسلاك النانوية إلى مزيد من التحسين، في كل من الحساسية، وانعكاسية الحساس [169].

وتعد أسلاك البوليمر الموصلة النانوية عنصراً فعالاً آخر، يُستخدم في الاستشعار المستند على الموصلية. وبشكل خاص، لقد نال البولي أنيلين كثيراً من الاهتمام؛ بسبب كيمياء نزع تطعيمه (إشابته) de-doping / تطعيمه doping العكسية، إضافة إلى توصيله الكهربائي المستقر. وقد أظهرت حساسات أسلاك البولي أنيلين المنفرد / بولي (أكسيد الأثيلين) PEO النانوية، تغير مقاومة سريعاً وعكسياً، بناءً على

التعرض لغاز النشادر NH_3 [170]. وبالإضافة إلى ذلك، تعرض الحساسات المستندة على شبكات ألياف البولي أنيلين النانوية استقرارية وحساسية محسنة؛ نتيجة لمساحتها السطحية العالية [159].

٣,١,٣ الاستشعار المستند على السلك النانوي الفلزي

Metallic-Nanowire-Based Sensing

مثل أسلاك أشباه الموصلات النانوية، يمكن استخدام ما يسمى بأسلاك الكم الفلزية (أسلاك فلزية نانوية صغيرة جداً، تتكون من ذرات فلزية قليلة)؛ للكشف عن التغيرات البسيطة جداً في البيئة الكيميائية [171]. ويشتهر امتزاز الأنواع الكيميائية الإلكترونيات المرتبطة الفلزية في أسلاك الكم؛ مما يؤدي إلى تناقص الموصلية المكممة إلى قيمة كسرية أو ضئيلة [172,173]. وقد استخدم تاو Tao وزملاؤه هذا المبدأ؛ لتطوير حساسات الوصلة النانوية، التي تقيس التغير في الموصلية، والتي تعتمد على قوة امتزاز الجزيئات إلى أسلاك الكم [161]. ولقد تم استخدام هذه الطريقة للكشف عن $2,2'$ -bipyridine، والأدينين، وحمض مركابتو البروينيك [161,173]. ويمكن أيضاً الكشف عن أيونات أثر فلزية باستخدام إلكترونيات الوصلة النانوية [174]. وبمسح جهود الإلكترود كاثودياً أو أنودياً، يمكن أن تترسب الأيونات الفلزية، أو تذوب في فجوة الوصلة النانوية. ويمكن أن يسبب ترسيب عدد قليل فقط من الأيونات الفلزية في الفجوة تغييراً كبيراً في الموصلية، ويوفر كشافاً حساساً جداً. والفولطية التي عندها تذوب نقطة الاتصال وتشكل، وهي خاصة لكل أيون، توفر طريقاً ممكناً لاستشعار الأيون وتعيينه.

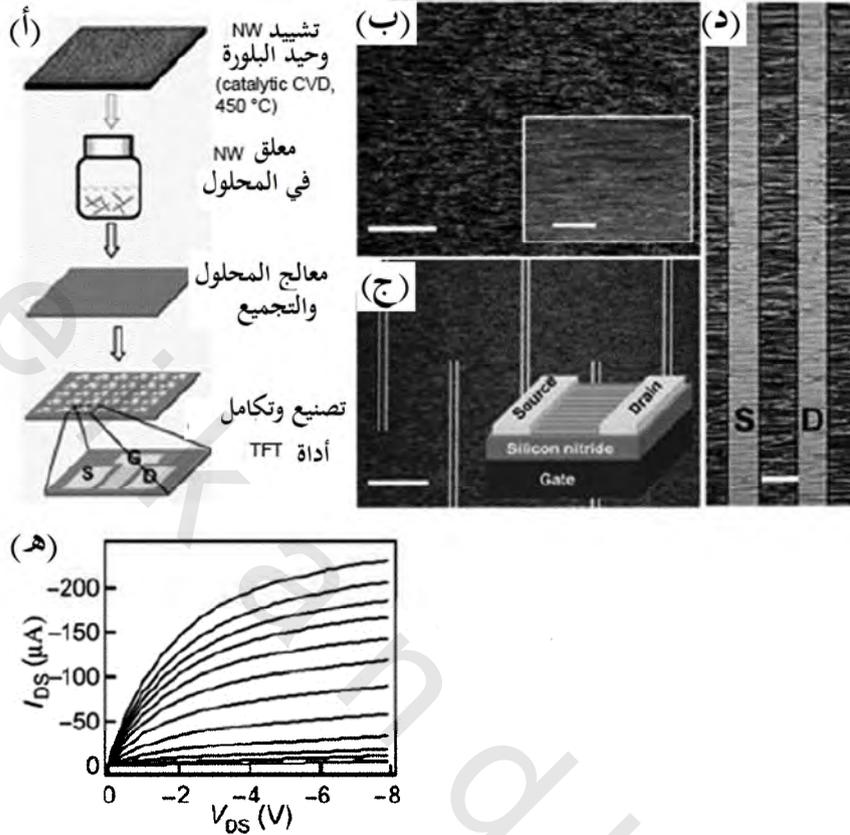
وقد تم الإعلان عن الأسلاك الفلزية المتوسطة، المصنعة من خلال الترسيب الكهربائي بخطوة الحافة، كحساسات غازية ممتازة بالنسبة لغازات H_2 و NH_3 [160,175]. إن آلية الاستشعار مشابهة لحساسات الوصلة النانوية؛ نظراً لأن غالبية هذه

الأسلاك المتوسطة تتكون من سلسلة الجسيمات الفلزية النانوية المتصلة بالحدود بين الجسيمات ، التي تعمل كوصلات نانوية. وعلى سبيل المثال ، فجسيمات البلاديوم Pd النانوية في أسلاك متوسطة ، توسع وتزيد التوصيلية الكهربائية في وجود الـ H_2 [160].

٣,٧,٢ التطبيقات الأخرى لتجمعات المكونات المتكاملة نانوية الحجم

Other Applications of Integrated Nanoscale Component Assemblies

بخلاف تطبيقات الاستشعار ، توفر أيضاً الأنظمة نانوية التركيب المتكاملة وسائل جديدة لمجالات أخرى ، مثل تخزين المعلومات عالية الكثافة ، والتطبيقات الإلكترونية الدقيقة الأخرى وعلى سبيل المثال ، فلقد تم تصنيع الترانزستورات النانوية بأسلاك أشباه الموصلات النانوية الفردية ، أو أنابيب الكربون النانوية بأداء يضاهي ، أو يزيد عن المواد التقليدية [176, 177]. وتم تصنيع ترانزستورات الغشاء الرقيق العيانية (TFTs) ، باستخدام سلك السيليكون Si النانوي الموجه ، أو أشربة كبريتيد الكاديوم CdS النانوية كقنوات شبه موصلة [178]. وأنتجت هذه الترانزستورات TEFs عالية الأداء على ركائز متنوعة ، بما في ذلك المواد البلاستيكية ، باستخدام عملية تجميع منخفضة درجة الحرارة موضحة في الشكل رقم (٣,٢٣). وانتشرت الأسلاك النانوية المشكلة مسبقاً في المحلول ، وتجمعت على السطح الركيزة المختارة ، من خلال تراصف موجّه التدفق. تعرض ترانزستورات الغشاء الرقيق هذه تشابهاً لذلك ، ومتفوقة في بعض حالات بارامترات الترانزستور الرئيسة للتطبيقات الإلكترونية الكبيرة عند مقارنتها إلى الفلزات المستخدمة حالياً لهذا التطبيق.



الشكل رقم (٢٣، ٣). ترانزستور غشاء رقيق سلك نانوي (NW-TFT). (أ) عملية الـ NW-TFT. (ب) صورة مجهرية بصرية لغشاء رقيق سلك نانوي متراصف بالتدفق (بمقياس ٨٠ ميكرومتر). يعرض الشكل تكبيراً أعلى (بمقياس ٢٠ ميكرومتر). (ج) الصورة المجهرية البصرية لـ NW-TFTs المصنعة على أغشية رقيقة سلك نانوي (بمقياس ١٠٠ ميكرومتر). (د) الصورة المجهرية لـ NW-TFT، حيث ترى بوضوح مصفوفات متوازية من أسلاك نانوية، لتقريب المسافة الكاملة من المصدر إلى إلكتروادات التصريف (بمقياس ٥ ميكرومتر). (هـ) تيار التصريف ($I_{D,S}$) مقابل فولتية مصدر التصريف ($V_{D,S}$) عند تزايد فولتيات البوابة (V_{GS}) في خطوات 1V ، البادئة من القمة عند $V_{GS} = -10$ فولت (من المرجع [178]).

وبالنسبة لتطبيقات تخزين المعلومات عالية الكثافة، تتطلب وسائط تخزين المعلومات مواد فَرّومغناطيسية في درجة حرارة الغرفة، بأحجام نطاقات مغناطيسية منخفضة. وتحتوي شبكيات فائقة وحيدة المكون، ثنائية أو ثلاثية الأبعاد، متجمعة من جسيمات الكوبالت النانوية، بقطر يتراوح من ٢ إلى ١١ نانومتر، على حجوم مجالات مغناطيسية صغيرة، ولكنها تكون ذات بارامغناطيسية فائقة في درجة حرارة الغرفة، وبناءً على ذلك، لا تصلح لتطبيقات وسائط تخزين المعلومات [6,179, 180]. وقد أعلن سكوموريف Skumryev وآخرون، أن جسيمات الكوبالت Co النانوية الفَرّومغناطيسية المعزولة، تكون مدفونة في منظومة فَرّومغناطيسية مضادة، تعرض السلوك الفَرّومغناطيسي في درجة حرارة الغرفة، نتيجة للاقتران المغناطيسي. والطاقة متباينة الخواص المغناطيسية الزائدة المتولدة، تتجاوز الطاقة الحرارية؛ مما يؤدي إلى خواص فَرّومغناطيسية [181]. ولتطوير أنظمة تخزين المعلومات عالية الكثافة، فقد تم دراسة مصفوفات الأسلاك النانوية ثنائية الأبعاد بشكل كثيف؛ بسبب مغنطتها المحورية متباينة الخواص [112,182]. وتمتلك شبكات أسلاك الكوبالت Co النانوية ثلاثية الأبعاد- لا تشبه أغشية الكوبالت الرقيقة، أو مصفوفة الأسلاك ثنائية الأبعاد- مغناطيسية متباينة الخواص، بقسرية محسنة ٢٥٥ أوستد (Oe) أوستد: وحدة شدة المجال المغناطيسي)، مقارنة مع قسرية أغشية الكوبالت الرقيقة، التي تكون من الرتبة ١٠ أوستد [112].

٣,٨ الملاحظات الختامية Concluding Remarks

إن تقنية النانو، هي آخر ثورة في العلم والتقنية. وعلى أية حال، يعتمد مستقبل تقنية النانو على فهم، واكتشاف خواص المادة على المستوى النانومتري، وتصنيع فعال لمواد نانوية، والأكثر أهمية، تطبيقات أجهزة المواد النانوية للاستخدام في تطبيقات العالم الواقعي. ويلخص الفصل أعلاه تصنيع الأنظمة نانوية التركيب،

المتكونة من كتل بناء منخفضة الأبعاد، كجزء صغير جداً من تقنية النانو. وعلى أية حال، نعتقد حقاً أن الدمج بين تقنيات التصنيع من أسفل لأعلى المتاحة حالياً، وأساليب من القمة للقاع- الانسجام بين الطبيعة والحضارة الصناعية- قد يوجه البحث في تقنية النانو إلى عصر جديد.

المراجع References

- 1 Alivisatos, A. P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* (Washington, D. C.), 1996. 271 (5251), 933-937.
- 2 Xia, Y., P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.* 2003. 15 (5), 353-389.
- 3 Corso, M., W. Auwaerter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder, Boron nitride nanomesh. *Science* 2004. 303 (5655), 217-220.
- 4 Wang, Z. L., Structural analysis of self-assembling nanocrystal superlattices. *Adv. Mater.* 1998. 10 (1), 13-30.
- 5 Redl, F. X., K. S. Cho, C.B. Murray, S. O'Brien, Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. *Nature* 2003. 424 (6943), 968-971.
- 6 Sun, S., C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* 2000. 287 (5460), 1989-1992.
- 7 Galow, T. H., A. K. Boal, V. M. Rotello, A "building block" approach to mixed-colloid systems through electrostatic self-organization. *Adv. Mater.* 2000. 12 (8), 576-579.
- 8 Hiramatsu, H., F. E. Osterloh, pH-Controlled assembly and disassembly of electrostatically linked CdSe-SiO₂ and Au-SiO₂ nanoparticle clusters. *Langmuir* 2003. 19 (17), 7003-7011.
- 9 Kolny, J., A. Kornowski, H. Weller, Self-organization of cadmium sulfide and gold nanoparticles by electrostatic interaction. *Nano Lett.* 2002. 2 (4), 361-364.
- 10 Hao, E., B. Yang, J. Zhang, X. Zhang, J. Sun, J. Shen, Assembly of alternating TiO₂ and CdS nanoparticle composite films. *J. Mater. Chem.* 1998. 8 (6), 1327-1328.
- 11 Boal, A. K., V. M. Rotello, Fabrication and self-optimization of multivalent receptors on nanoparticle scaffolds. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. 122 (4), 734-735.
- 12 Gomez, S., L. Erades, K. Philippot, B. Chaudret, V. Colliere, O. Balmes, J.-O. Bovin, Platinum colloids stabilized by bifunctional ligands: self-organization and connection to gold. *Chem. Commun.* 2001(16), 1474-1475.

- 13 Han, L., J. Luo, N. N. Kariuki, M. M. Maye, V. W. Jones, C. J. Zhong, Novel interparticle spatial properties of hydrogen-bonding mediated nanoparticle assembly. *Chem. Mater.* 2003. 15 (1), 29–37.
- 14 Wang, T., D. Zhang, W. Xu, S. Li, D. Zhu, New approach to the assembly of gold nanoparticles: formation of stable gold nanoparticle ensemble with chainlike structures by chemical oxidation in solution. *Langmuir*, 2002. 18 (22), 8655–8659.
- 15 Mayer, C. R., S. Neveu, and V. Cabuil, 3D hybrid nanonetworks from gold-functionalized nanoparticles. *Adv. Mater.* 2002. 14 (8), 595–597.
- 16 Kiely, C. J., J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters. *Nature* 1998. 396 (6710), 444–446.
- 17 Whetten, R. L., J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, Nanocrystal gold molecules. *Adv. Mater.* 1996. 8 (5), 428–433.
- 18 Korgel, B.A., S. Fullam, S. Connolly, D. Fitzmaurice, Assembly and self-organization of silver nanocrystal superlattices: ordered “soft spheres”. *J. Phys. Chem. B* 1998. 102 (43), 8379–8388.
- 19 Puentes, V. F., K. M. Krishnan, P. Alivisatos, Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal Fe_3O_4 -Co nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2001. 78 (15), 2187–2189.
- 20 Gao, F., Q. Lu, D. Zhao, Controllable assembly of ordered semiconductor Ag_2S nanostructures. *Nano Lett.* 2003. 3 (1), 85–88.
- 21 Hu, K., M. Brust, A. J. Bard, Characterization and surface charge measurement of selfassembled CdS nanoparticle films. *Chem. Mater.* 1998. 10 (4), 1160–1165.
- 22 Nakanishi, T., B. Ohtani, K. Uosaki, Fabrication and characterization of CdS-nanoparticle mono- and multilayers on a self-assembled monolayer of alkanedithiols on gold. *J. Phys. Chem. B* 1998. 102 (9), 1571–1577.
- 23 Marx, E., D. S. Ginger, K. Walzer, K. Stokbro, N. C. Greenham, Self-assembled monolayers of CdSe nanocrystals on doped GaAs substrates. *Nano Lett.* 2002. 2 (8), 911–914.
- 24 Shevchenko, E. V., D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Colloidal synthesis and self-assembly of CoPt_3 nanocrystals.[Erratum for *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11480–11485] *J. Am. Chem. Soc.* 2002.124 (46), 13958.
- 25 Kiely, C. J., J. Fink, J. G. Zheng, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, Ordered colloidal nanoalloys. *Adv. Mater.* 2000. 12 (9), 640–643.
- 26 Ostrander, J. W., A. A. Mamedov, N. A. Kotov, Two modes of linear layer-by-layer growth of nanoparticle-polyelectrolyte multilayers and different interactions in the layer-by-layer deposition. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 123 (6), 1101–1110.

- 27 Caruso, F., H. Lichtenfeld, M. Giersig, H. Moehwald, Electrostatic self-assembly of silica nanoparticle-polyelectrolyte multilayers on polystyrene latex particles. *J. Am. Chem. Soc.* 1998. 120 (33), 8523–8524.
- 28 Feldheim, D. L., K. C. Grabar, M. J. Natan, T. E. Mallouk, Electron transfer in self-assembled inorganic polyelectrolyte/metal nanoparticle heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 1996. 118 (32), 7640–7641.
- 29 Cheng, W., S. Dong, E. Wang, Iodine-induced gold-nanoparticle fusion/fragmentation / aggregation and iodine-linked nanostructured assemblies on a glass substrate. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. 42 (4), 449–452.
- 30 Frankamp, B. L., A. K. Boal, V. M. Rotello, Controlled interparticle spacing through self-assembly of au nanoparticles and poly(amidoamine) dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. 124 (51), 15146–15147.
- 31 Fullam, S., H. Rensmo, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, Noncovalent self-assembly of silver and gold nanocrystal aggregates in solution. *Chem. Mater.* 2002. 14 (9), 3643–3650.
- 32 Dujardin, E., S. Mann, L.-B. Hsin, C. R. C. Wang, DNA-driven self-assembly of gold nanorods. *Chem. Commun.* 2001(14), 1264–1265.
- 33 Mann, S., W. Shenton, M. Li, S. Connolly, D. Fitzmaurice, Biologically programmed nanoparticle assembly. *Adv. Mater.* 2000. 12 (2), 147–150.
- 34 Boal, A. K., F. Ilhan, J. E. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, V. M. Rotello, Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. *Nature*, 2000. 404 (6779), 746–748.
- 35 Alivisatos, A. P., K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, Jr., P. G. Schultz, Organization of nanocrystal molecules' using DNA. *Nature* 1996. 382 (6592), 609–611.
- 36 Mirkin, C. A., R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature* 1996. 382 (6592), 607–609.
- 37 Zeng, H., J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, S. Sun, Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature* 2002. 420 (6914), 395–398.
- 38 Dumestre, F., B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, Unprecedented crystalline super-lattices of monodisperse cobalt nanorods. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. 42 (42), 5213–5216.
- 39 Chang, Y., H. C. Zeng, Controlled synthesis and self-assembly of single-crystalline cuo nanorods and nanoribbons. *Crystal Growth Design* 2004. 4 (2), 397–402.
- 40 Nikoobakht, B., Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, Self-assembly of gold nanorods. *J. Phys. Chem. B* 2000. 104 (36), 8635–8640.
- 41 Li, L.-s., J. Walda, L. Manna, A. P. Alivisatos, Semiconductor nanorod liquid crystals. *Nano Lett.* 2002. 2 (6), 557–560.
- 42 Kim, F., S. Kwan, J. Akana, P. Yang, Langmuir- Blodgett nanorod assembly. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 123 (18), 4360–4361.
- 43 Kwan, S., F. Kim, J. Akana, P. Yang, Synthesis and assembly of BaWO4 nanorods. *Chem. Commun.* 2001(5), 447–448.

- 44 Onsager, I., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1949. 51 (627).
- 45 Li, L.-S., A. P. Alivisatos, Semiconductor nanorod liquid crystals and their assembly on a substrate. *Adv. Mater.* 2003. 15 (5), 408–411.
- 46 Jana, N. R., L. A. Gearheart, S. O. Obare, C. J. Johnson, K. J. Edler, S. Mann, C. J. Murphy, Liquid crystalline assemblies of ordered gold nanorods. *J. Mater. Chem.* 2002. 12 (10), 2909–2912.
- 47 Kovtyukhova, N. I., T. E. Mallouk, Nanowires as building blocks for self-assembling logic and memory circuits. *Chem. Eur. J.* 2002. 8 (19), 4354–4363.
- 48 Park, S., J.-H. Lim, S.-W. Chung, C. A. Mirkin, Self-assembly of mesoscopic metal-polymer amphiphiles. *Science* 2004. 303 (5656), 348–351.
- 49 Love, J. C., A. R. Urbach, M. G. Prentiss, G. M. Whitesides, Three-dimensional selfassembly of metallic rods with submicron diameters using magnetic interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125 (42), 12696–12697.
- 50 Flynn, C. E., S.-W. Lee, B. R. Peelle, A. M. Belcher, Viruses as vehicles for growth, organization and assembly of materials. *Acta Mater.* 2003. 51 (19), 5867–5880.
- 51 Mao, C., D. J. Solis, B. D. Reiss, S. T. Kottmann, R. Y. Sweeney, A. Hayhurst, G. Georgiou, B. Iverson, A. M. Belcher, Virusbased toolkit for the directed synthesis of magnetic and semiconducting nanowires. *Science* 2004. 303 (5655), 213–217.
- 52 Mucic, R. C., J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, DNA-directed synthesis of binary nanoparticle network materials. *J. Am. Chem. Soc.* 1998. 120 (48), 12674–12675.
- 53 Mbindyo, J. K. N., B. D. Reiss, B. R. Martin, C. D. Keating, M. J. Natan, T. E. Mallouk, DNA-directed assembly of gold nanowires on complementary surfaces. *Adv. Mater.* 2001. 13 (4), 249–254.
- 54 Braun, E., Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature* 1998. 391 (6669), 775–778.
- 55 Li, H., S. H. Park, J. H. Reif, T. H. LaBean, H. Yan, DNA-templated self-assembly of protein and nanoparticle linear arrays. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. 126 (2), 418–419.
- 56 Liu, D., S. H. Park, J. H. Reif, T. H. LaBean, DNA nanotubes self-assembled from triplecrossover tiles as templates for conductive nanowires. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2004. 101 (3), 717–722.
- 57 Shenton, W., S. A. Davis, S. Mann, Directed self-assembly of nanoparticles into macroscopic materials using antibody-antigen recognition. *Adv. Mater.* 1999. 11 (6), 449–452.
- 58 Caswell, K. K., J. N. Wilson, U.H. F. Bunz, C. J. Murphy, Preferential end-to-end assembly of gold nanorods by biotin-streptavidin connectors. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125 (46), 13914–13915.
- 59 Douglas, T., M. Young, Virus particles as templates for materials synthesis. *Adv. Mater.* 1999. 11 (8), 679–681.

- 60 Douglas, T., E. Strable, D. Willits, A. Aitouchen, M. Libera, M. Young, Protein engineering of a viral cage for constrained nanomaterials synthesis. *Adv. Mater.* 2002. 14 (6), 415–418.
- 61 Qi, L., H. Colfen, M. Antonietti, M. Li, J. D. Hopwood, A. J. Ashley, S. Mann, Formation of BaSO₄ fibres with morphological complexity in aqueous polymer solutions. *Chem. Eur. J.* 2001. 7 (16), 3526–3532.
- 62 Yu, S.-H., M. Antonietti, H. Coelfen, J. Hartmann, Growth and self-assembly of BaCrO₄ and BaSO₄ nanofibers toward hierarchical and repetitive superstructures by polymer-controlled mineralization reactions. *Nano Lett.* 2003. 3 (3), 379–382.
- 63 Tian, Z. R., J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, Biomimetic arrays of oriented helical ZnO nanorods and columns. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. 124 (44), 12954–12955.
- 64 Tian, Z. R., J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, Complex and oriented ZnO nanostructures. *Nat. Mater.* 2003. 2 (12), 821–826.
- 65 Kim, E., Y. Xia, G. M. Whiteside, Two- and three-dimensional crystallization of polymeric microspheres by micromolding in capillaries. *Adv. Mater.* 1996. 8 (3), 245–247.
- 66 Yang, S. M., G. A. Ozin, Opal chips. Vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers. *Chem. Comm.* 2000, 24, 2507–2508.
- 67 Messer, B., J. H. Song, P. Yang, Microchannel networks for nanowire patterning. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. 10232–10233.
- 68 Ozin, G. A., S. M. Yang, The race for the photonic chip: colloidal crystal assembly in silicon wafers. *Adv. Functional Mater.* 2001. 95–104.
- 69 Yin, Y., Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, Template-assisted self-assembly: a practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 8718–8729.
- 70 Lu, G., X. Chen, J. Yao, W. Li, G. Zhang, D. Zhao, B. Yang, J. Shen, Fabricating ordered voids in a colloidal crystal film-substrate system by using organic liquid patterns as templates. *Adv. Mater.* 2002. 1799–1802.
- 71 van Blaaderen, A., R. Rue, P. Wiltzius, Template-directed colloidal crystallization. *Nature* 1997. 321–324.
- 72 Yin, Y., Y. Xia, Growth of large colloidal crystals with their (100) planes oriented parallel to the surfaces of supporting substrates. *Adv. Mater.* 2002. 605–608.
- 73 Aizenberg, J., P. V. Braun, P. Wiltzius, Patterned colloidal deposition controlled by electrostatic and capillary forces. *Phys. Rev. Lett.* 2000. 84 (13), 2997–3000.
- 74 Lee, I., H. Zheng, M. F. Rubner, P. T. Hammond, Controlled cluster size in patterned particle arrays via directed adsorption on confined surfaces. *Adv. Mater.* 2002. 14 (8), 572–577.
- 75 Demers, L. M., C. A. Mirkin, Combinatorial templates generated by dip-pen nanolithography for the formation of two-dimensional particle arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. 40 (16), 3069–3071.

- 76 Hayward, R. C., A. Saville, A. Aksay, Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns. *Nature* 2000. 404 (6773), 56–59.
- 77 Werts, M. H. V., M. Lambert, J.-P. Bourgoin, M. Brust, Nanometer scale patterning of Langmuir-Blodgett films of gold nanoparticles by electron beam lithography. *Nano Lett.* 2002. 2 (1), 43–47.
- 78 Hamann, H. F., S. I. Woods, S. Sun, Direct thermal patterning of self-assembled nanoparticles. *Nano Lett.* 2003. 3 (12), 1643–1645.
- 79 Guo, Q., X. Teng, S. Rahman, H. Yang, Patterned Langmuir-Blodgett films of monodisperse nanoparticles of iron oxide using soft lithography. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125 (3), 630–631.
- 80 Yao, J., X. Yan, G. Lu, K. Zhang, X. Chen, L. Jiang, B. Yang, Patterning colloidal crystals by lift-up soft lithography. *Adv. Mater.* 2004. 16 (1), 81–84.
- 81 Duan, X., Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature* 2001. 409 (6816), 66–69.
- 82 Zhang, H., S. Boussaad, L. Nguyen, N. J. Tao, Magnetic-field-assisted assembly of metal/ polymer/metal junction sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 2004. 84 (1), 133–135.
- 83 Giersig, M., P. Mulvaney, Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir*, 1993. 9 (12), 3408–3413.
- 84 Giersig, M., P. Mulvaney, Formation of ordered two-dimensional gold colloid lattices by electrophoretic deposition. *J. Phys. Chem.* 1993. 97 (24), 6334–6336.
- 85 Trau, M., N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, I.A. Aksay, Microscopic patterning of oriented mesoscopic silica through guided growth. *Nature* 1997. 390 (6661), 674–676.
- 86 Huang, Y., X. Duan, Q. Wei, C. M. Lieber, One-dimensional nanostructures into functional networks. *Science* 2001. 291 (5504), 630–633.
- 87 Ural, A., Y. Li, H. Dai, Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces. *Appl. Phys. Lett.* 2002. 81 (18), 3464–3466.
- 88 Morkved, T. L., M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, T. P. Russell, Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields. *Science* 1996. 273 (5277), 931–933.
- 89 Zhang, Y., A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai, Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 2001. 79 (19), 3155–3157.
- 90 Jin, L., C. Bower, O. Zhou, Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. *Appl. Phys. Lett.* 1998. 73 (9), 1197–1199.
- 91 Haggenueller, R., H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, K. I. Winey, Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chem. Phys. Lett.* 2000. 330 (3,4), 219–225.
- 92 Vigolo, B., A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science* 2000. 290 (5495), 1331–1334.

- 93 Launois, P., A. Marucci, B. Vigolo, P. Bernier, A. Derre, P. Poulin, Structural characterization of nanotube fibers by x-ray scattering. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2001. 1 (2), 125–128.
- 94 Fischer, J. E., W. Zhou, J. Vavro, M. C. Llaguno, C. Guthy, R. Haggenueller, M. J. Casavant, D. E. Walters, R. E. Smalley, Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: Preferred orientation and anisotropic transport properties. *J. Appl. Phys.* 2003. 93 (4), 2157–2163.
- 95 Trau, M., D. A. Saville, I. A. Aksay, Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces. *Langmuir*, 1997. 13 (24), 6375–6381.
- 96 Holgado, M., F. Garcia-Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, C. Lopez, Electrophoretic deposition to control artificial opal growth. *Langmuir*, 1999. 15 (14), 4701–4704.
- 97 Kloeppe, K. D., T.-D. Onuta, D. Amarie, B. Dragnea, Field-induced interfacial properties of gold nanoparticles in AC microelectrophoretic experiments. *J. Phys. Chem. B* 2004. 108 (8), 2547–2553.
- 98 Chandrasekharan, N., P. V. Kamat, Assembling gold nanoparticles as nanostructured films using an electrophoretic approach. *Nano Lett.* 2001. 1 (2), 67–70.
- 99 Teranishi, T., M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyake, Size control of monodispersed Pt nanoparticles and Their 2D organization by electrophoretic deposition. *J. Phys. Chem. B* 1999. 103 (19), 3818–3827.
- 100 Affoune, A. M., B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Electrophoretic deposition of nanosized diamond particles. *Langmuir*, 2001. 17 (2), 547–551.
- 101 Ke, C., Z. Ni, Y. J. Wang, Y. Tang, Y. Gu, Z. Gao, W. L. Yang, Electrophoretic assembly of nanozeolites: zeolite coated fibers and hollow zeolite fibers. *Chem. Commun.* 2001(8), 783–784.
- 102 Collier, C. P., R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, J. R. Heath, Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition. *Science* 1997. 277 (5334), 1978–1981.
- 103 Chung, S. W., G. Markovich, J. R. Heath, Fabrication and alignment of wires in two dimensions. *J. Phys. Chem. B* 1998. 102 (35), 6685–6687.
- 104 Tao, A., F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, P. Yang, Langmuir-Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nano Lett.* 2003. 3 (9), 1229–1233.
- 105 Yang, P., F. Kim, Langmuir-Blodgett assembly of one-dimensional nanostructures. *Chemphyschem* 2002. 3 (6), 503–506.
- 106 Whang, D., S. Jin, Y. Wu, C. M. Lieber, Largescale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems. *Nano Lett.* 2003. 3 (9), 1255–1259.
- 107 Joo, S. H., S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature* 2001. 412 (6843), 169–172.

- 108 Sakamoto, Y., M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, R. Ryoo, Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature* 2000. 408 (6811), 449–453.
- 109 Wang, D., W. L. Zhou, B. F. McCaughey, J. E. Hampsey, X. Ji, Y.-B. Jiang, H. Xu, J. Tang, R. H. Schmehl, C. O'Connor, C. J. Brinker, Y. Lu, Electrodeposition of metallic nanowire thin films using mesoporous silica templates. *Adv. Mater.* 2003. 15 (2), 130–133.
- 110 Martin, C. R., Nanomaterials: a membranebased synthetic approach. *Science* 1994. 266 (5193), 1961–1966.
- 111 Martin, B. R., D. J. Dermody, B. D. Reiss, M. Fang, L. A. Lyon, M. J. Natan, T. E. Mallouk, Orthogonal self-assembly on colloidal gold-platinum nanorods. *Adv. Mater.* 1999. 11 (12), 1021–1025.
- 112 Thurn-Albrecht, T., J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates. *Science* 2000. 290 (5499), 2126–2129.
- 113 Attard, G. S., P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. H. Wang, Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases. *Science* 1997. 278 (5339), 838–840.
- 114 Huang, L., H. Wang, Z. Wang, A. Mitra, K. N. Bozhilov, Y. Yan, Nanowire arrays electrodeposited from liquid crystalline phases. *Adv. Mater.* 2002. 14 (1), 61–64.
- 115 Lopes, W. A., H. M. Jaeger, Hierarchical selfassembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds. *Nature*, 2001. 414 (6865), 735–738.
- 116 Kresge, C., M. Leonowicz, W. Roth, C. Vartuli, J. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992. 359, 710–712.
- 117 Lu, Y., R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature* 1997. 389 (6649), 364–368.
- 118 Lu, Y., H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature* 1999. 398 (6724), 223–226.
- 119 Lu, Y., B. F. McCaughey, D. Wang, J. E. Hampsey, D. Niles, C. J. Brinker, Aerosol-assisted formation of mesostructured thin film. *Adv. Mater.* 2003, accepted.
- 120 Yang, P., D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Triblock-copolymer-directed syntheses of large-pore mesoporous silica fibers. *Chem. Mater.* 1998. 10 (8), 2033–2036.
- 121 Feng, P., X. Bu, G. D. Stucky, D. J. Pine, Monolithic mesoporous silica templated by microemulsion liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. 122 (5), 994–995.

- 122 Huang, M. H., A. Choudrey, P. Yang, Ag nanowire formation within mesoporous silica. *Chem. Commun.* 2000. (12), 1063–1064.
- 123 Coleman, N. R. B., N. O'Sullivan, K. M. Ryan, T. A. Crowley, M. A. Morris, T. R. Spalding, D. C. Steytler, J. D. Holmes, Synthesis and characterization of dimensionally ordered semiconductor nanowires within mesoporous silica. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 123 (29), 7010–7016.
- 124 Lee, K.-B., S.-M. Lee, J. Cheon, Size-controlled synthesis of Pd nanowire using a mesoporous silica template via chemical vapor infiltration. *Adv. Mater.* 2001. 13 (7), 517–520.
- 125 Zhang, Z., S. Dai, D. A. Blom, J. Shen, Synthesis of ordered metallic nanowires inside ordered mesoporous materials through electroless deposition. *Chem. Mater.* 2002. 14 (3), 965–968.
- 126 Kang, H., Y.-w. Jun, J.-I. Park, K.-B. Lee, J. Cheon, Synthesis of porous palladium superlattice nanoballs and nanowires. *Chem. Mater.* 2000. 12 (12), 3530–3532.
- 127 Whitehead, A. H., J. M. Elliott, J. R. Owen, G. S. Attard, Electrodeposition of mesoporous tin films. *Chem. Commun.* 1999(4), 331–332.
- 128 Nelson, P. A., J. M. Elliott, G. S. Attard, J. R. Owen, Mesoporous nickel/nickel oxide – a nanoarchitected electrode. *Chem. Mater.* 2002. 14 (2), 524–529.
- 129 Liu, L., M. Singh, V. T. John, G. L. McPherson, J. He, V. Agarwal, A. Bose, Shear-induced alignment and nanowire silica synthesis in a rigid crystalline surfactant mesophase. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. 126 (8), 2276–2277.
- 130 Walsh, D., L. Arcelli, T. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann, Dextran templating for the synthesis of metallic and metal oxide sponges. *Nature Mater.* 2003. 2 (6), 386–390.
- 131 Huang, J., T. Kunitake, Nano-Precision Replication of Natural Cellulosic Substances by Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125 (39), 11834–11835.
- 132 Yue, J., V. Sankaran, R. E. Cohen, R. R. Schrock, Interconversion of ZnF₂ and ZnS nanoclusters within spherical microdomains in block copolymer films. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. 115 (10), 4409–4410.
- 133 Sankaran, V., J. Yue, R. E. Cohen, R. R. Schrock, R.J. Silbey, Synthesis of zinc sulfide clusters and zinc particles within microphase-separated domains of organometallic block copolymers. *Chem. Mater.* 1993. 5 (8), 1133–1142.
- 134 Horiuchi, S., M. I. Sarwar, Y. Nakao, Nanoscale assembly of metal clusters in block copolymer films with vapor of a metal-acetylacetonato complex using a dry process. *Adv. Mater.* 2000. 12 (20), 1507–1511.
- 135 Horiuchi, S., T. Fujita, T. Hayakawa, Y. Nakao, Three-dimensional nanoscale alignment of metal nanoparticles using block copolymer films as nanoreactors. *Langmuir*, 2003. 19 (7), 2963–2973.
- 136 Li, D., Y. Xia, Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Lett.* 2004. 4 (5), 933–938.
- 137 Reneker, D. H., A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *J. Appl. Phys.* 2000. 87 (9, Pt. 1), 4531–4547.

- 138 Greene, L. E., M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, P. Yang, Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. 42 (26), 3031–3034.
- 139 Huang, M. H., S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science* 2001. 292 (5523), 1897–1899.
- 140 Melosh, N. A., A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P. M. Petroff, J. R. Heath, Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits. *Science* 2003. 300 (5616), 112–115.
- 141 Li, D., Y. Wang, Y. Xia, Electrospinning nanofibers as uniaxially aligned arrays and layer-by-layer stacked films. *Adv. Mater.* 2004. 16 (4), 361–366.
- 142 Li, W. Z., S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science* 1996. 274 (5293), 1701–1703.
- 143 Ren, Z. F., Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegel, P. N. Provencio, Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science* 1998. 282 (5391), 1105–1107.
- 144 Tian, Z. R., J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, H. Xu, Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125 (41), 12384–12385.
- 145 Zhou, J., N.-S. Xu, S.-Z. Deng, J. Chen, J.-C. She, Z.-L. Wang, Large-area nanowire arrays of molybdenum and molybdenum oxides: synthesis and field emission properties. *Adv. Mater.* 2003. 15 (21), 1835–1840.
- 146 Chen, L. C., S. W. Chang, C. S. Chang, C. Y. Wen, J. J. Wu, Y. F. Chen, Y. S. Huang, K. H. Chen, Catalyst-free and controllable growth of SiC_xN_y nanorods. *J. Phys. Chem. Solids* 2001. 62 (9–10), 1567–1576.
- 147 Liang, L., J. Liu, C. F. Windisch, Jr., G. J. Exarhos, Y. Lin, Direct assembly of large arrays of oriented conducting polymer nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. 41 (19), 3665–3668.
- 148 Tian, Z. R., J. Liu, J. A. Voigt, B. McKenzie, H. Xu, Hierarchical and self-similar growth of self-assembled crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. 42 (4), 414–417.
- 149 Liu, J., Y. Lin, L. Liang, J. A. Voigt, D. L. Huber, Z. R. Tian, E. Coker, B. McKenzie, M. J. McDermott, Templateless assembly of molecularly aligned conductive polymer nanowires: A new approach for oriented nanostructures. *Chem. Eur. J.* 2003. 9 (3), 604–611.
- 150 Chan, W. C., S. Nie, Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science* 1998. 281 (5385), 2016–2018.
- 151 Bruchez, M., Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* 1998. 281 (5385), 2013–2016.
- 152 Taton, T. A., C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes. *Science* 2000. 289 (5485), 1757–1760.

- 153 Elghanian, R., J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *Science* 1997. 277 (5329), 1078–1080.
- 154 Tiefenauer, L. X., G. Kuehne, R. Y. Andres, Antibody-magnetite nanoparticles: In vitro characterization of a potential tumor-specific contrast agent for magnetic resonance imaging. *Bioconjug. Chem.* 1993. 4 (5), 347–352.
- 155 Murthy, S. N., Magnetophoresis: an approach to enhance transdermal drug diffusion. *Pharmazie* 1999. 54 (5), 377–379.
- 156 Kong, J., N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* 2000. 287 (5453), 622–625.
- 157 Collins, P. G., K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science* 2000. 287 (5459), 1801–1804.
- 158 Cui, Y., Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* 2001. 293 (5533), 1289–1292.
- 159 Huang, J., S. Virji, B. H. Weiller, R. B. Kaner, Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125 (2), 314–315.
- 160 Favier, F., E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner, Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays. *Science* 2001. 293 (5538), 2227–2231.
- 161 Li, C. Z., H. X. He, A. Bogozzi, J. S. Bunch, N. J. Tao, Molecular detection based on conductance quantization of nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2000. 76 (10), 1333–1335.
- 162 Bradley, K., J.-C.P. Gabriel, M. Briman, A. Star, G. Gruner, Charge transfer from ammonia physisorbed on nanotubes. *Phy. Re. Lett.* 2003. 91 (21), 218301/1–218301/4.
- 163 Star, A., T.-R. Han, J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruener, Interaction of aromatic compounds with carbon nanotubes: correlation to the Hammett parameter of the substituent and measured carbon nanotube FET response. *Nano Lett.* 2003. 3 (10), 1421–1423.
- 164 Someya, T., J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, J. T. Yardley, Alcohol Vapor Sensors Based on Single-Walled Carbon Nanotube Field Effect Transistors. *Nano Lett.* 2003. 3 (7), 877–881.
- 165 Star, A., J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruener, Electronic detection of specific protein binding using nanotube FET devices. *Nano Lett.* 2003. 3 (4), 459–463.
- 166 Hahn, J.-I., C. M. Lieber, Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors. *Nano Lett.* 2004. 4 (1), 51–54.
- 167 Li, Z., Y. Chen, X. Li, T.I. Kamins, K. Nauka, R. S. Williams, Sequence-specific label-free DNA sensors based on silicon nanowires. *Nano Lett.* 2004. 4 (2), 245–247.

- 168 Kolmakov, A., Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors. *Adv. Mater.* 2003. 15 (12), 997–1000.
- 169 Wang, Y., X. Jiang, Y. Xia, A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO₂ nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125 (52), 16176–16177.
- 170 Liu, H., J. Kameoka, D. A. Czaplewski, H. G. Craighead, Polymeric nanowire chemical sensor. *Nano Lett.* 2004, 4 (4), 671–675.
- 171 He, H., N. Tao, Interactions of molecules with metallic quantum wires. *Adv. Mater.* 2002. 14 (2), 161–164.
- 172 Xu, B., N. J. Tao, Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science* 2003. 301 (5637), 1221–1223.
- 173 Bogozzi, A., O. Lam, H. He, C. Li, N. J. Tao, L. A. Nagahara, I. Amlani, R. Tsui, Molecular adsorption onto metallic quantum wires. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 123 (19), 4585–4590.
- 174 Rajagopalan, V., S. Boussaad, N. J. Tao, Detection of heavy metal ions based on quantum point contacts. *Nano Lett.* 2003. 3 (6), 851–855.
- 175 Murray, B. J., E. C. Walter, R. M. Penner, Amine vapor sensing with silver mesowires. *Nano Lett.* 2004. 4 (4), 665–670.
- 176 Cui, Y., Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Lett.* 2003. 3 (2), 149–152.
- 177 Tans, S. J., A. R. M. Verschueren, C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* 1998. 393 (6680), 49–52.
- 178 Duan, X., C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, J. L. Goldman, High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons. *Nature* 2003. 425 (6955), 274–278.
- 179 Sun, S., C. B. Murray, Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. *J. Appl. Phys.* 1999. 85 (8, Pt. 2A), 4325–4330.
- 180 Black, C. T., C. B. Murray, R. L. Sandstrom, S. Sun, Spin-dependent tunneling in self-assembled cobalt-nanocrystal superlattices. *Science* 2000. 290 (5494), 1131–1134.
- 181 Skumryev, V., S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogues, Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature* 2003. 423 (6942), 850–853.
- 182 Whitney, T. M., J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien, Fabrication and magnetic properties of arrays and metallic nanowires. *Science* 1993. 261 (5126), 1316–1319.