

5.10.2009

Формирование наноразмерных объектов в жидкостях и растворах.

Стабилизация коллоидных частиц поверхностно-активными веществами.

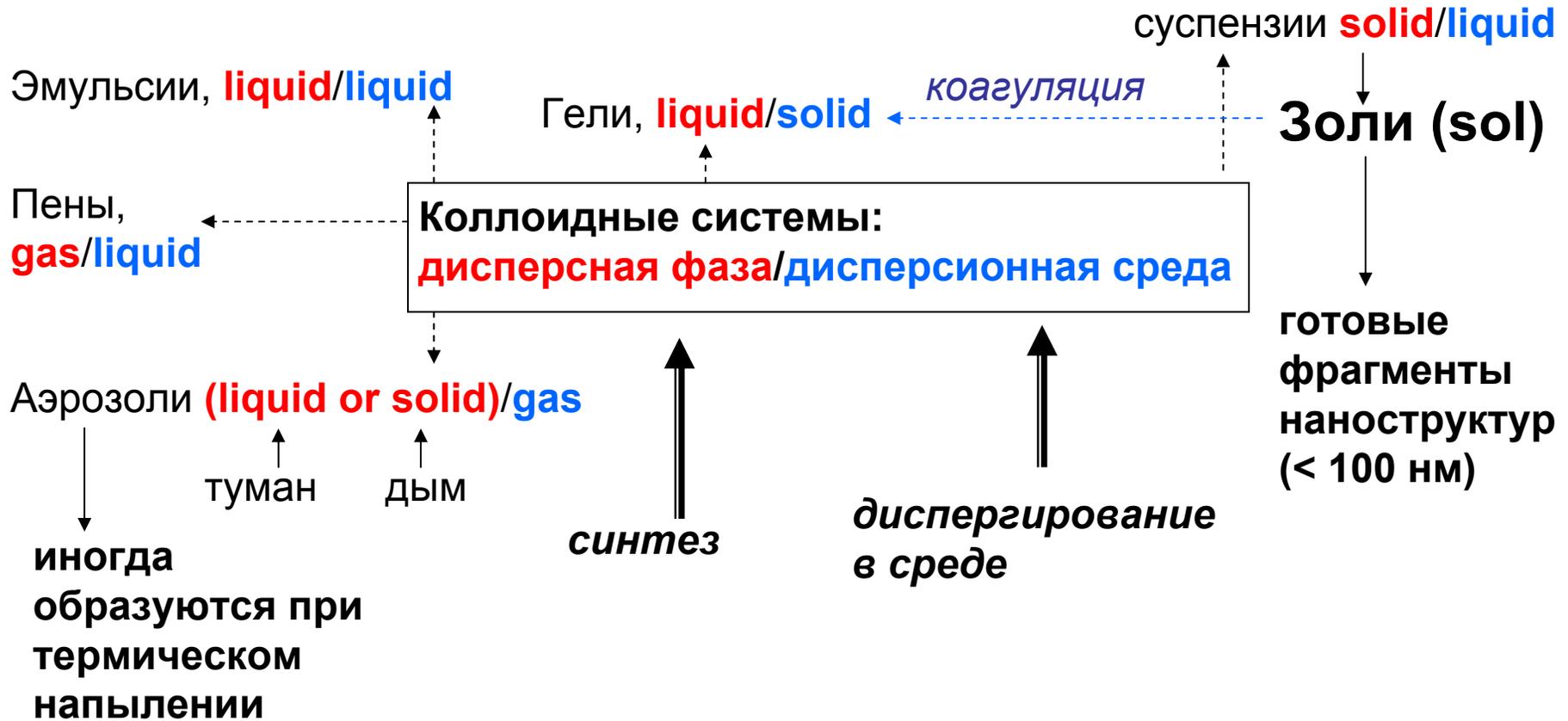
Оптический контроль размеров частиц.

Получение металлических и полупроводниковых наночастиц.

Частицы типа "ядро-оболочка" и другие экзотические коллоиды.

Жидкости для иммерсионной литографии.

Классификация гетерогенных систем по агрегатному состоянию



Технологические «стратегии» (в том числе для наноструктур)

Подложка → формирование на ней фрагментов

Фрагменты → иммобилизация их на подложке

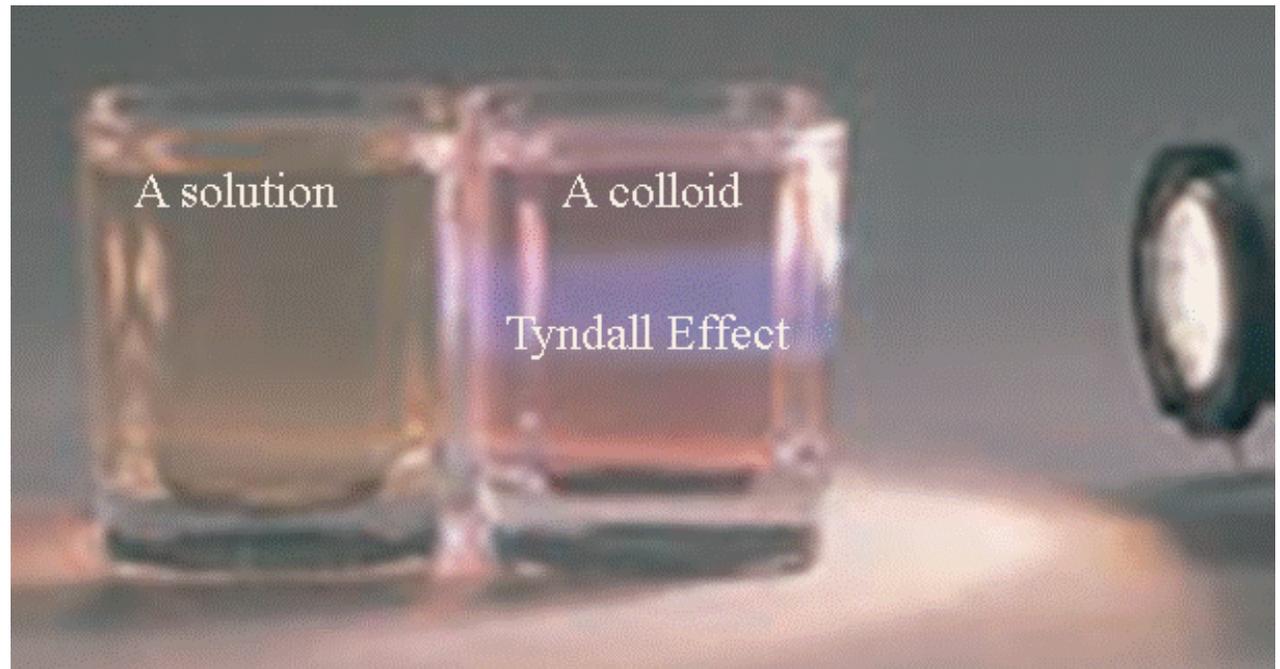
- возможность предварительной характеристики фрагментов
- возможность выбора условий синтеза без учета рисков для подложки

Исторические подробности

Faraday M. Experimental relations of gold (and others metals) to light // Philos. Trans. Roy. Soc. London. 1857. V. 147. P. 145-181

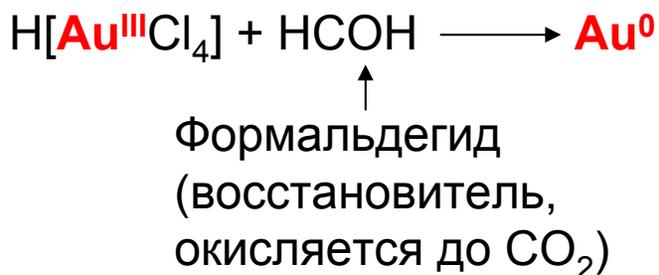


Эффект Тиндалля (Tyndall) – рассеяние света на коллоидных частицах ($d \ll \lambda$)



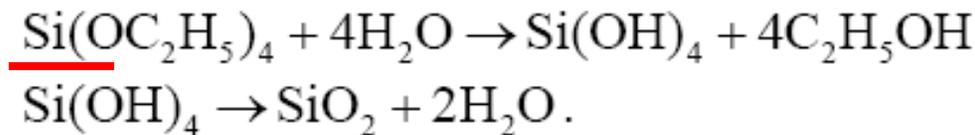
Richard Zsigmondy // Kolloidchemie (первое издание – 1912; перевод пятого издания на русский язык – Харьков, 1933)

Получение золей



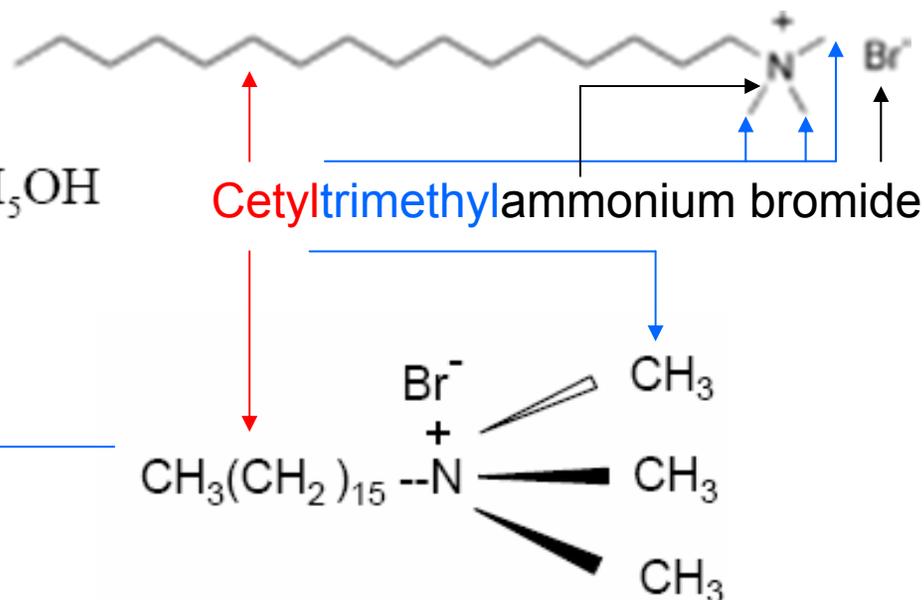
Поверхностно-активные вещества (ПАВ):
- регуляторы направления роста
- остановка роста = предотвращение коагуляции

Окислительно-восстановительная (redox) реакция



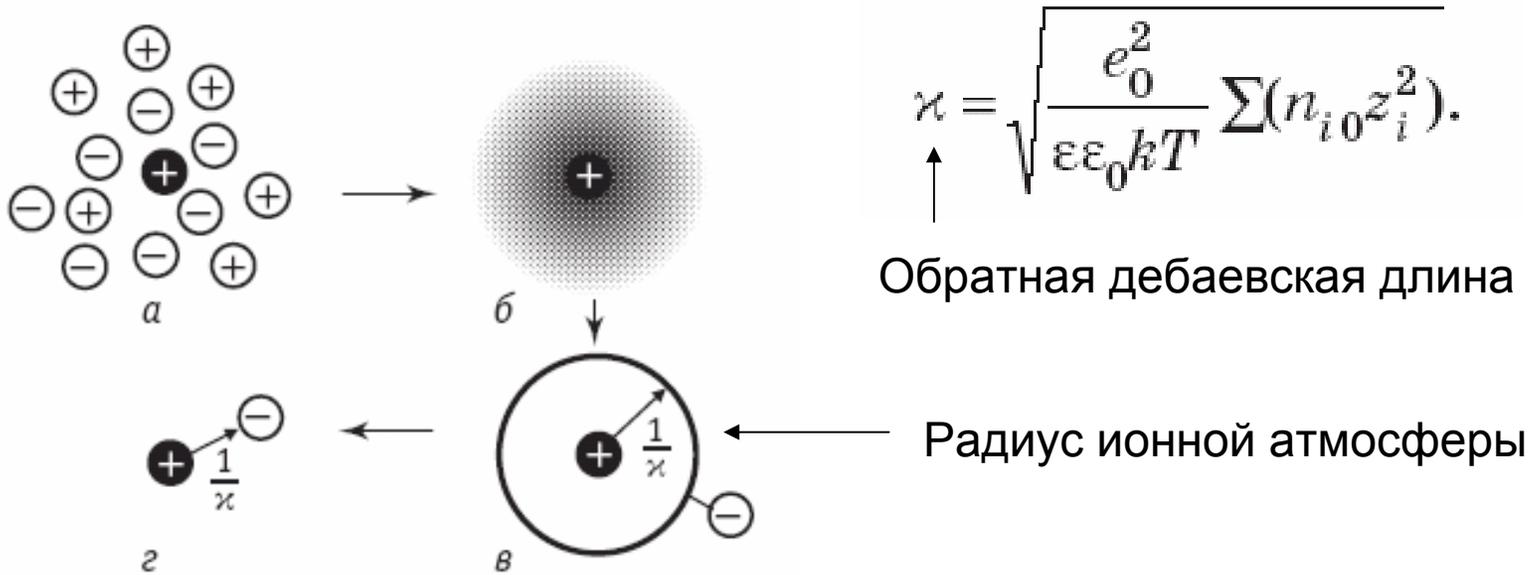
Реакция гидролиза

Заряд частиц определяется ионами, находящиеся в дисперсионной среде в избытке или сильнее адсорбирующимися



Электростатическая

Ионная атмосфера → Диффузный слой ионов



Отталкивание между частицами i и j

заряды

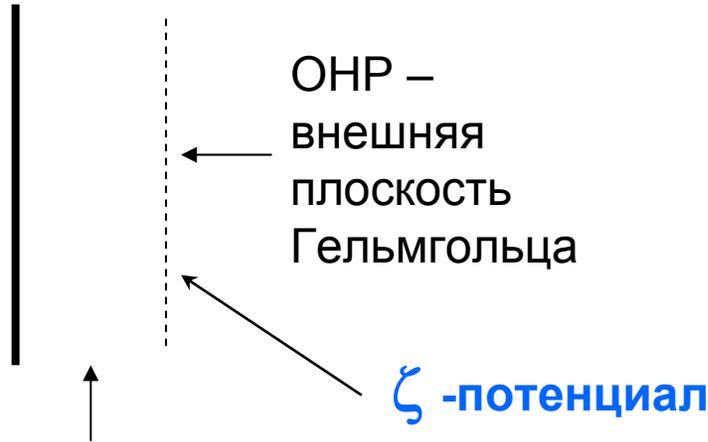
$$u_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{\exp[k(a_i + a_j)]}{(1 + \kappa a_i)(1 + \kappa a_j)} \right] \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

радиусы
 расстояние

Стерическая – барьерные слои (оболочки, шубы - shells)

Модельные представления о строении заряженной межфазной границы

Г.Гельмгольц, 1853 $C = \varepsilon\varepsilon_0 / d$

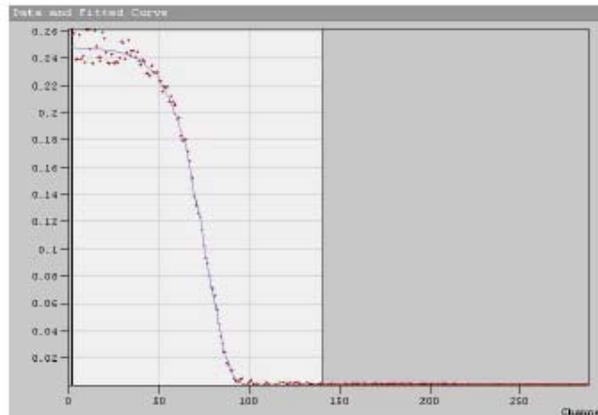


Строение предполагается независимым от ионного состава

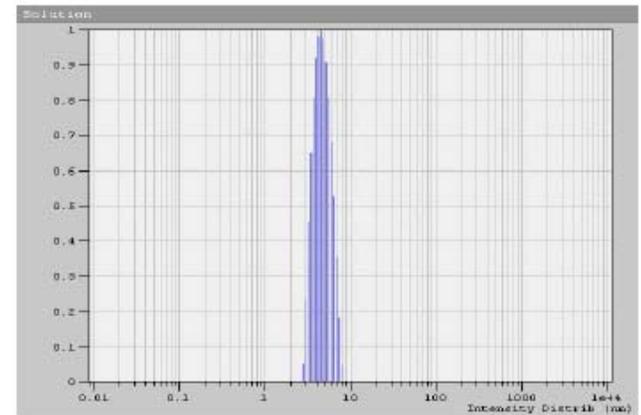
Теория диффузного слоя
Гуи-Чапмена, 1910-1913

↓
О. Штерн, 1924

Учет собственного размера ионов



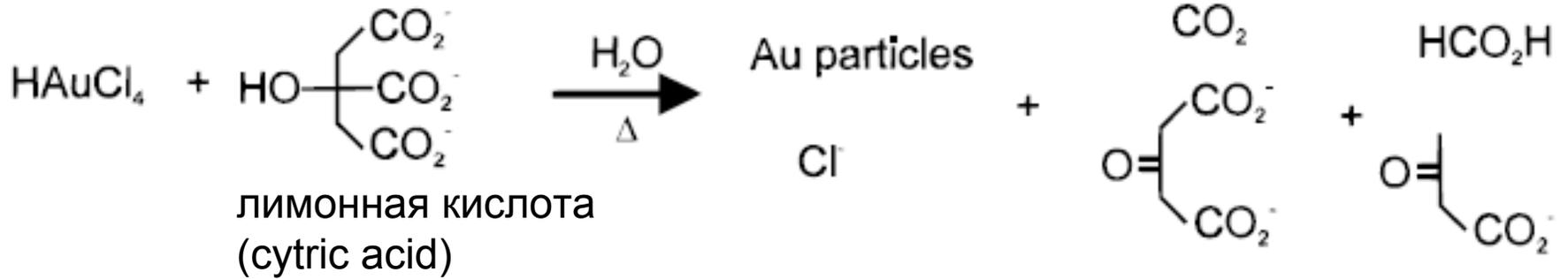
Корреляционная функция рассеянного света



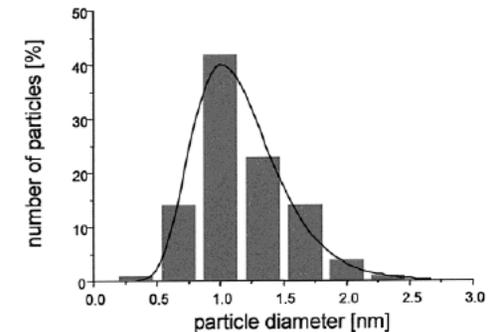
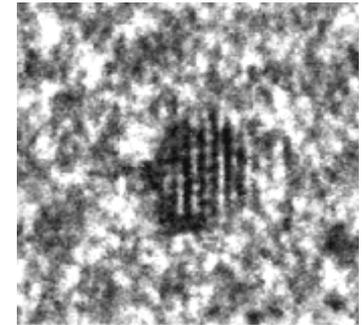
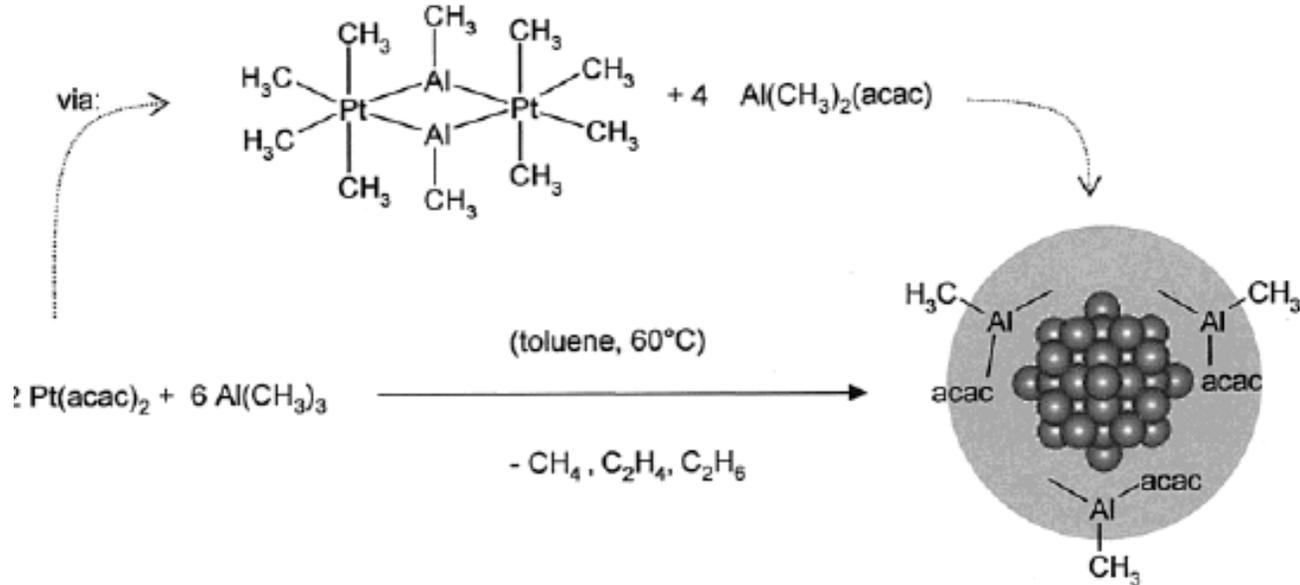
Распределение частиц по размерам

Стабилизация восстановителем или продуктами его превращения

«цитратные коллоиды»

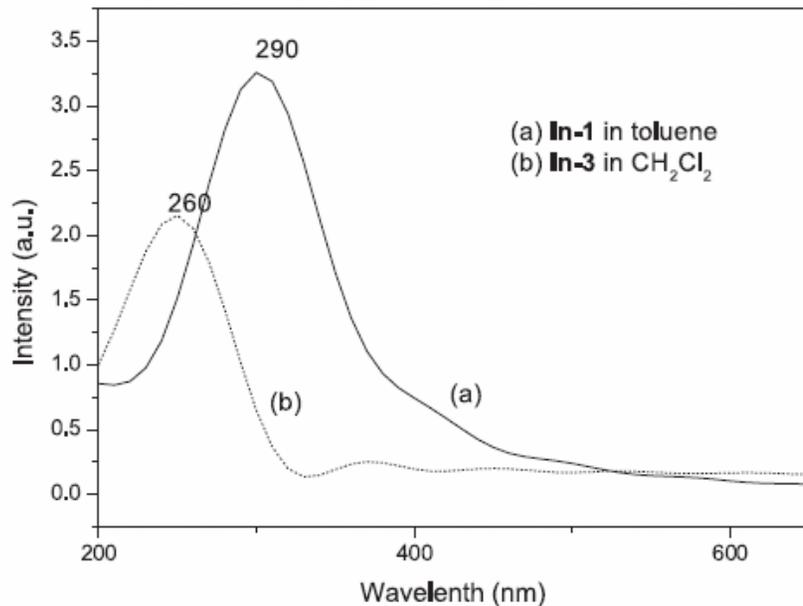


Промежуточное образование кластерных комплексов



Контроль протекания реакции

в апротонных средах,
инертная атмосфера



Mater. Lett. 59 (2005) 1032

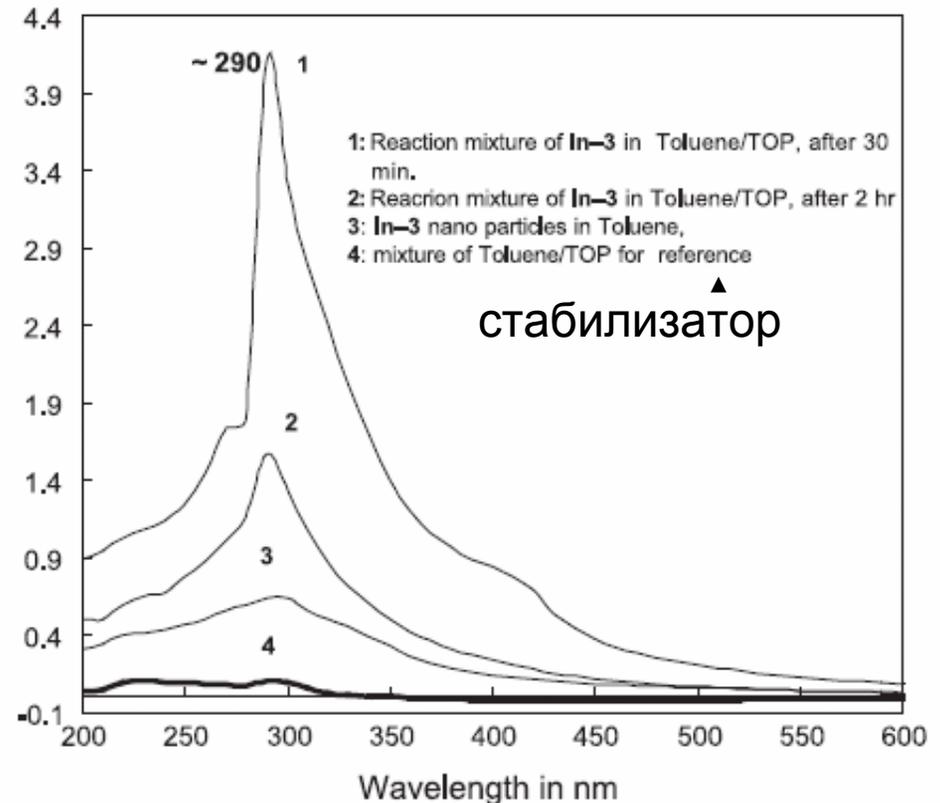
Контроль характеристик продукта:

размер

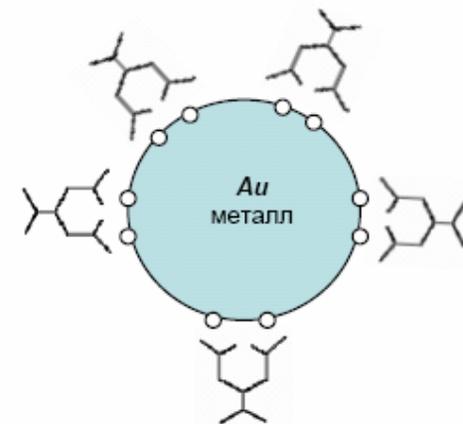
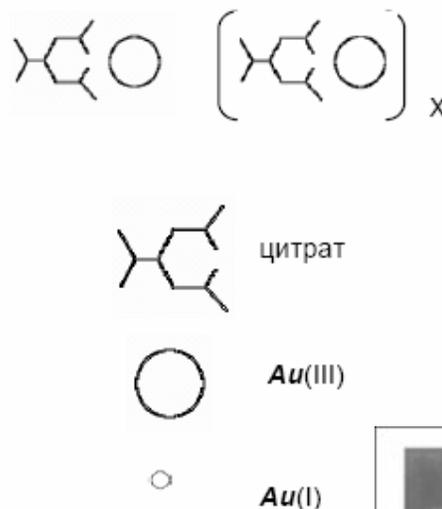
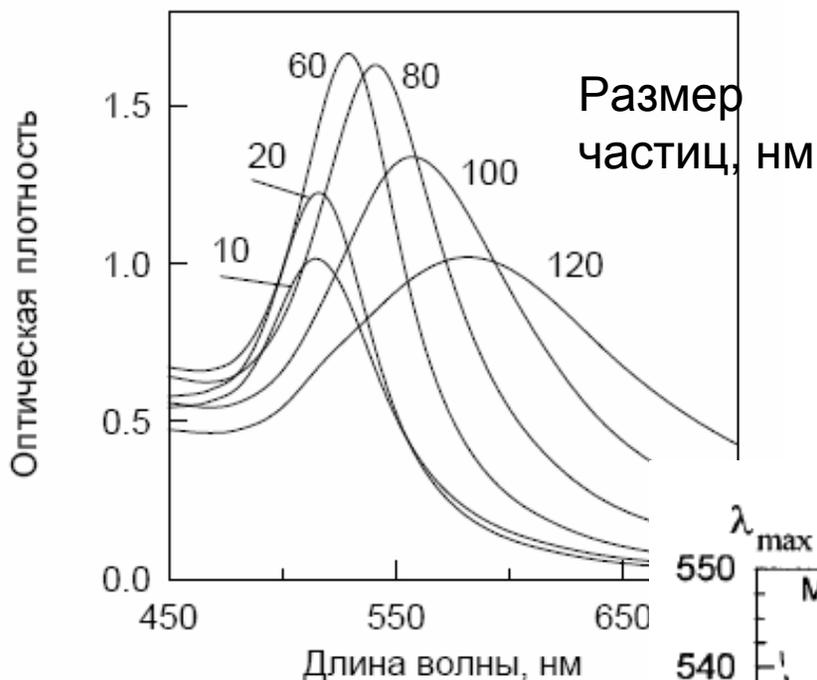
монодисперсность

форма

структура



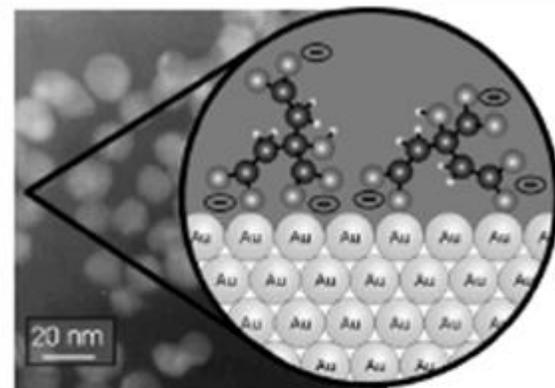
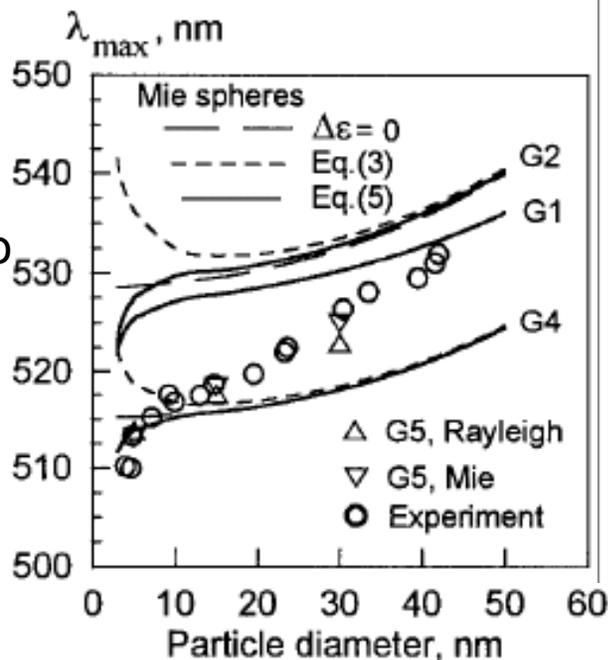
Контроль размера частиц в цитратных коллоидах Au



Проблемы количественного расчета спектров:

- выбор оптических констант металла

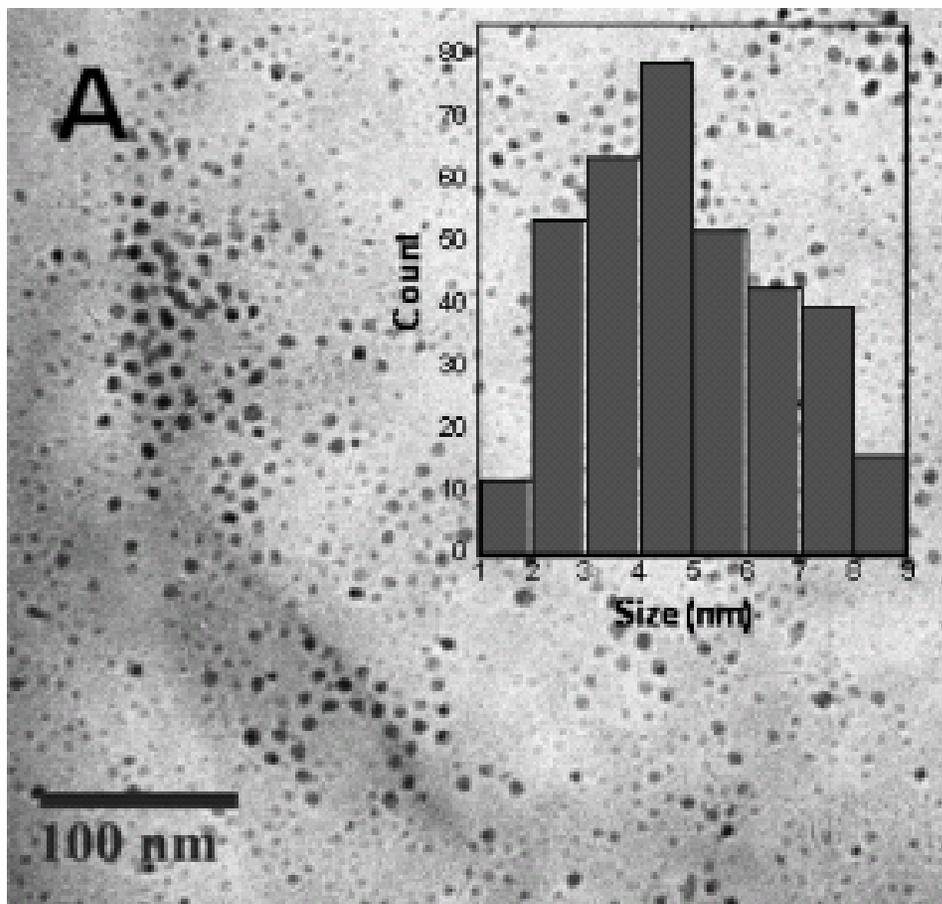
- учет полидисперсности



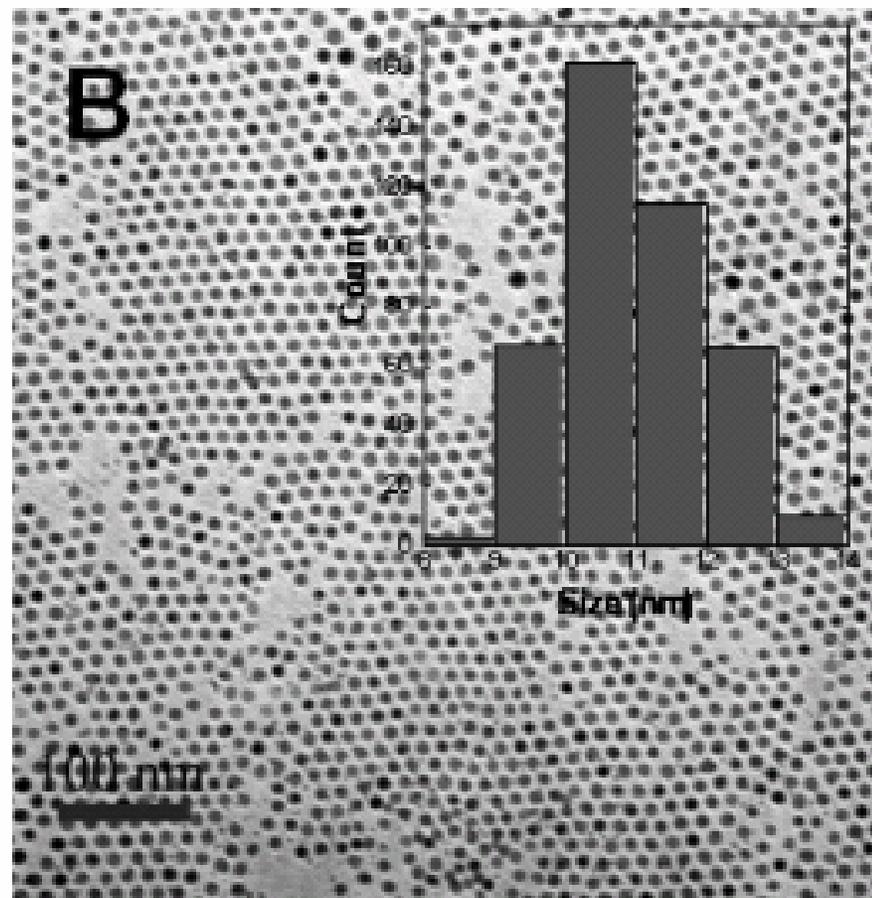
Left: A micrograph of 13 nm-diameter Au nanoparticles. Right: An illustration an Au nanoparticle surface. Each nanoparticle is made of many (more than 500,000) Au atoms. Citrate anions cover the nanoparticle surface.

Контроль распределения частиц по размерам

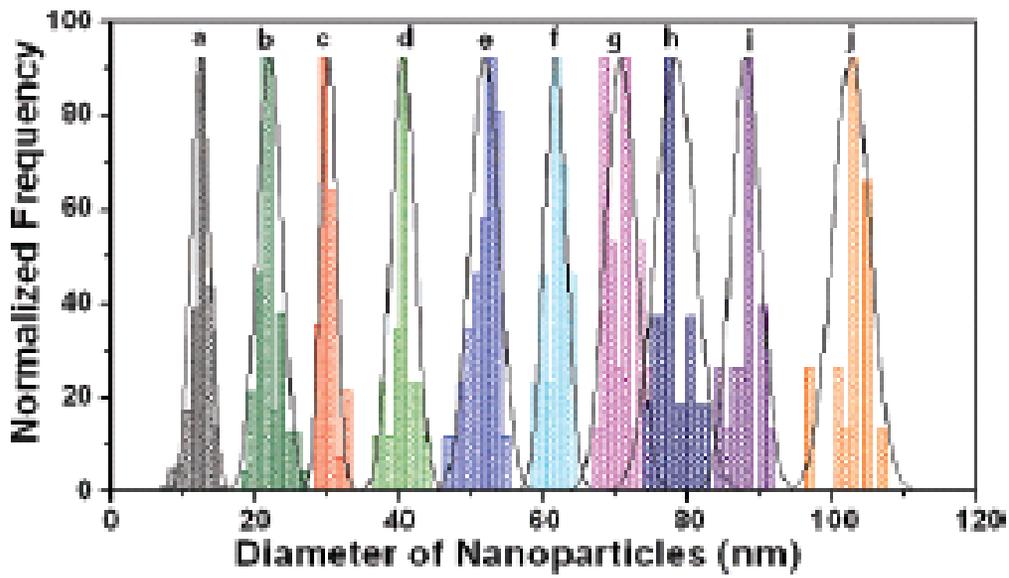
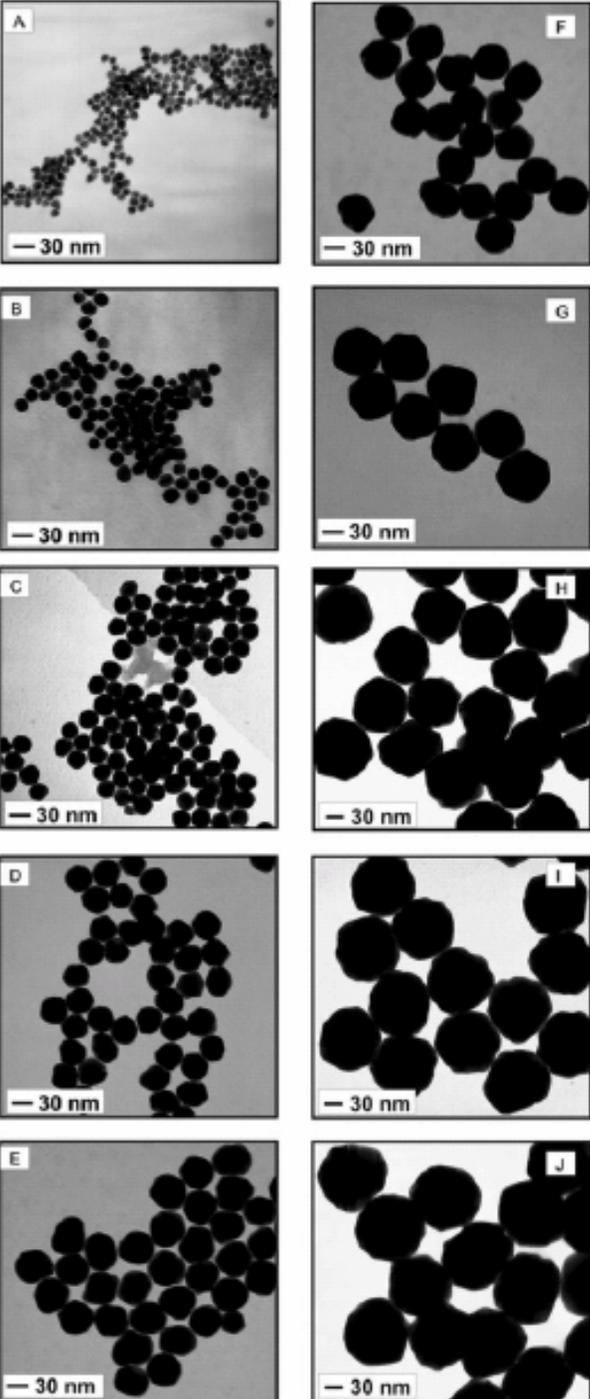
Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ)



Магнитный коллоид (Co)

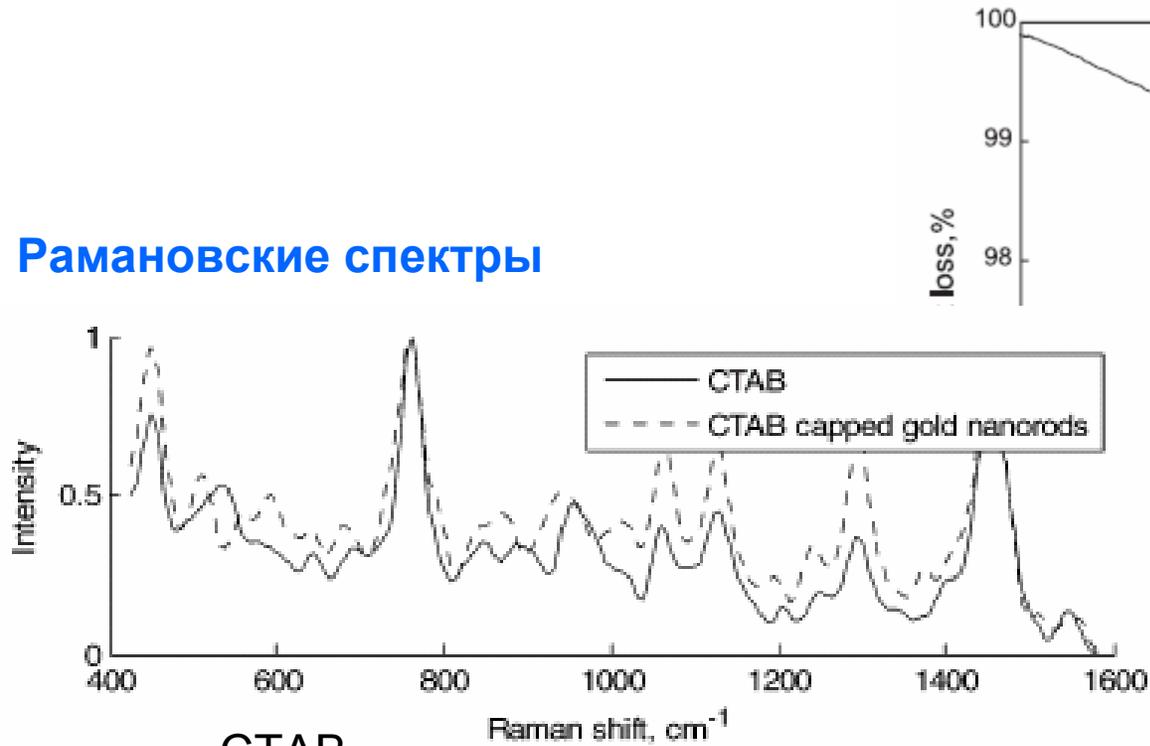


Crystal Growth & Design 9 (2009) 3714

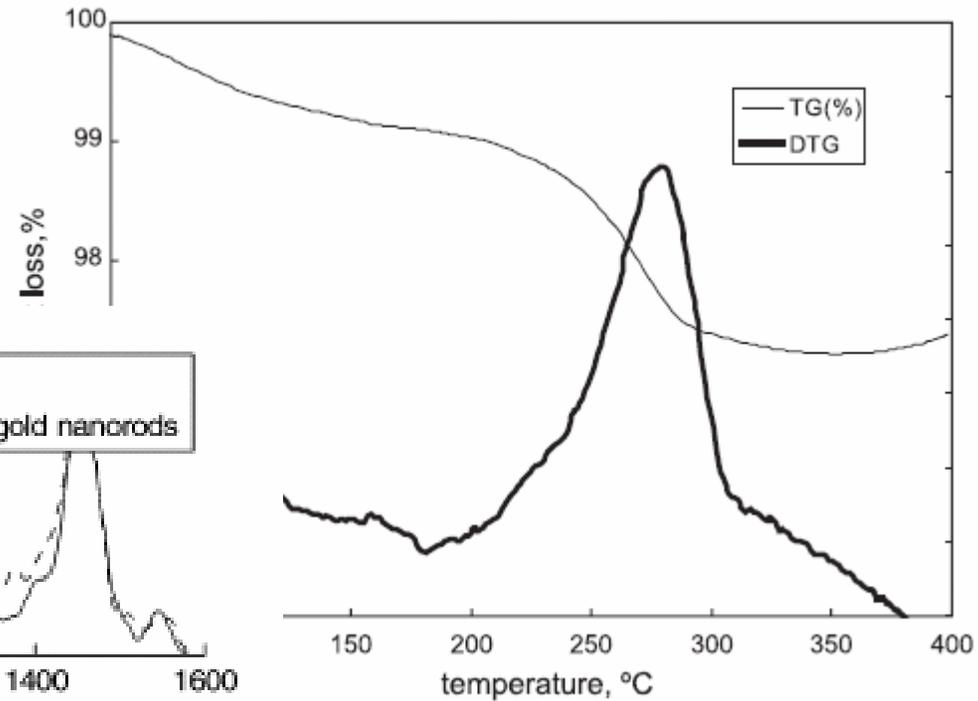
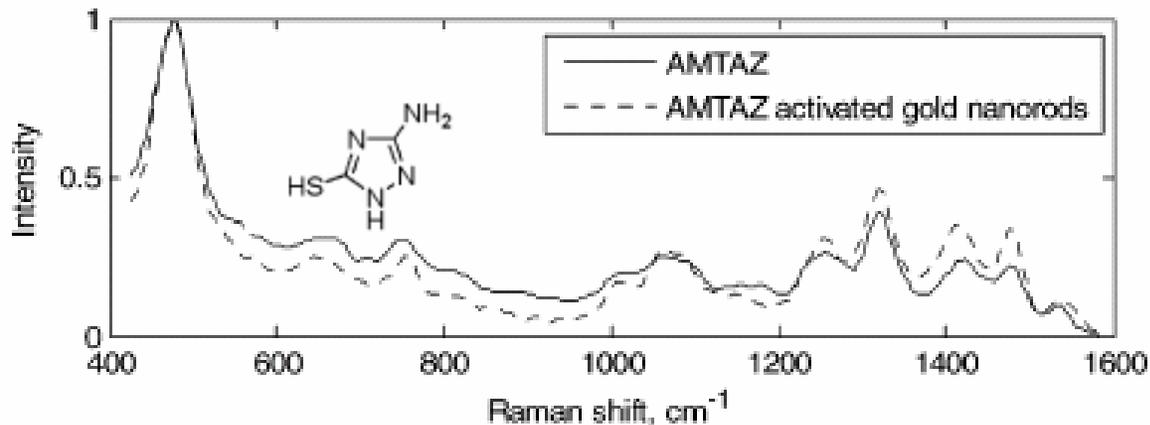


Контроль присутствия стабилизатора на поверхности

Рамановские спектры



CTAB



термогравиметрия

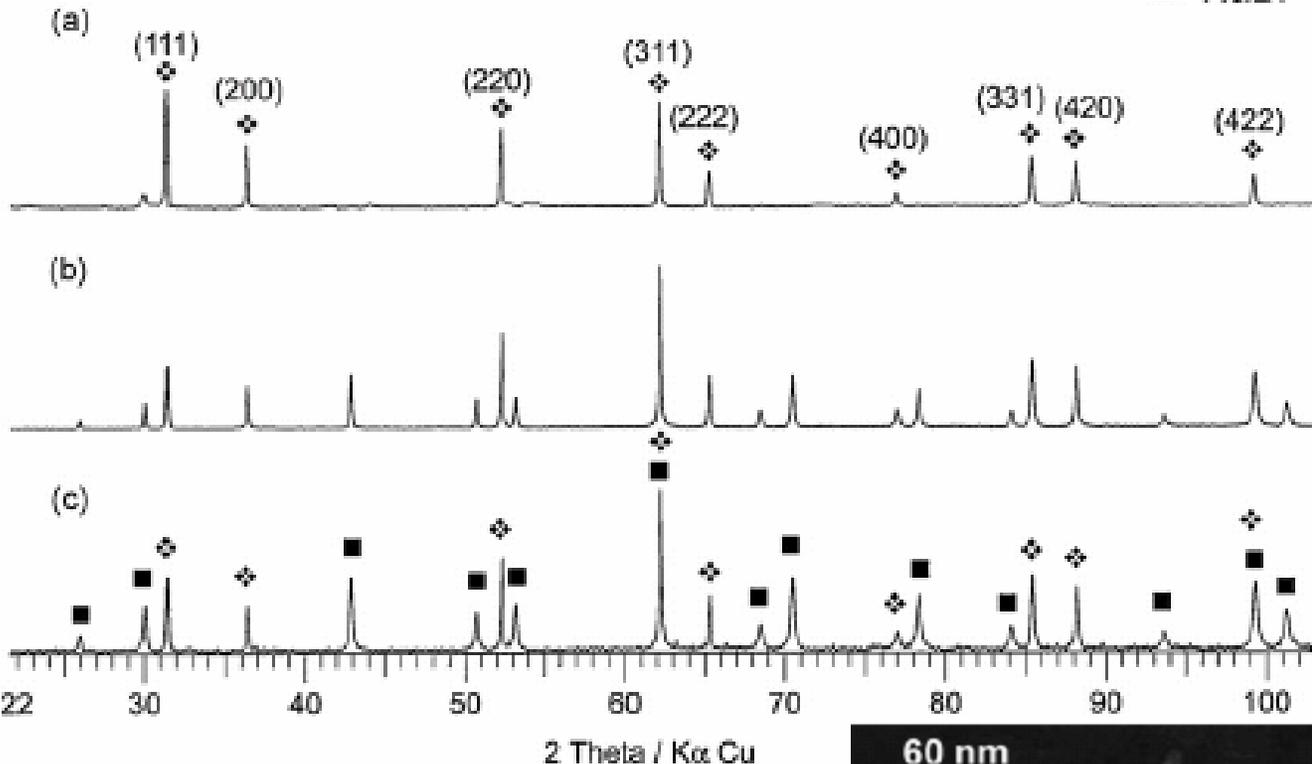
- десорбция стабилизатора

Контроль фазового состава

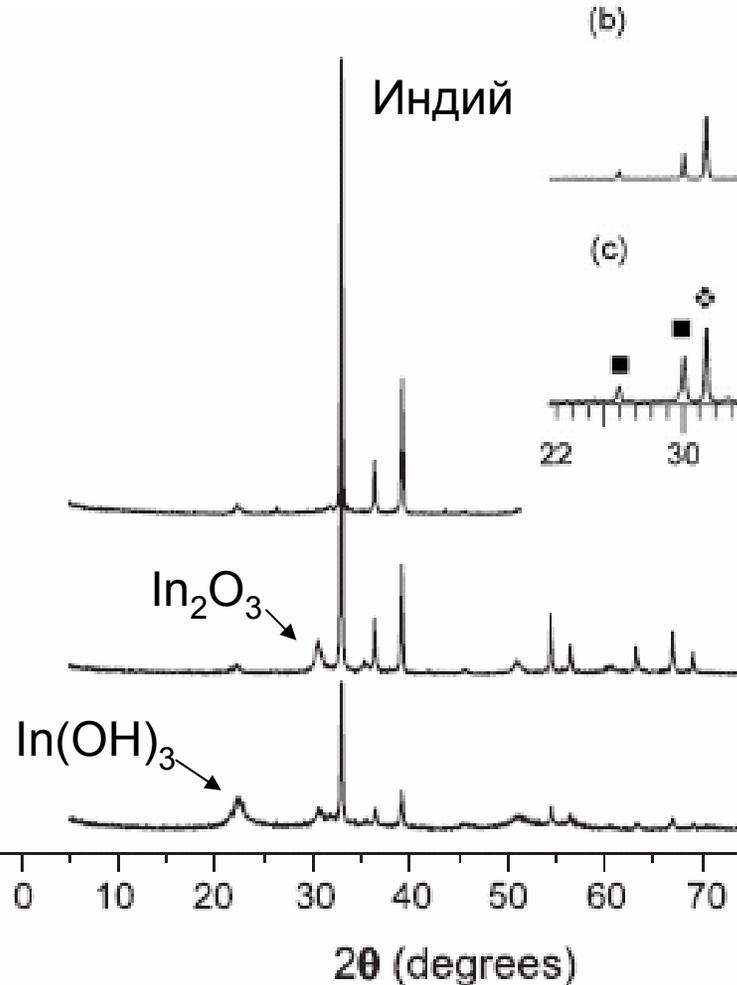
Рентгеновская дифракция (XRD)

⊕ Pb
■ NaBr

Окисление
(примеси воды)



Индий

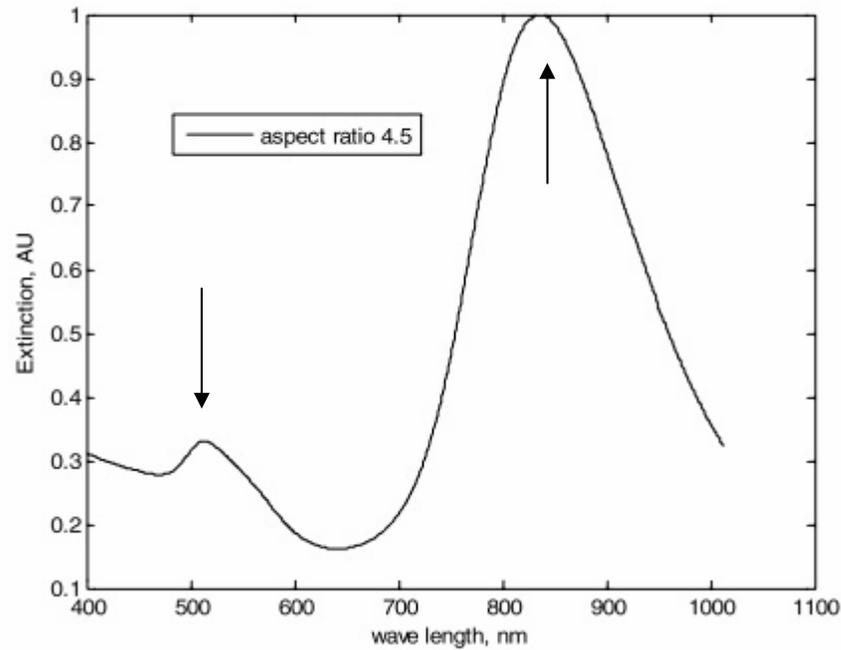
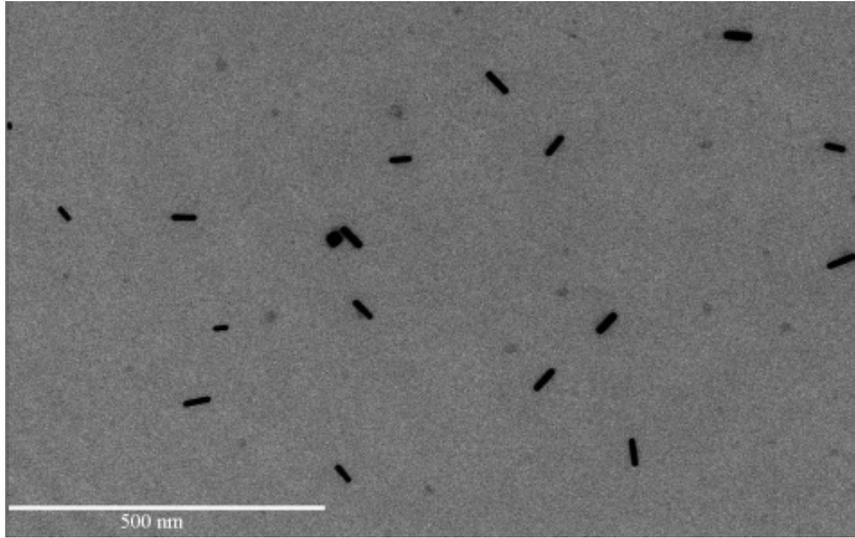


Загрязнение
компонентами
раствора синтеза



Рост удлиненных частиц (nanorods)

Aspect ratio – соотношение продольного размера и размера поперечного сечения

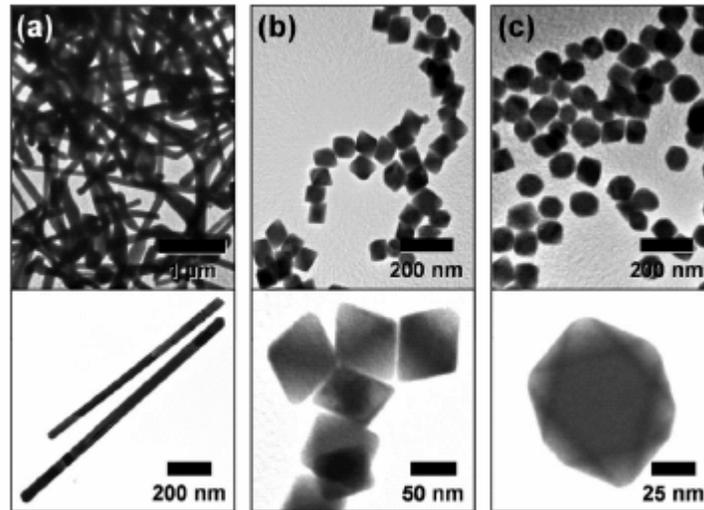
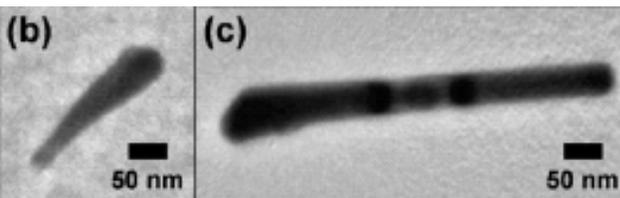


Появление второй полосы в спектре поглощения

Langmuir 23 (2007) 9114

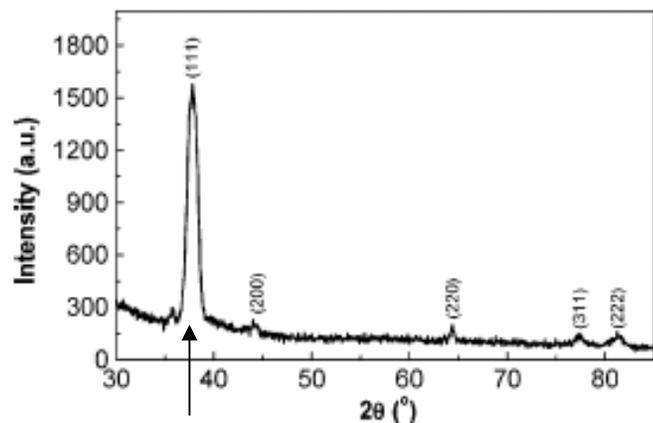
↑ Форму частиц Au контролирует стабилизатор

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

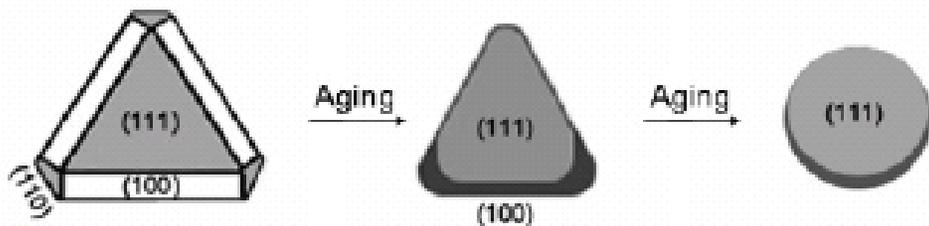
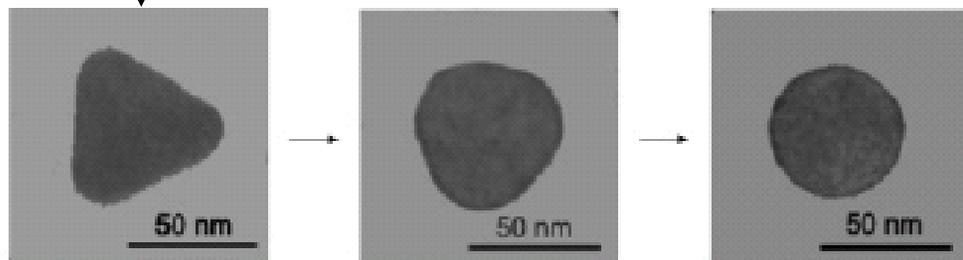


J.Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 8140

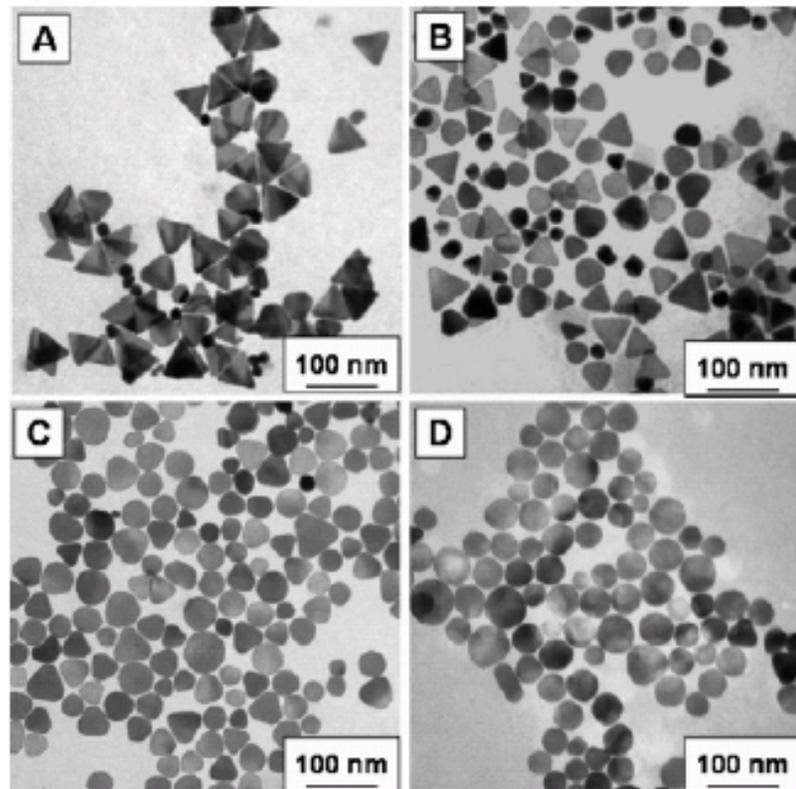
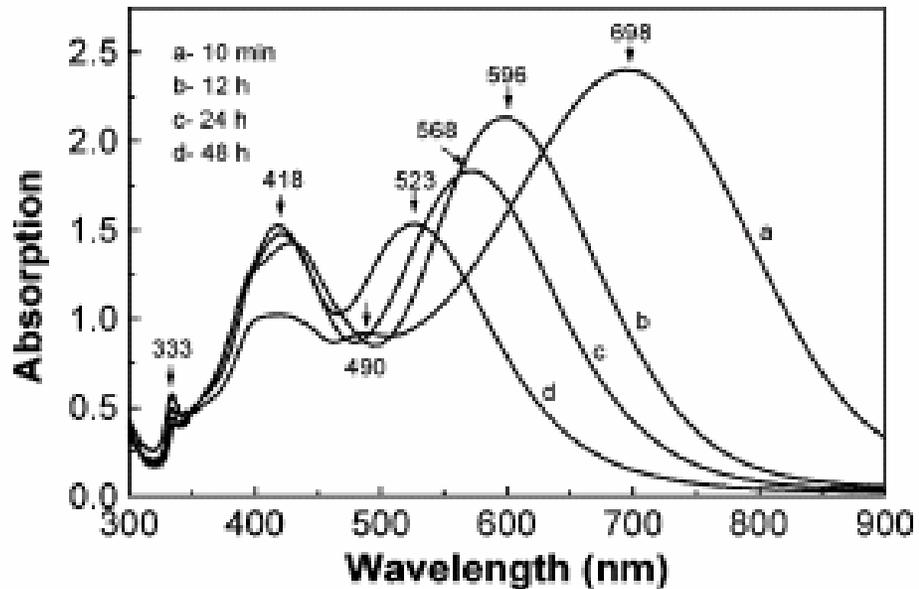
Стабилизация неравновесной формы тиольными молекулами



Текстура (111)



Langmuir 23 (2007) 2218



Популярные коллоидные неметаллы

Сера, селен

Кремневая кислота; цеолиты

Глинозем

Оловянная кислота

Оксиды тория, железа

Вольфрамовая и молибденовая кислоты

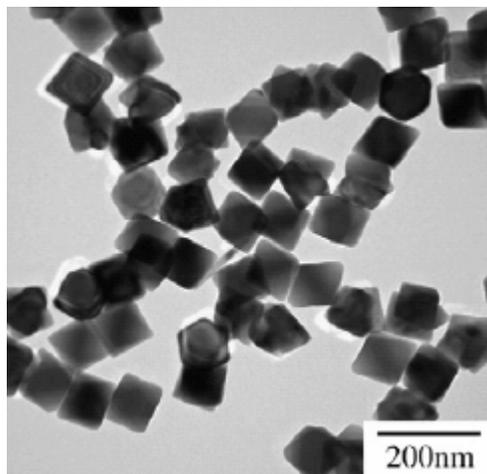
Сульфиды и селениды металлов:

из одного прекурсора: **фотовосстановление $\text{CdSO}_4 \rightarrow \text{CdS}$**

восстановление Cd^{2+} в присутствии H_2S

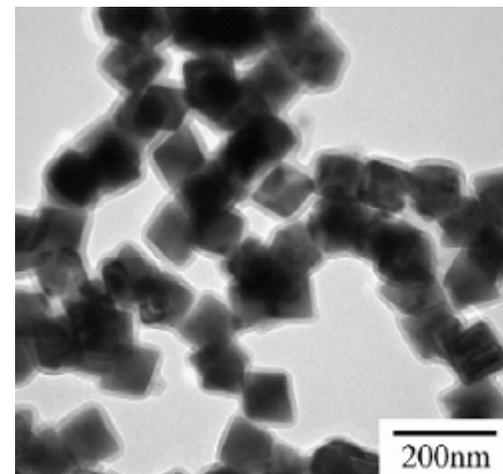
из двух прекурсоров: **восстановление Cd^{2+} и SO_3^{2-}**

Модифицирование поверхности полупроводниковых коллоидов



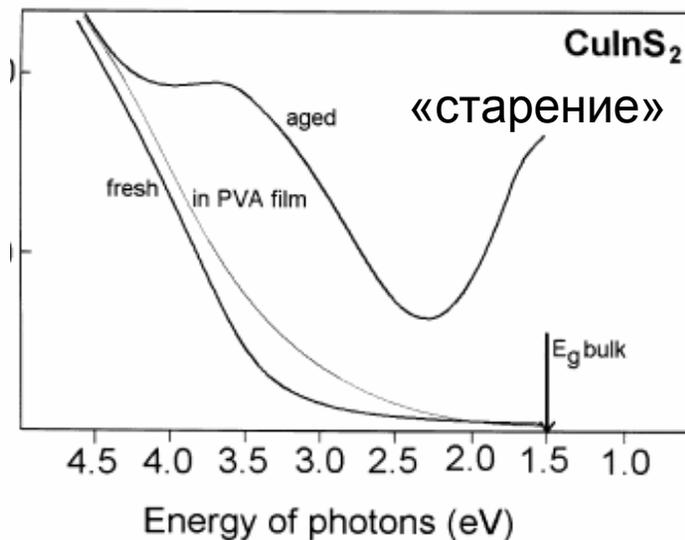
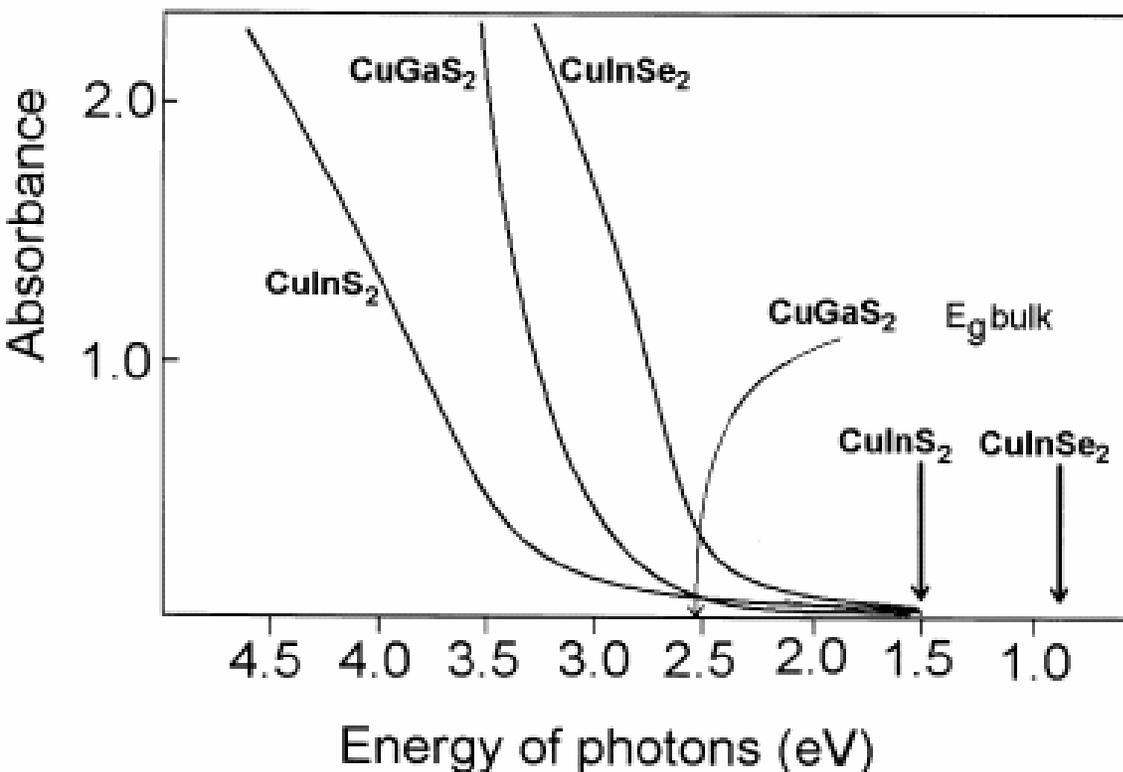
PbS

+ поли-
пиррол



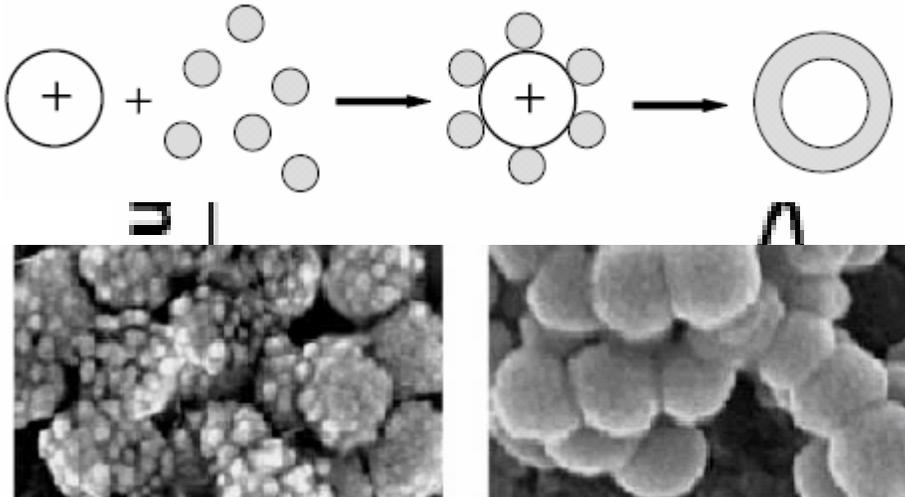
Mater. Lett.
62 (2008) 41

Тройные соединения

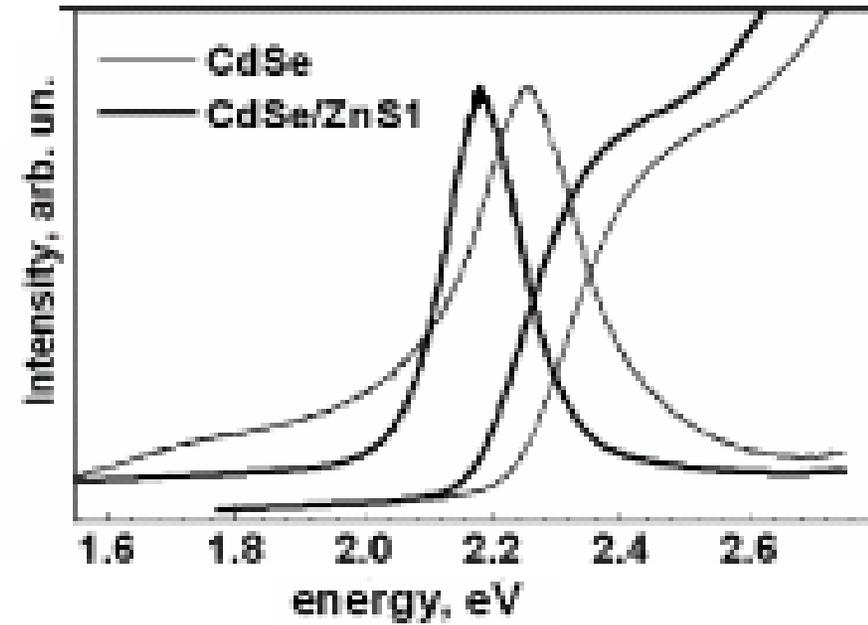


Colloids and Surfaces
142 (1998) 35

Core-shell (ядро-оболочка) частицы



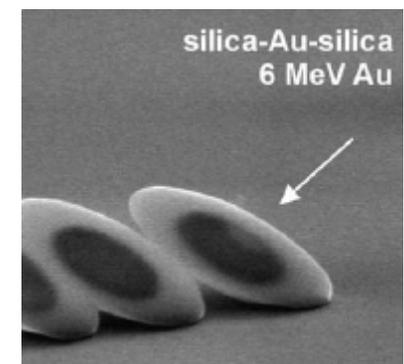
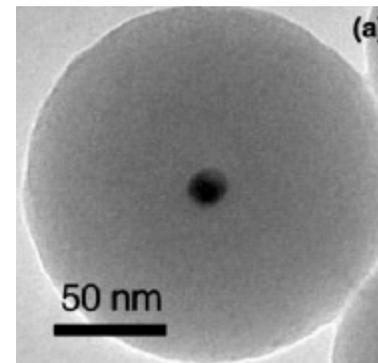
J. Colloid Interfacial Sci. 255 (2002) 119



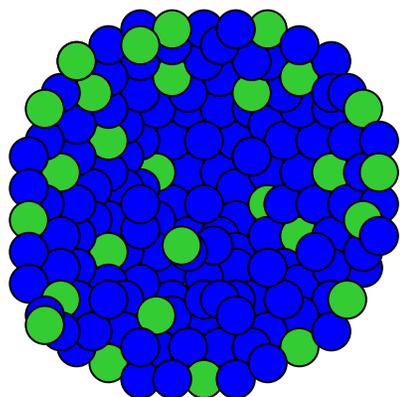
Appl. Surface Sci. 255 (2008) 725

Деформация под действием ионных пучков

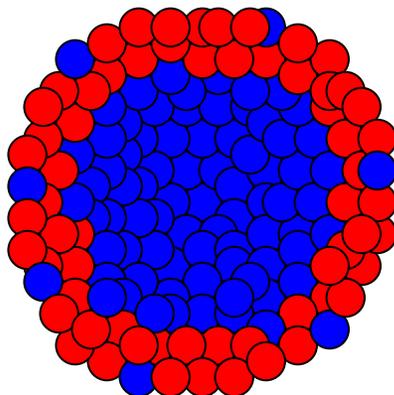
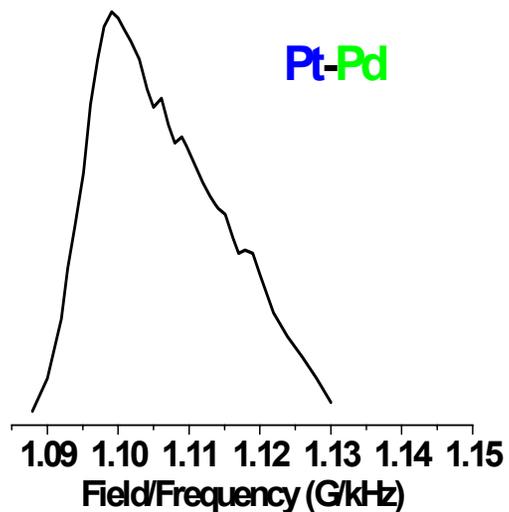
Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B 242 (2006) 523



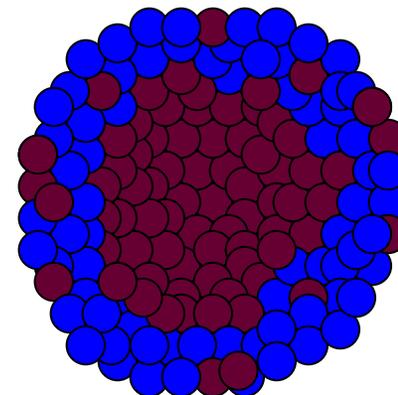
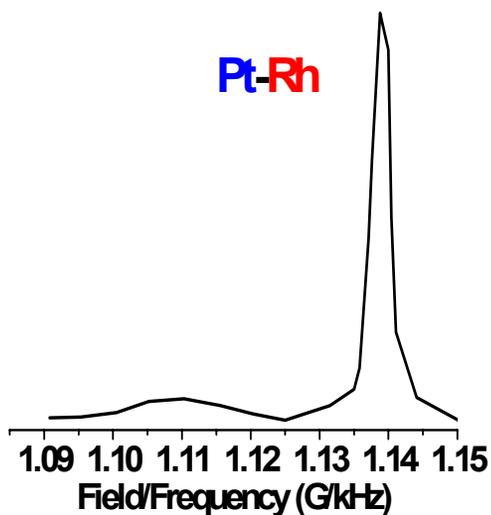
^{195}Pt ЯМР – сегрегация в частицах бинарных сплавов



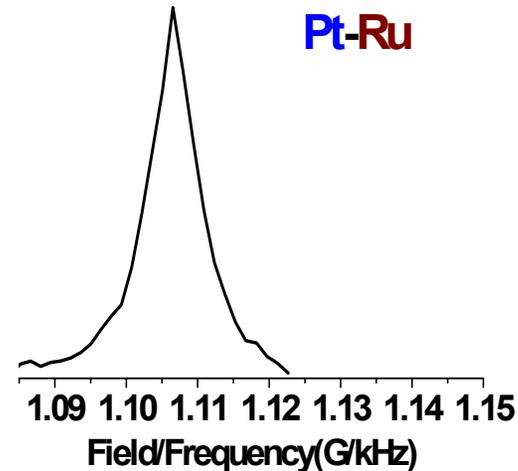
Pt-Pd



Pt-Rh

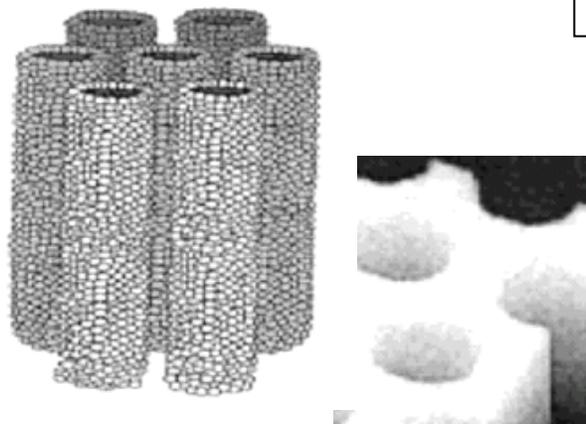


Pt-Ru



A.Wieckowski (Illinois Urbana-Champaign Univ.)

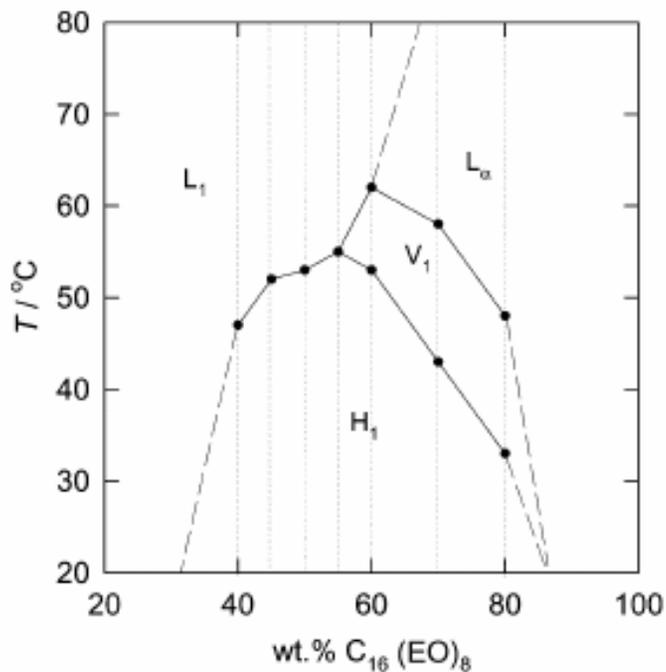
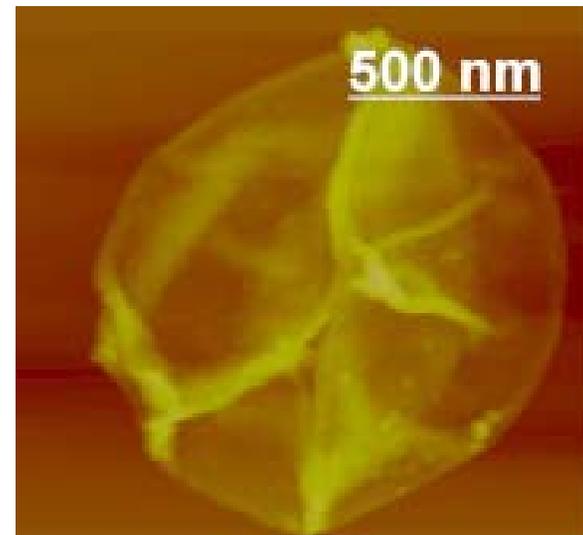
Жидкие кристаллы



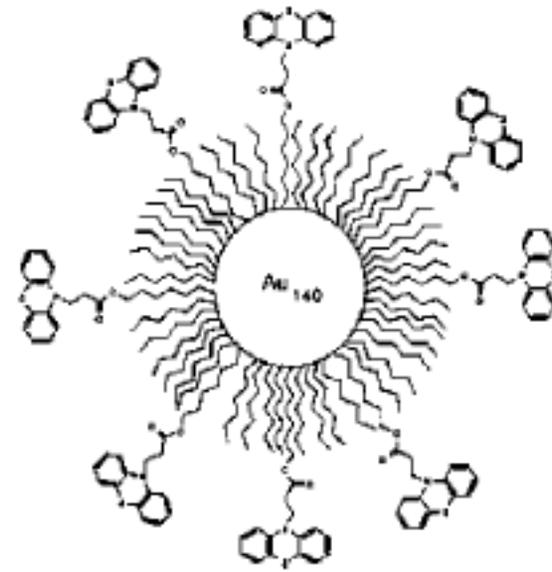
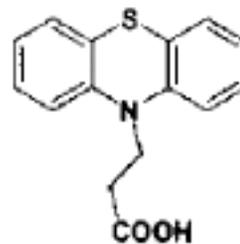
«Молекулярные»
коллоиды

полиэлектролит,
толщина стенки
~ 10 нм

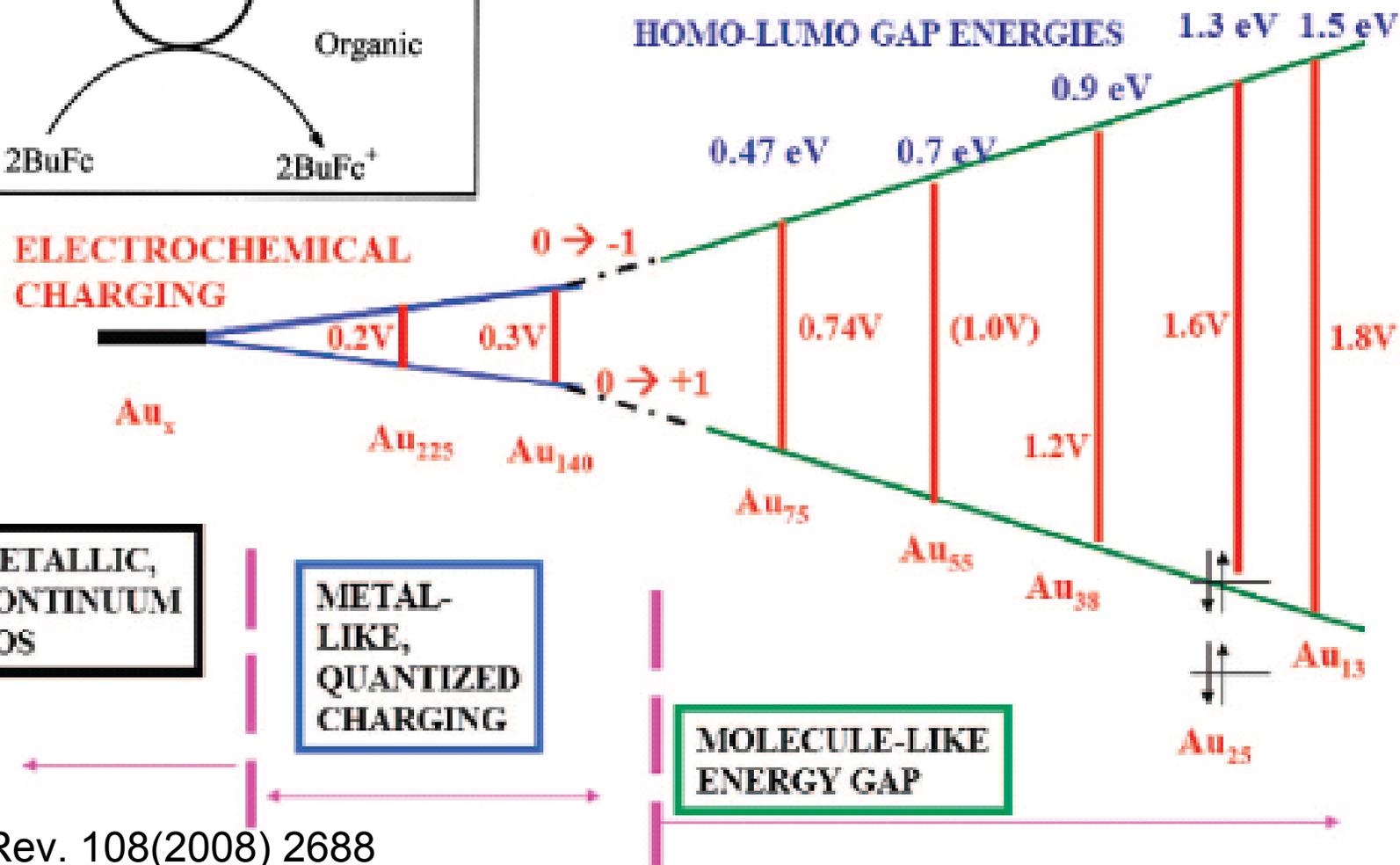
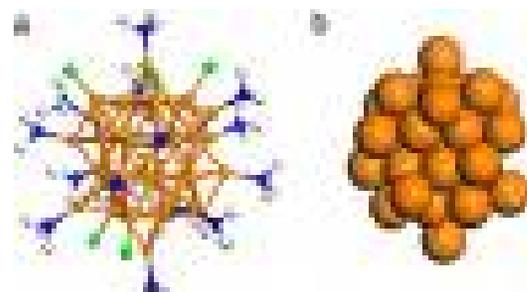
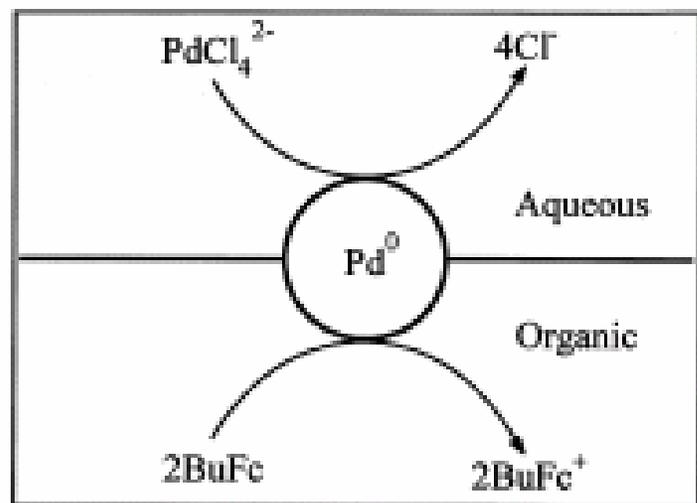
Оболочки нанокapsул



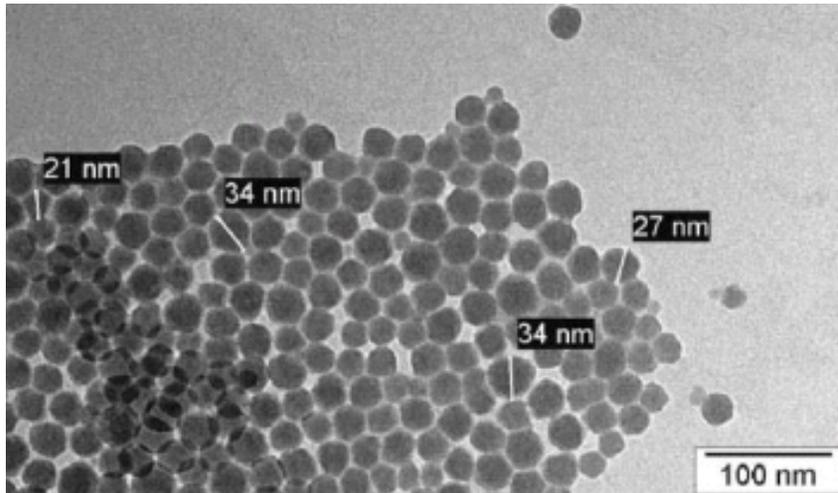
Monolayer protected clusters (MPC)



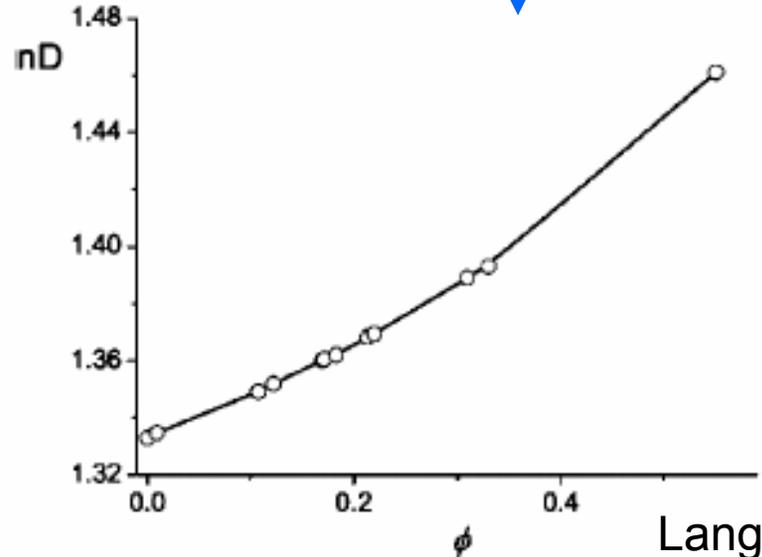
Синтез кластеров металлов на границе двух несмешивающихся жидкостей



Nanofluids – охлаждение чипов, MEMS, среда для иммерсионной литографии



Дисперсии SiO₂ и ZrO₂ для иммерсионной литографии



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

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

показатель преломления

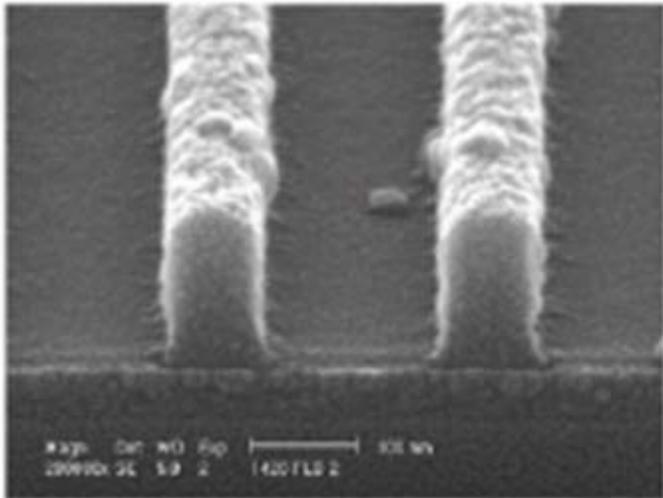
объемное содержание частиц (p)

показатель преломления растворителя

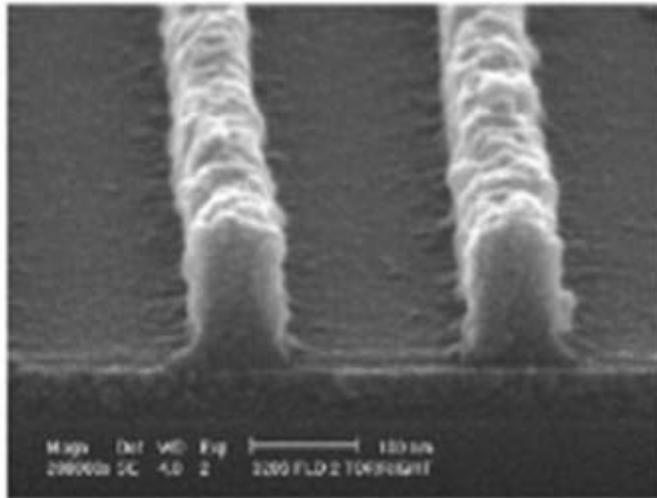
мутность (turbidity)

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

Дисперсия SiO_2
в иммерсионной
литографии

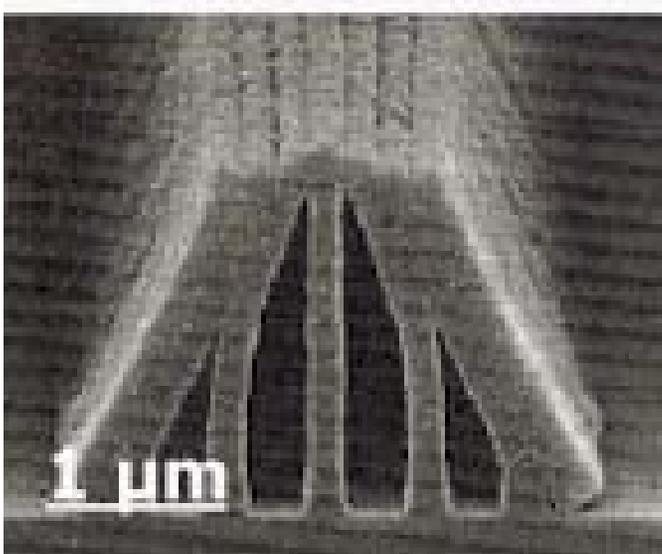


Water, resist height 161.2 nm

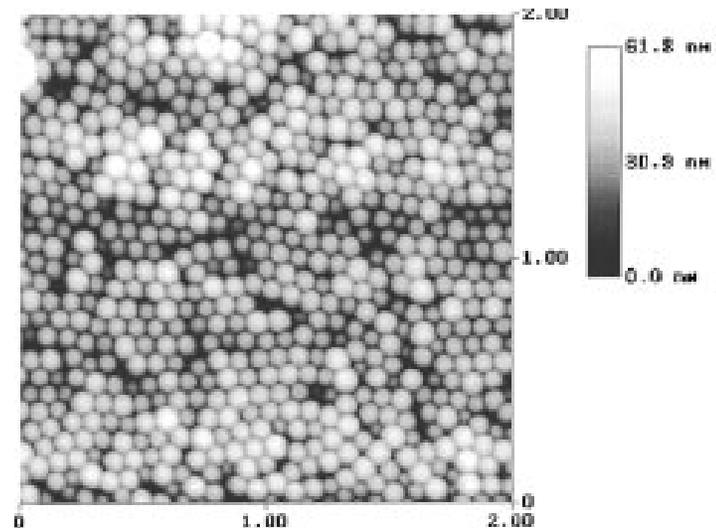


DIL-1 20%, resist height 148.8 nm

«Вспомогательные» коллоидно-химические аспекты литографии



проблемы смачивания



латекс и другие монодисперсные
полимерные коллоиды - темплейты