

5.10.2009

Формирование наноразмерных объектов в жидкостях и растворах.

Стабилизация коллоидных частиц поверхностно-активными веществами.

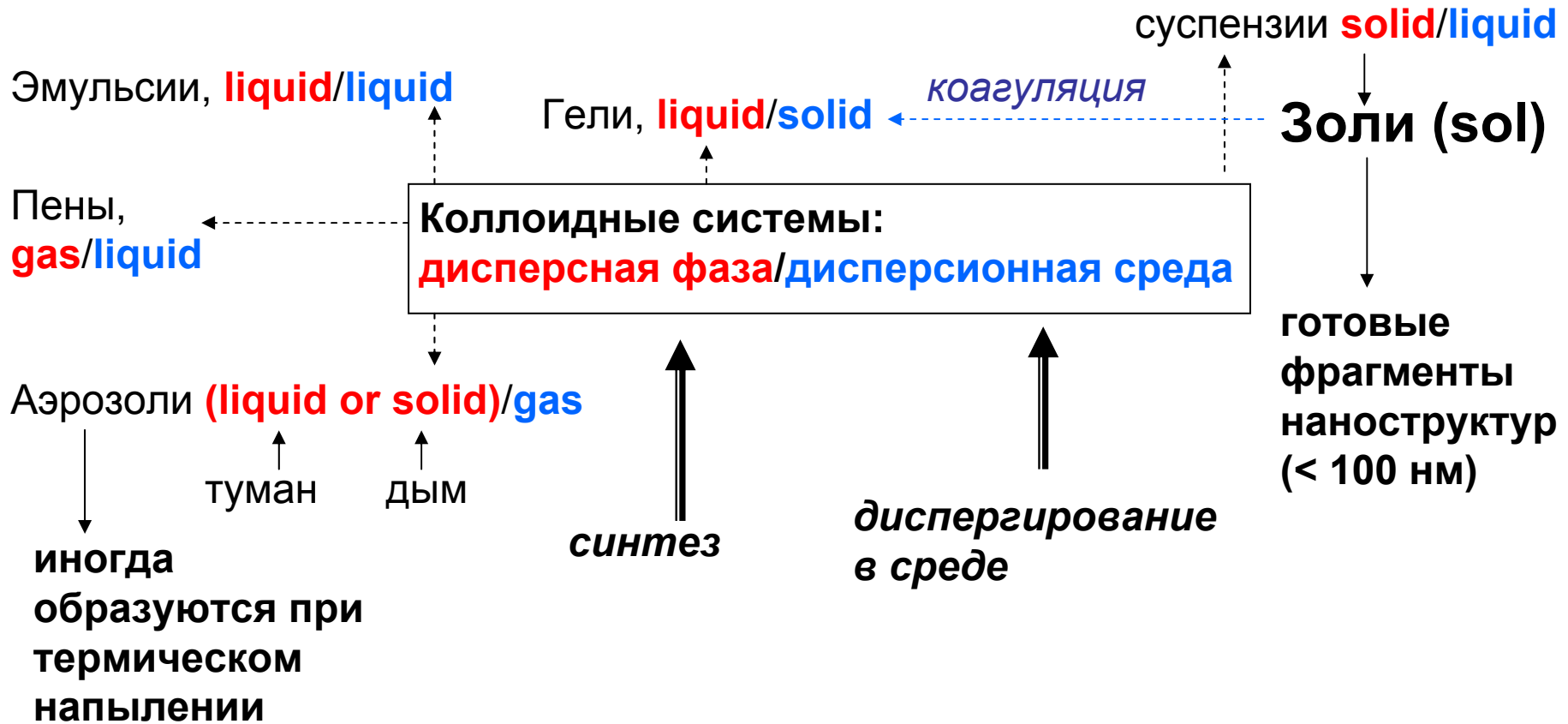
Оптический контроль размеров частиц.

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

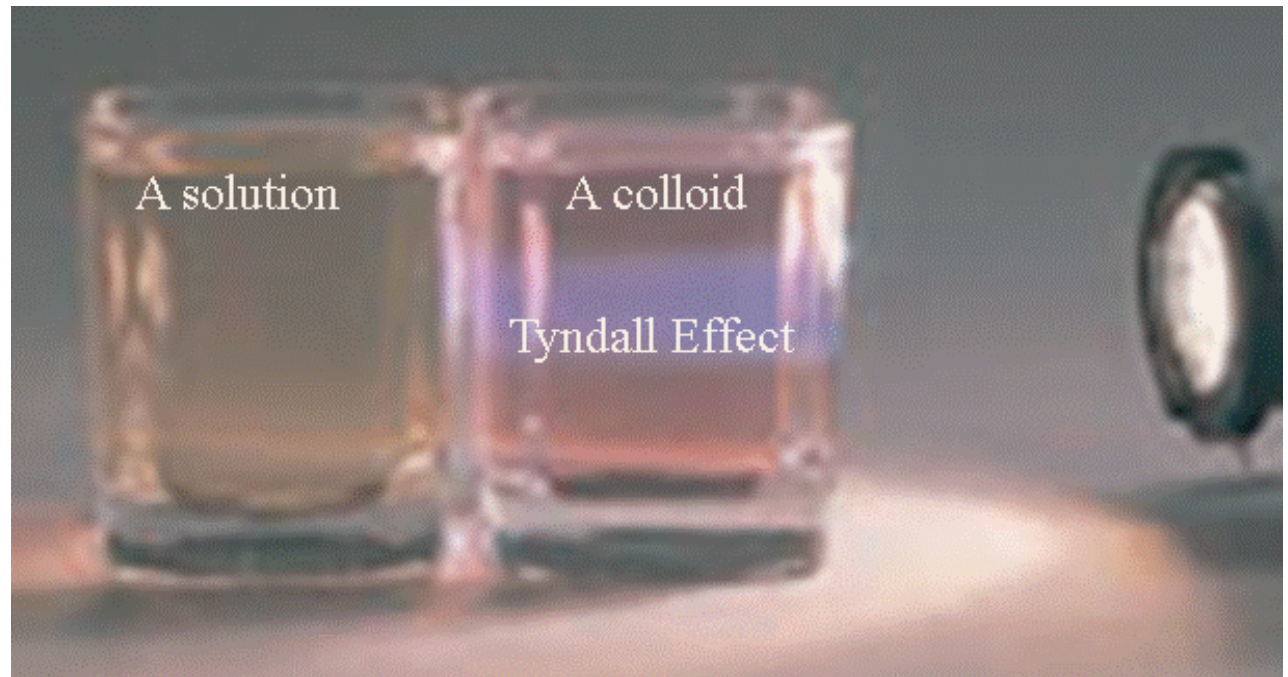
- возможность предварительной характеристики фрагментов
- возможность выбора условий синтеза без учета рисков для подложки

## Исторические подробности

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

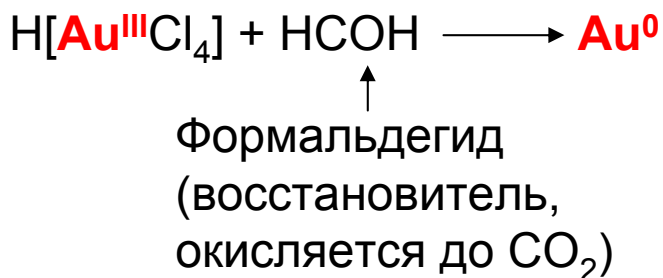
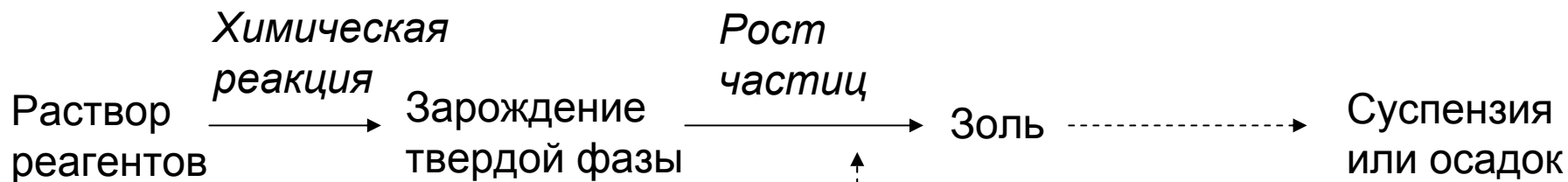


Эффект Тиндалля (Tyndall) – рассеяние света на коллоидных частицах ( $d \ll \lambda$ )



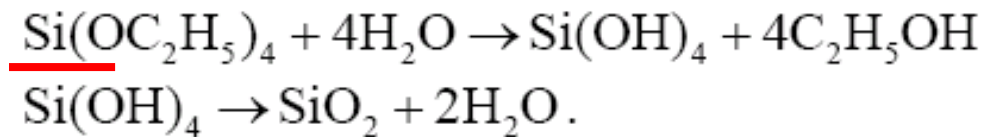
Richard Zsigmondy // Kolloidchemie (первое издание – 1912; перевод пятого издания на русский язык – Харьков, 1933)

# Получение золь



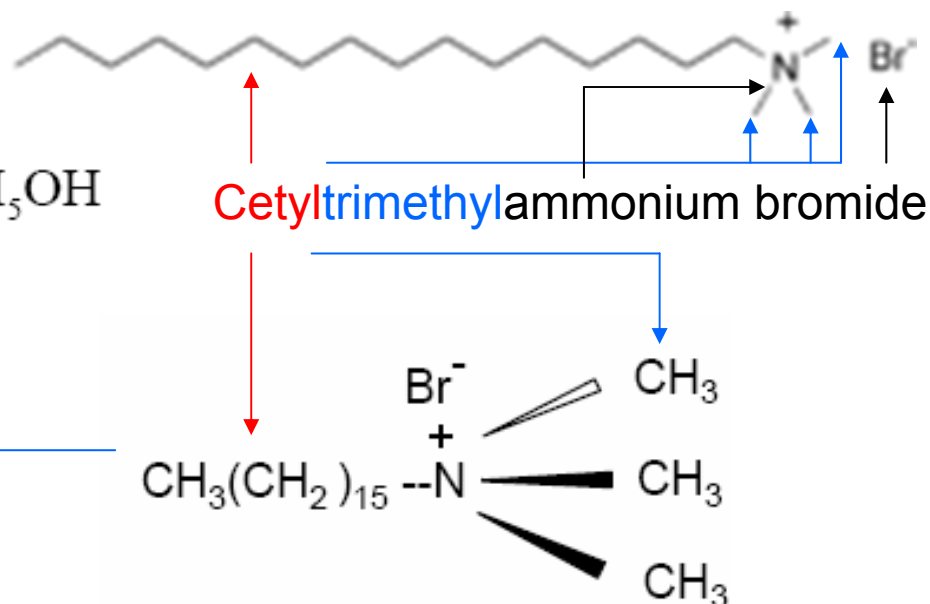
Поверхностно-активные вещества (ПАВ):  
- регуляторы направления роста  
- остановка роста = предотвращение коагуляции

## Окислительно-восстановительная (redox) реакция



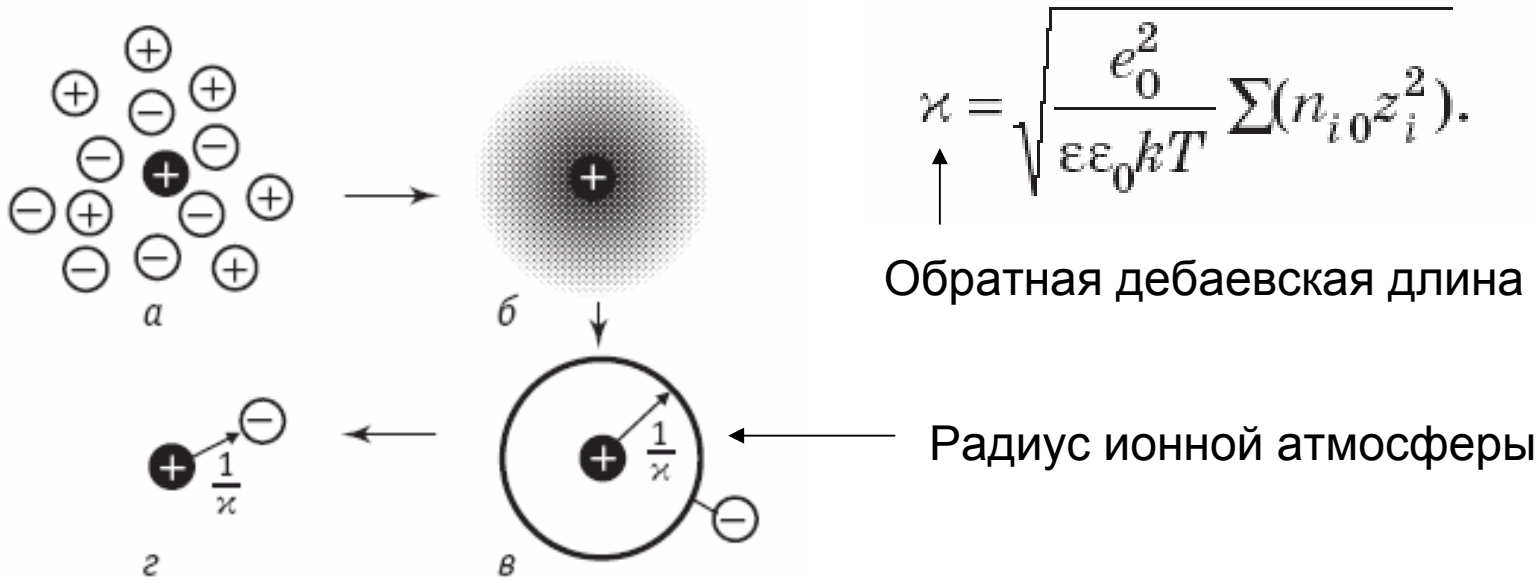
## Реакция гидролиза

**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

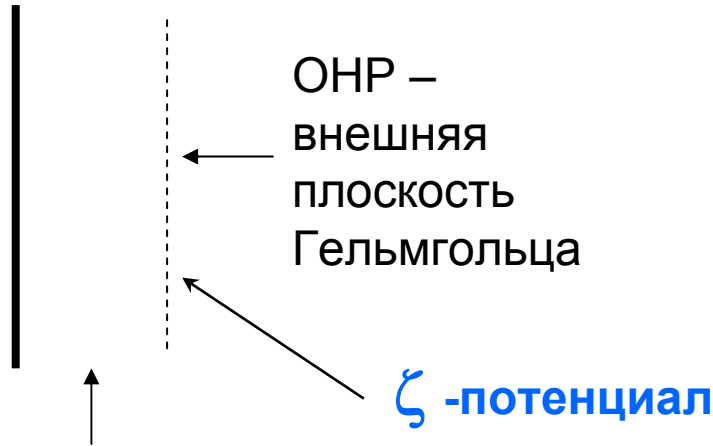
$$u_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[ \frac{\exp[k(a_i + a_j)]}{(1 + \kappa a_i)(1 + \kappa a_j)} \right] \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

радиусы  
 расстояние

Стерическая – барьерные слои (оболочки, шубы - shells)

# Модельные представления о строении заряженной межфазной границы

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

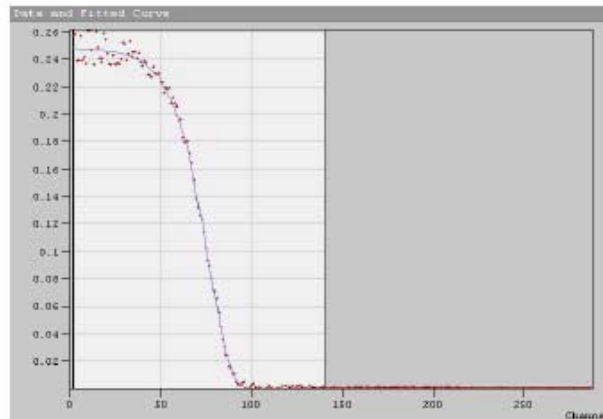


*Строение предполагается независимым от ионного состав*

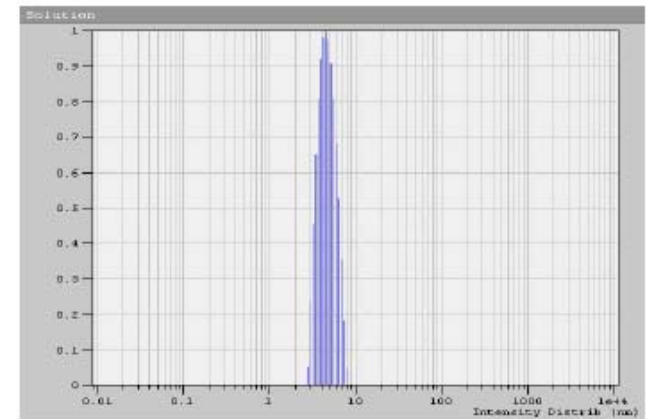
Теория диффузного слоя  
Гуи-Чапмена, 1910-1913

↓  
О. Штерн, 1924

Учет собственного размера ионов



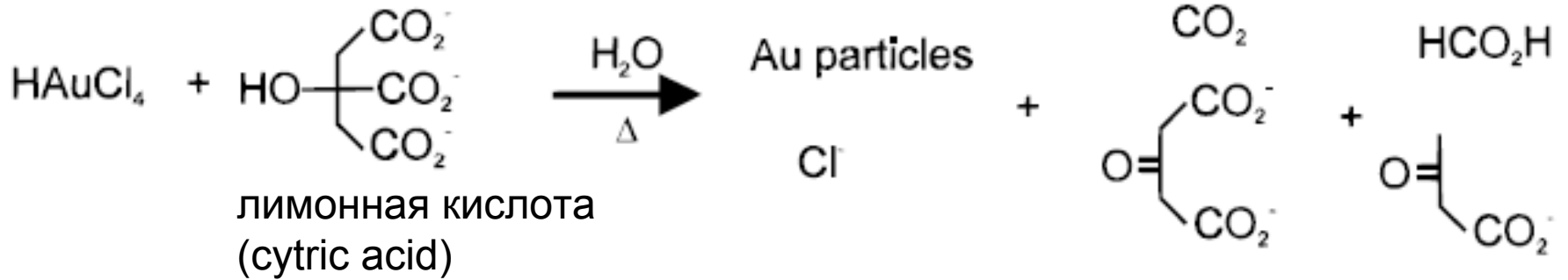
Корреляционная функция рассеянного света



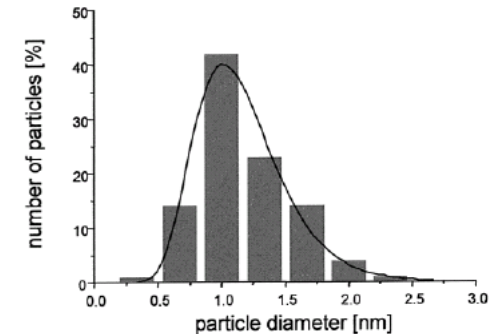
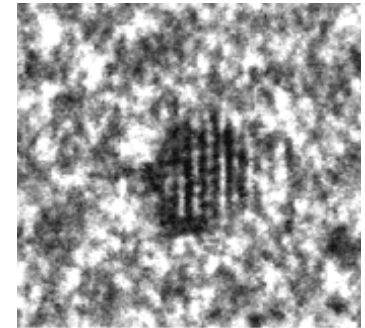
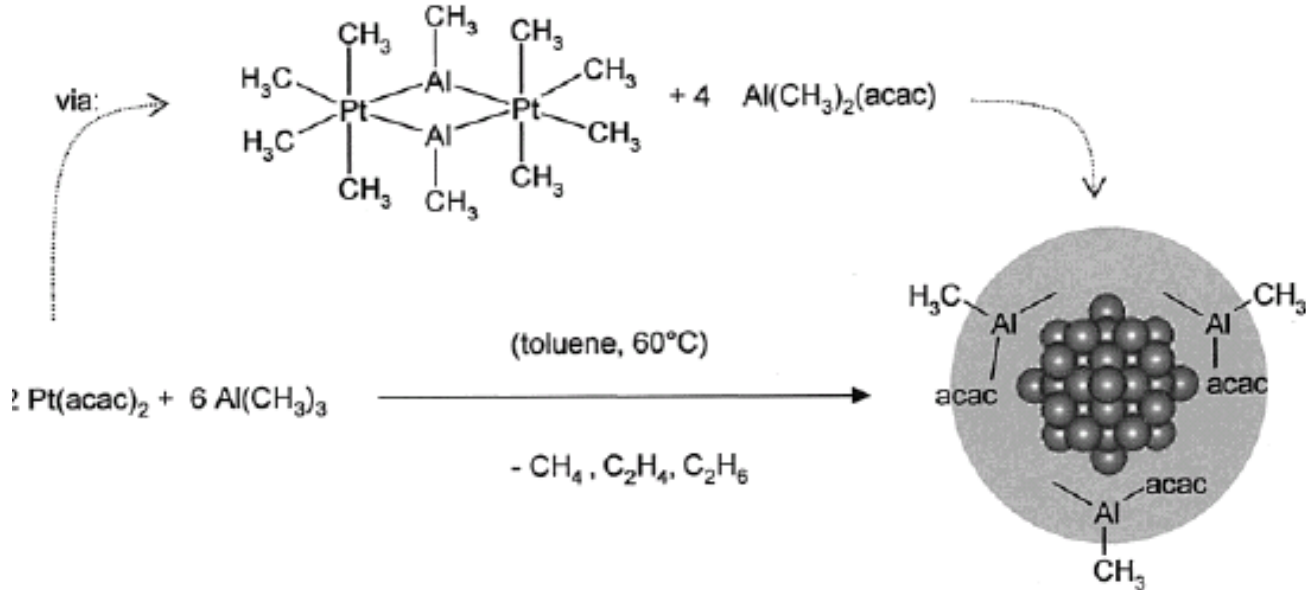
Распределение частиц по размерам

# Стабилизация восстановителем или продуктами его превращения

## «цитратные коллоиды»

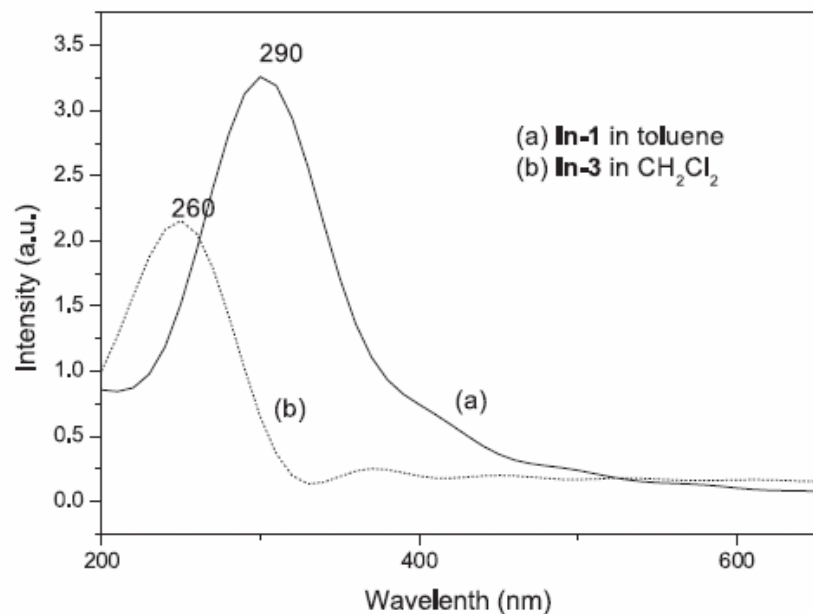


## Промежуточное образование кластерных комплексов



## Контроль протекания реакции

в апротонных средах,  
инертная атмосфера



Mater. Lett. 59 (2005) 1032

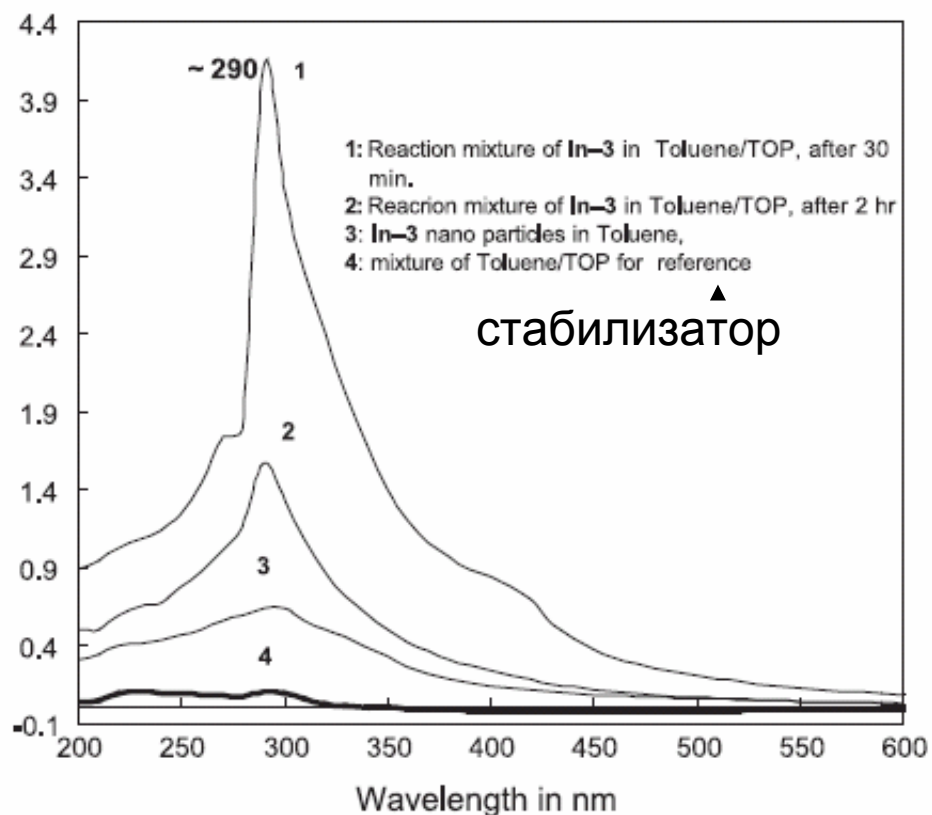
## Контроль характеристик продукта:

размер

монодисперсность

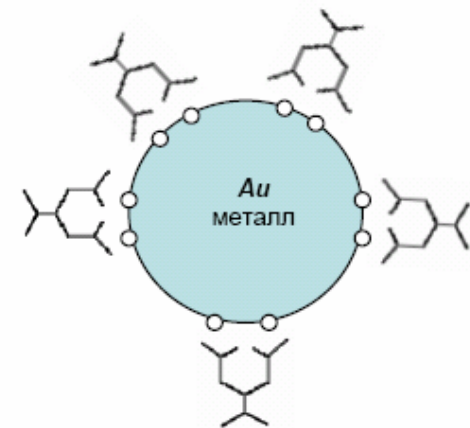
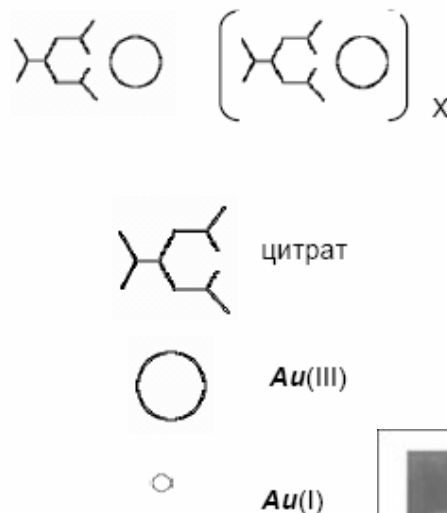
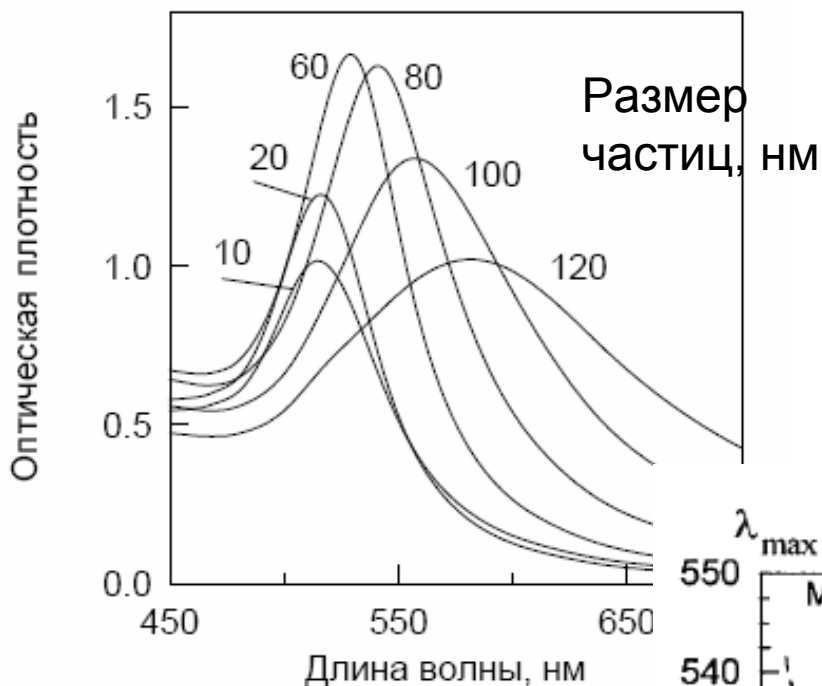
форма

структура





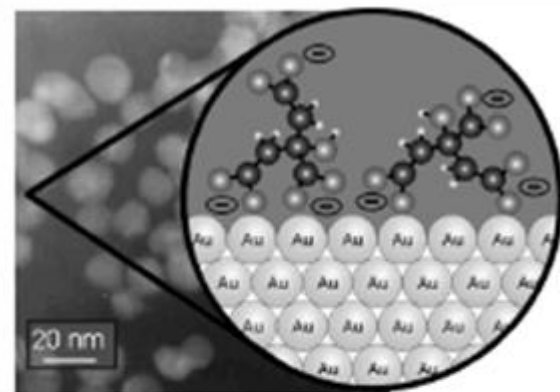
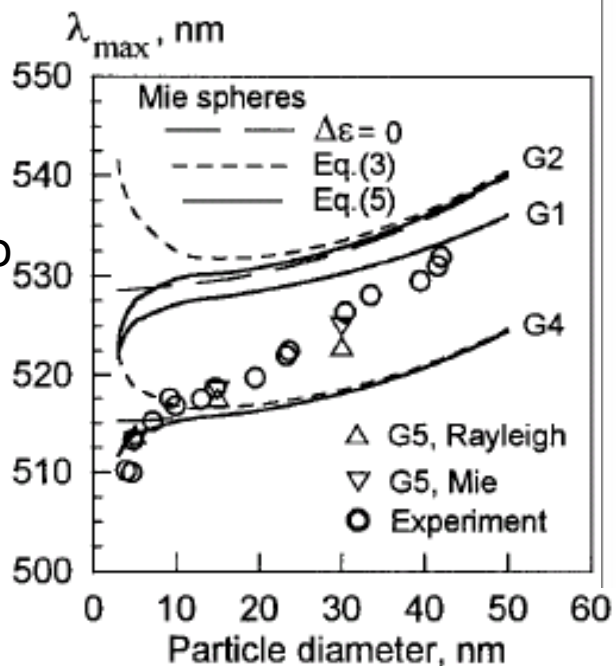
# Контроль размера частиц в цитратных коллоидах Au



Проблемы количественного расчета спектров:

- выбор оптических констант металла

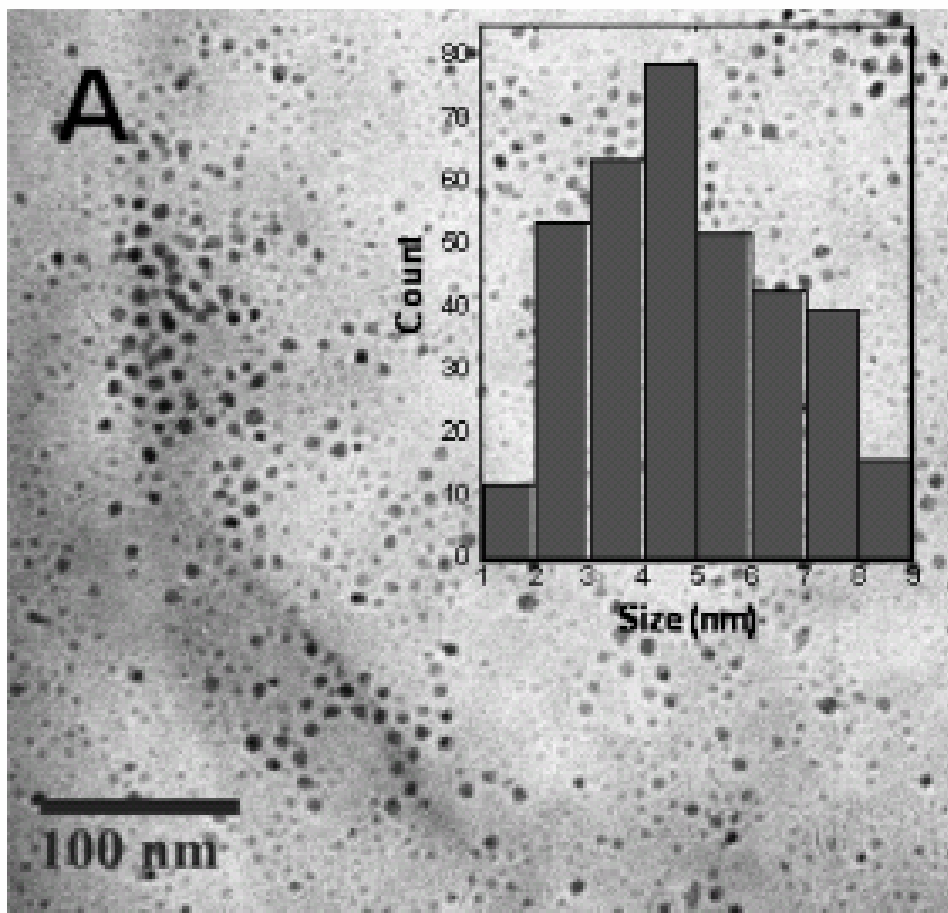
- учет полидисперсности



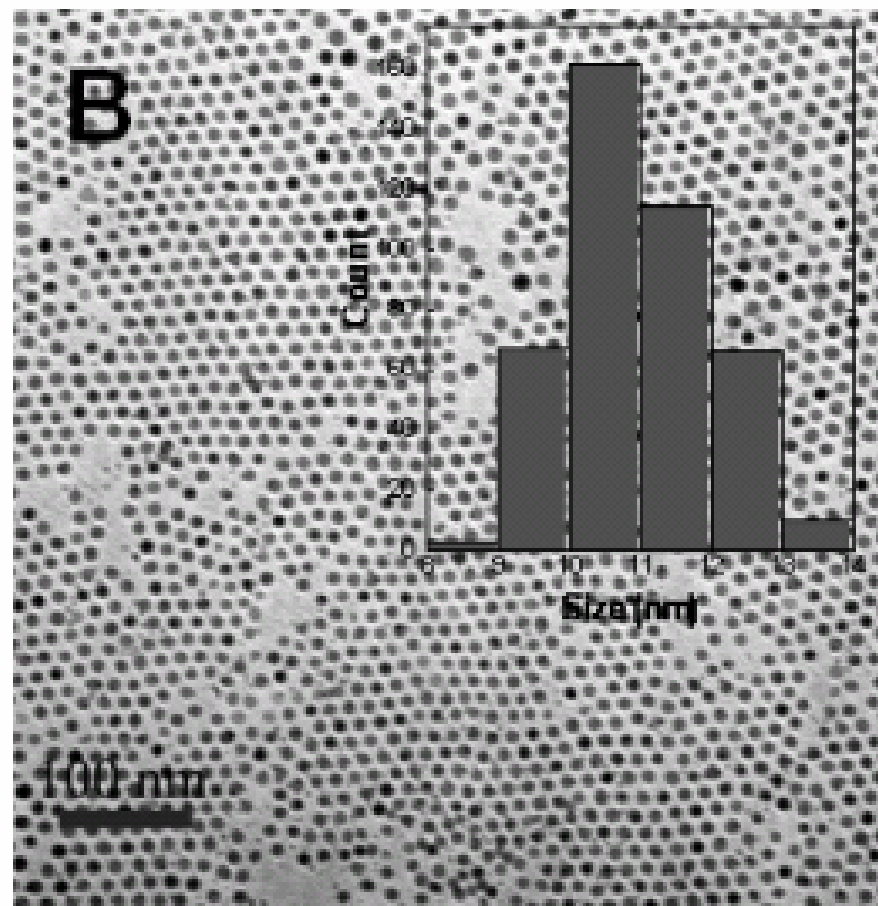
Left: A micrograph of 13 nm-diameter Au nanoparticles. Right: An illustration an Au nanoparticle surface. Each nanoparticle is made of many (more than 500,000) Au atoms. Citrate anions cover the nanoparticle surface.

# Контроль распределения частиц по размерам

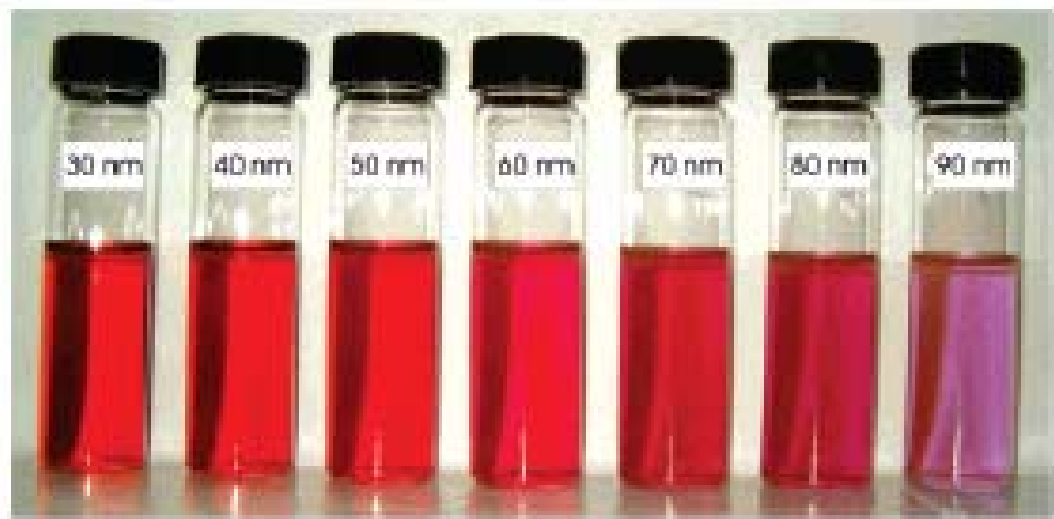
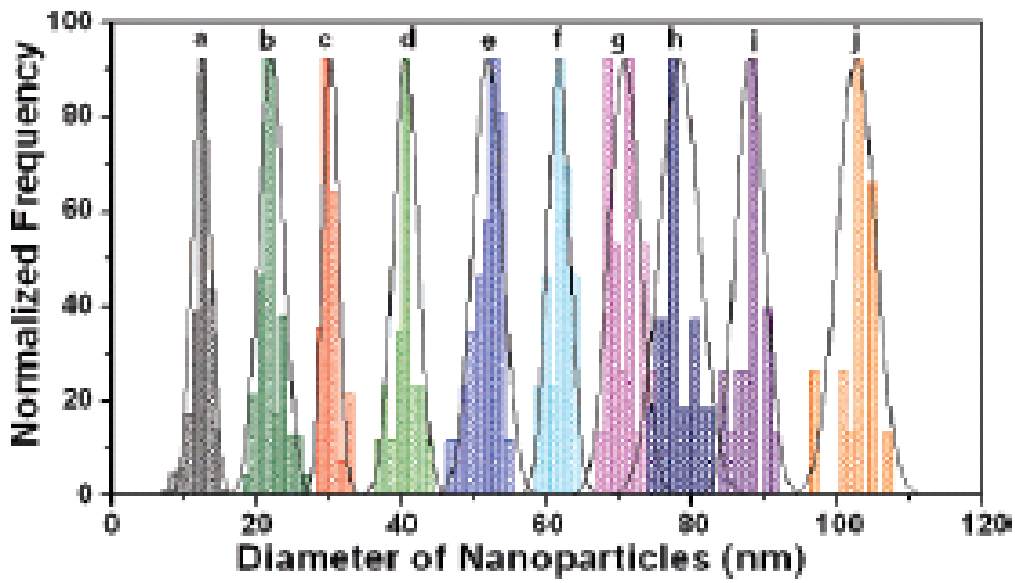
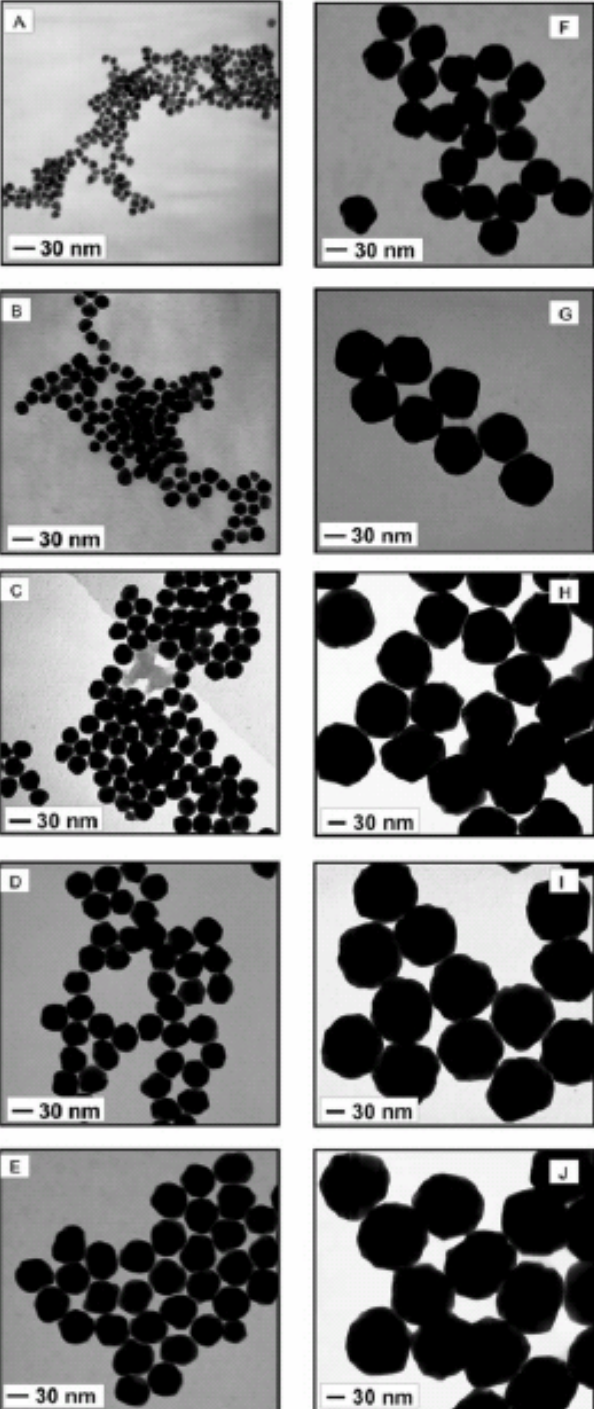
## Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ)



Магнитный коллоид (Co)

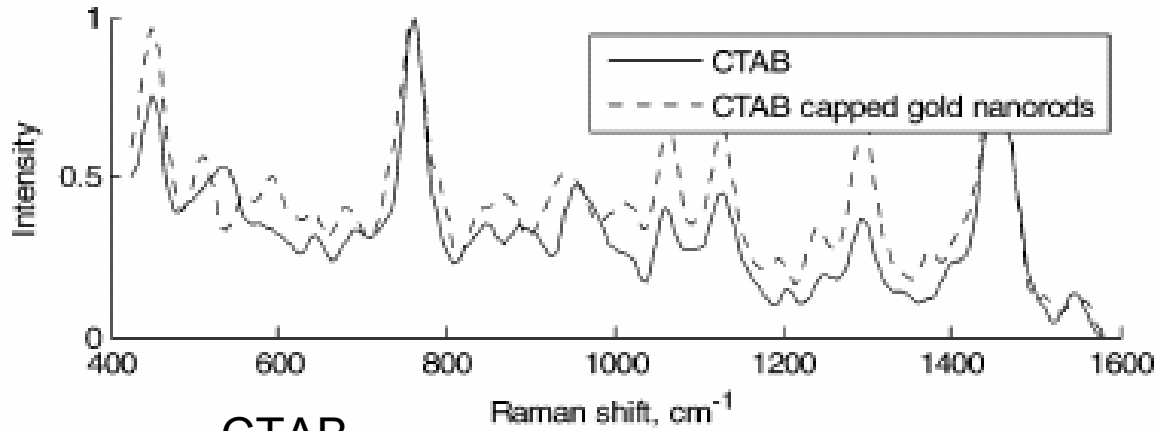


Crystal Growth & Design 9 (2009) 3714

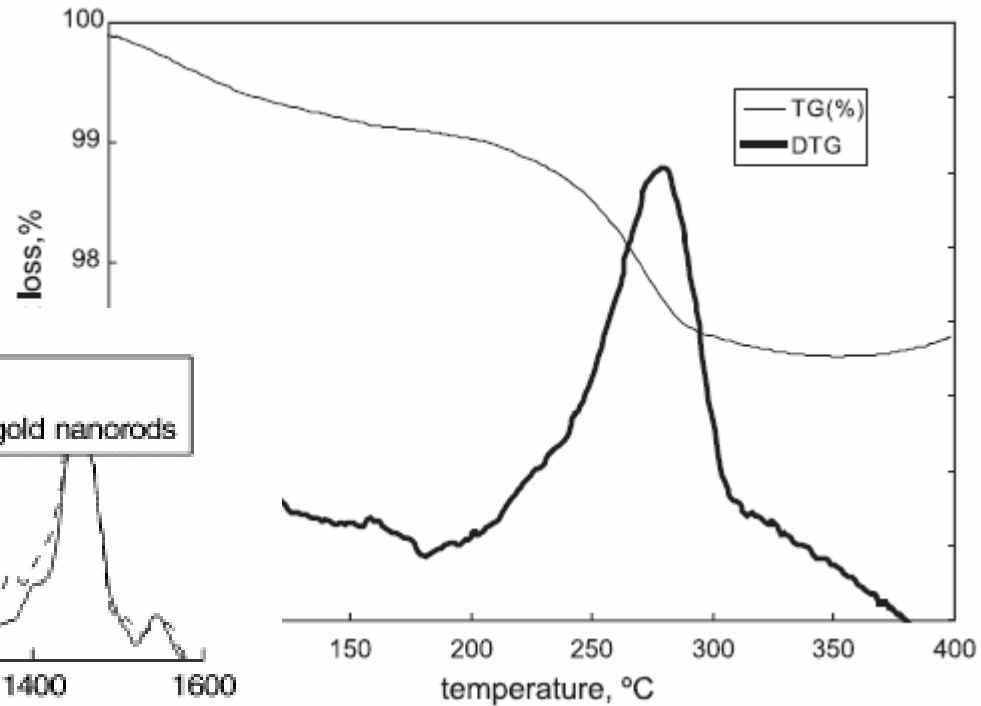
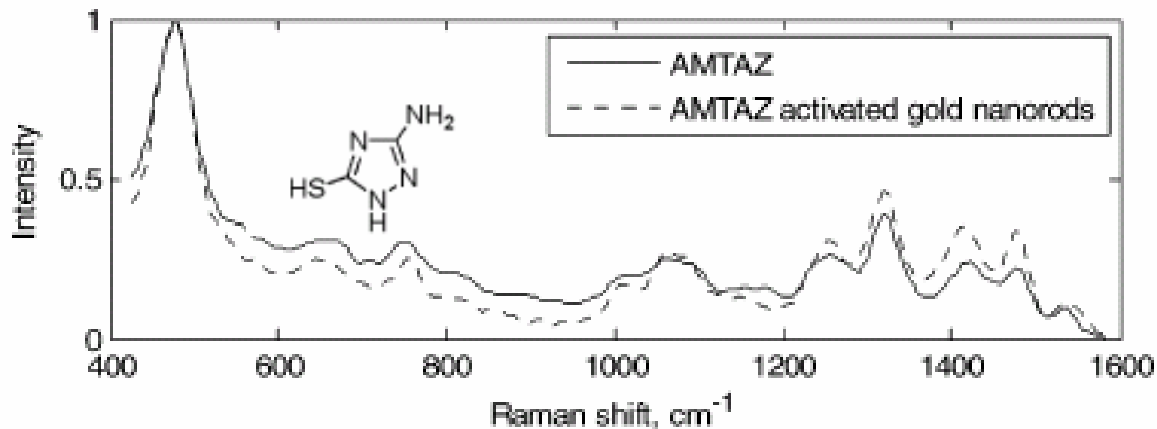


# Контроль присутствия стабилизатора на поверхности

## Рамановские спектры



CTAB



## термогравиметрия

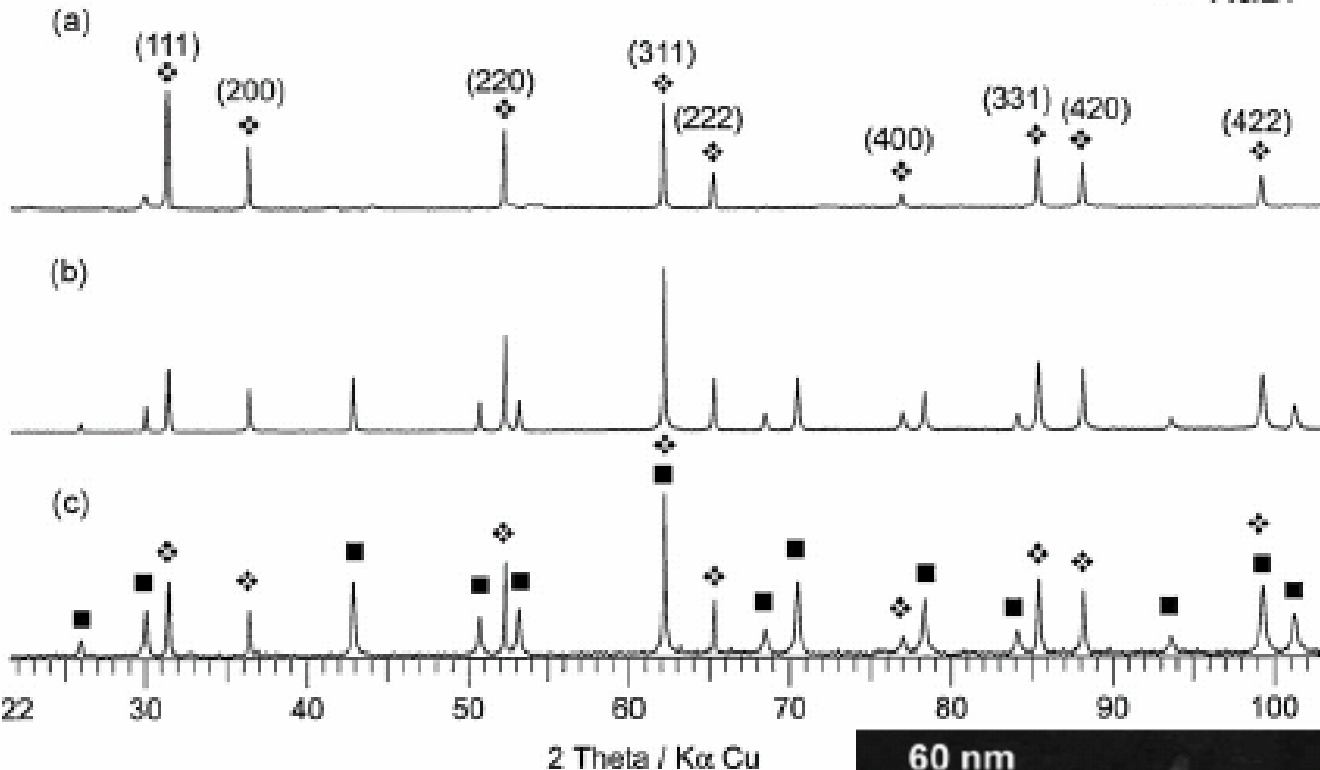
- десорбция стабилизатора

# Контроль фазового состава

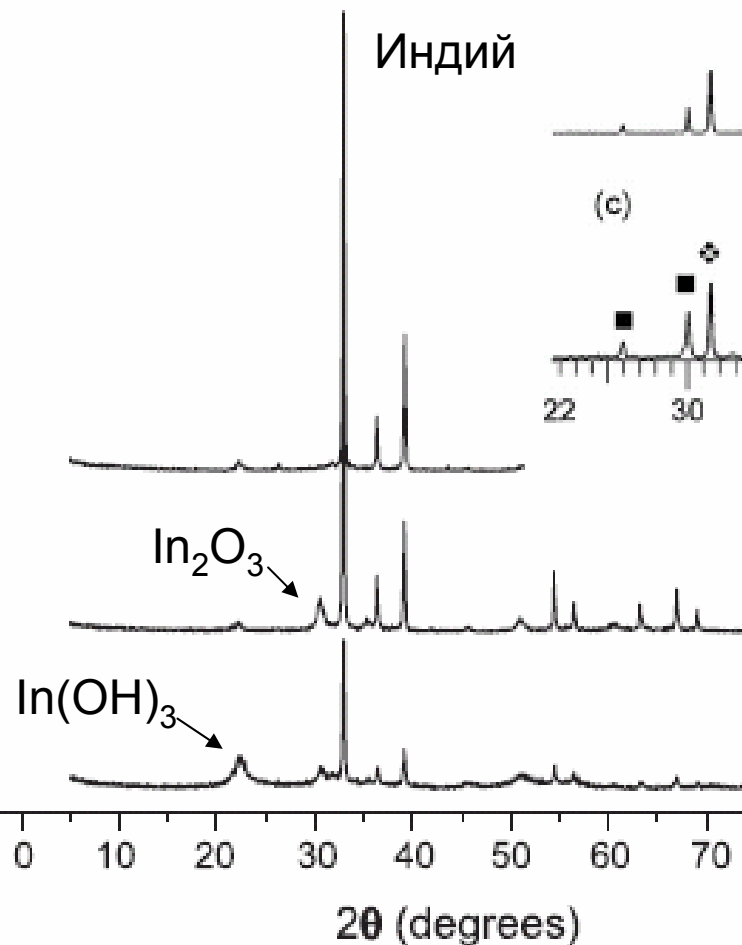
## Рентгеновская дифракция (XRD)

⊕ Pb  
■ NaBr

Окисление  
(примеси воды)



Индий

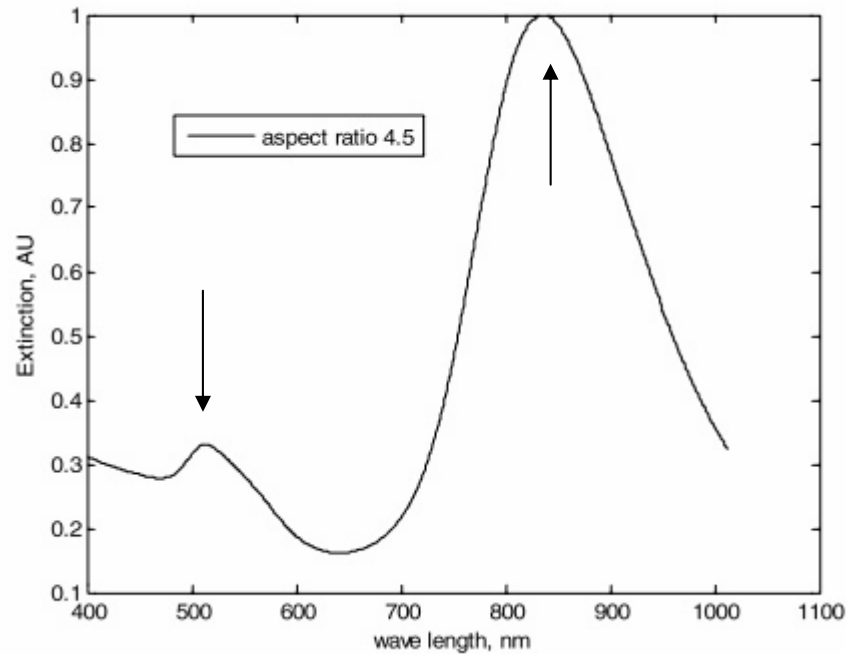
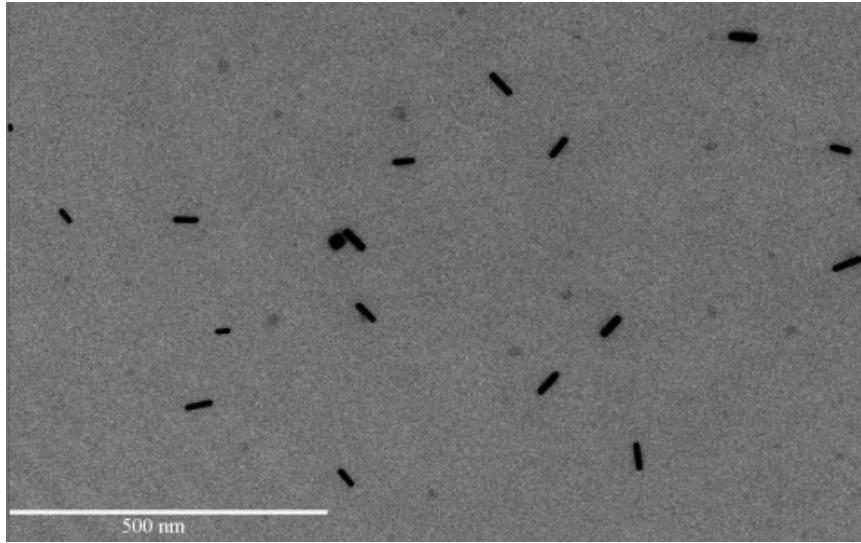


Загрязнение  
компонентами  
раствора синтеза



# Рост удлиненных частиц (nanorods)

Aspect ratio – соотношение продольного размера и размера поперечного сечения

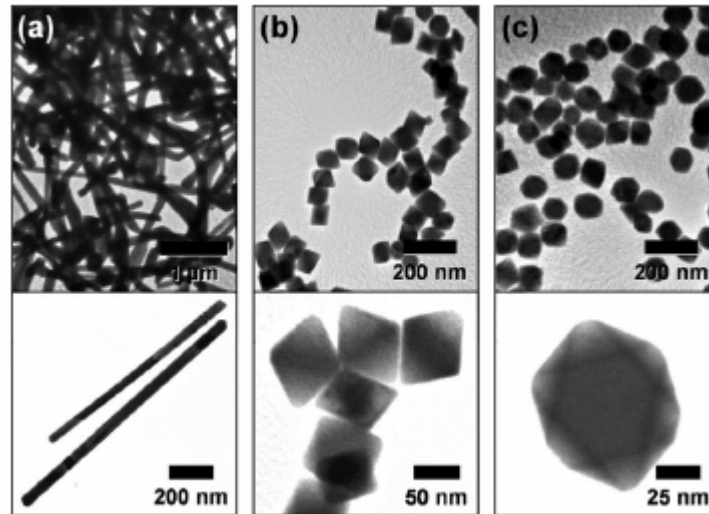
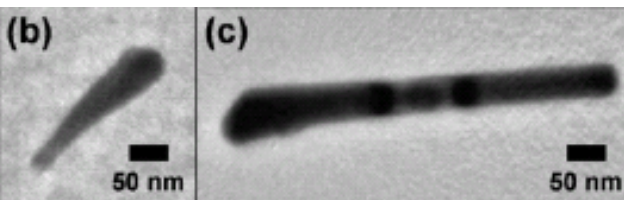


Появление второй полосы в спектре поглощения

Langmuir 23 (2007) 9114

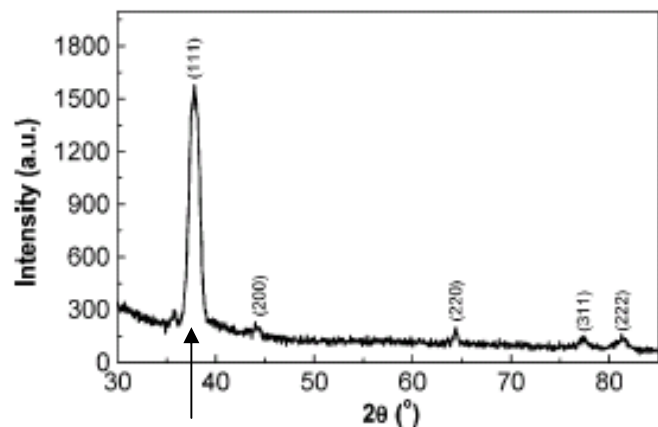
↑ Форму частиц Au контролирует стабилизатор

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

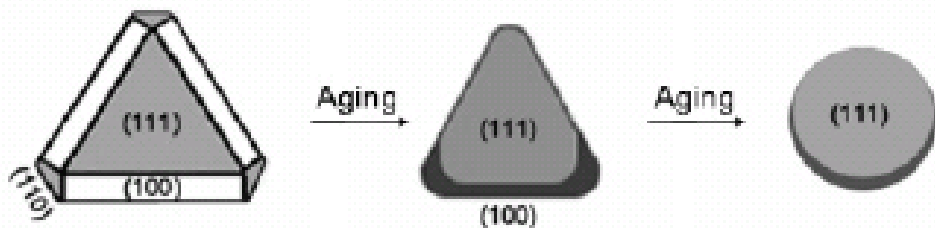
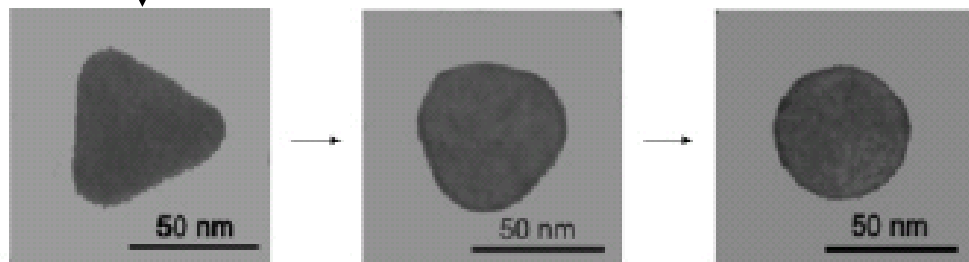


J.Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 8140

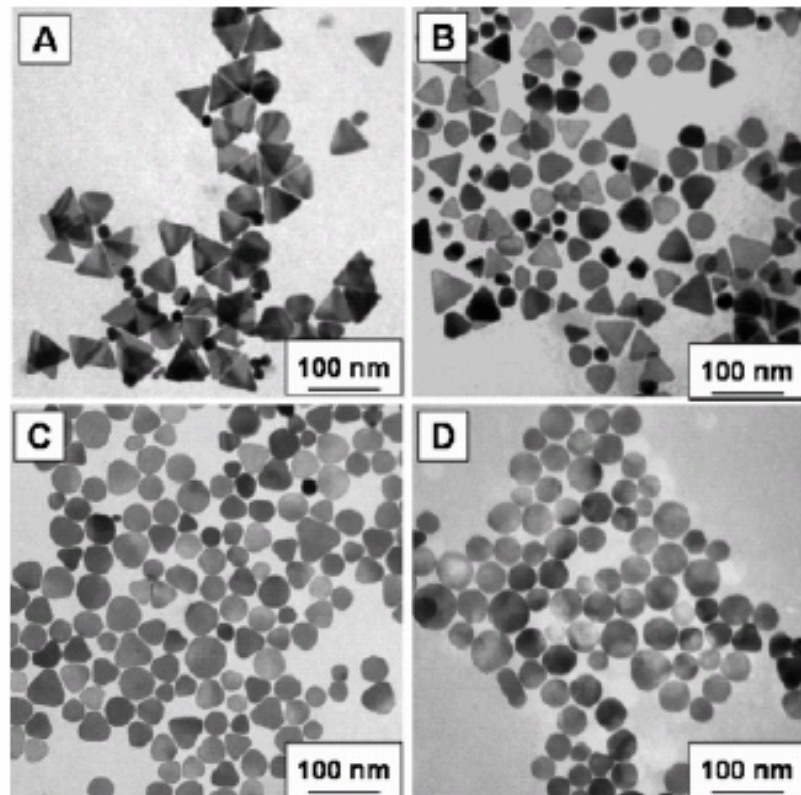
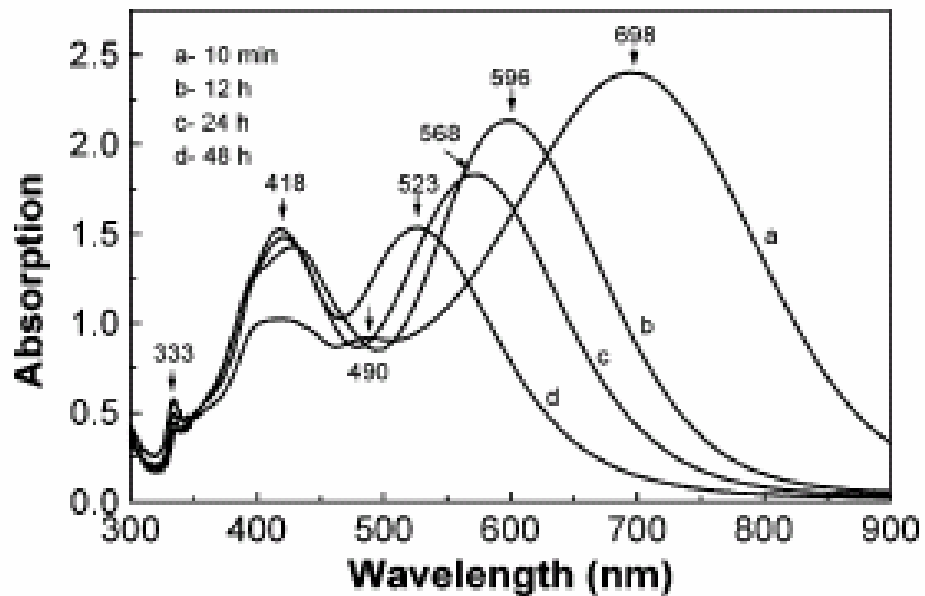
# Стабилизация неравновесной формы тиольными молекулами



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:

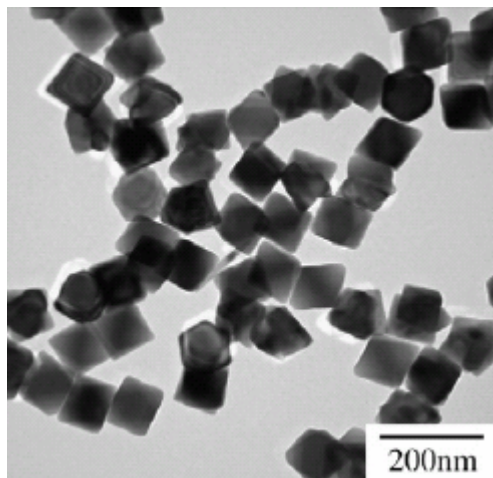
из одного прекурсора: **фотовосстановление**  $\text{CdSO}_4 \rightarrow \text{CdS}$

**восстановление**  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$

из двух прекурсоров: **восстановление**  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$

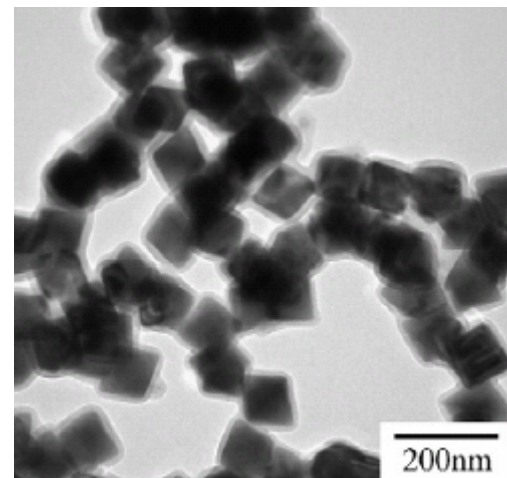


# Модифицирование поверхности полупроводниковых коллоидов



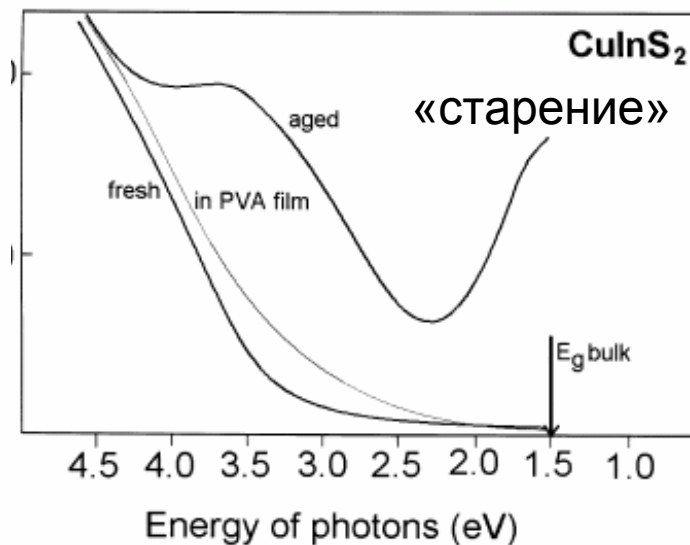
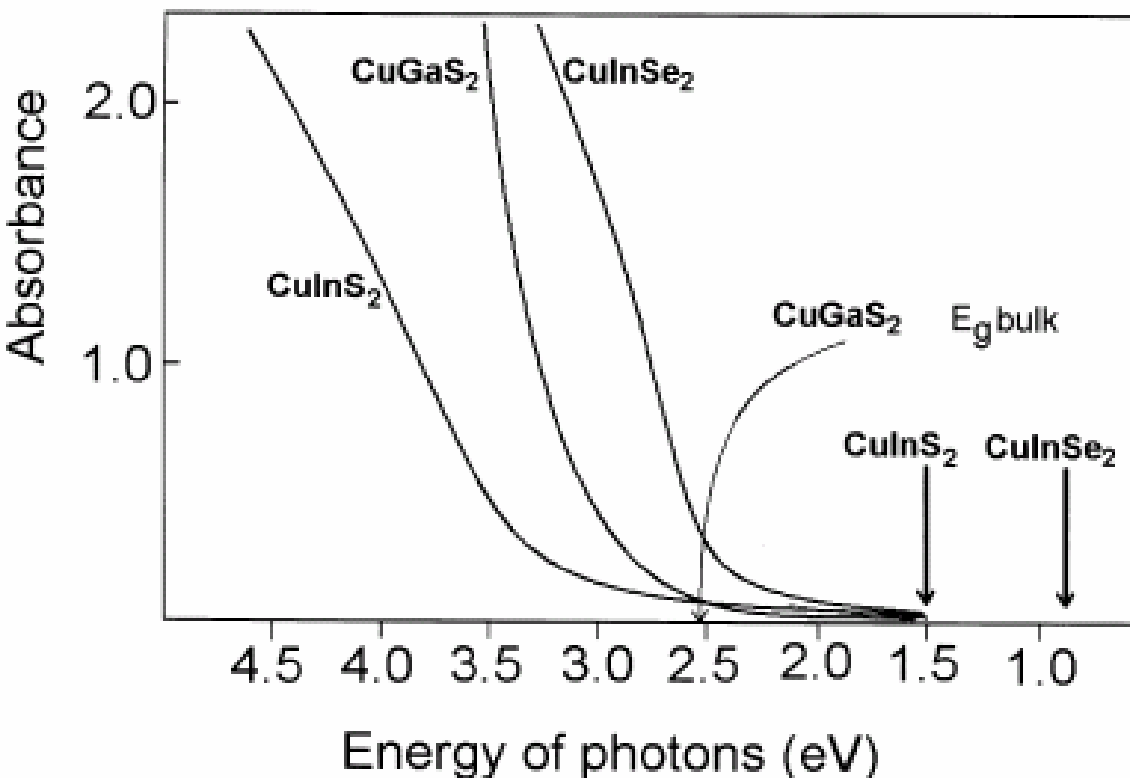
PbS

+ поли-  
пиррол



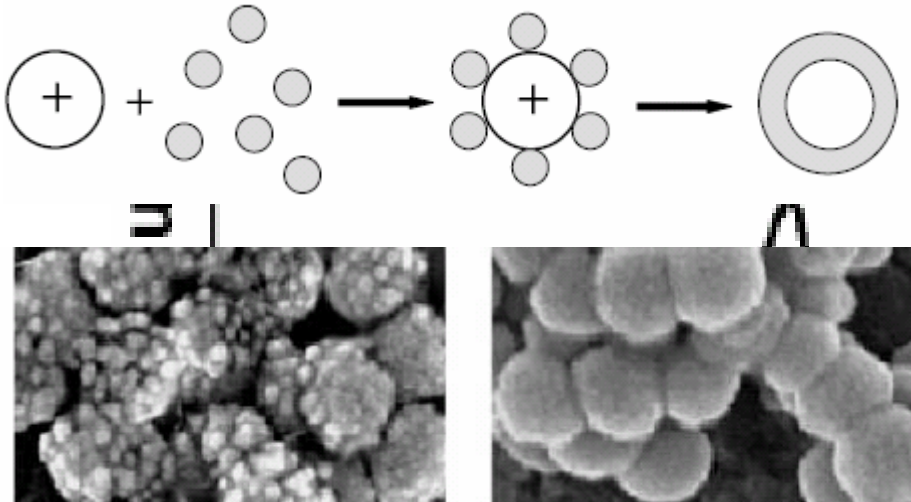
Mater. Lett.  
62 (2008) 41

## Тройные соединения

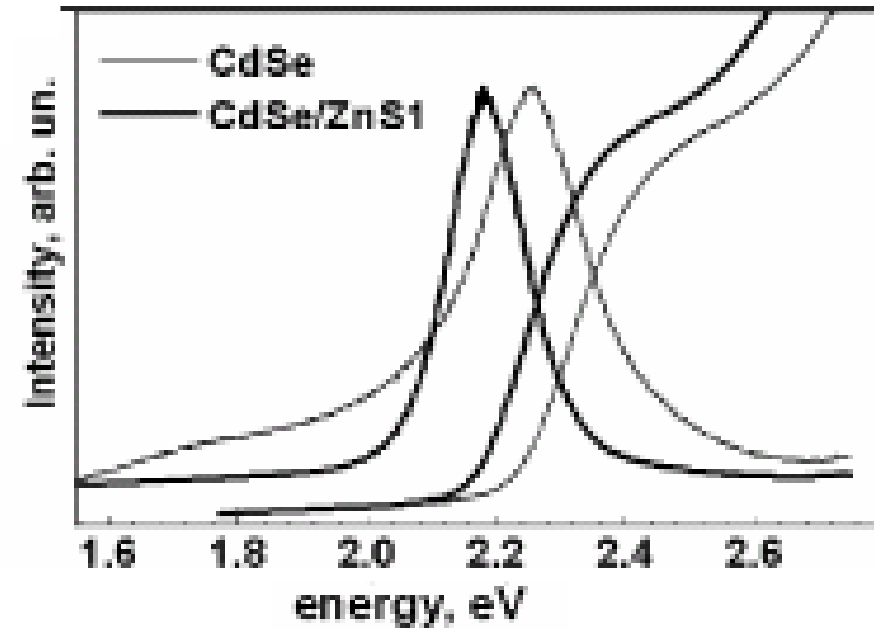


Colloids and Surfaces  
142 (1998) 35

## Core-shell (ядро-оболочка) частицы



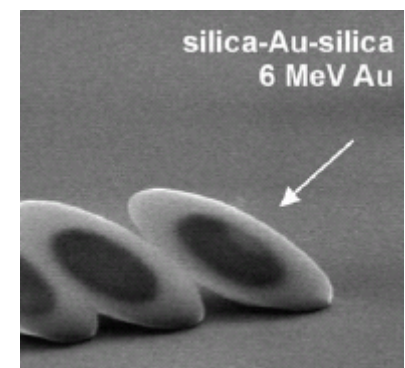
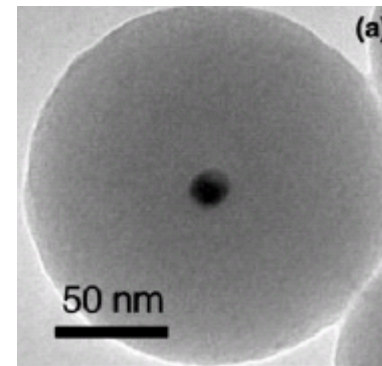
J. Colloid Interfacial Sci. 255 (2002) 119



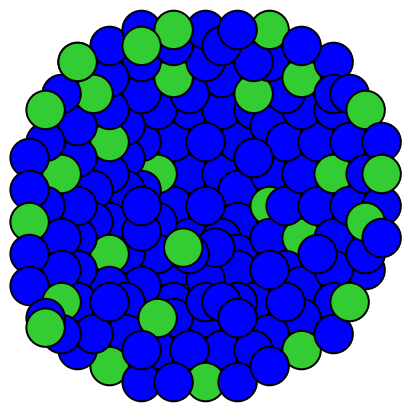
Appl. Surface Sci. 255 (2008) 725

## Деформация под действием ионных пучков

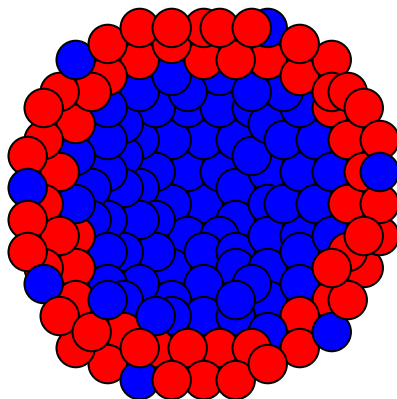
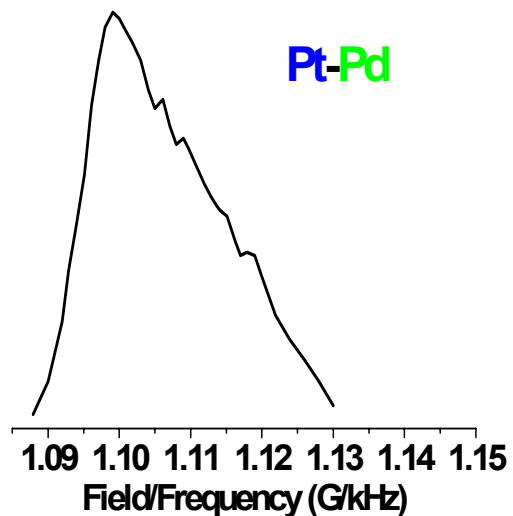
Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B 242 (2006) 523



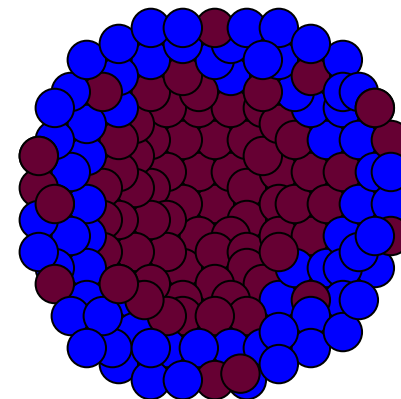
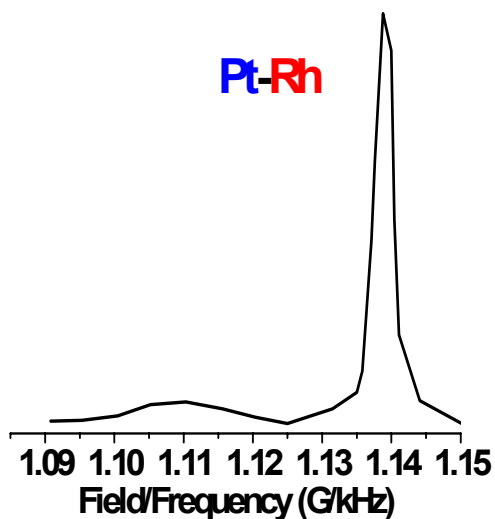
# $^{195}\text{Pt}$ ЯМР – сегрегация в частицах бинарных сплавов



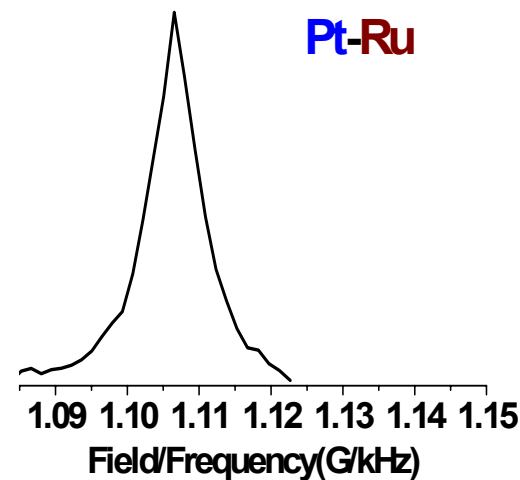
Pt-Pd



Pt-Rh

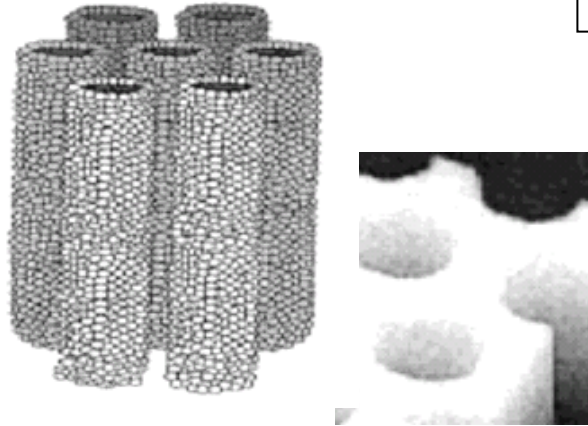


Pt-Ru



A.Wieckowski (Illinois Urbana-Champaign Univ.)

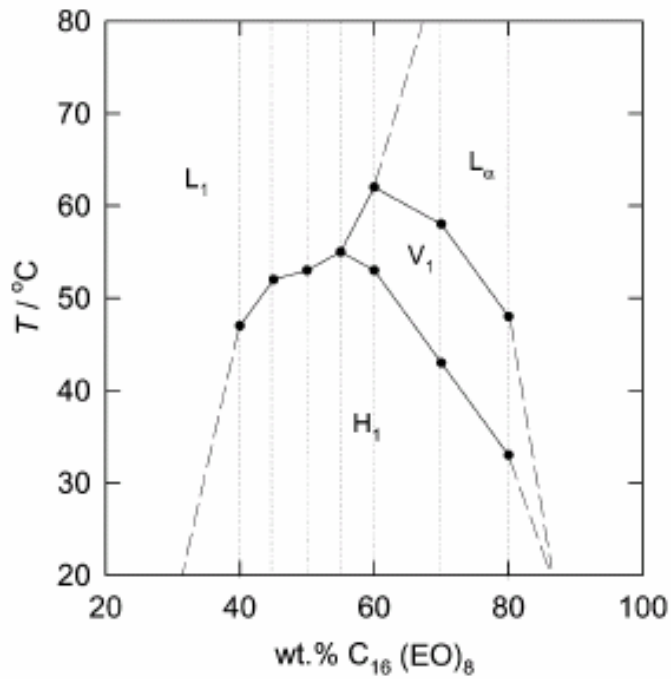
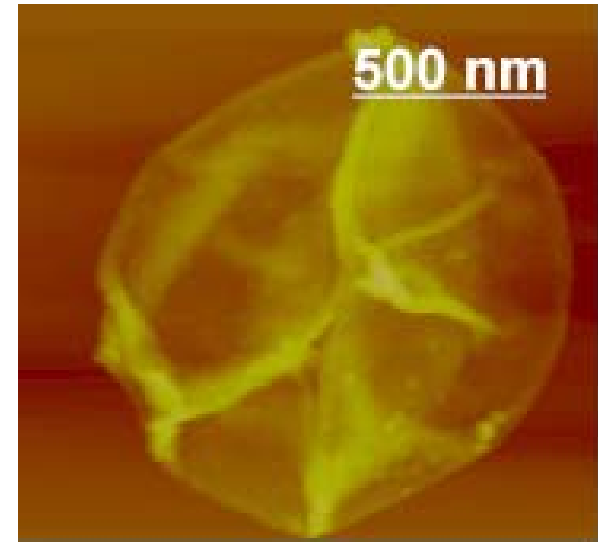
# Жидкие кристаллы



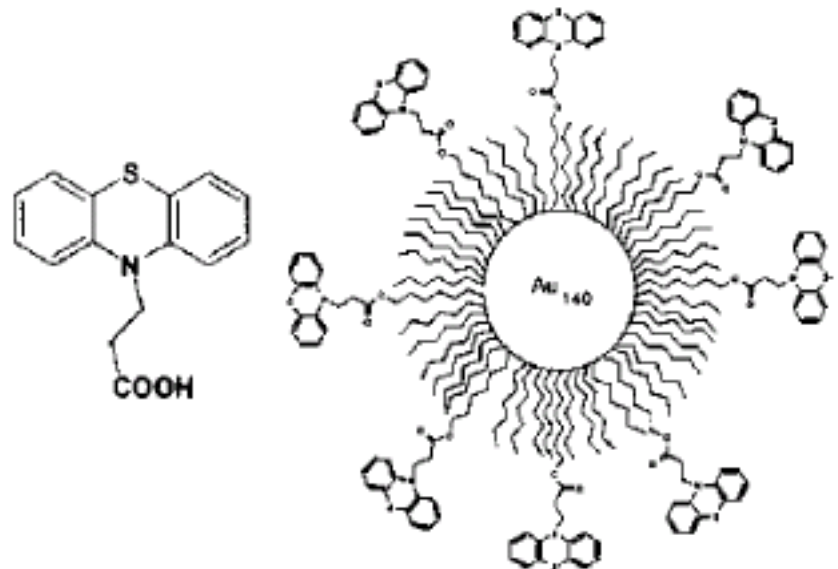
«Молекулярные»  
коллоиды

полиэлектролит,  
толщина стенки  
~ 10 нм

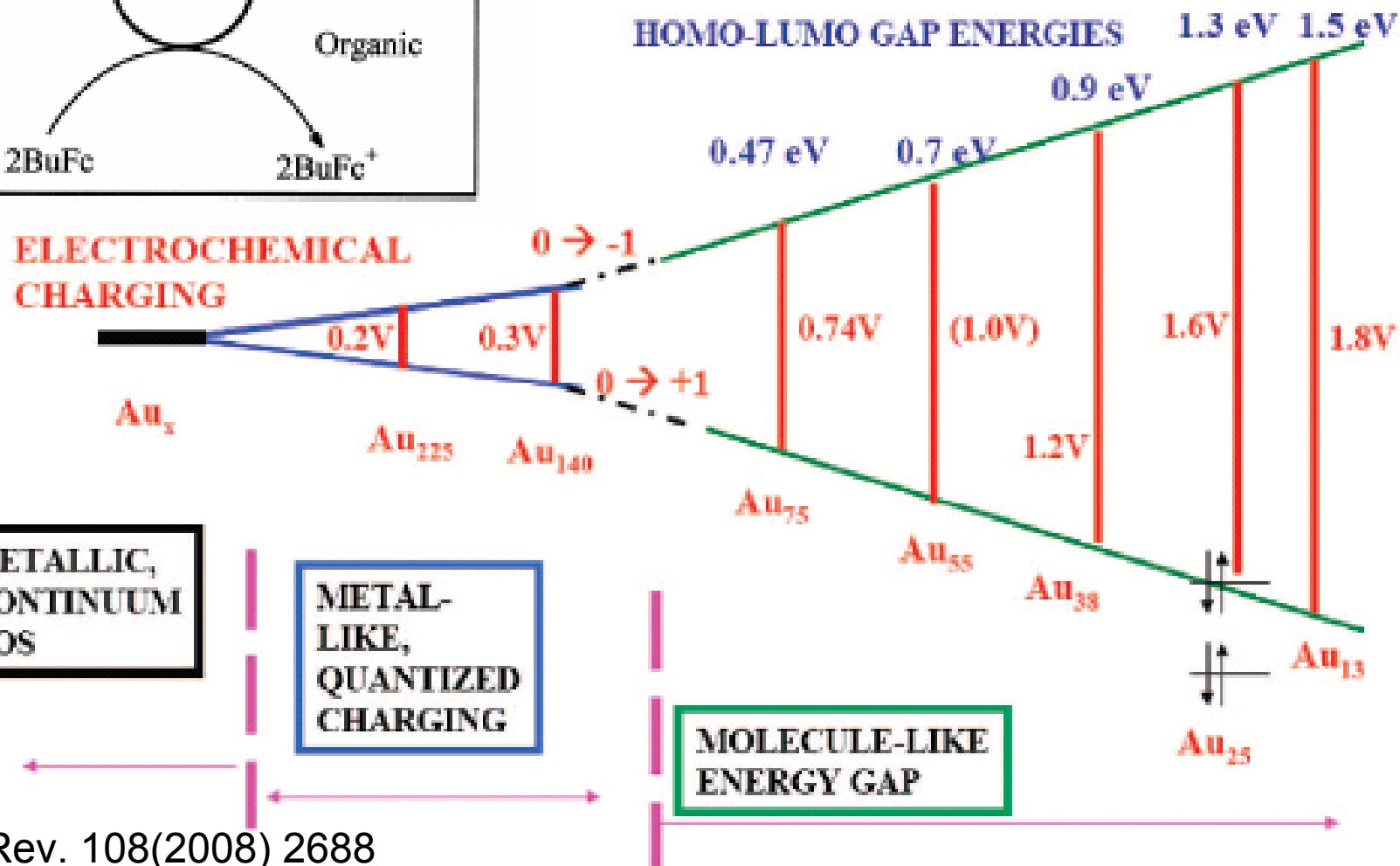
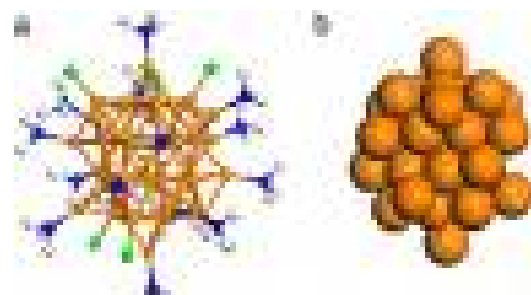
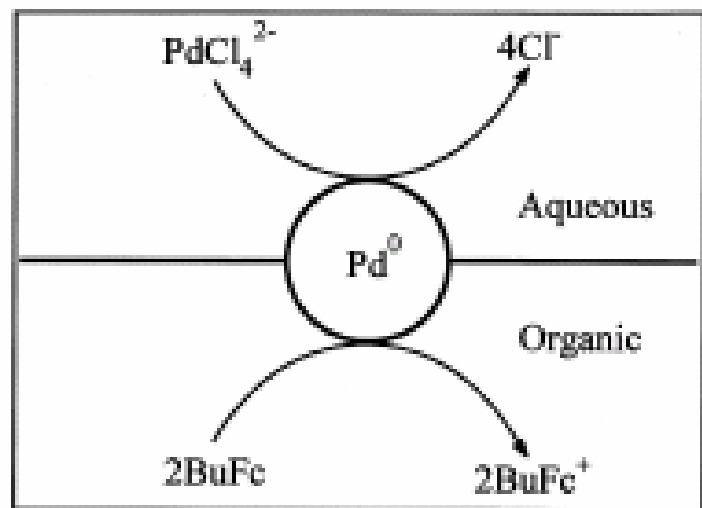
# Оболочки нанокapsул



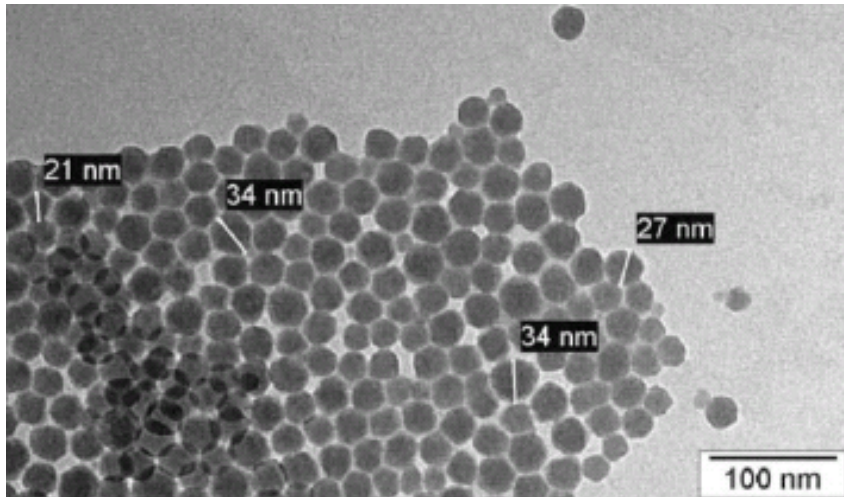
# Monolayer protected clusters (MPC)



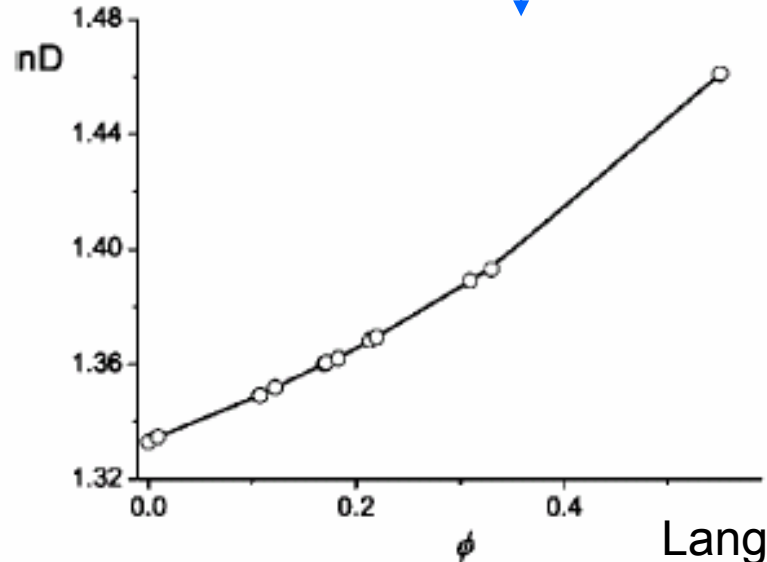
# Синтез кластеров металлов на границе двух несмешивающихся жидкостей



**Nanofluids** – охлаждение чипов, MEMS, среда для иммерсионной литографии



Дисперсии SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> 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

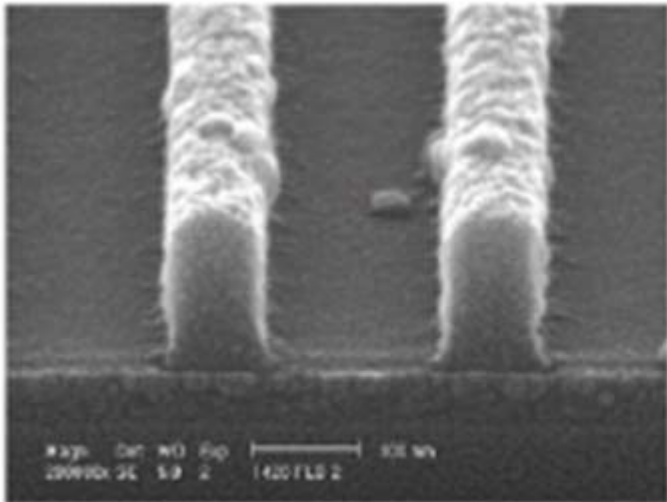
объемное содержание частиц (p)

показатель преломления растворителя

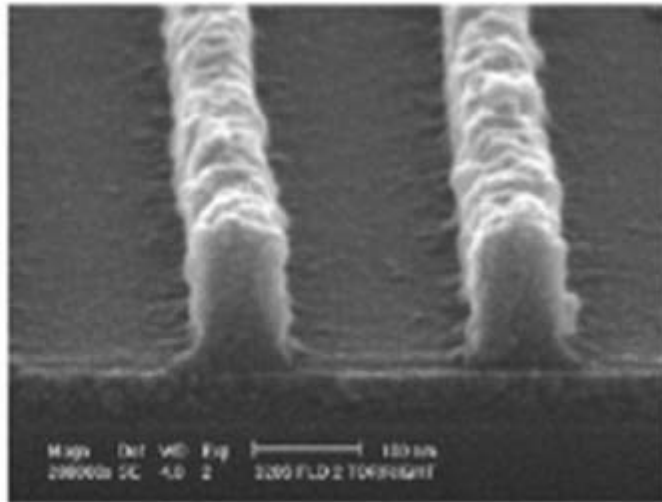
мутность (turbidity)

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

Дисперсия  $\text{SiO}_2$   
в иммерсионной  
литографии

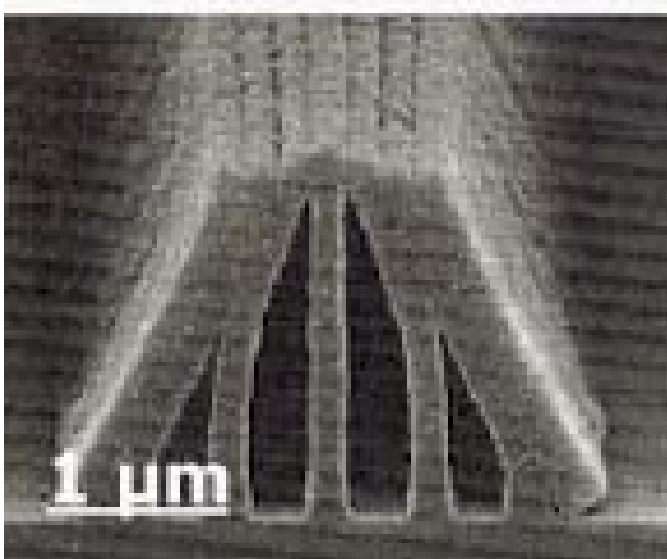


Water, resist height 161.2 nm

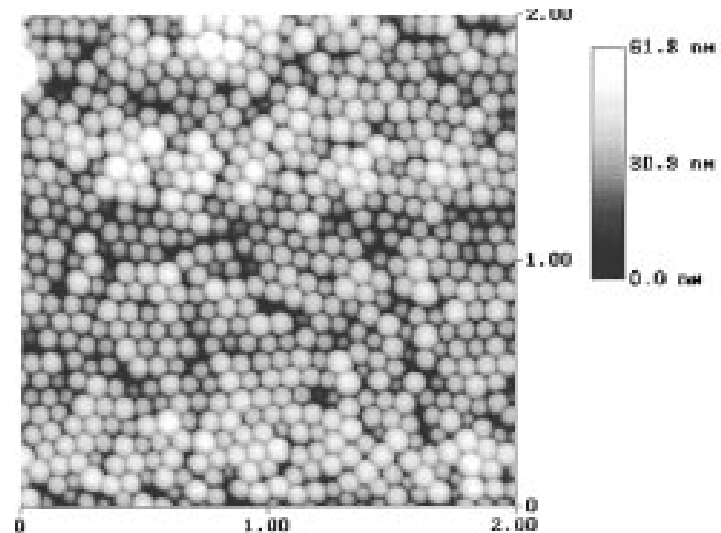


DIL-1 20%, resist height 148.8 nm

## «Вспомогательные» коллоидно-химические аспекты литографии



проблемы смачивания



латекс и другие монодисперсные  
полимерные коллоиды - темплейты