

3. Методы наноструктурирования, основанные на использовании коллоидных частиц.

Унификация и контроль размера/формы частиц.

Иммобилизация коллоидных частиц на твердых подложках.

Молекулярная "пришивки".

Технологические «стратегии»

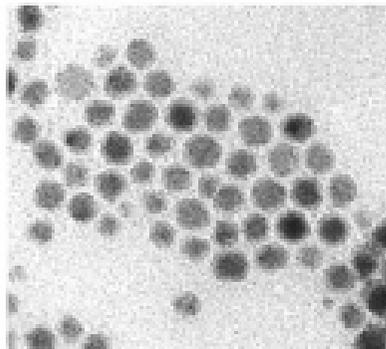
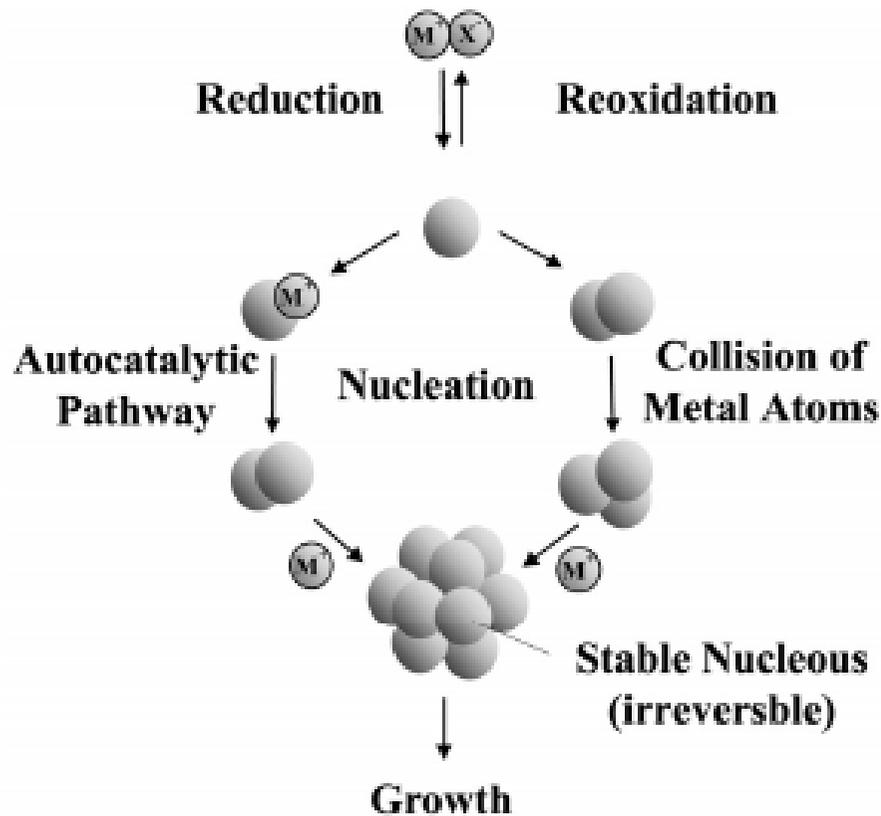
Подложка → формирование на ней фрагментов

Фрагменты → иммобилизация их на подложке

- возможность предварительной характеристики фрагментов
- возможность выбора условий синтеза без учета рисков для подложки

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prg415.htm>

Главная задача на этапе синтеза – обеспечить управляемость размером частиц и распределением по размерам.



Желательно также обеспечить мониторинг нуклеации-роста.

Контролирующие факторы:

разность редокс-потенциалов пар металл/ион металла и восстановитель/его окисленная форма

температурные режимы

природа стабилизаторов

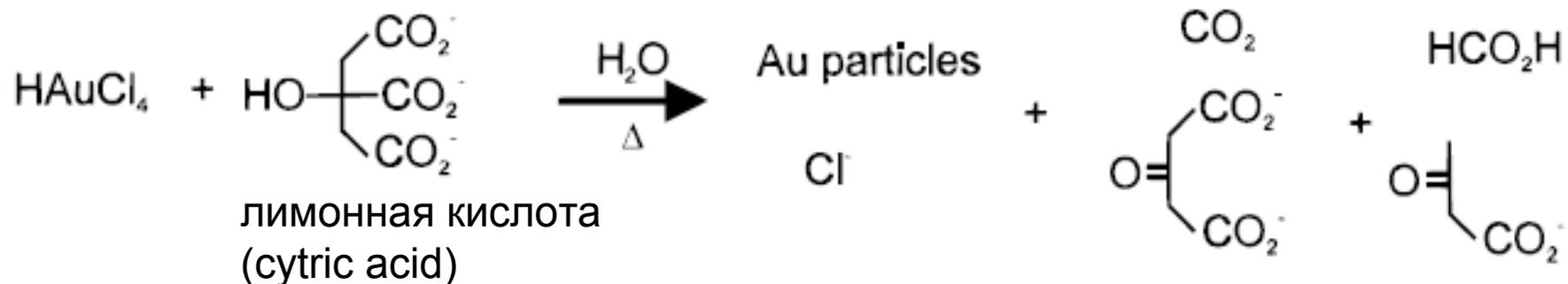
природа растворителя

концентрация фонового электролита

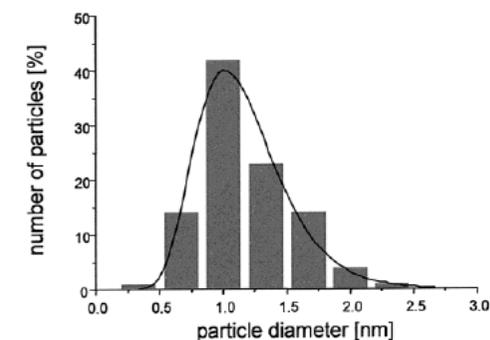
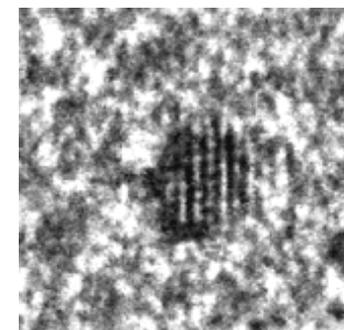
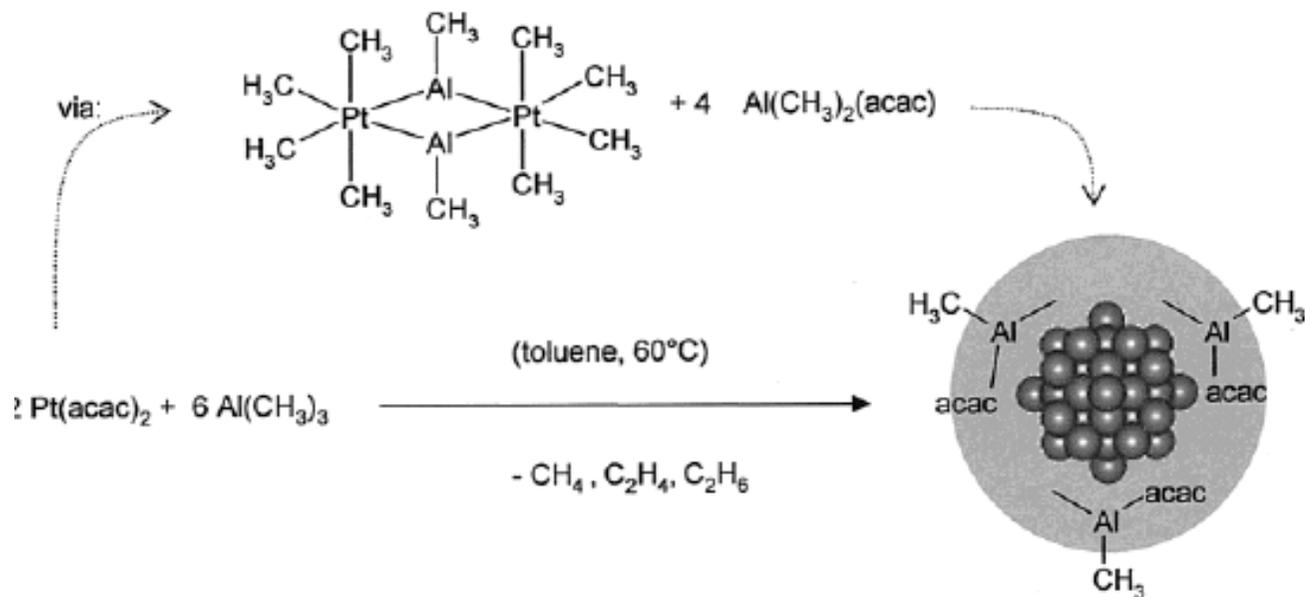
характеристики воздействующего излучения

Возможна стабилизация восстановителем или продуктами его превращения

«цитратные коллоиды»

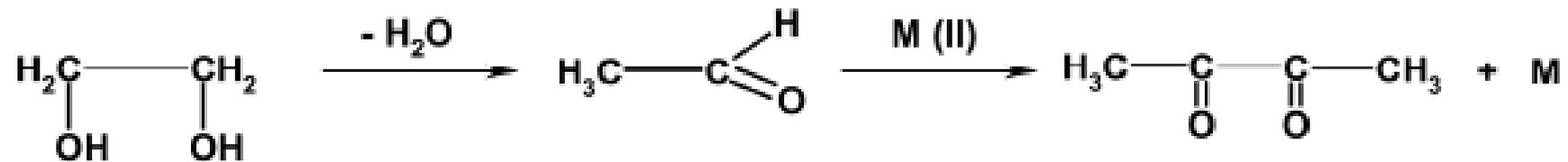


Промежуточное образование кластерных комплексов



Chem. Mater. 14 (2002) 1115

Polyol technique



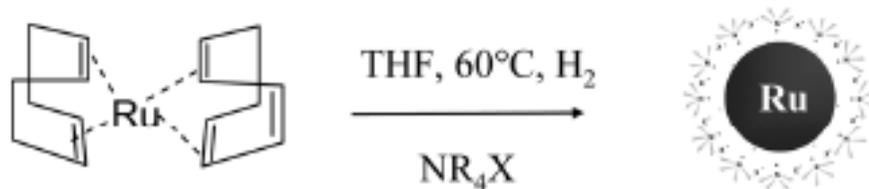
Organo sols - reduction



M = metals of the Group 6 – 11 of the Periodic Table; **X** = Cl, Br;

v = 1, 2, 3; **R** = alkyl, C₆ – C₂₀

Organo sols - thermolysis



H. Bönnemann

Стабилизация очень маленьких частиц

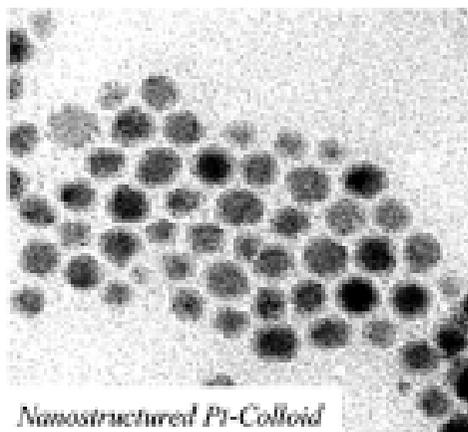


M = Metals of Groups VIA-VIIIA und IB PSE

X = Halogen, Acetylacetonate

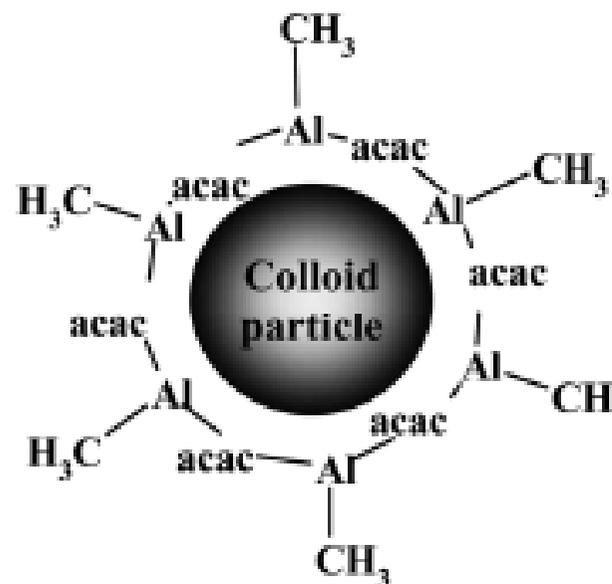
n = 2-4

R = C₁-C₈-Alkyl



Nanostructured Pt-Colloid

Pt-colloid from Ptacac₂ and Al(Methyl)₃ (1-2nm)



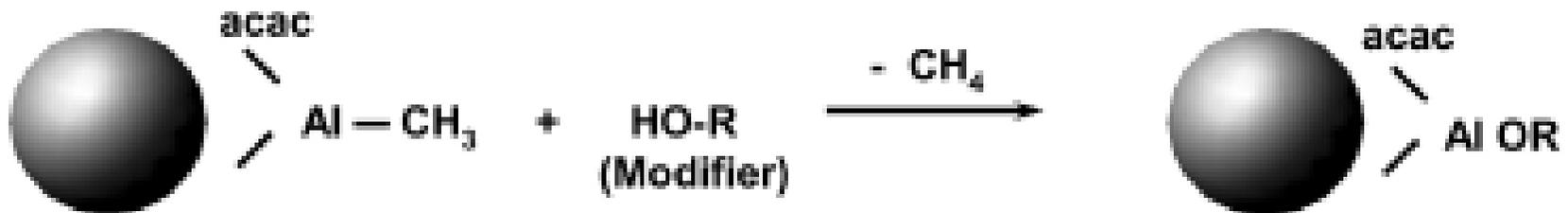
Reductive stabilization of organosols (*e.g.* 1 – 2 nm Pt)
with trialkylaluminum

H. Bönnemann

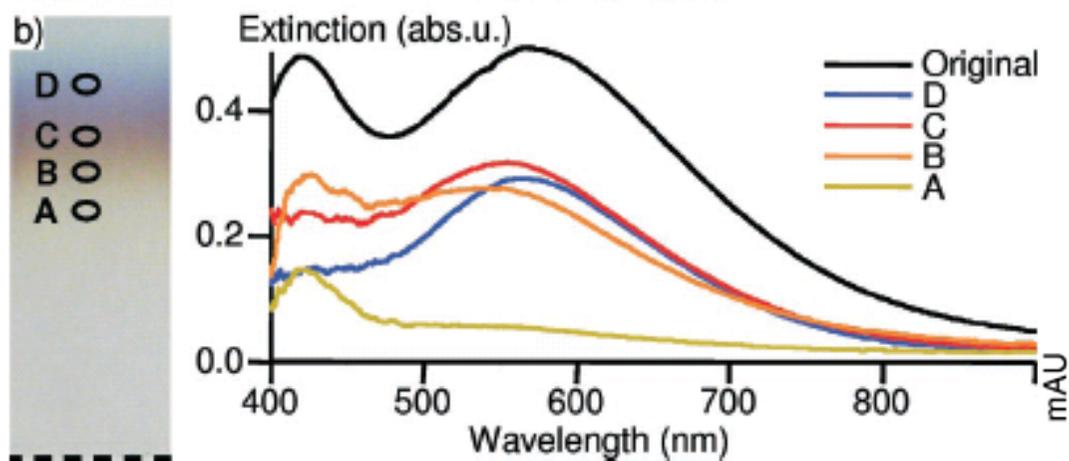
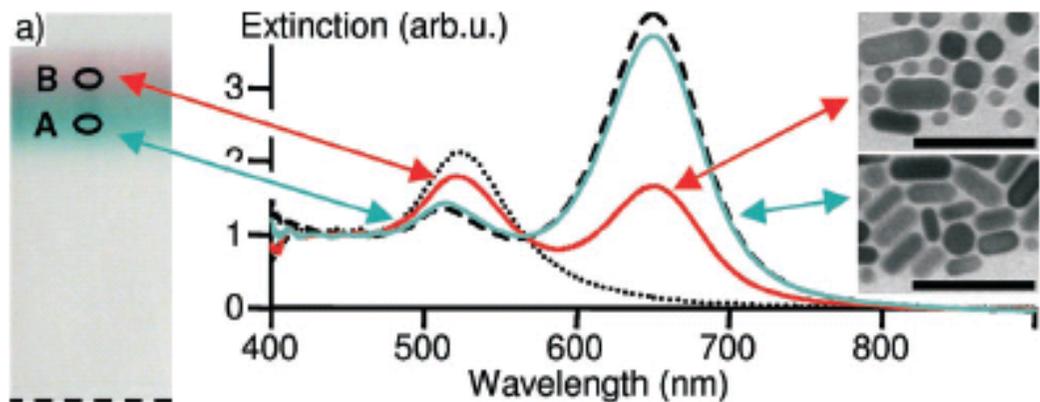
Модификация очень маленьких частиц без потери стабильности;
гидрофилизация; появление «средства к подложкам»

Organosol + Modifier = Modified Sol

Modifiers: e.g. alcohols, carbonic acids, silanols, sugars,
polyalcohols, polyvinylpyrrolidone,
surfactants,
silica, alumina, etc.



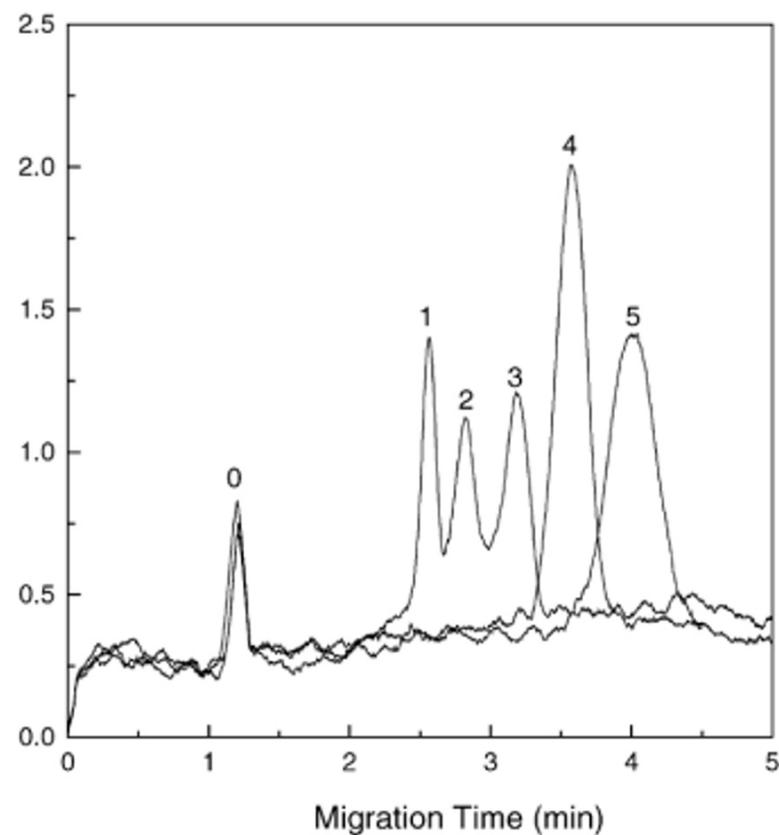
Электрофоретическое фракционирование малых частиц



Капиллярный электрофорез

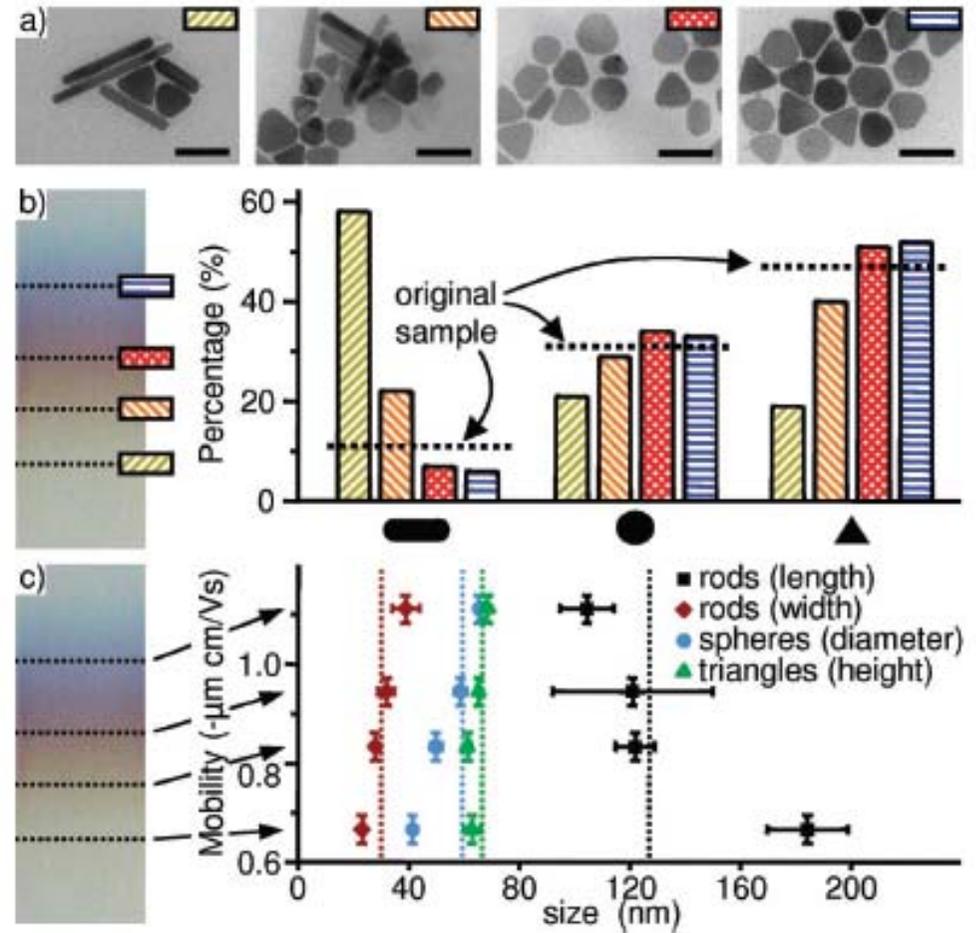
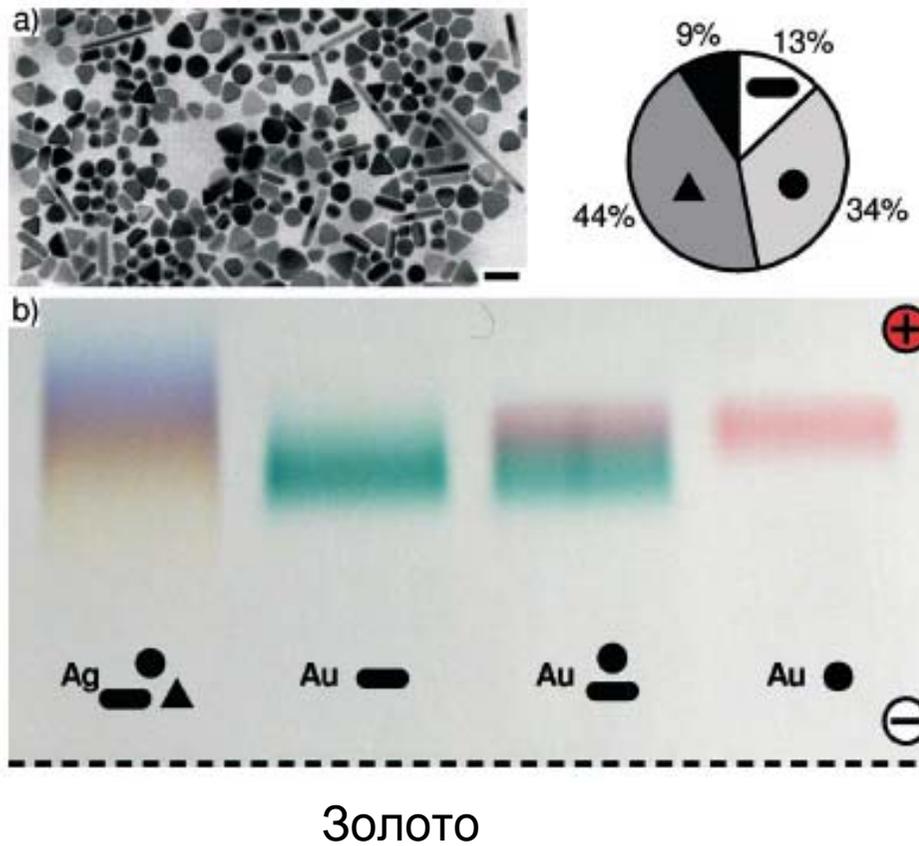
Детекция:

- УФ-видимая спектроскопия
- флюоресценция

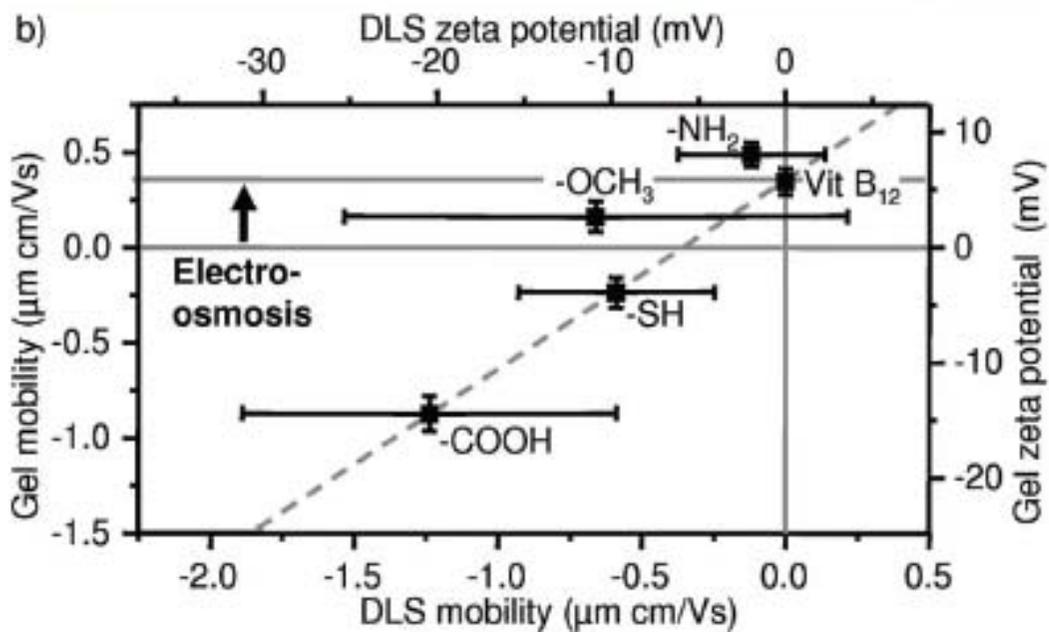
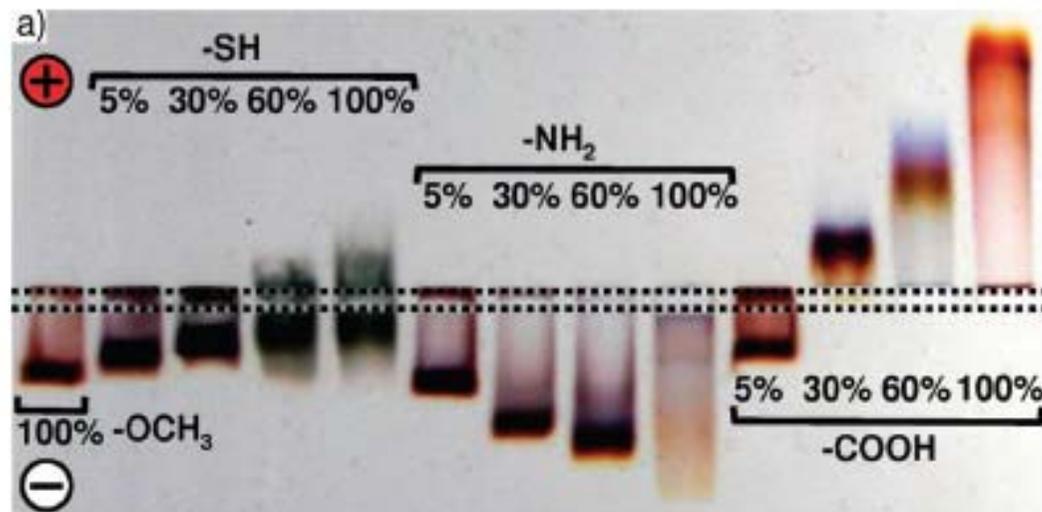


Разделение частиц по форме

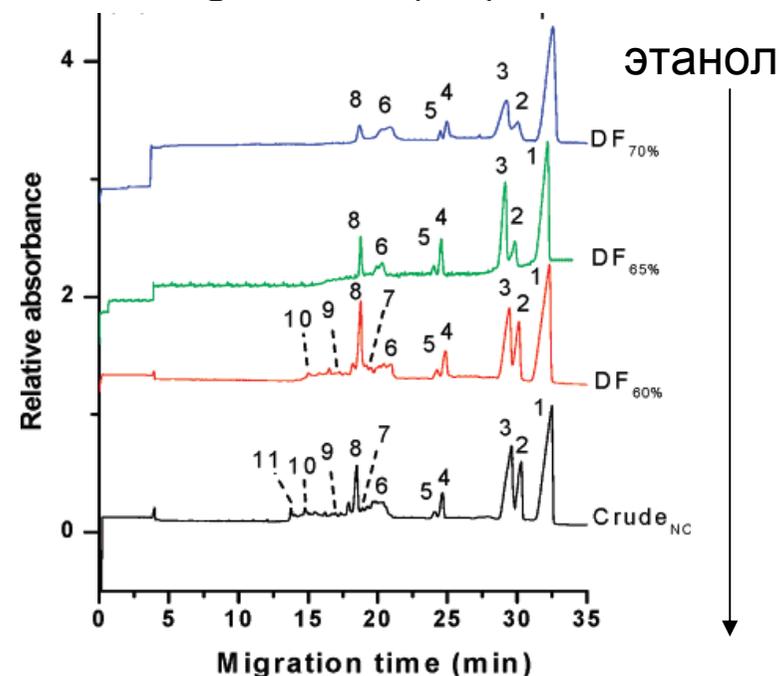
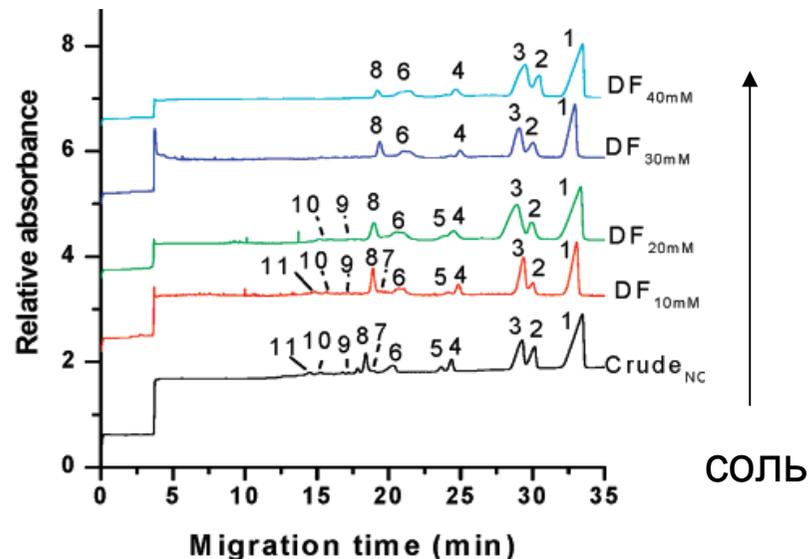
Серебро



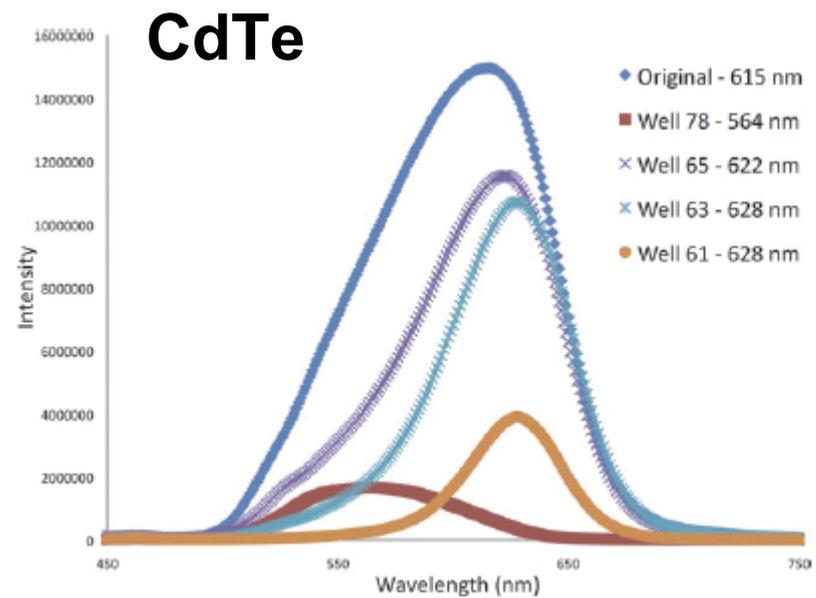
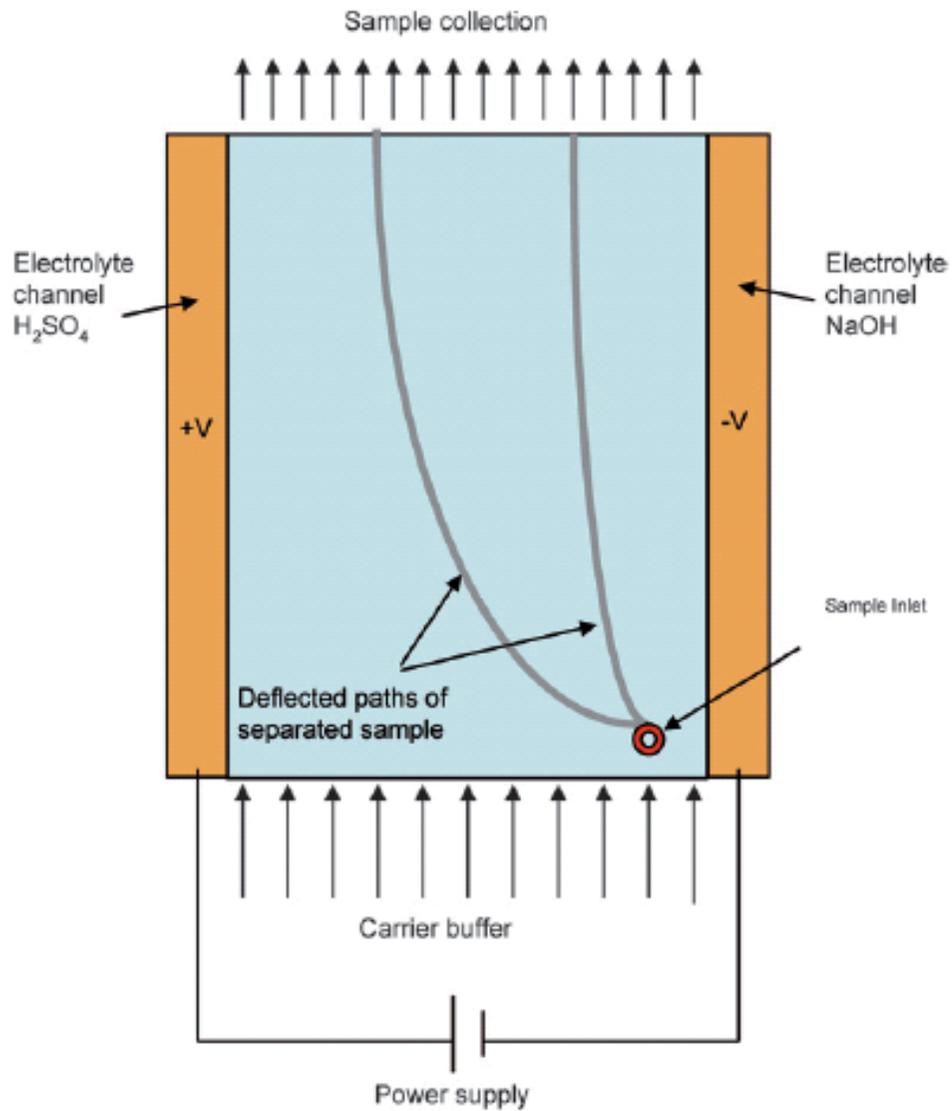
Разделение частиц по составу стабилизатора



Влияние концентрации электролита и среды

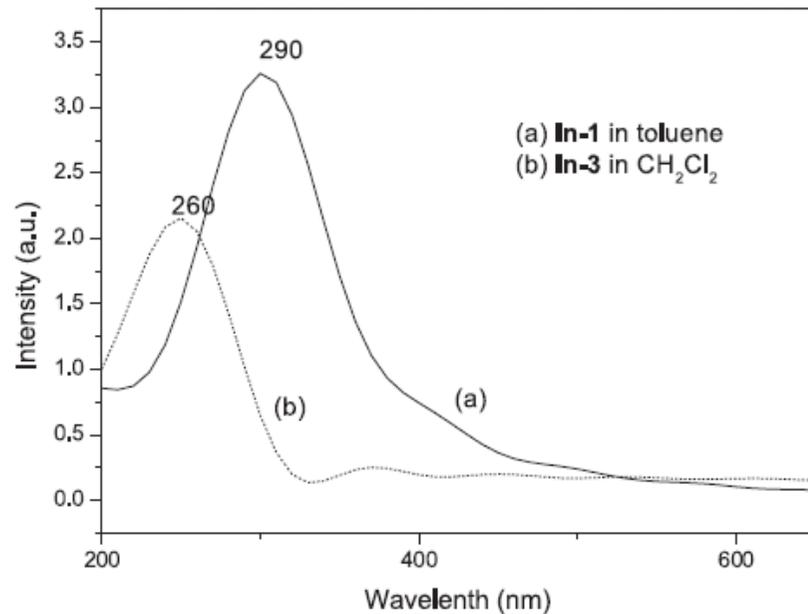


Free flow электрофорез – по нормали к направлению поля



Контроль протекания реакции

в апротонных средах,
инертная атмосфера



Mater. Lett. 59 (2005) 1032

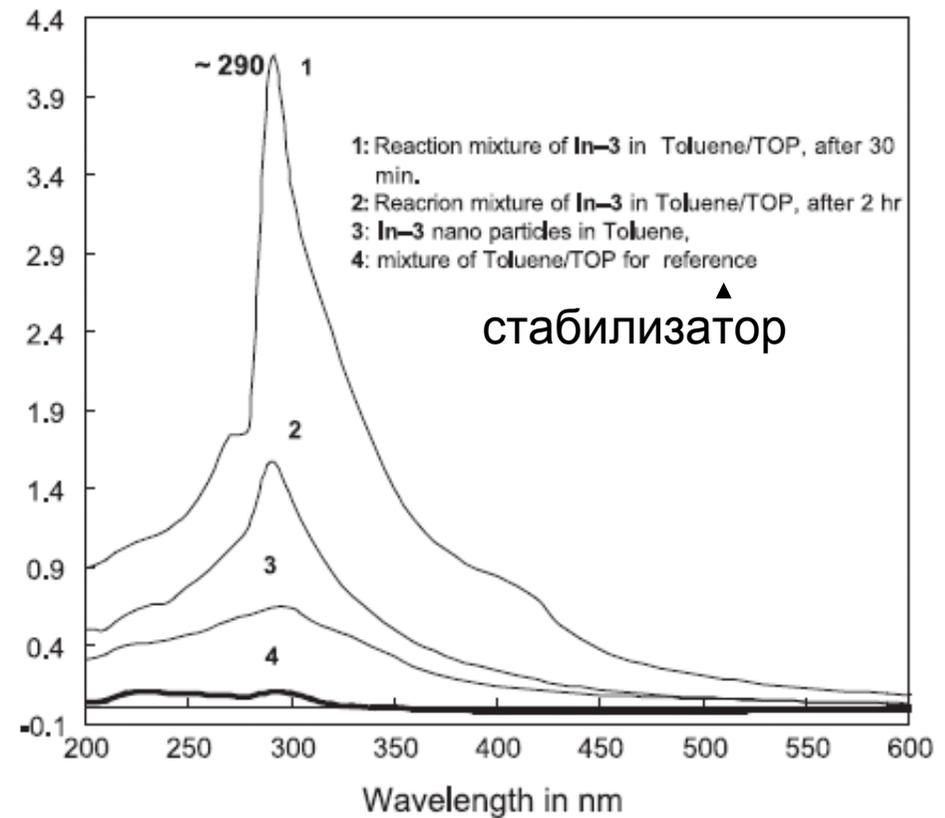
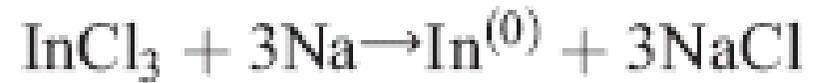
Контроль характеристик продукта:

размер

монодисперсность

форма

структура

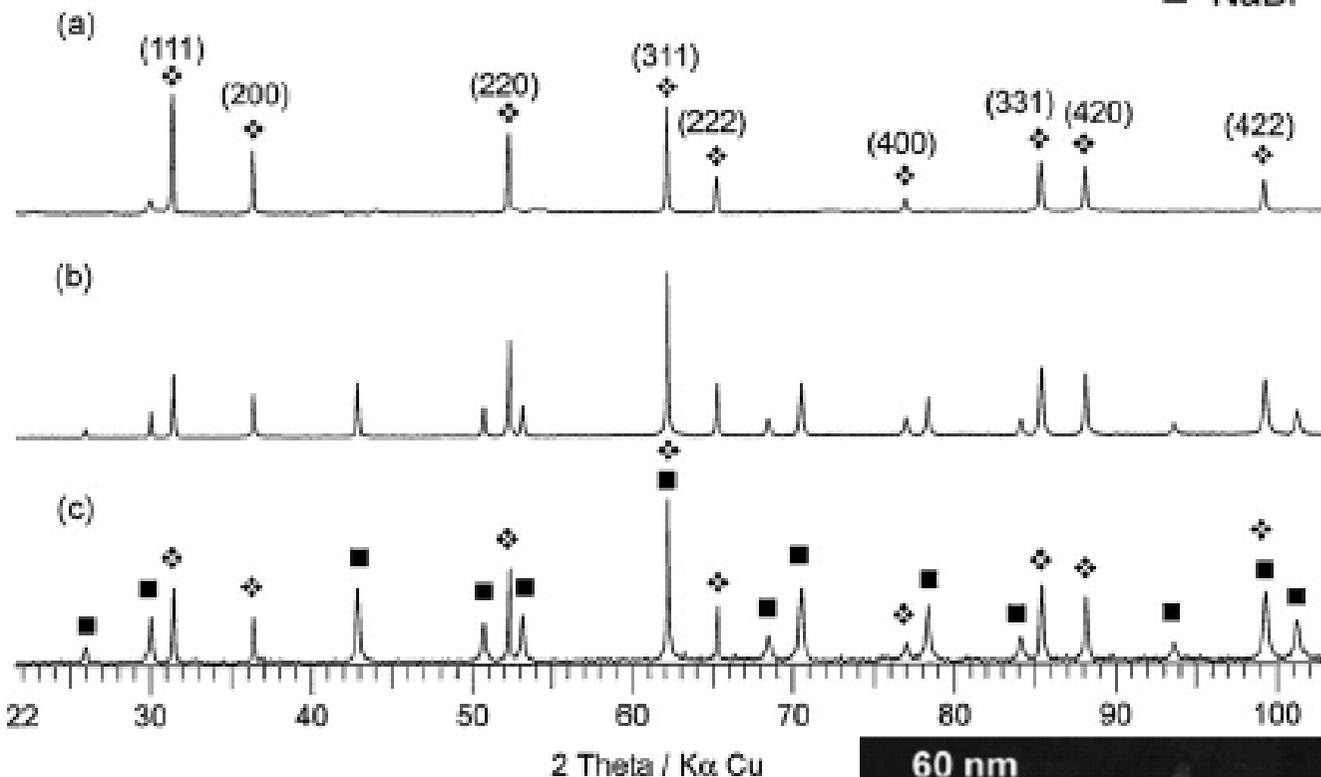
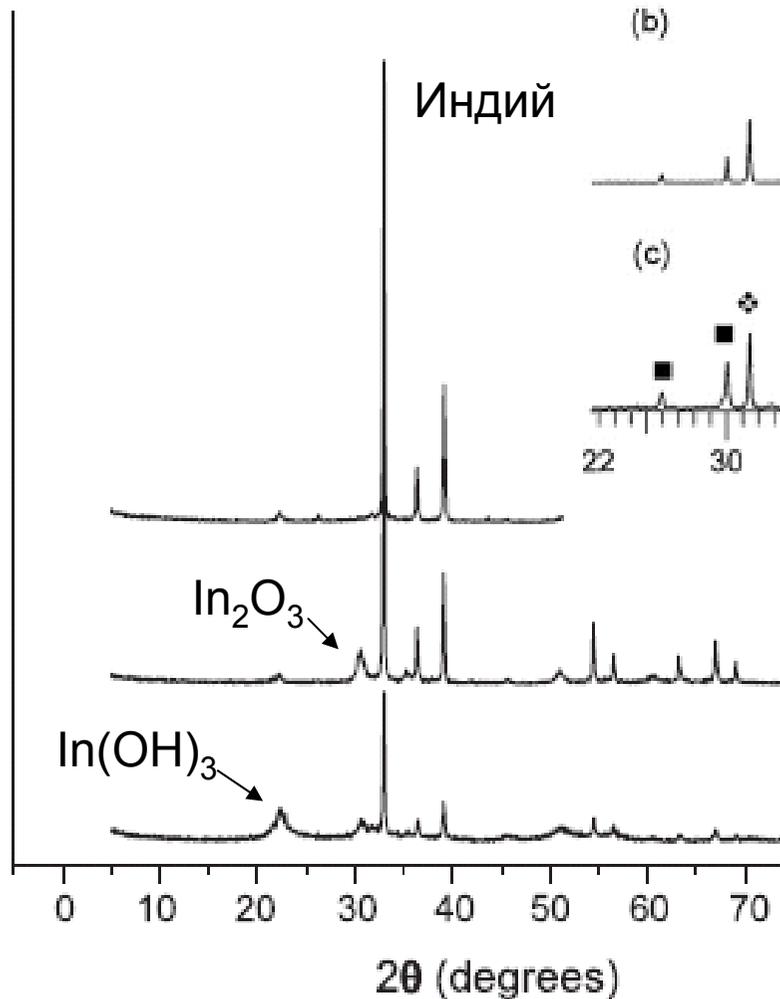


Контроль фазового состава

Рентгеновская дифракция (XRD)

◆ Pb
■ NaBr

Окисление
(примеси воды)

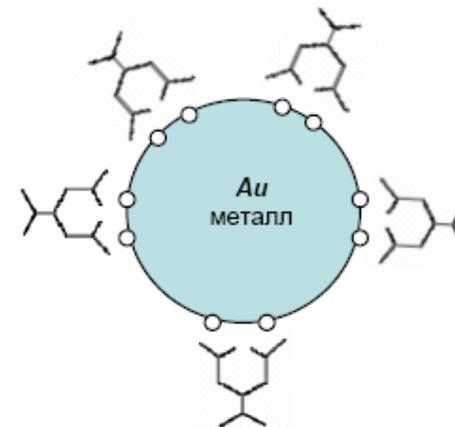
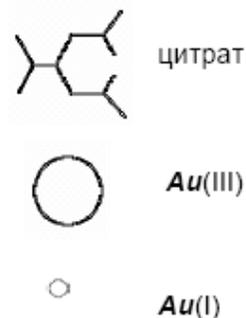
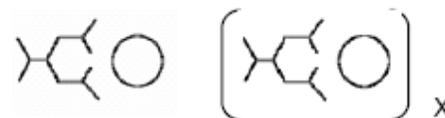
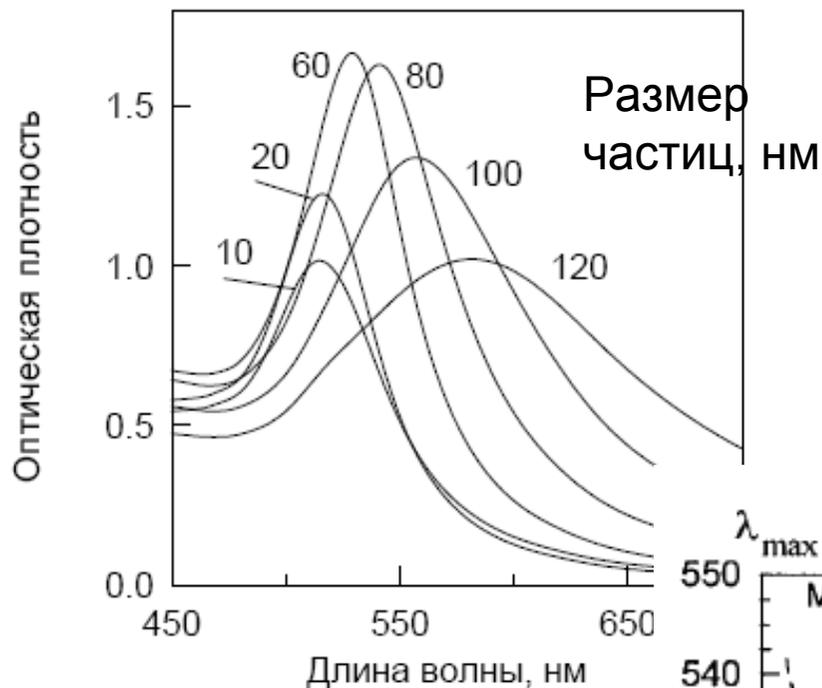


Загрязнение
компонентами
раствора синтеза



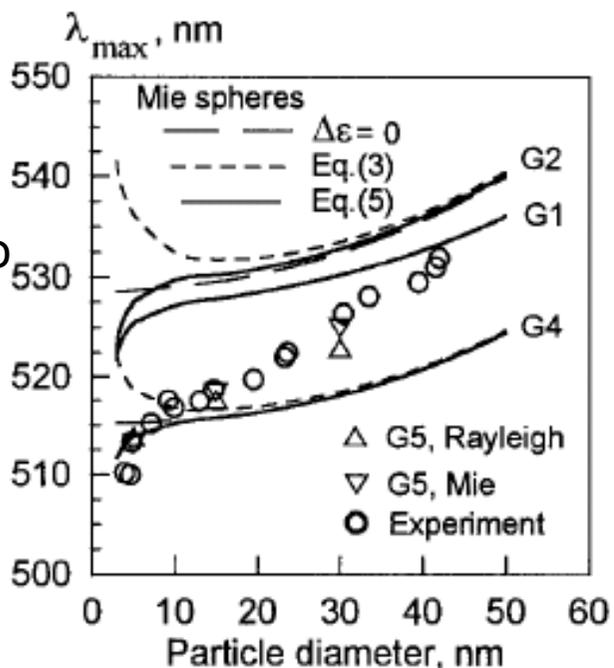
Mater. Chem. and Phys.
117 (2009) 268

Контроль размера частиц в цитратных коллоидах Au



Проблемы количественного расчета спектров:

- выбор оптических констант металла
- учет полидисперсности





Gold-Based Glass and Enamel Colours

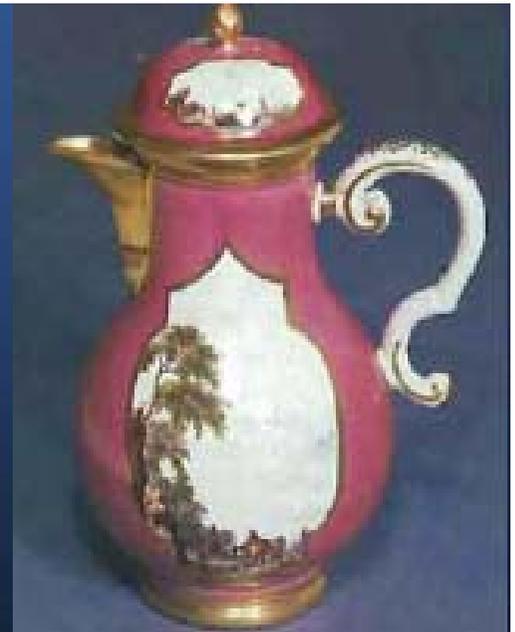
1685: Andreas Cassius published *De Auro*

„Thoughts concerning that last and most perfect work of Nature and chief of metals, gold, its wonderful properties, generation, affections, effects and fitness for the operations of art; illustrated by experiments“



Purple of Cassius

Gold Bull 1976 9 134



Ca. 1850s: Michael Faraday prepared pure colloidal gold using phosphorus to reduce gold chloride. He recognized that the colour was due to the small size of the colloids.

Around 1897, almost 250 years after its discovery, Richard Zsigmondy, a chemist working on gold colloids at the Schott Glassworks in Jena, showed that Purple of Cassius consisted of colloidal gold and stannic acid. He was awarded the Nobel Prize in Chemistry in 1925.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 25.

1. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen;* von *Gustav Mie.*

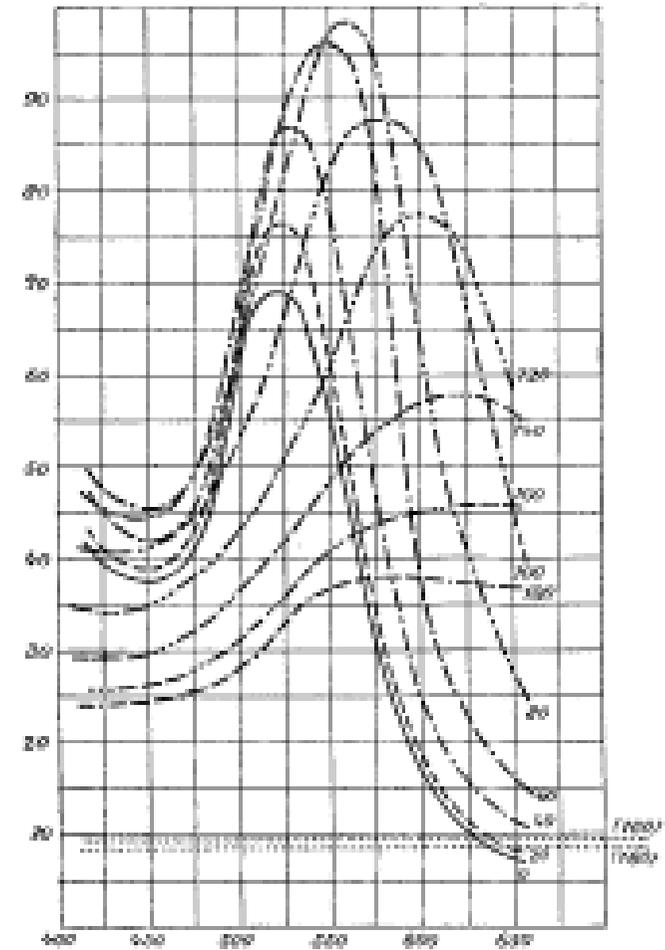
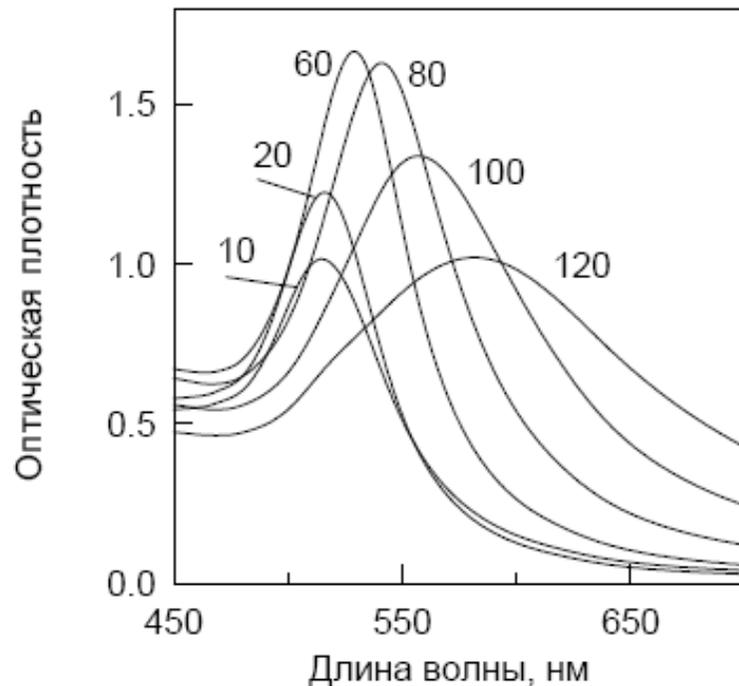
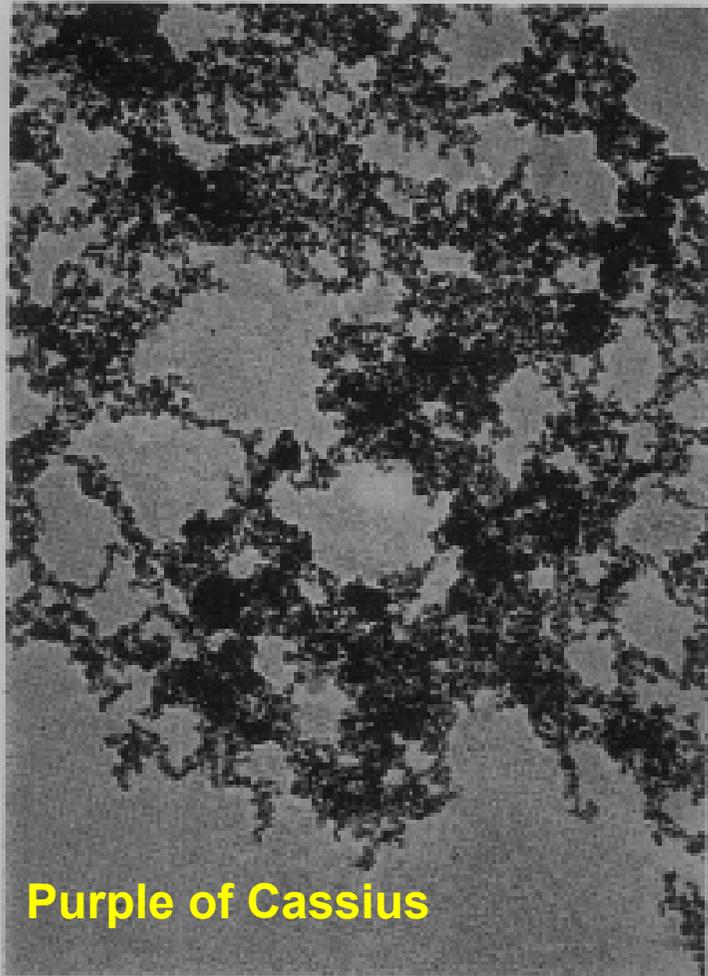


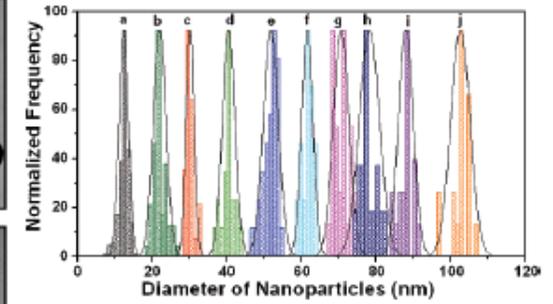
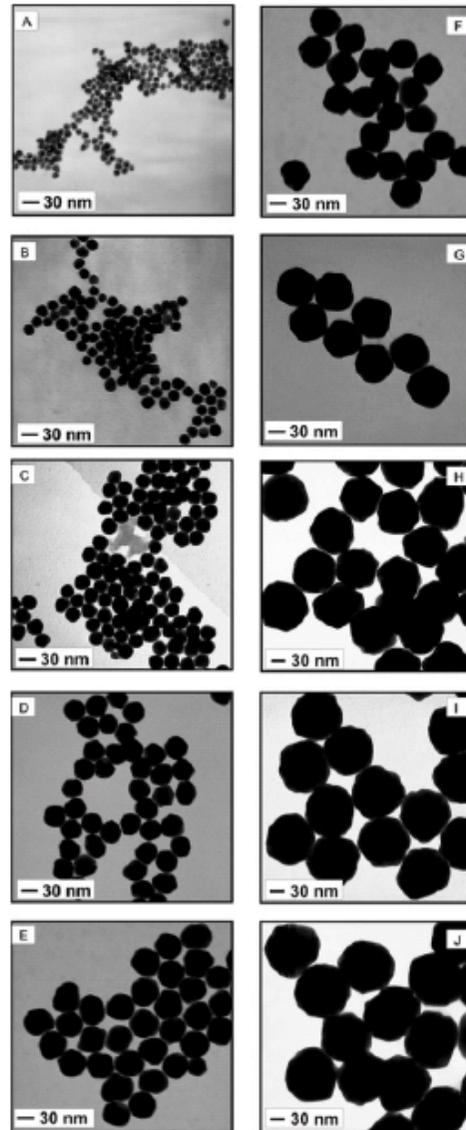
Fig. 25. Absorption kolloidaler Goldlösungen.

Качественно – соответствуют спектрам «современных» охарактеризованных золей.



Purple of Cassius

Figure 3. Purple of Cassius. 100,000X
Fine particles of stannic hydroxide supporting particles of colloidal gold



60 лет спустя –
- ничего особо
НОВОГО



Anal. Chem. 21 (1949) 475 - 485

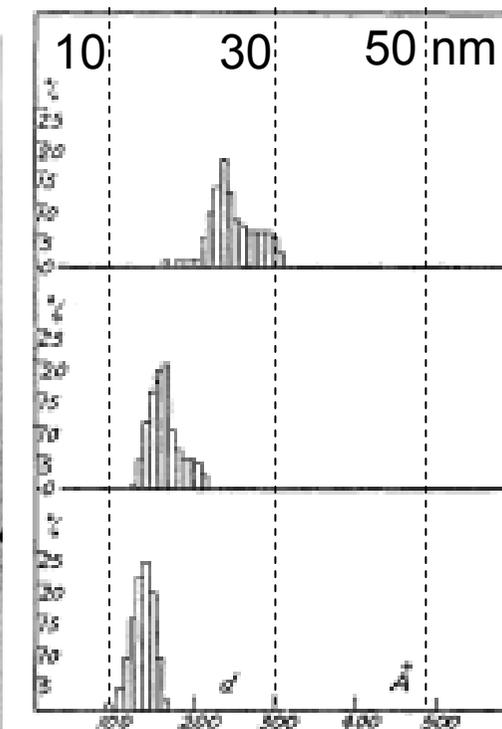
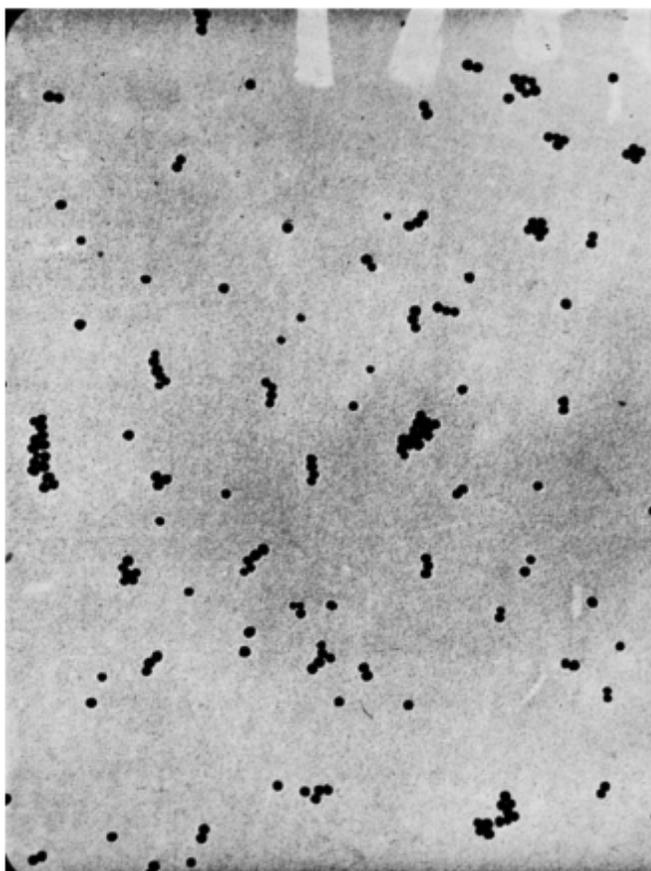
Electron Microscopy of Colloidal Systems

JOHN TURKEVICH, Princeton University, AND JAMES HILLIER, RCA Laboratories, Princeton, N. J.

A STUDY OF THE NUCLEATION AND GROWTH PROCESSES IN THE SYNTHESIS OF COLLOIDAL GOLD

Discuss Faraday Soc
11 (1951) 55-75

BY JOHN TURKEVICH, PETER COOPER STEVENSON AND JAMES HILLIER



Далее, в течение 10 лет:

- нуклеация и рост;
- стабилизация и коагуляция, количественно по Дерягину;
- варьирование формы;
- варьирование природы металла;
- двухкомпонентные.

Цитратная методика

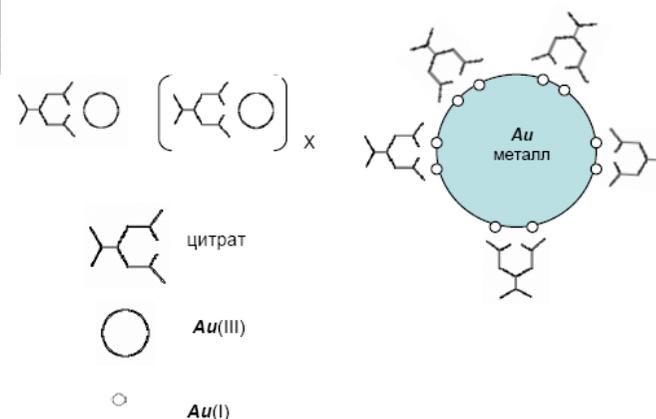
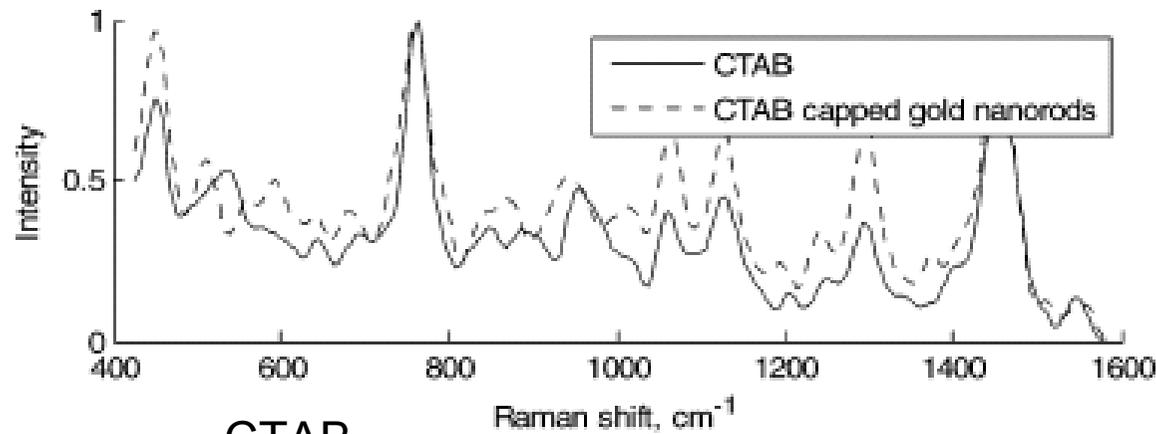


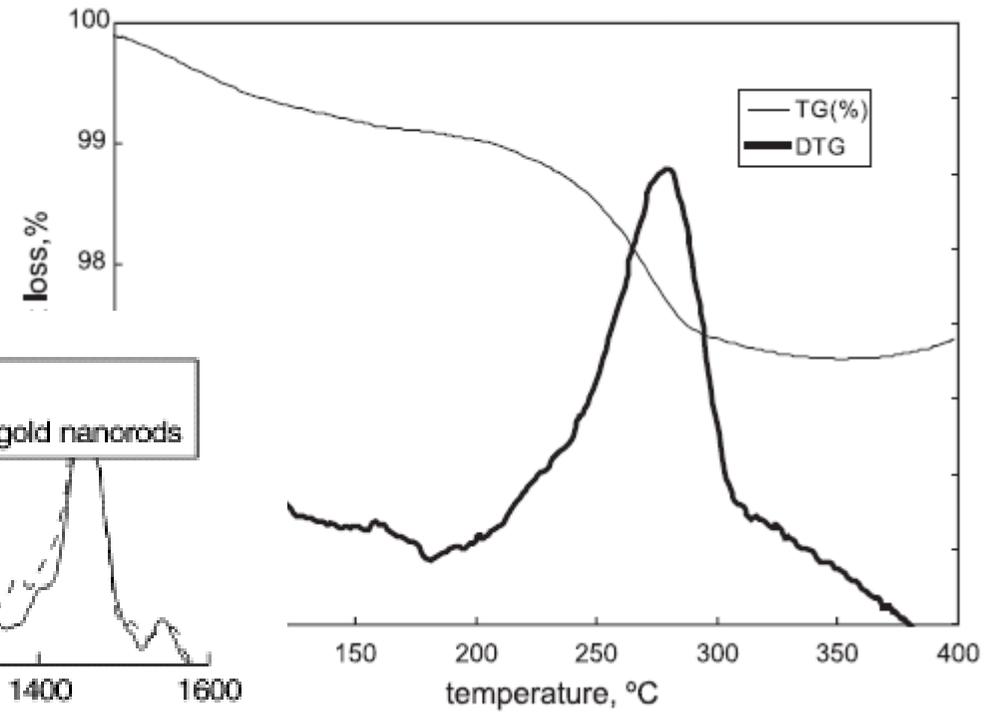
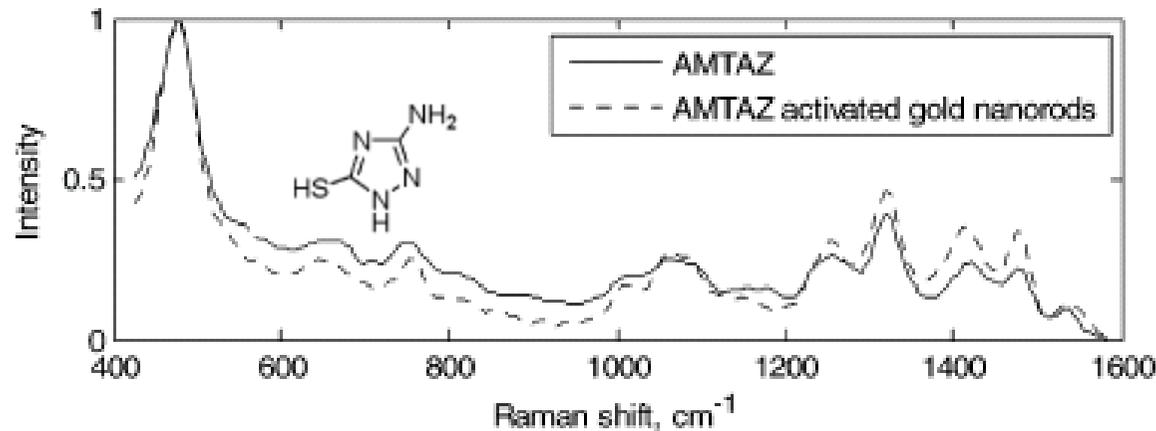
FIG. 3.—Electron micrograph of a gold sol reduced with sodium citrate (standard citrate sol) magnification 50,000 diameters.

Контроль присутствия стабилизатора на поверхности

Рамановские спектры



CTAB

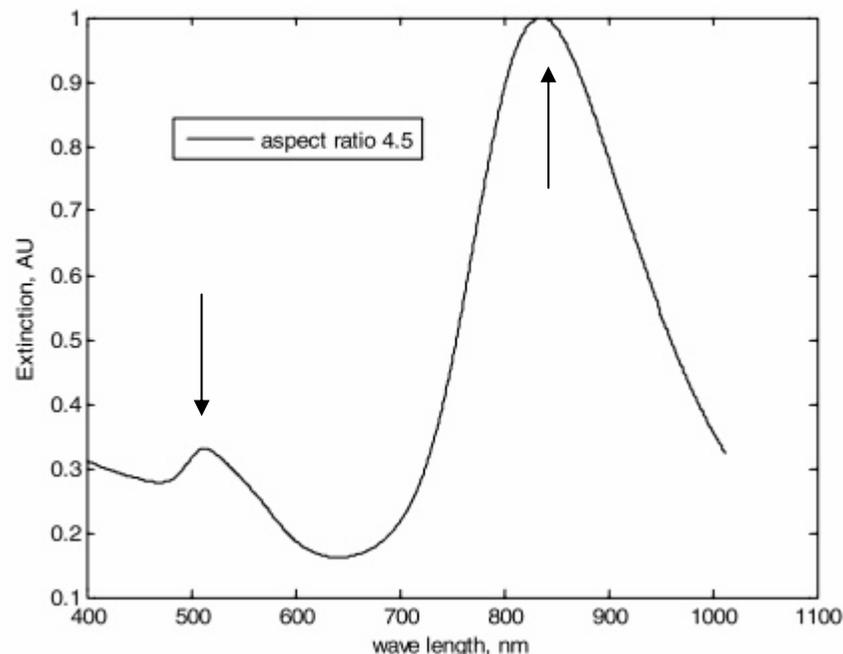
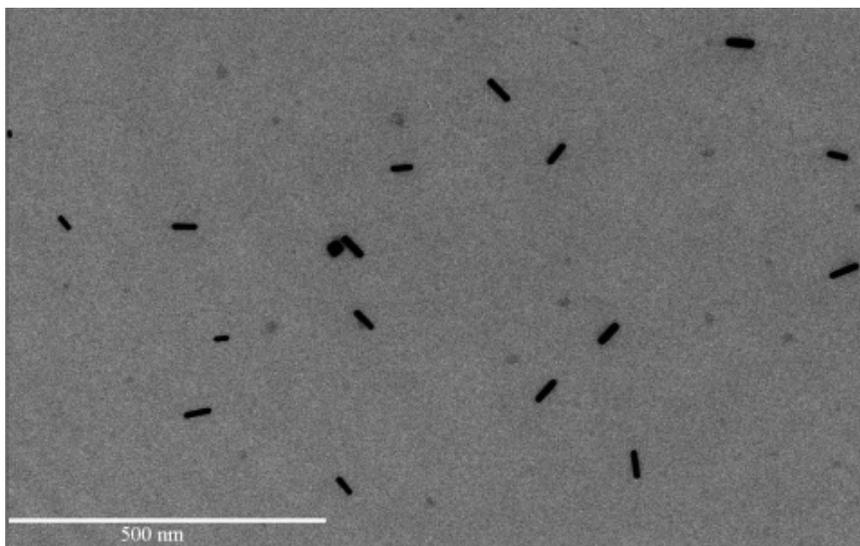


термогравиметрия

- десорбция
стабилизатора

Рост удлинённых частиц (nanorods)

Aspect ratio – соотношение продольного размера и размера поперечного сечения

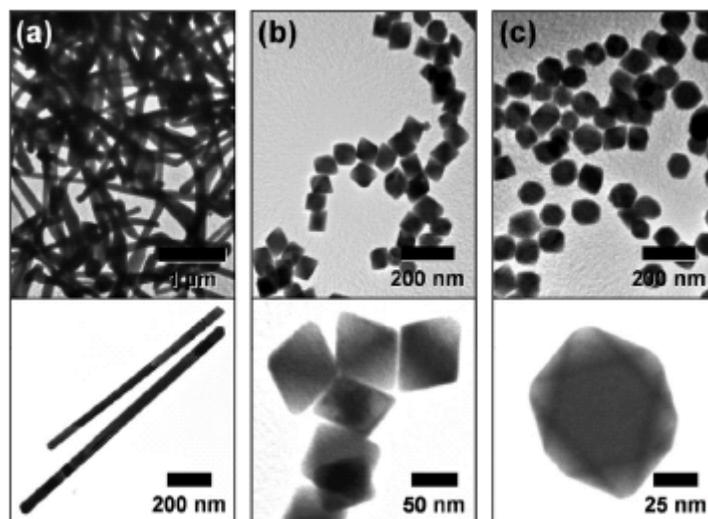
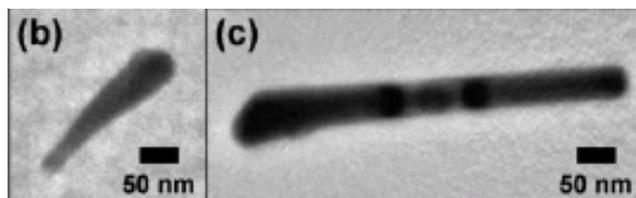


Появление второй полосы в спектре поглощения

Langmuir 23 (2007) 9114

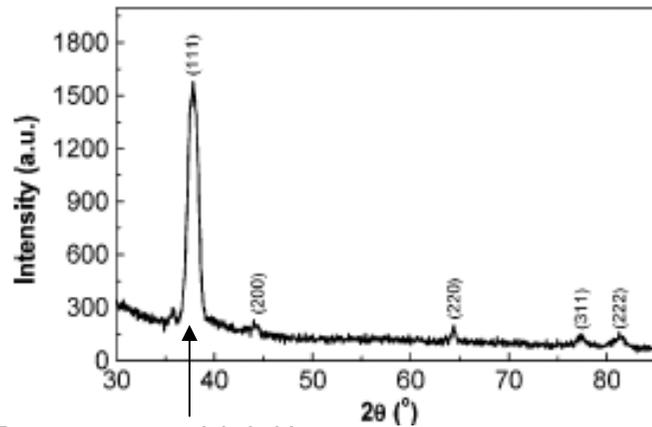
↑ Форму частиц Au контролирует стабилизатор

Форму и динамику ее изменения для частиц In контролирует корось введения боргидрида BH_4^-

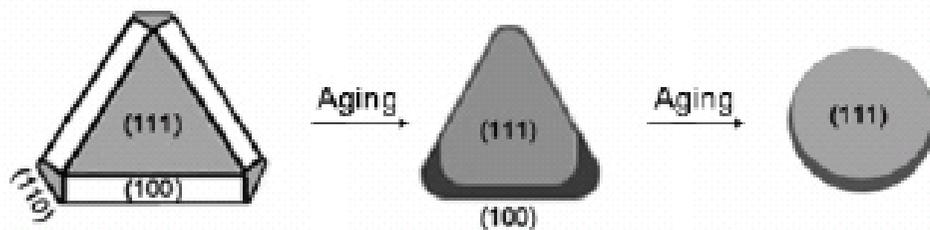
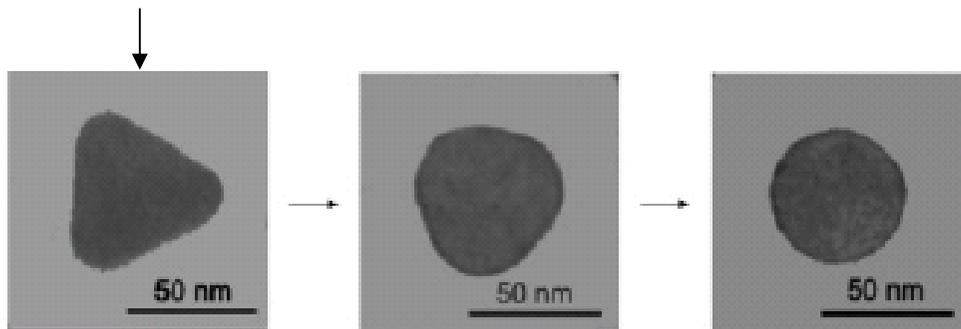


J.Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 8140

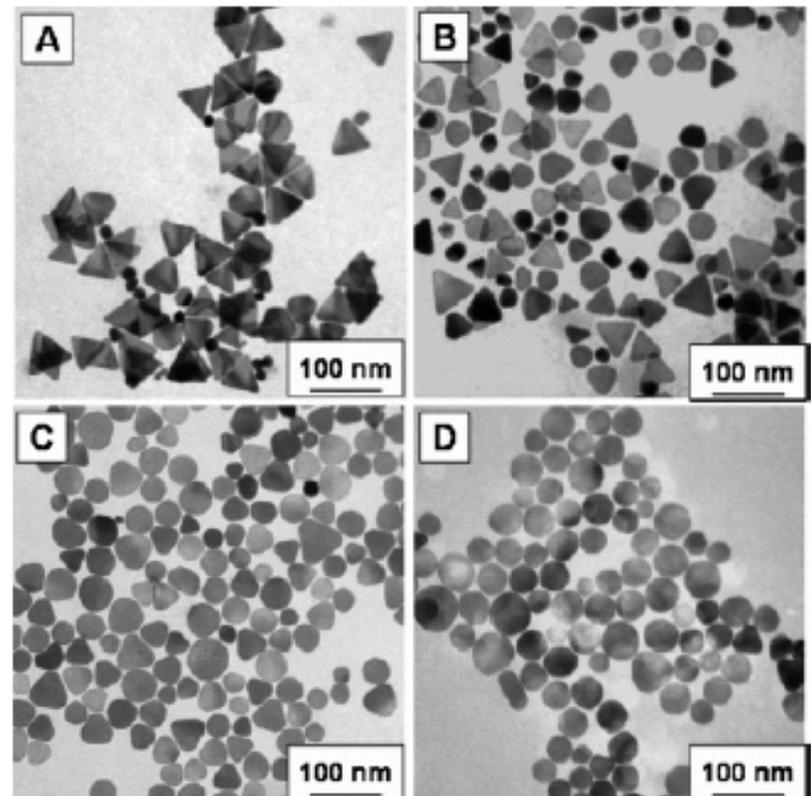
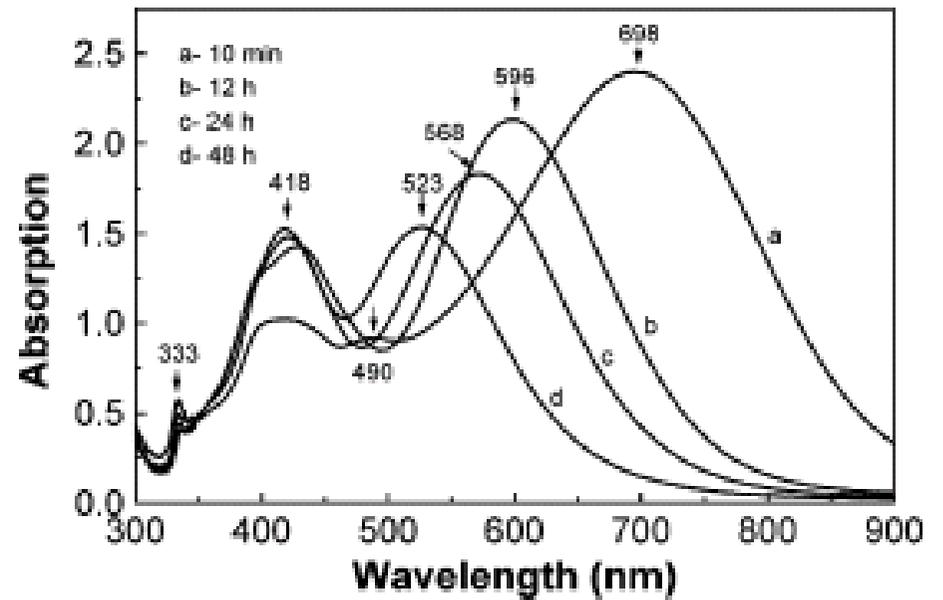
Стабилизация неравновесной формы тиольными молекулами



Текстура (111)

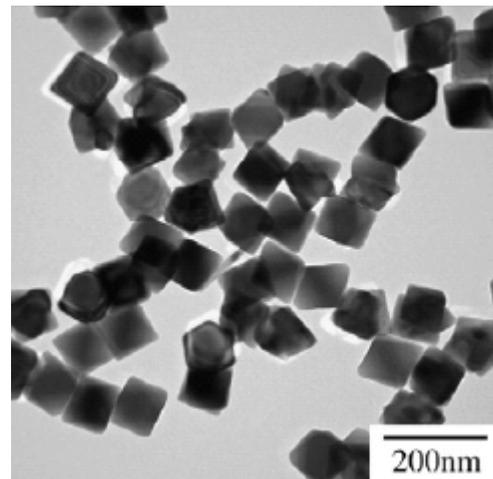


Langmuir 23 (2007) 2218



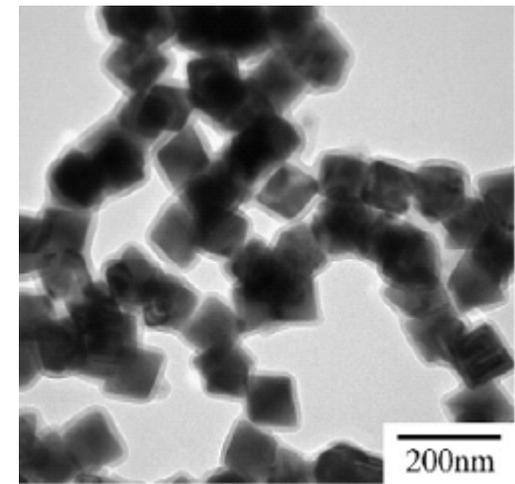
Модифицирование поверхности полупроводниковых коллоидов полимером

Mater. Lett. 62 (2008) 41

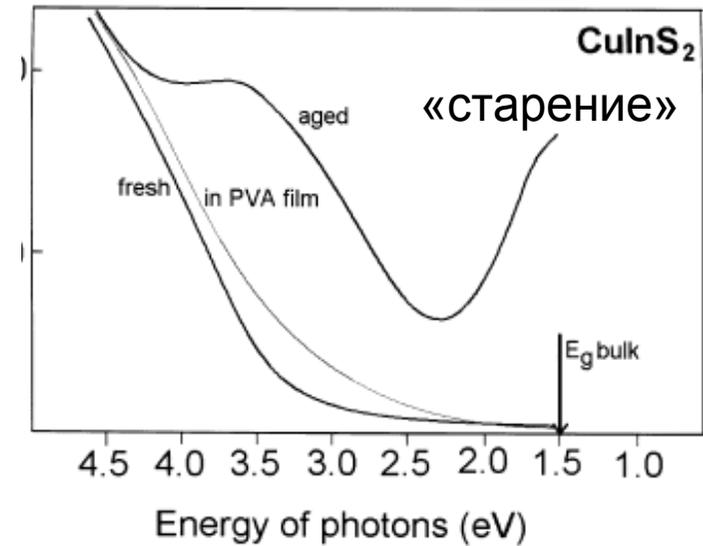
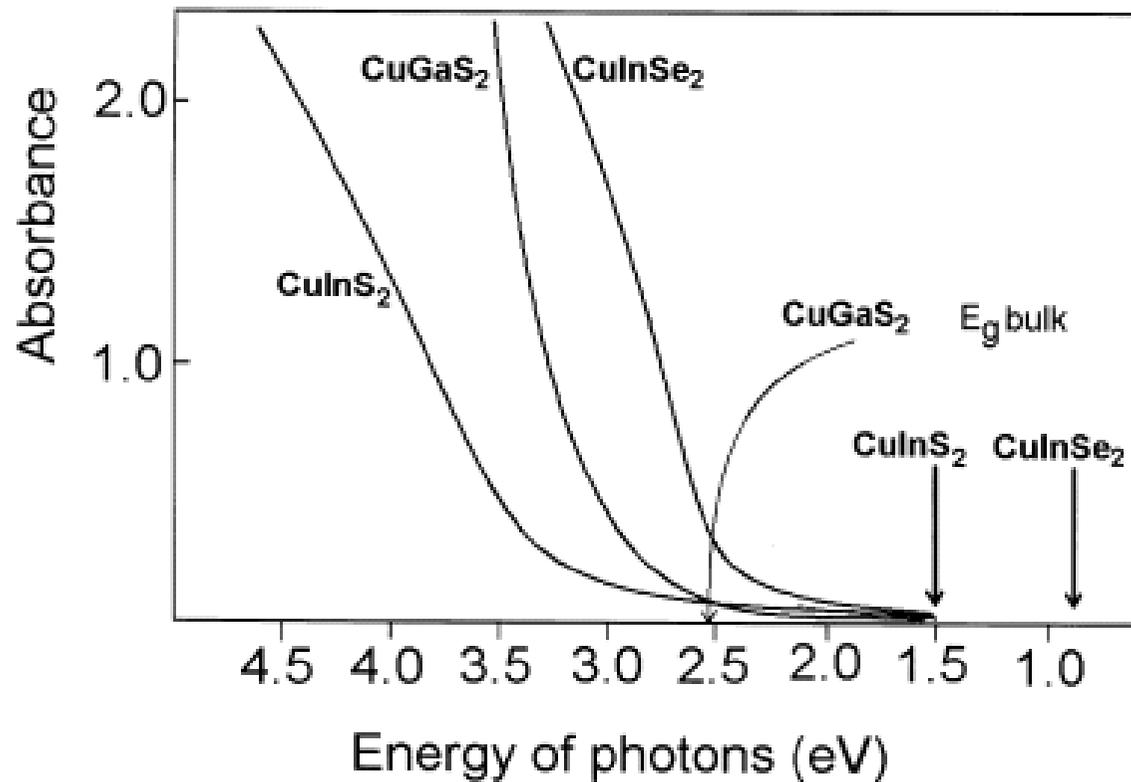


PbS

+ поли-пиррол

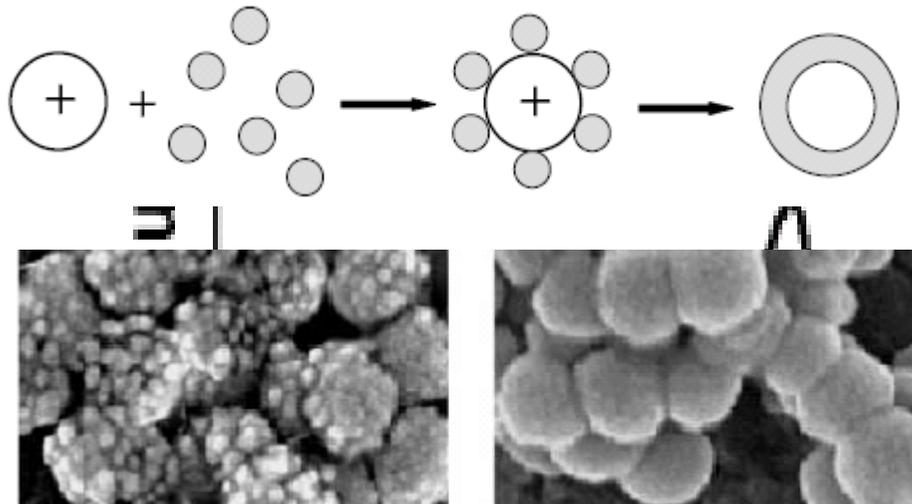


Тройные соединения

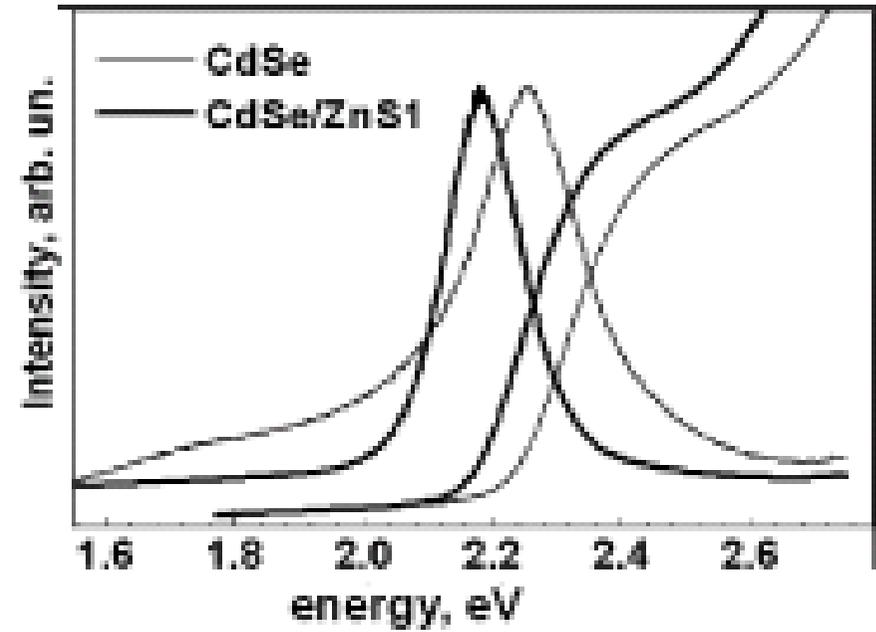


Colloids and Surfaces 142 (1998) 35

Core-shell (ядро-оболочка) частицы



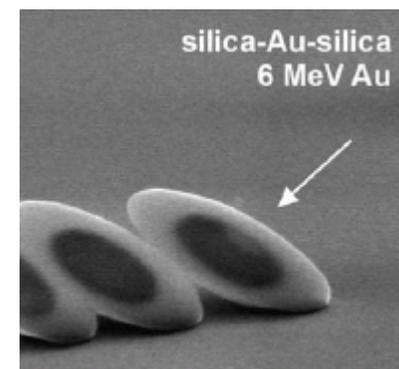
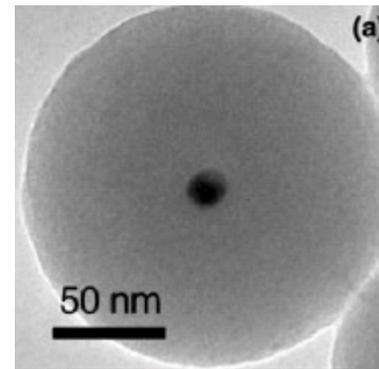
J. Colloid Interfacial Sci. 255 (2002) 119



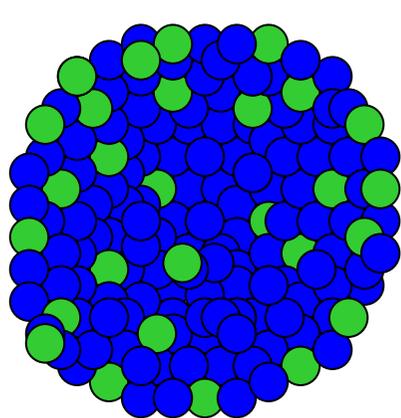
Appl. Surface Sci. 255 (2008) 725

Деформация под действием ионных пучков

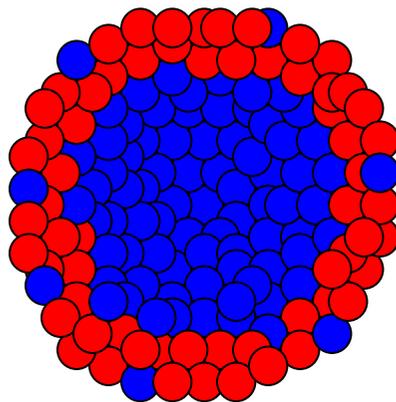
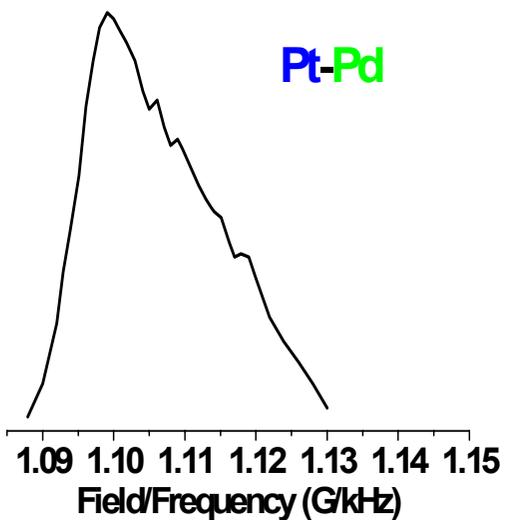
Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B 242 (2006) 523



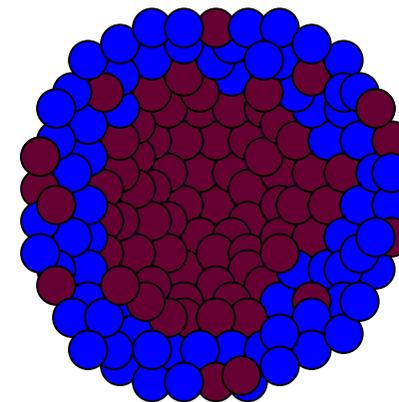
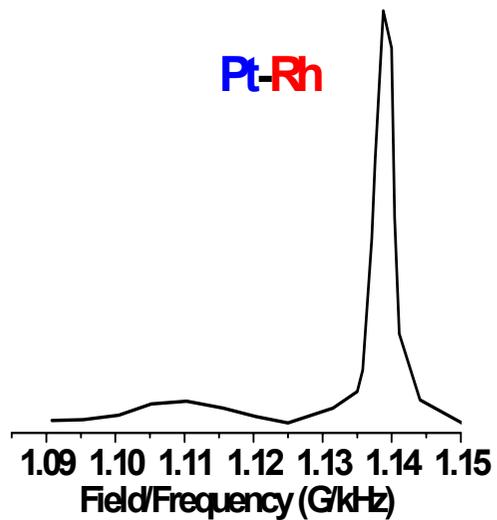
^{195}Pt ЯМР – сегрегация в частицах бинарных сплавов



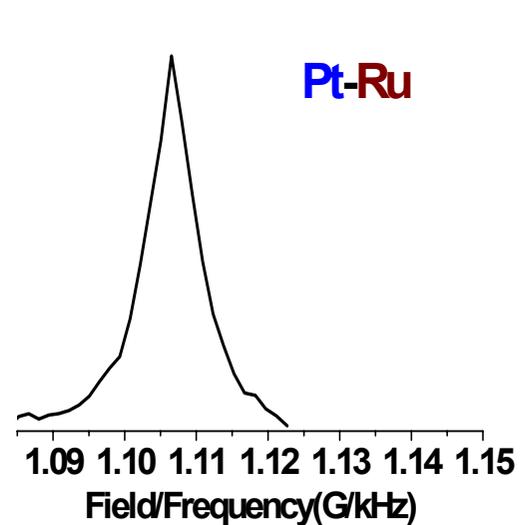
Pt-Pd



Pt-Rh

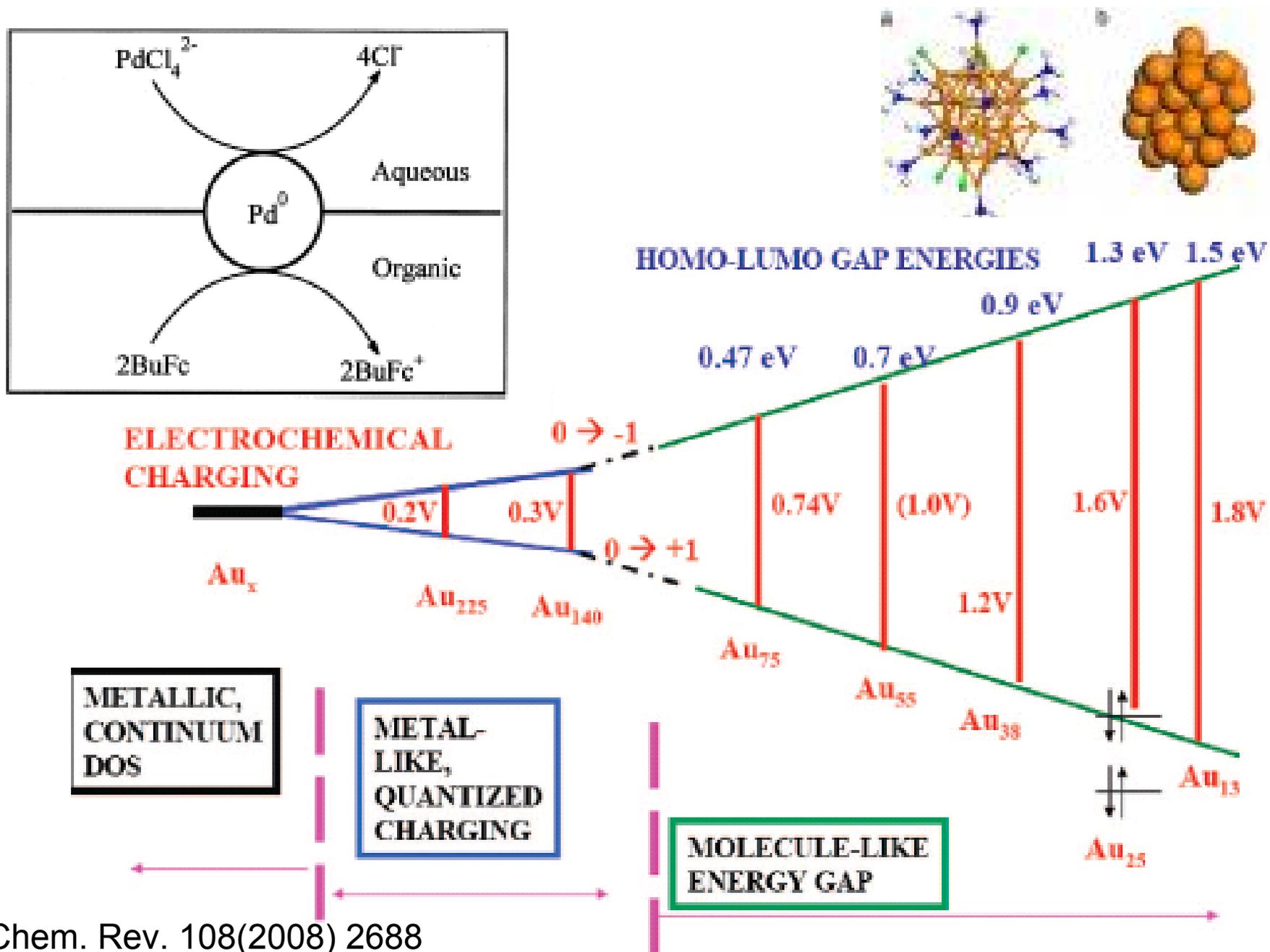


Pt-Ru

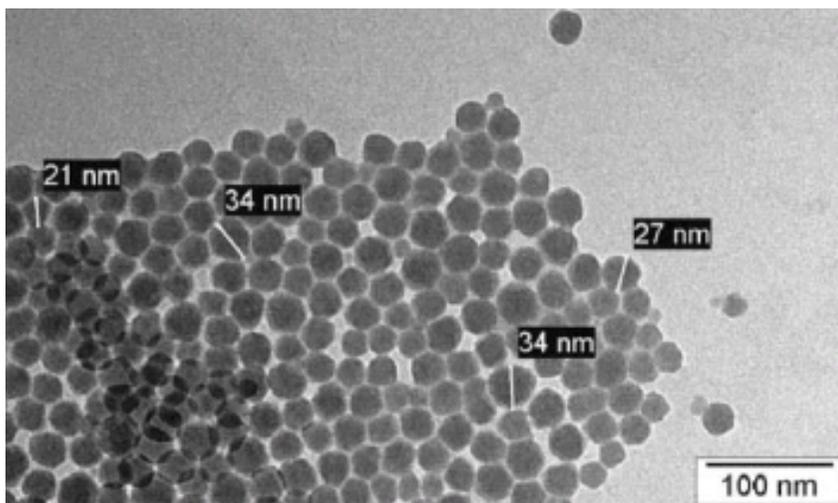


A.Wieckowski (Illinois Urbana-Champaign Univ.)

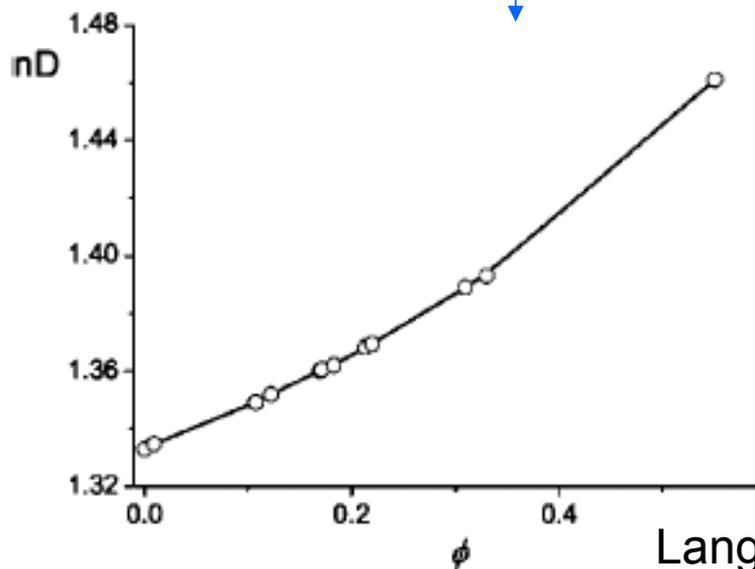
Синтез кластеров металлов на границе двух несмешивающихся жидкостей



Nanofluids – охлаждение чипов, MEMS, среда для иммерсионной литографии



Дисперсии SiO₂ и ZrO₂ для иммерсионной литографии



Langmuir 25 (2009) 2390

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \phi + \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} (1 - \phi)$$

$$n = n_0 + \phi(n_p - n_0)$$

показатель преломления

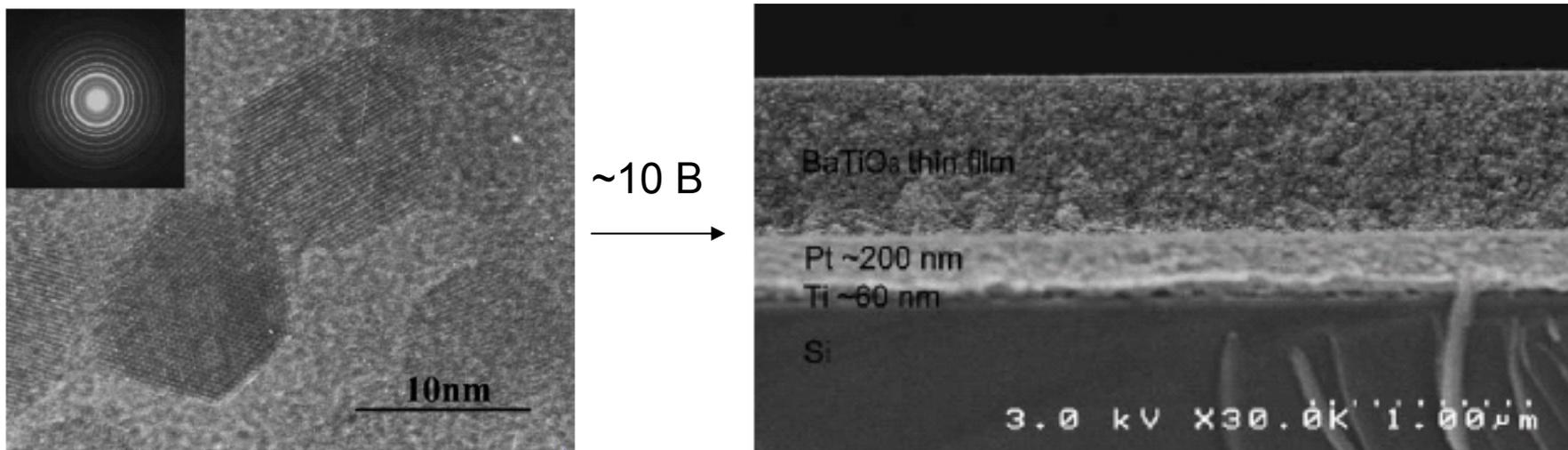
объемное содержание частиц (φ)

показатель преломления растворителя

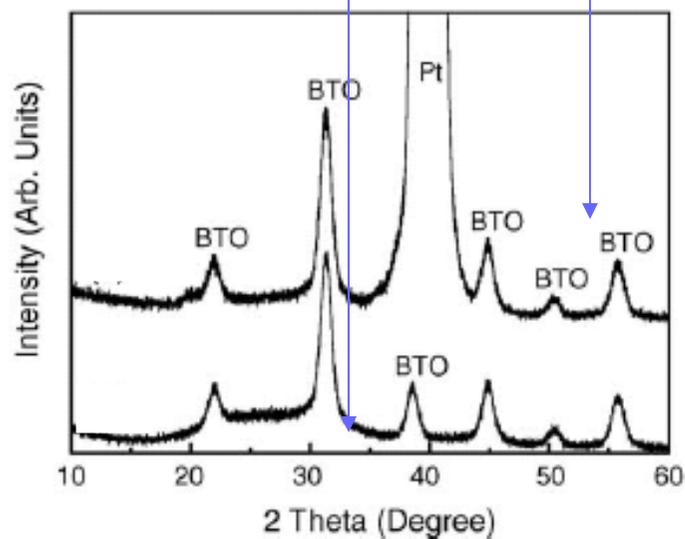
мутность (turbidity)

$$\tau = \frac{4}{9} \pi^4 \sigma^3 \frac{(n^2 - n_0^2)^2}{\phi \lambda^4}$$

Электрофоретическое нанесение малых частиц



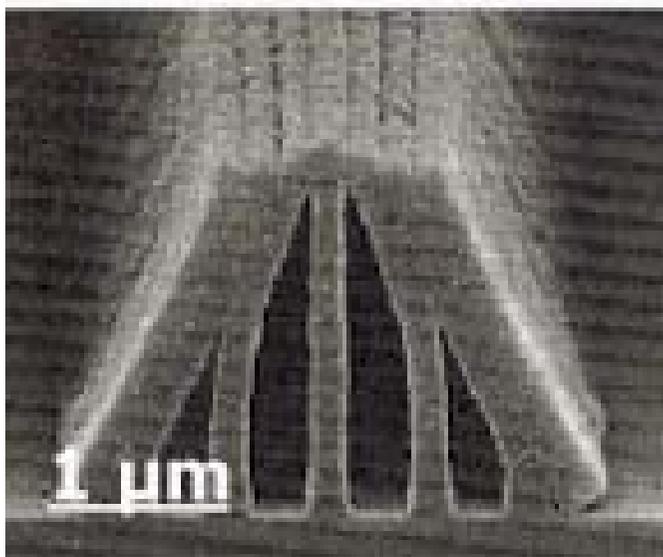
Суспензия титаната бария
в воде



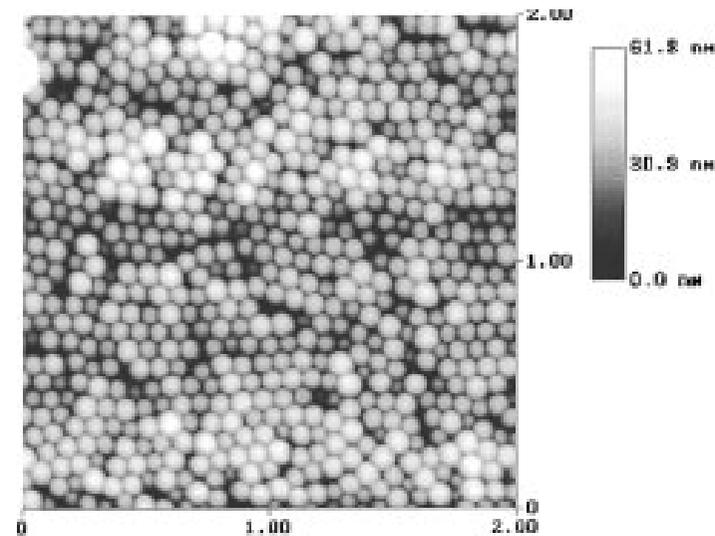
- возможность нанесения на изделия сложной формы
- низкие энергозатраты
- предварительный контроль размера частиц

Дисперсия SiO_2
в иммерсионной
литографии

«Вспомогательные» коллоидно-химические аспекты литографии



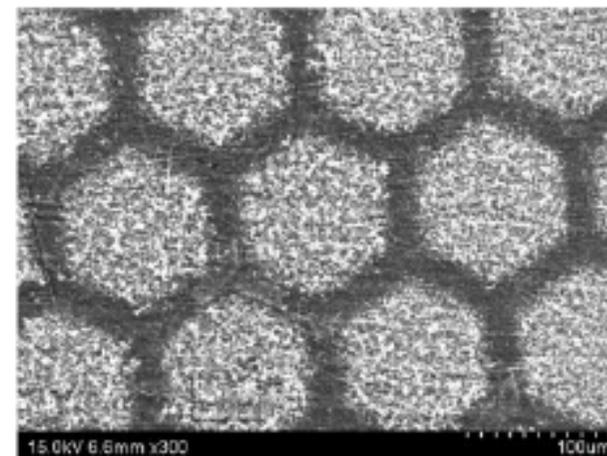
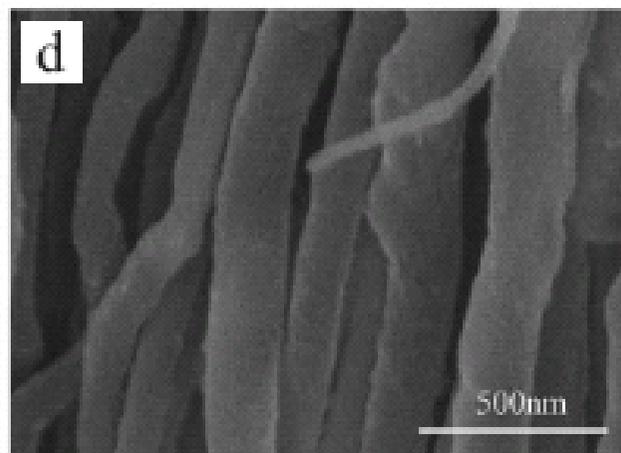
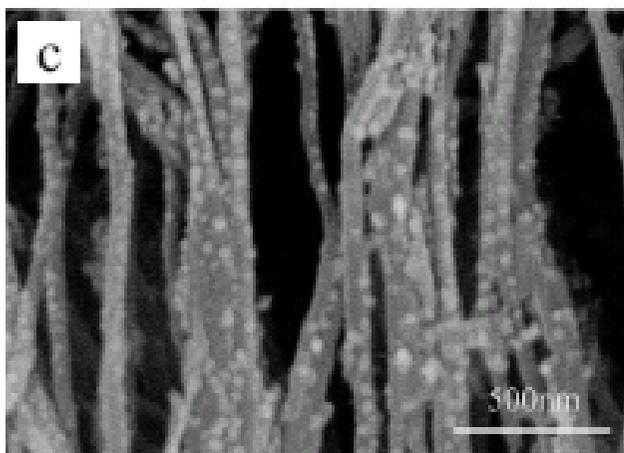
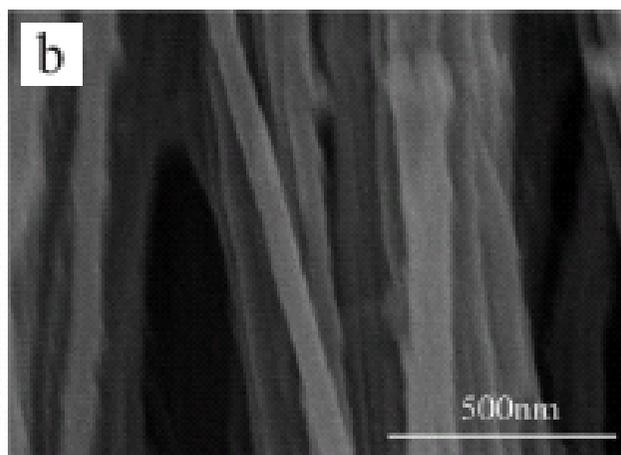
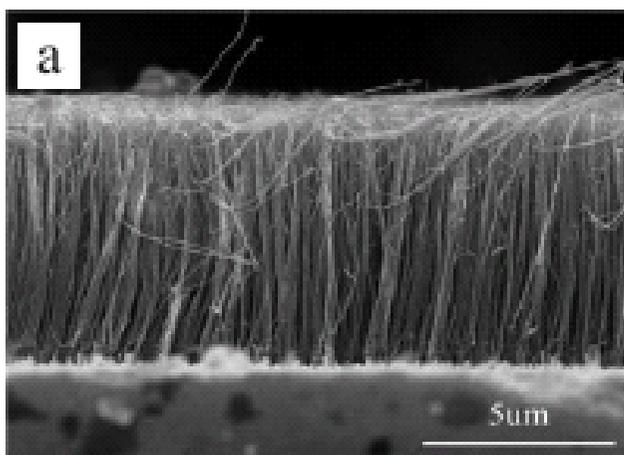
проблемы смачивания



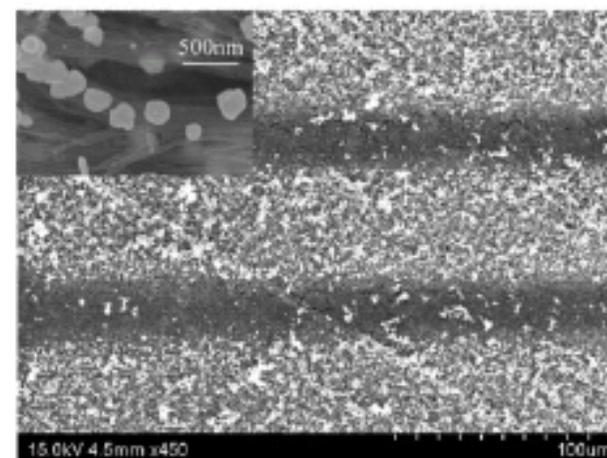
латекс и другие монодисперсные
полимерные коллоиды - темплейты

Электрофоретическое нанесение на изделия очень сложной формы

Диоксид титана/углеродные нанотрубки
для коаксиальных проводов



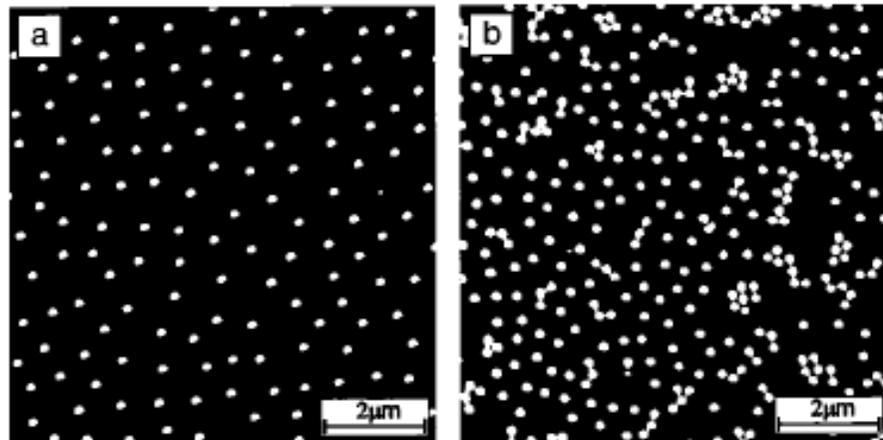
a



Adv. Mater.
19 (2007) 1239

Степень заполнения поверхности при электрофоретическом осаждении

Экранирование отталкивания



0.01 mM 0.1 mM
(концентрация электролита)

Langmuir 14 (1998) 5127

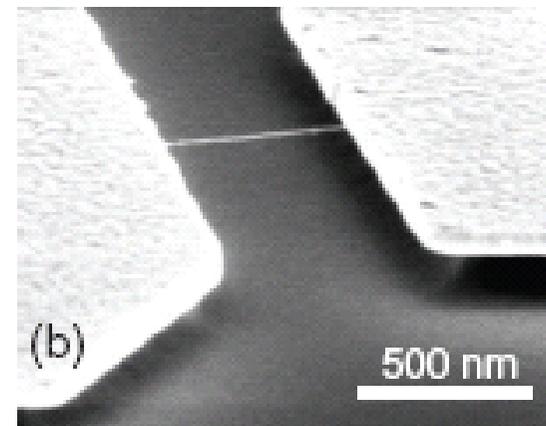
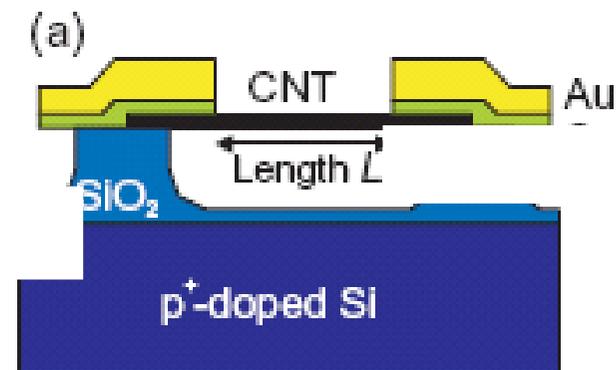
Альтернатива – нанесение определенных порций коллоида механически



**Единичные
нанообъекты**



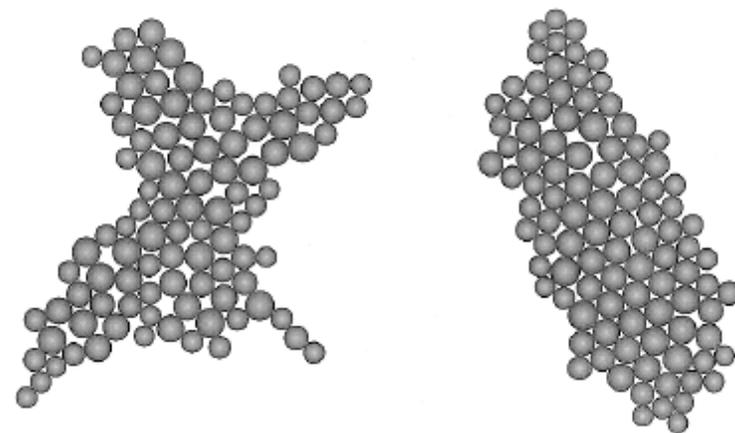
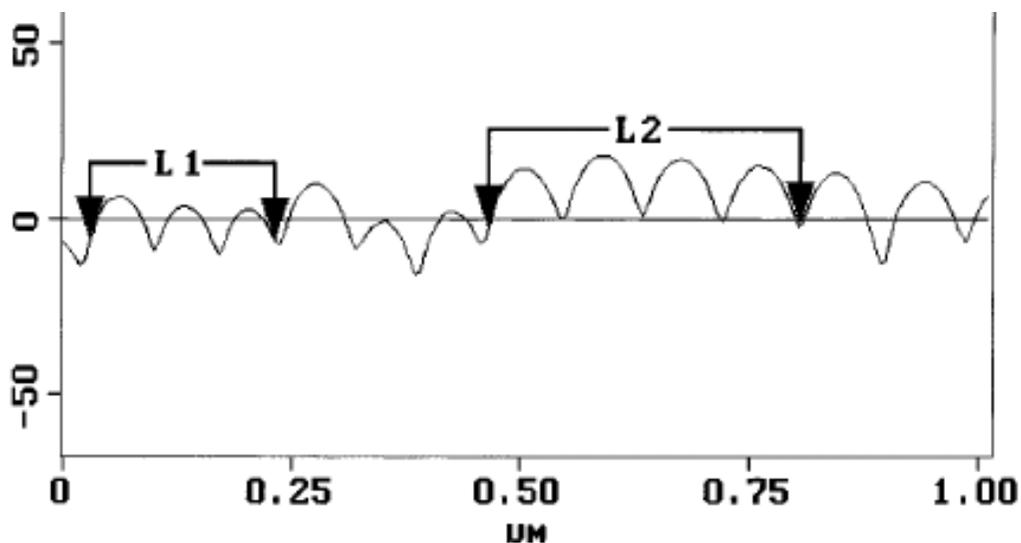
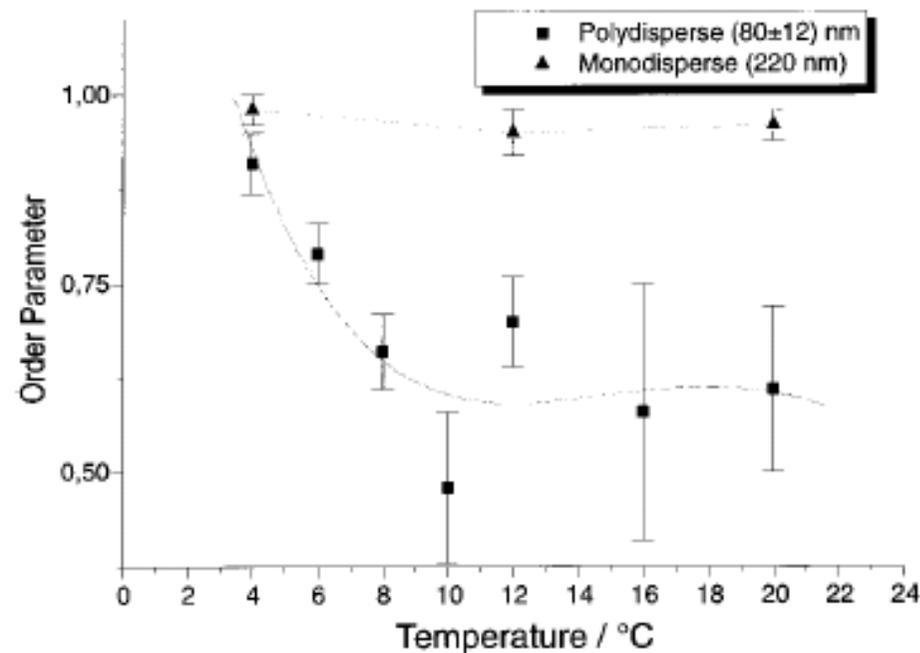
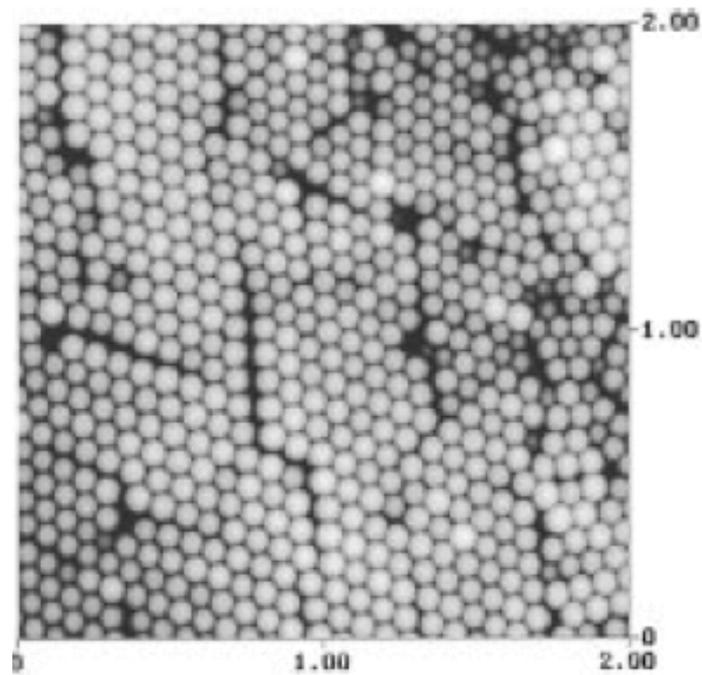
**Плотные
монослои**



Углеродные нанотрубки из суспензии

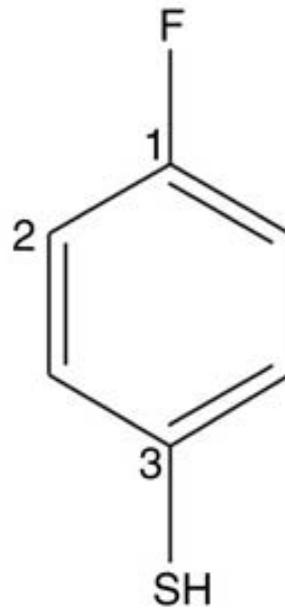
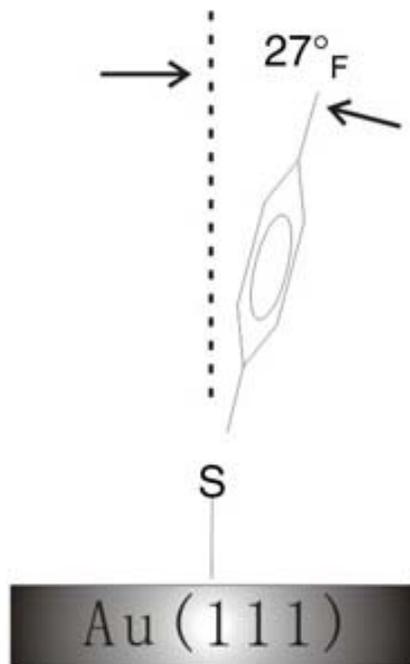
New J. Phys. 10 (2008) 095003

Упорядочение частиц механически нанесенного коллоида при испарении растворителя

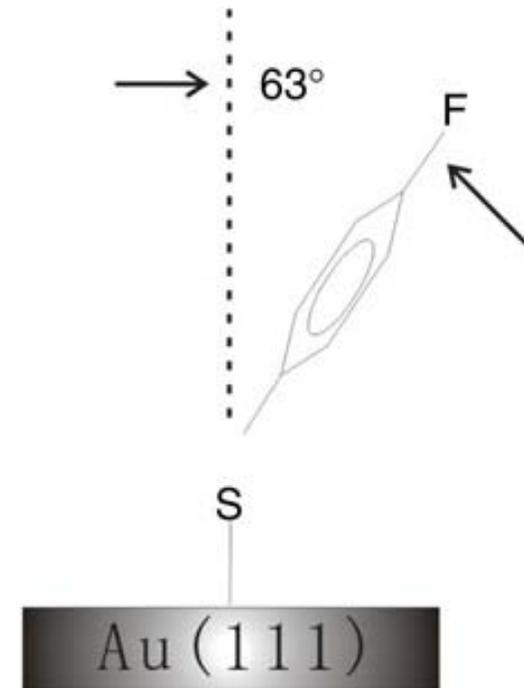


Тиолы - заполнение поверхности влияет на ориентацию молекул (tilt angle)

Плотнупакованный слой (из раствора)



Неплотный слой (из газовой фазы)



Тиолы - заряды на атомах металла (M) и атомах серы/селена (полярность связей)

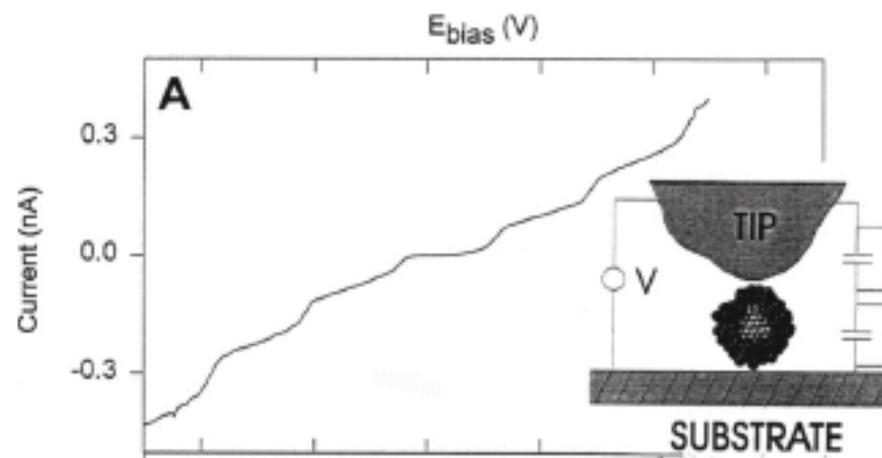
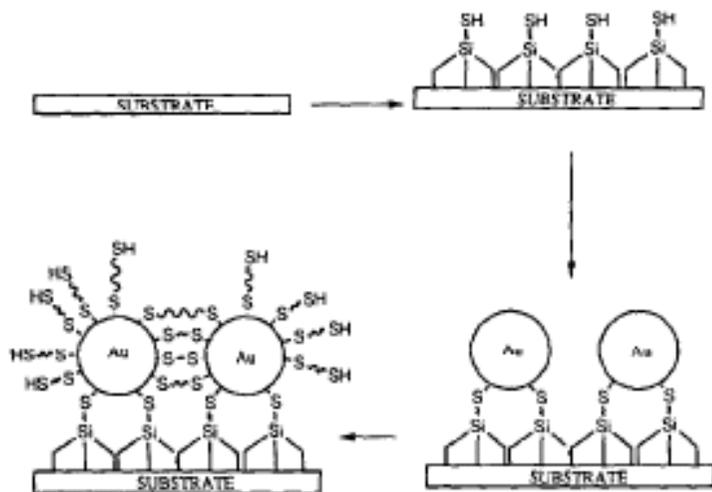
	Charge of M			Charge of S(e)		
	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
<i>MSCH₃</i>						
B3LYP	0.524	0.503	0.267	-0.420	-0.392	-0.175
MP2	0.620	0.605	0.309	-0.505	-0.481	-0.207
<i>MS(CH₂)₂CH₃</i>						
B3LYP	0.537	0.515	0.279	-0.434	-0.405	-0.189
MP2	0.635	0.621	0.317	-0.511	-0.488	-0.208
<i>MS(CH₂)₅CH₃</i>						
B3LYP	0.534	0.511	0.276	-0.435	-0.404	-0.190
MP2	0.635	0.620	0.314	-0.510	-0.487	-0.205
<i>MSeCH₃</i>						
B3LYP	0.482	0.455	0.229	-0.348	-0.313	-0.101
MP2	0.595	0.580	0.277	-0.458	-0.434	-0.148
<i>MSe(CH₂)₂CH₃</i>						
B3LYP	0.490	0.467	0.230	-0.363	-0.333	-0.111
MP2	0.607	0.592	0.285	-0.466	-0.443	-0.154
<i>MSe(CH₂)₅CH₃</i>						
B3LYP	0.488	0.461	0.229	-0.364	-0.327	-0.112
MP2	0.607	0.592	0.282	-0.465	-0.443	-0.151

Chemical systems of adsorbates and substrates that form SAMs

Surface	Substrate	Adsorbate(s)
Metal	Au	R-SH, R-SS-R, R-S-R, R-NH ₂ , R-NC, R-Se, R-Te
	Ag	R-COOH, R-SH
	Pt	R-NC, R-SH
	Pd	R-SH
	Cu	R-SH
	Hg	R-SH
Semiconductor	GaAs (III-V)	R-SH
	InP (III-V)	R-SH
	CdSe (II-VI)	R-SH
	ZnSe (II-VI)	R-SH
Oxide	Al ₂ O ₃	R-COOH
	TiO ₂	R-COOH, R-PO ₃ H
	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	R-NH ₂
	Tl-Ba-Ca-Cu-O	R-SH
	ITO	R-COOH, R-SH, R-Si(x) ₃
	SiO ₂	R-Si(x) ₃

R - алкил

Иммобилизация при погружении подложки в коллоидный раствор. «Пришивка» тиолами.



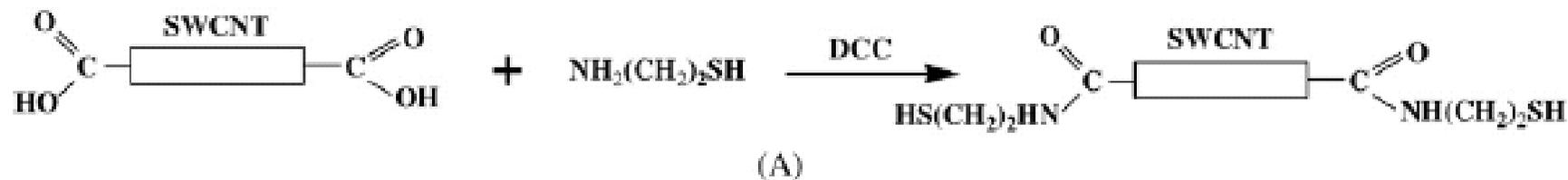
Chem. Rev. 108 (2008) 2688

Стратегии:

- поверхность - тиол – частица – тиол
- частица – дитиол – поверхность -.....

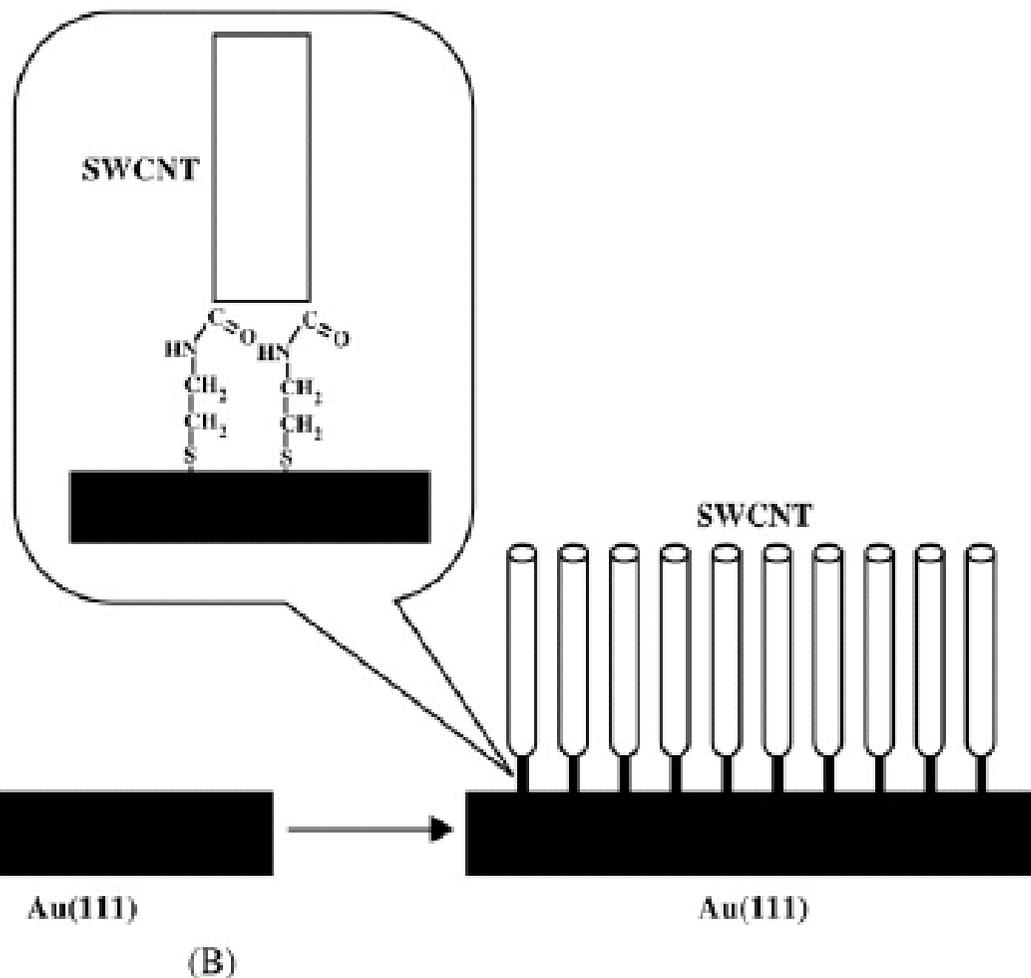


J. Electroanal. Chem. 409 (1996) 187

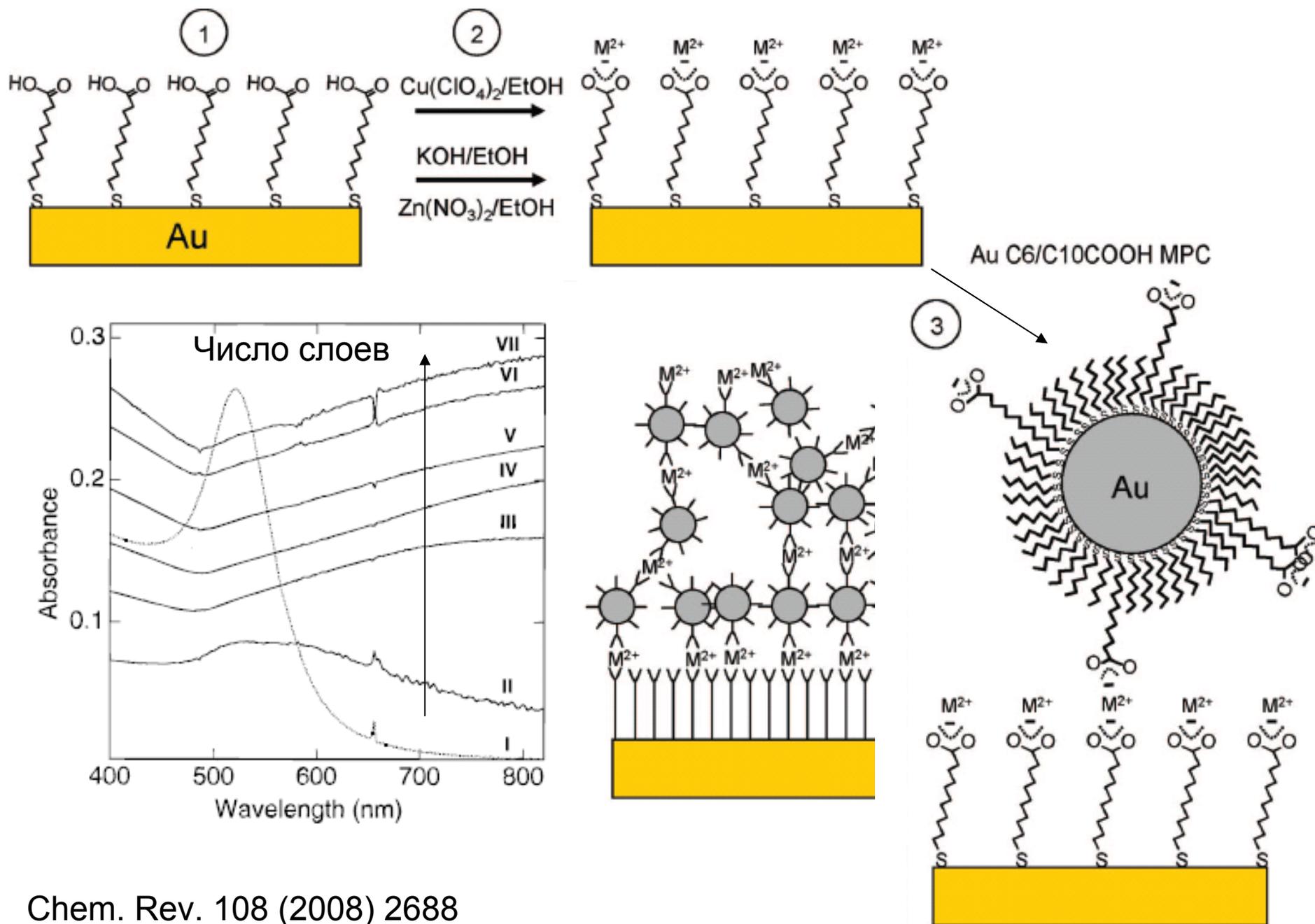


«Пришивка» углеродных нанотрубок

Surface Science Reports
61 (2006) 445–463
(обзор, в том числе о
пришивке биологических
молекул)



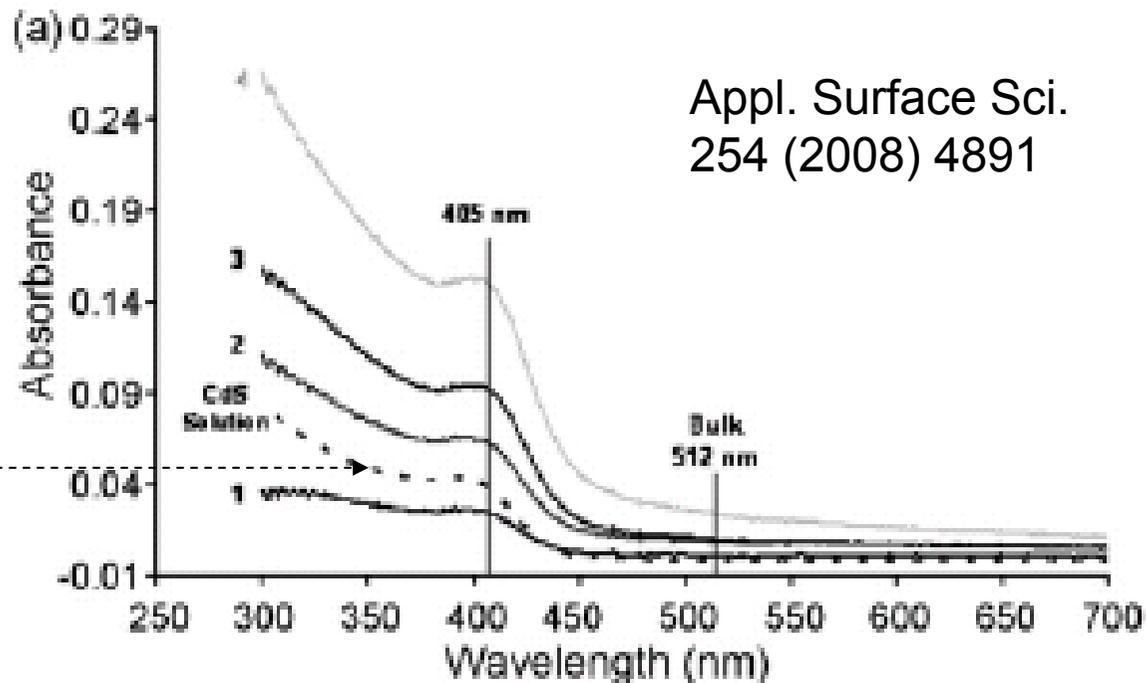
Электростатическая «пришивка»



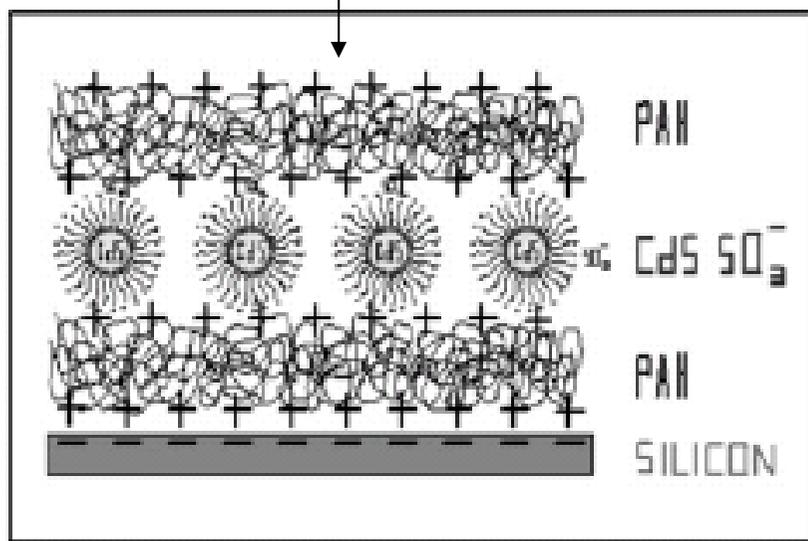
Электростатическая самоорганизация

Иммобилизованные частицы (указано число слоев) →

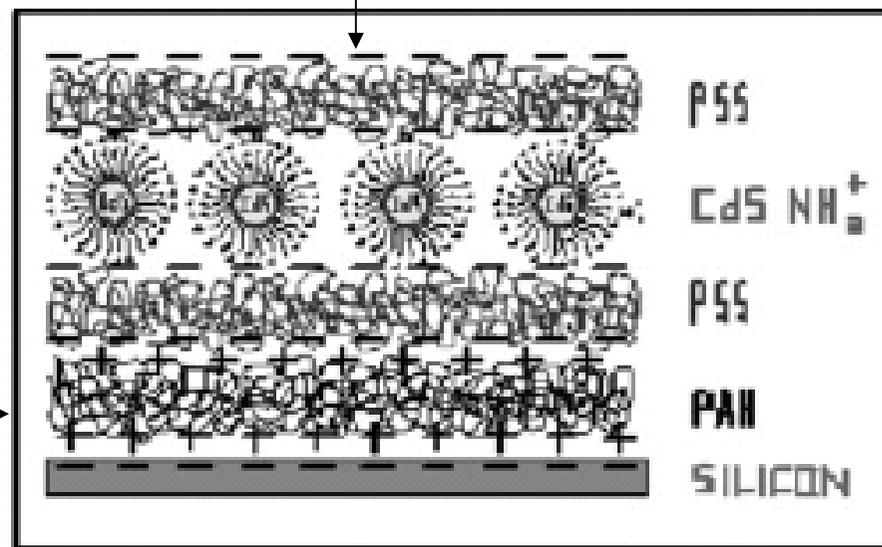
Спектр коллоидного раствора



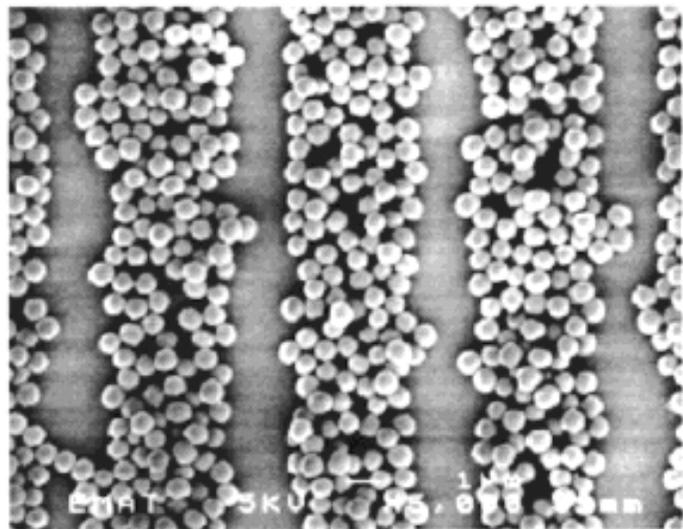
Поли(аллиламин)



Поли(стирол-сульфонат)

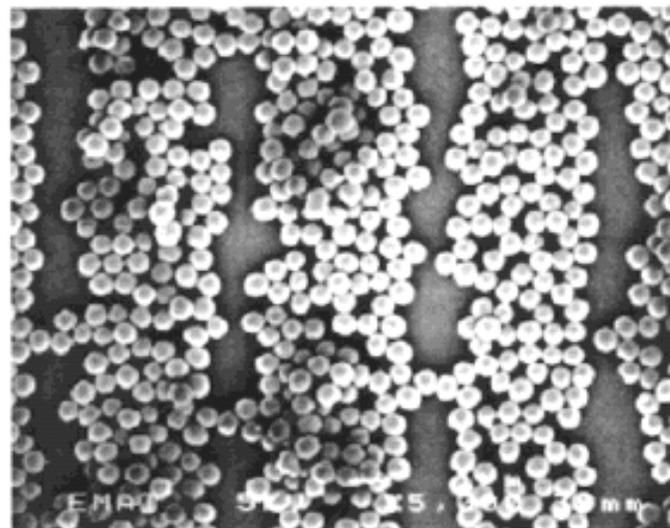


Конкуренция ионов и частиц за заряженные группы



Нет электролита

5 μm

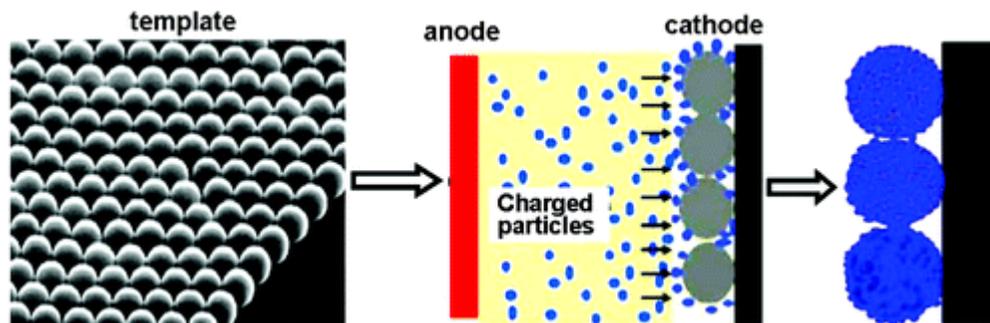


Есть электролит (NaCl)

5 μm

Langmuir 16 (2000) 7825

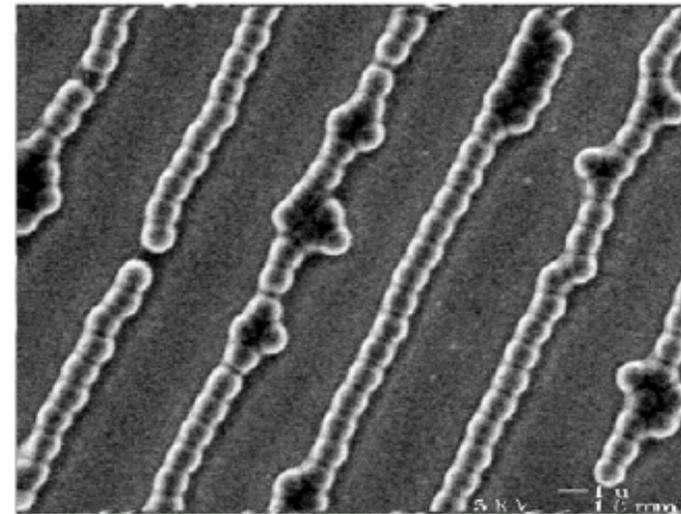
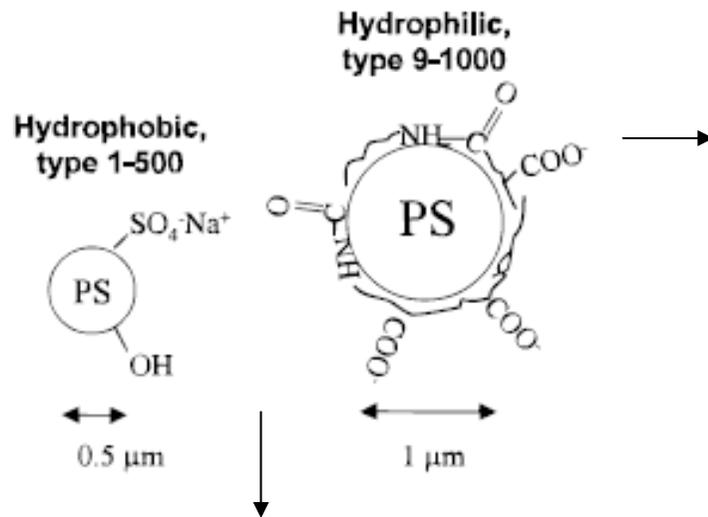
Темплатирование слоями сфер (hollow sphere arrays, HSA)



Langmuir 25 (2009) 6287

Технологические приемы

Функционализация латекса



5 μm

Электростатическое связывание через циклодекстрины

