

Лекция 11.

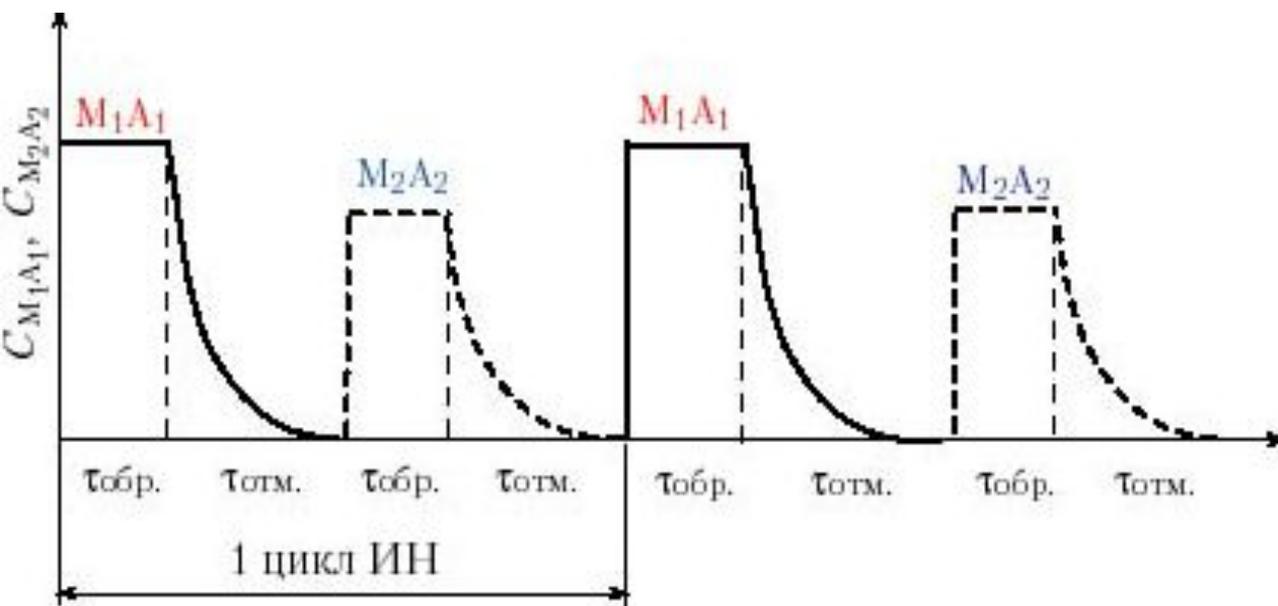
**СИНТЕЗ НАНОСЛОЕВ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДАМИ ИОННОГО И ИОННО-
МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ**

Синтезы нанослоев методом **ионного наслаивания** (ИН) с участием растворов реагентов были независимо описаны на примере слоев ZnS и MnO₂ соответственно в патентах Y.F.Nicolau и В.П.Толстого и др., выполненных в середине 80-х годов. Ими были найдены условия проведения реакций адсорбции, при которых на поверхности подложки на каждой стадии синтеза происходит последовательная адсорбция катионов и анионов, образующих при взаимодействии вещество синтезируемого слоя.

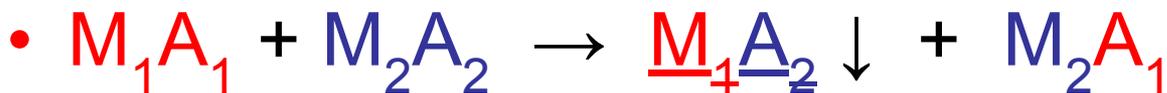
Англоязычным вариантом названия данного метода синтеза являются - **Successive Ionic Layer Deposition (SILD)** или **Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)**, а также **Layer-by-Layer (LbL) synthesis**. Кроме стадий адсорбции неизменным условием синтеза слоев этим методом является проведение после каждой стадии адсорбции реагентов стадии удаления их избытка и продуктов реакций, например промывкой образца растворителем. Действительно, если не проводить стадию удаления избытка реагентов, то синтез слоя будет проходить в условиях, аналогичных условиям смесового режима и толщину растущего слоя не удастся прецизионно контролировать.

Кинетика изменения концентрации реагентов на границе раздела тв. тело - раствор в процессе синтеза методом ИН

Одной из отличительных особенностей синтеза нанослоев методом ИН является циклическая и попеременная обработка подложки растворами реагентов с обязательной отмывкой от их избытка и продуктов реакций растворителем.



Изменение концентрации реагентов в приповерхностной области образца наглядно показано на рисунке.

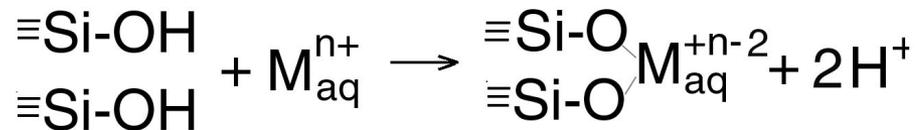
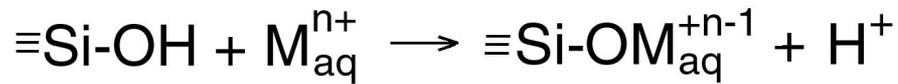


Адсорбция ионов на поверхности подложки и синтез первого нанослоя

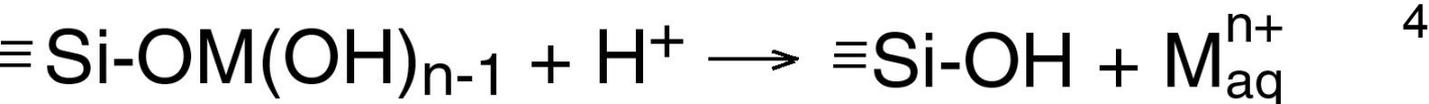
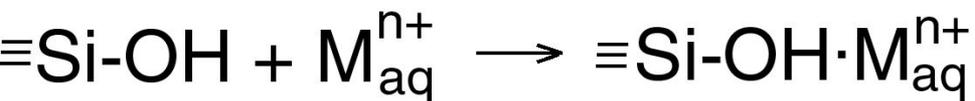
При синтезе методом ИН в результате первого цикла обработки реагентами на поверхности должно происходить образования внутри- или внешнесферного комплекса, который при удалении избытка реагентов промывкой не разрушается.

Если при выбранных для синтеза значениях pH растворов подложка имеет отрицательный заряд, то в качестве первого реагента при синтезе используют раствор соли, катион которой входит в состав синтезируемого слоя, а если заряд положительный, то раствор соли с анионом, входящим в состав слоя.

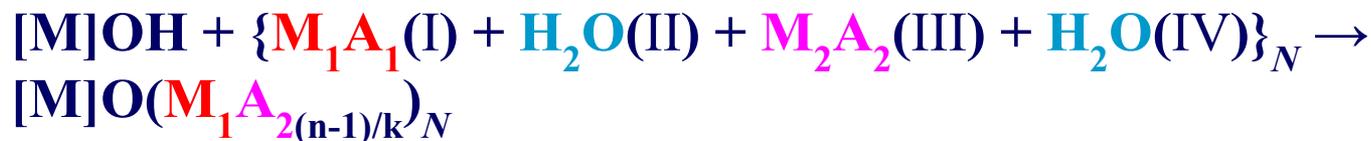
Внутри-сферные компл



Внешне-сферные компл



Схемы реакций, протекающих на поверхности на каждой стадии обработки подложки в растворах при синтезе нанослоев методом ИН



N - число циклов ИН

M_1 - Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Bi^{3+} и др., A_1 - NO_3^- , Cl^- и др.

A_2 - F^- , S^{2-} , Se^{2-} и др., M_2 - Na^+ , K^+ , NH_4^+ и др.

I. - обработка в растворе катион-содержащего реагента,

II. - обработка в растворителе,

III.- обработка в растворе анион-содержащего реагента,

IV. - ... вновь в растворителе.

Выбор оптим. условий синтеза нанослоев методом ИН

Первые эксперименты показали, что для большинства составов после адсорбции реагента на стадии промывки образца растворителем наблюдается удаление с поверхности не только избытка реагента и продуктов реакций, но части или всего исходного адсорбированного слоя. Определение условий синтеза методом ИН, таким образом, представляет сравнительно сложную задачу, поскольку, несмотря на простоту операций с учетом многостадийности процесса приходится контролировать 10 и более условий синтеза, включая концентрацию и рН нескольких растворов реагентов, рН промывных жидкостей, время обработки ими и т.д.

$C_{M_1A_1}$
рН
р-ль
 $t^{\circ}C$
 $\tau_{обр}$
Фон. р-р

(I)

рН
р-ль
 $t^{\circ}C$
 $\tau_{обр}$
Фон. р-р

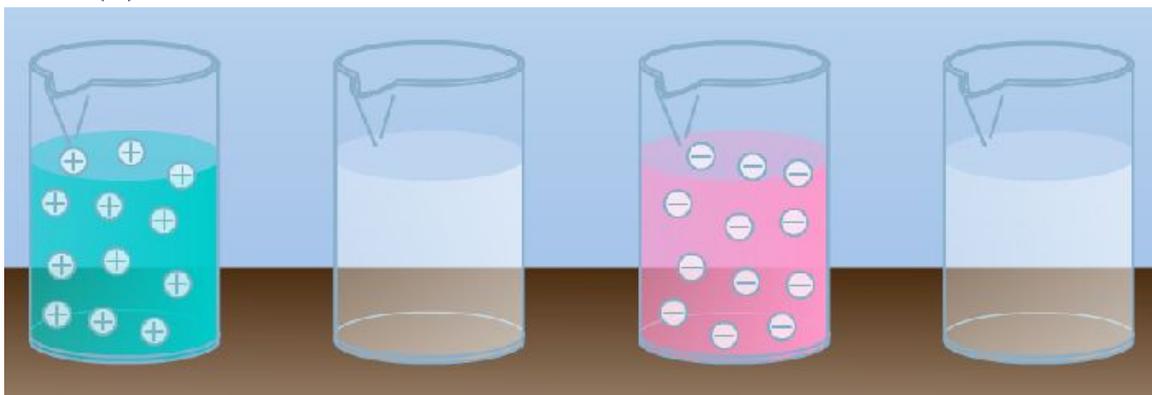
(II)

$C_{M_2A_2}$
рН
р-ль
 $t^{\circ}C$
 $\tau_{обр}$
Фон. р-р

(III)

рН
р-ль
 $t^{\circ}C$
 $\tau_{обр}$
Фон. р-р

(IV)



АЛГОРИТМ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИИ

СИНТЕЗА

Оптимальные условия синтеза определяют в соответствии с определенным алгоритмом с помощью программ, моделирующих гидрохимические равновесия в растворах. Один из примеров поиска условий синтеза слоев $ZrO_2 \cdot nH_2O$ на поверхности кварца показан на рисунке. Из результатов, приведенных на этом рисунке следует, что подложка кварца имеет наименьшую растворимость в диапазоне pH 2,0-9,0, а синтезируемый слой $ZrO_2 \cdot nH_2O$ – примерно 3,0-9,5.

Очевидно, что использование в качестве реагента при синтезе этого слоя раствора $ZrOCl_2$ с равновесным pH, равным примерно 2,0 приведет к растворению слоя, синтезированного на каждом цикле ИН. В то же время, применение раствора K_2ZrF_6 с равновесным pH около 4,0 дает возможность проводить синтез в области pH наименьшей растворимости синтезируемого слоя. Другие возможные реагенты при синтезе двух-компонентных слоев, содержащих $ZrO_2 \cdot nH_2O$, например растворы $Y(NO_3)_3$ или аммиаката меди также имеют pH в области малой растворимости синтезируемого слоя $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

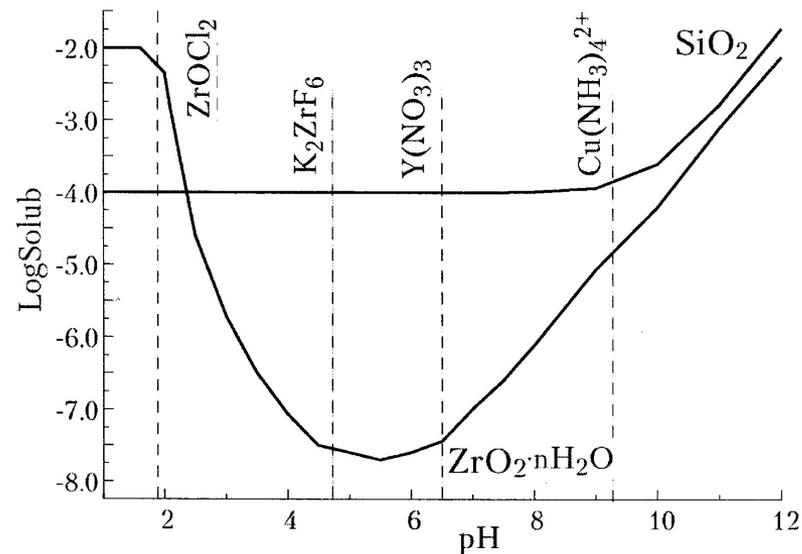
Определение области pH наименьшей раств. подл.

Определение области pH наименьшей раств. синтез. слоя

Выбор катион. и анион. состава растворов реагентов

Определение усл. наибольшей адсорбции реагентов на поверхн. подл. и синтез. слоя

Эксперименты по синтезу и исслед. слоев



Многообразные реакции синтеза методом ИН могут быть разделены на различные группы в соответствии с основными типами реакций катионов и анионов в растворах. Изложим с этой точки зрения полученный к настоящему времени экспериментальный материал более детально.

Прежде всего, отметим, что среди возможных реакций ИН основную группу составляют реакции, которые протекают на поверхности при взаимодействии адсорбированного катиона (аниона) с анионом (катионом), находящимся в растворе. При этом степень окисления катионов и анионов не изменяется. Если в результате такой реакции образуется труднорастворимое соединение, то на поверхности возникает его нанослой. К числу таких реакций относится, например, реакция взаимодействия адсорбированных аква-комплексов Zn^{2+} с анионами HS^- . В результате взаимодействия возникает прочная связь ZnS и молекулы воды “выдавливаются” из координационной сферы катионов цинка. После высушивания с поверхности удаляются молекулы воды и несмотря на то, что синтез проходил в водном растворе, образуется слой безводного ZnS .

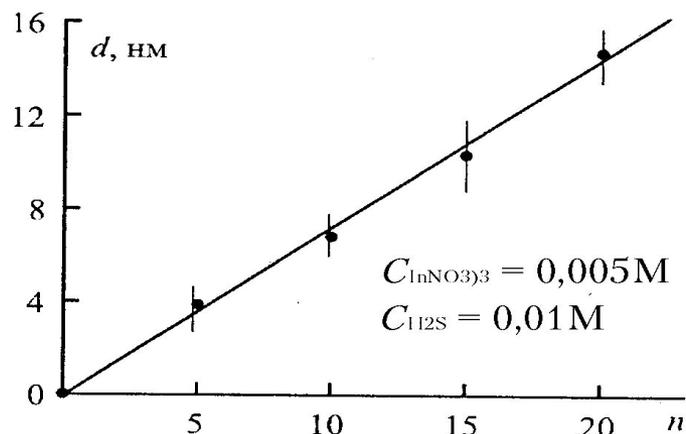
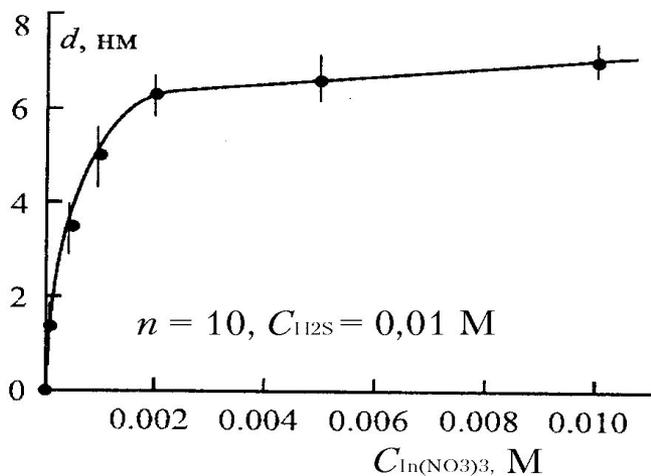
Наряду с реакциями, протекающих без изменения степени окисления взаимодействующих ионов можно выделить реакции ИН, в которых наблюдаются окислительно-восстановительные процессы и среди них выделить несколько групп, в частности, реакции, в которых адсорбированный катион окисляется ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$), адсорбированный катион восстанавливается ($Ag^+ \rightarrow Ag^0$), адсорбированный анион восстанавливается ($Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$) и т.д.. При этом участвующие в реакции и находящиеся в растворе молекулы или ионы окислителя и восстановителя не входят в состав образующегося слоя. Другую группу составляют окислительно-восстановительные реакции в результате которых окислитель или восстановитель из раствора, а возможно и продукт его химического превращения включается в состав слоя и на поверхности образуется многокомпонентный нанослой ($Sn^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow Sn_x MoO_y$).

Многочисленную группу составляют также своеобразные “сопряженные” реакции ИН, при проведении которых на поверхности происходит окислительно-восстановительная реакция одного из отмеченного типов и реакция адсорбции других катионов или анионов с образованием труднорастворимого соединения, например при обработке адсорбированного слоя Ce^{3+} раствором, содержащим H_2O_2 и OH^- реакции $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ и адсорбции H_2O_2 и OH^- с образованием нанослоя $-Ce(OH)_2OOH$

Классификация реакций на поверхности в процессе синтеза методом ИН

- **Реакции без изменения степени окисления** адсорбированных ионов ($\text{In}^{3+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{In}_2\text{S}_3$).
- **Реакции с изменением степени окисления** адсорбир. катионов или анионов:
 - окисления адсорб. катионов ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeOOH}$),
 - восстановления адсорб. катионов ($\text{Ag}^+ + \text{red} \rightarrow \text{Ag}^0$),
 - последоват. ок. и восст. адсорб. кат. ($\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_x\text{Cu}(\text{OH})_y$)
 - восстановления адсорб. анионов ($\text{CrO}_4^{2-} + \text{red} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$),
- **Сопряженные реакции**, включающие стадии ок. или восст. ионов и реакц. адсорб. ($\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_{4-x}(\text{OOH})_x$)

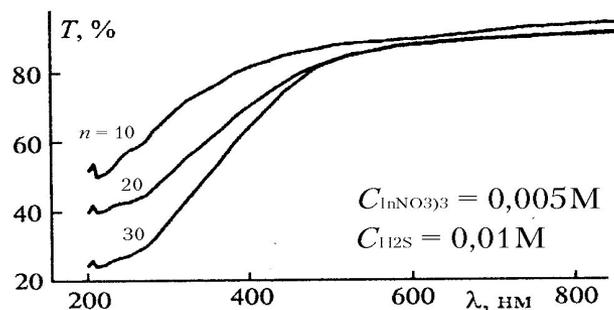
ПРИМЕРЫ СИНТЕЗА МЕТОДОМ ИН НАНОСЛОЕВ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ



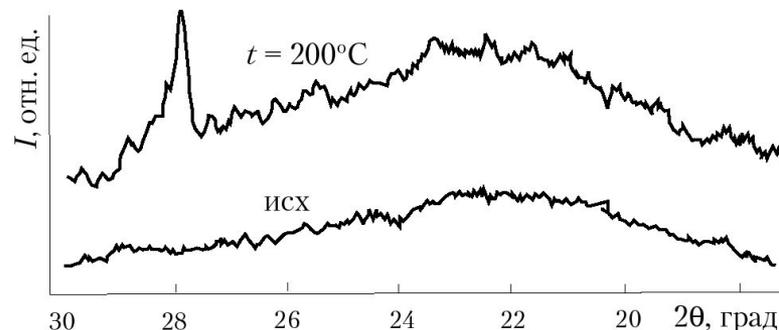
d - толщина слоя, n - число циклов ИН

По аналогичной методике синтезированы нанослои Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , Bi_2S_3 , Ag_2S , HgS

Спектр пропускания слоя In_2S_3 на кварце



Рентгенограмма слоя In_2S_3 на силикагеле



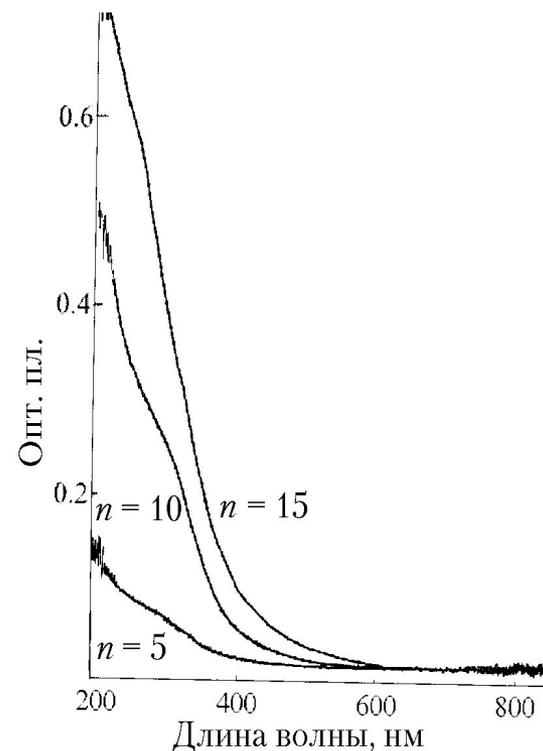
СИНТЕЗ НАНОСЛОЯ ВАНАДАТА ВИСМУТА



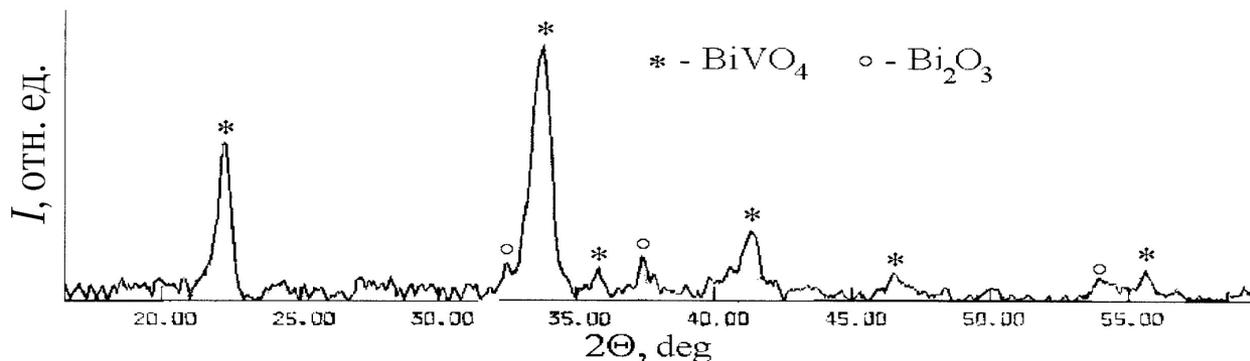
Как следует из таблицы, соотношение Bi/V в слое зависит от pH раствора NaVO_3

№ обр.	pH раствора NaVO_3	Состав компл. V-O-H в р-ре	Соотн. Bi:V в слое
1	2	VO_2^+ ; $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$	1: 0.79
2	3	$\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$	1:1
3	6	$\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$	1:0.3
4	8	$\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$	1:0.3

Спектр пропускания слоя на поверхности кварца



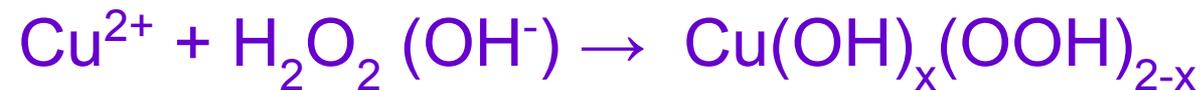
Рентгенограмма слоя



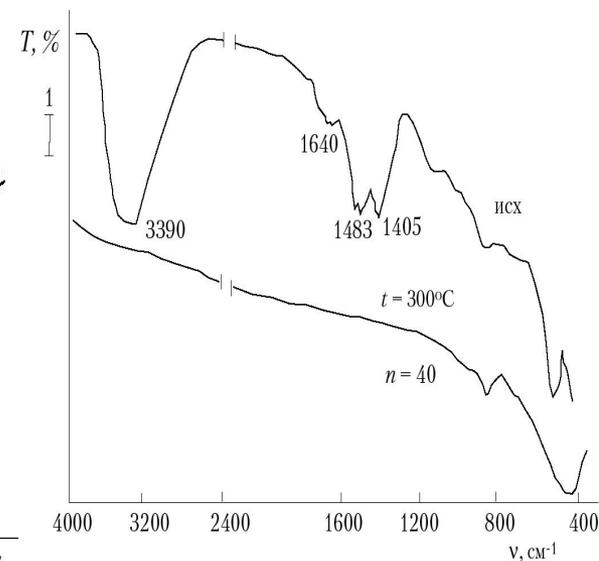
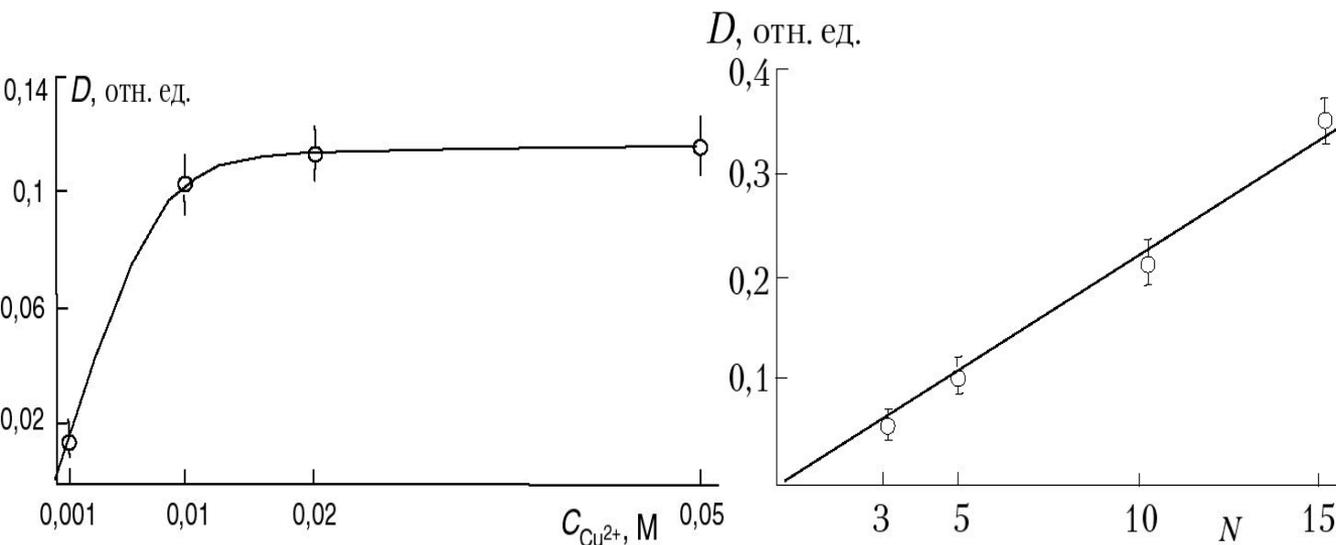
Синтез нанослоев труднораств. гидроксо-пероксидов металлов

Для Cu(II), Zn(II) и Ln(III) их гидроксо-пероксиды менее растворимы, чем соответствующие гидроксиды.

Синтез нанослоев гидроксо-пероксидов проводят путем последовательной и многократной обработки подложки растворами солей данных металлов и слабо-щелочным раствором H_2O_2 .



ИК спектр слоя $Cu(OH)_x(OOH)_y$

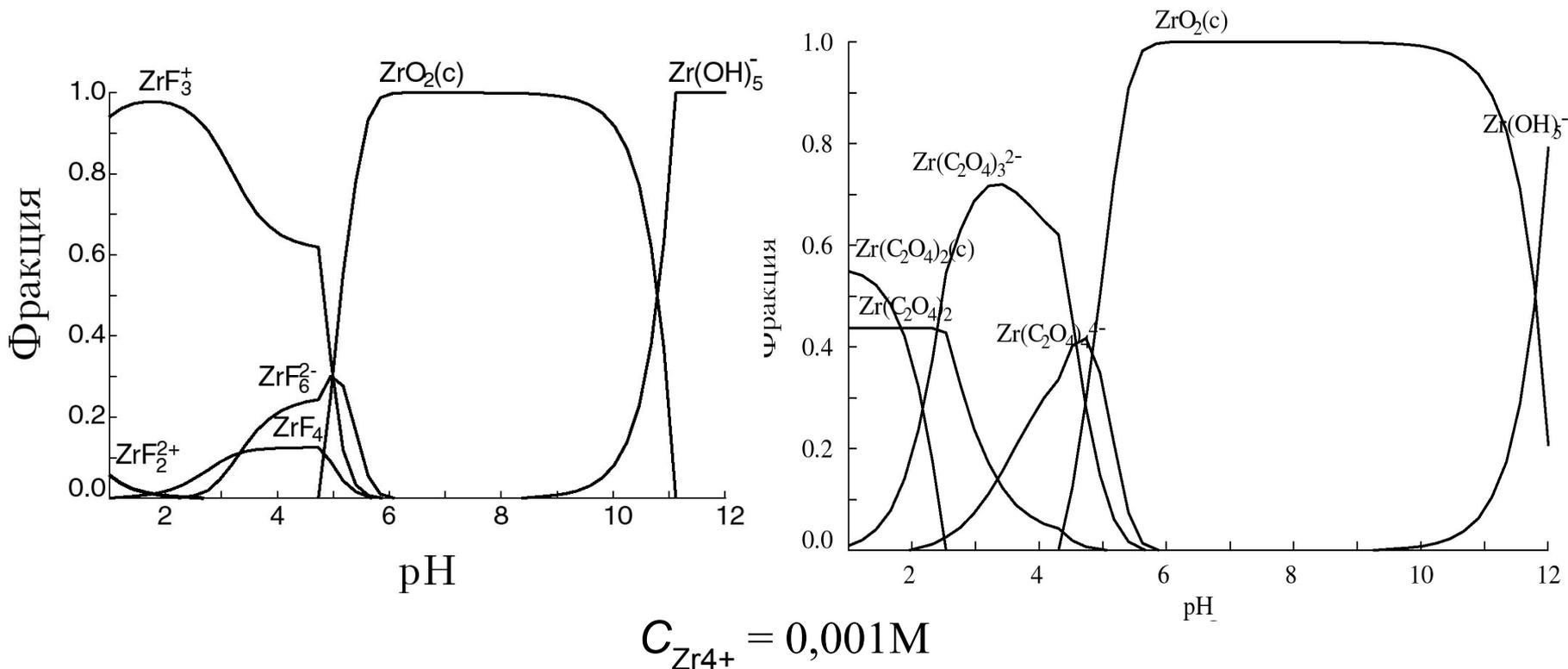


Данным способом синтезированы также слои $ZnO_{1,4} \cdot nH_2O$ и $La^{12}(OH)_{1,9}(OOH)_{1,1} \cdot nH_2O$

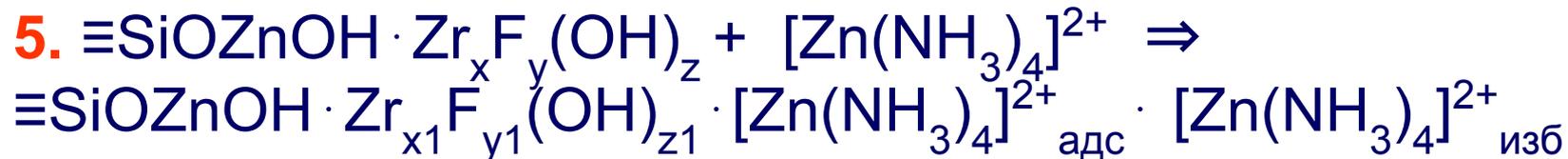
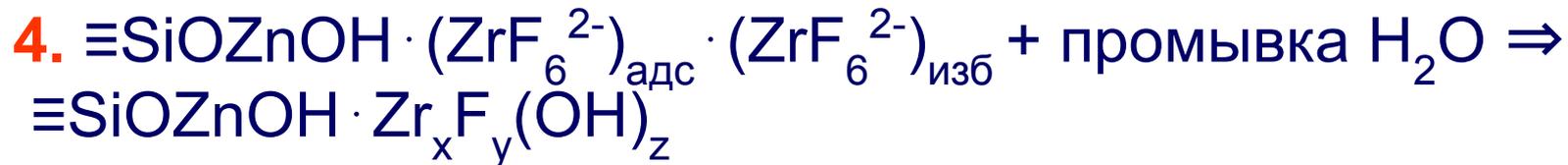
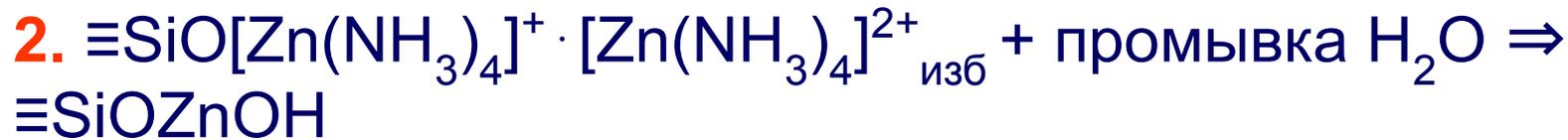
Синтез нанослоев с использованием

фторидных и оксалатных комплексов металлов

Как следует из приведенных ниже расчетных зависимостей, рН осаждения гидроксидов из оксалатных и фторидных комплексов лежит на несколько единиц в более щелочной области, чем рН осаждения из гидрат-гидроксильных комплексов (для раствора соли $ZrCl_4$ он равен примерно 2,5). Это дает возможность синтезировать ZrO_2 -содержащие слои с использованием в качестве одного из реагентов растворов данных комплексов.



СХЕМЫ РЕАКЦИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЯ $Zn_xZrF_y(OH)_z \cdot nH_2O$

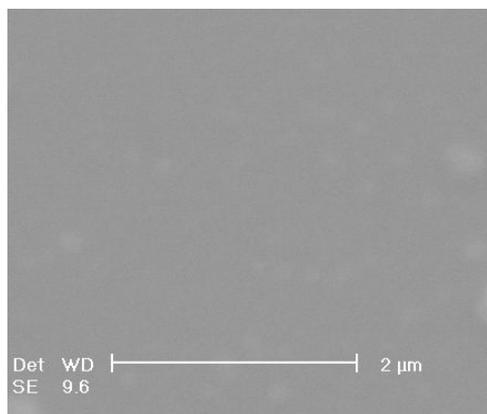


и т.д.

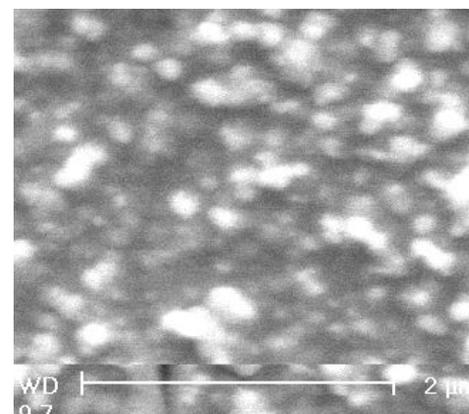
В результате проведения данных реакций на поверхности происходит образование слоя $Zn_xZrF_y(OH)_z \cdot nH_2O$

По аналогии были синтезированы и Cu- Zr(OH)_xF_y-содержащие слои

Растворы реагентов	Состав синтез. слоя	Примеч.
K₂ZrF₆ и Zn(NH₃)₄(NO₃)₂	Zn_{0.08}Zr(OH)_yF_{0.32}·nH₂O	Δd ≈ 2,0 нм
K₂ZrF₆ и Cu(NH₃)₄(NO₃)₂	Cu_{0,04}Zr(OH)_xF_{0,63}·nH₂O	Δd ≈ 2,1 нм

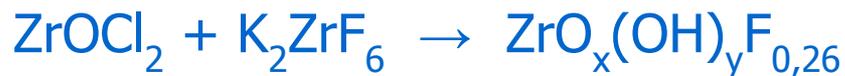


$$N_{\text{Cu}_{0,04}\text{Zr}(\text{OH})_y\text{F}_{0,63}} = 30$$

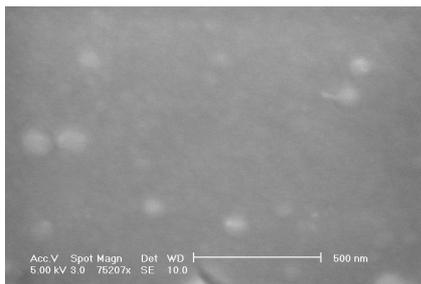
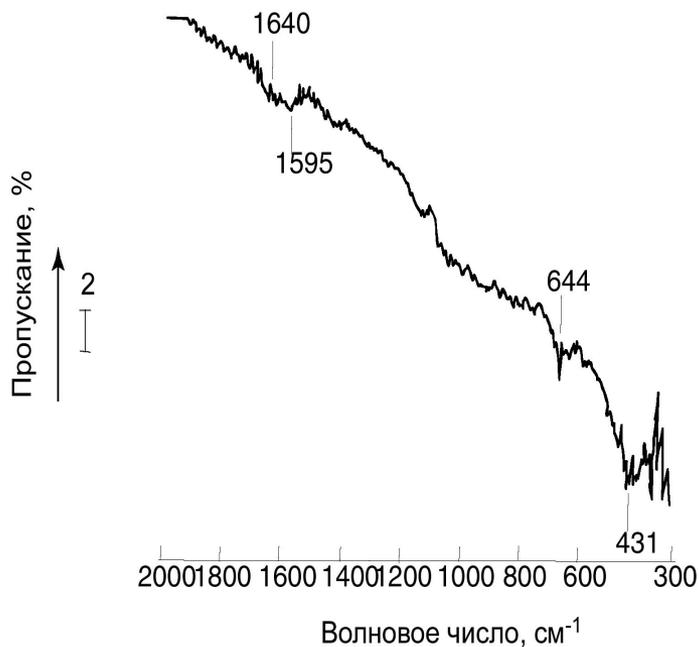


$$N_{\text{Zn}_{0,08}\text{Zr}(\text{OH})_y\text{F}_{0,32}}^{15} = 30$$

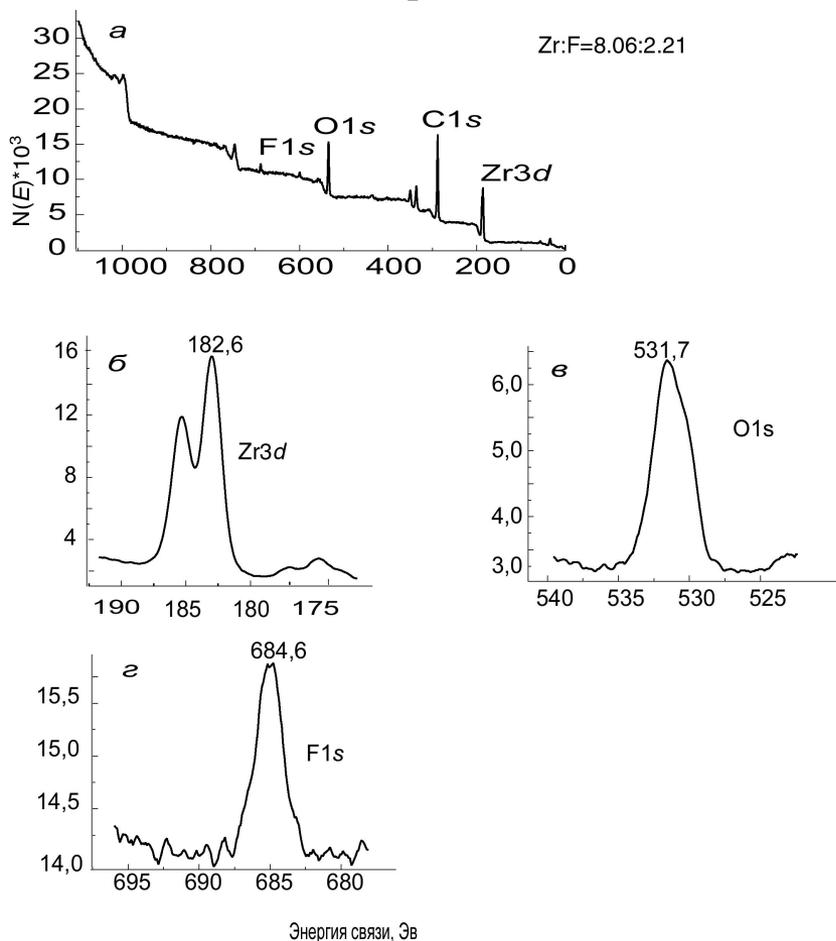
В качестве катион- содержащего реагента может быть и раствор соли Zr^{4+}



ИК спектр пропускания слоя



РФЭ спектр слоя



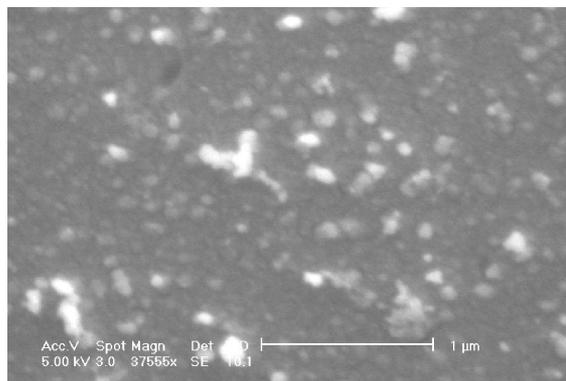
$C_{ZrOCl_2} = 0,01M$

$C_{K_2ZrF_6} = 0,001M,$

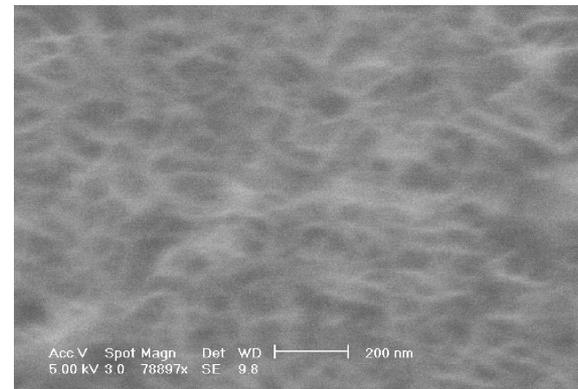
$N = 25^{16}$

РЕАГЕНТЫ И СОСТАВ СЛОЕВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Растворы реагентов	Состав синтез. слоя	Примеч
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $(C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}/C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1/3)$	$\text{Mg}_{1,6}\text{Al}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$	$\Delta d \approx$ 0,6 нм
ZrOCl_2 - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $(C_{\text{ZrOCl}_2}/C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1/3)$ и $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и $\text{NH}_4(\text{OAc})$ $(C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}/C_{\text{NH}_4\text{OAc}} = 1/15)$	$\text{Zn}_{0,13}\text{Zr}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\Delta d \approx$ 0,5 нм
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $(C_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3}/C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1/3)$ и $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и NH_4OAc $(C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}/C_{\text{NH}_4\text{OAc}} = 1/15)$	$\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	



$$N_{\text{Zn}_{0,13}\text{Zr}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y} = 25$$



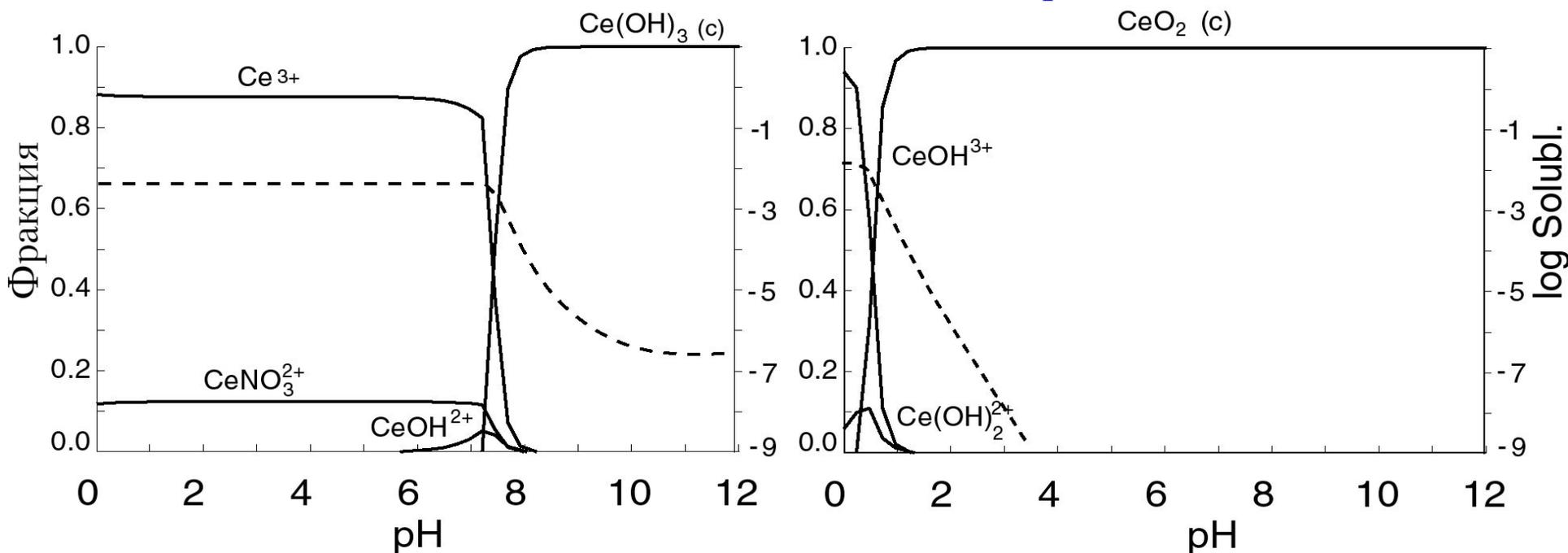
$$N_{\text{Mg}_{1,6}\text{Al}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y} = 35$$

Синтез нанослоев с использованием окисл.-восстан. реакций на поверхности

Синтез основан на уменьшении растворимости гидратированных оксидов металлов при увеличении степени окисления металла

Диаграммы распределения концентраций гидрат-гидроксильных комплексов

Ce^{3+} и Ce^{4+} в зависимости от pH

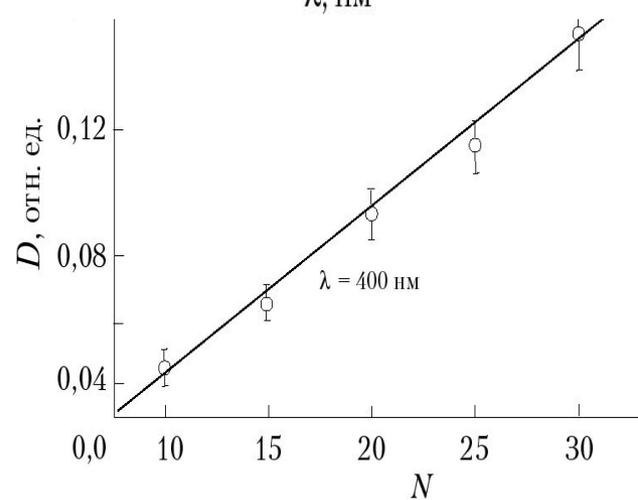
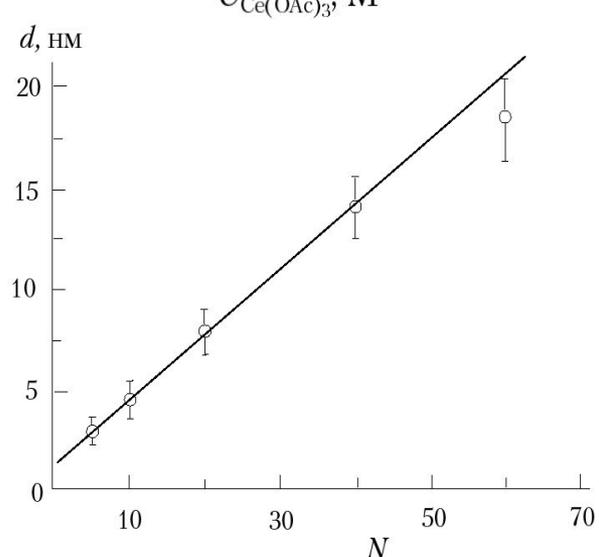
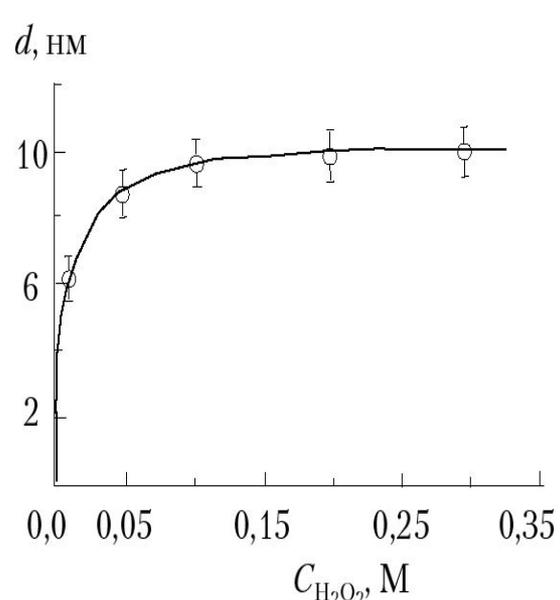
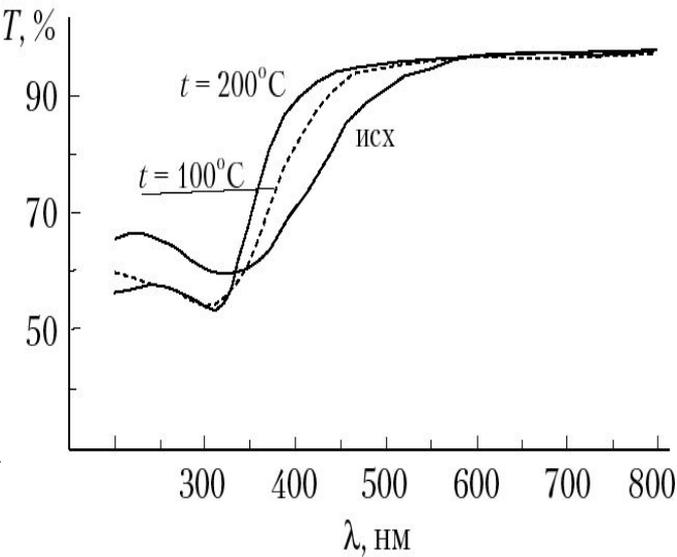
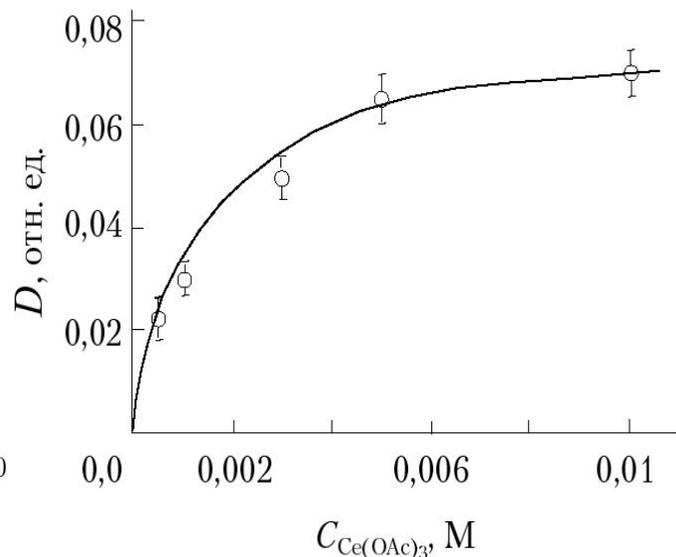
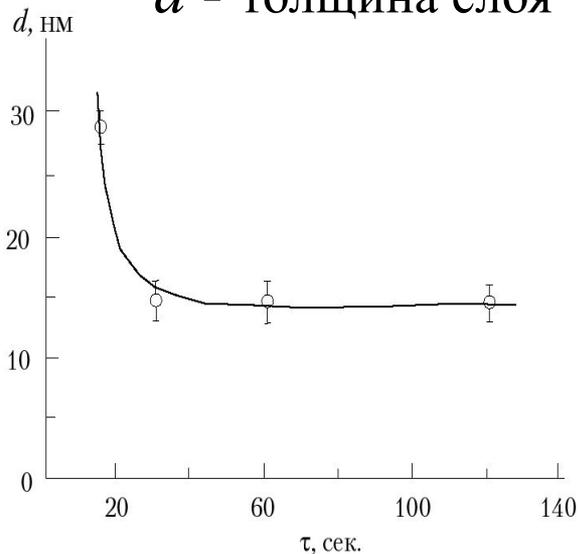


Синтез проводят путем последовательной и попеременной обработки подложки раствором соли металла в низшей степени окисления и раствором окислителя



Результаты исследования кинетики роста слоев $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{OOH})_{4-x}$ на поверхности кремния и кварца

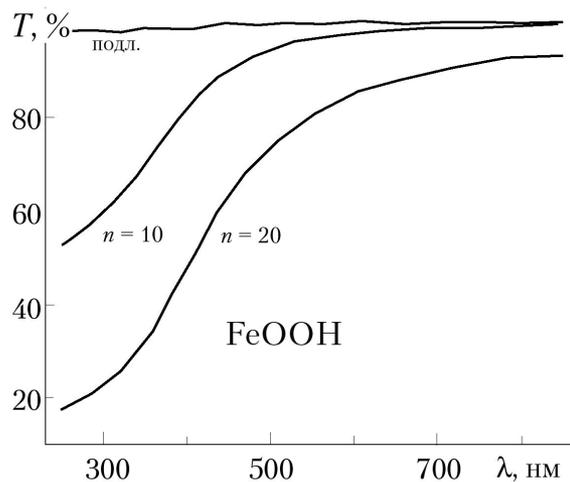
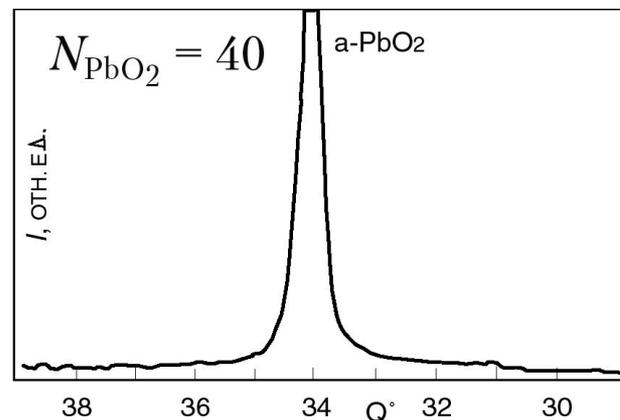
d - толщина слоя



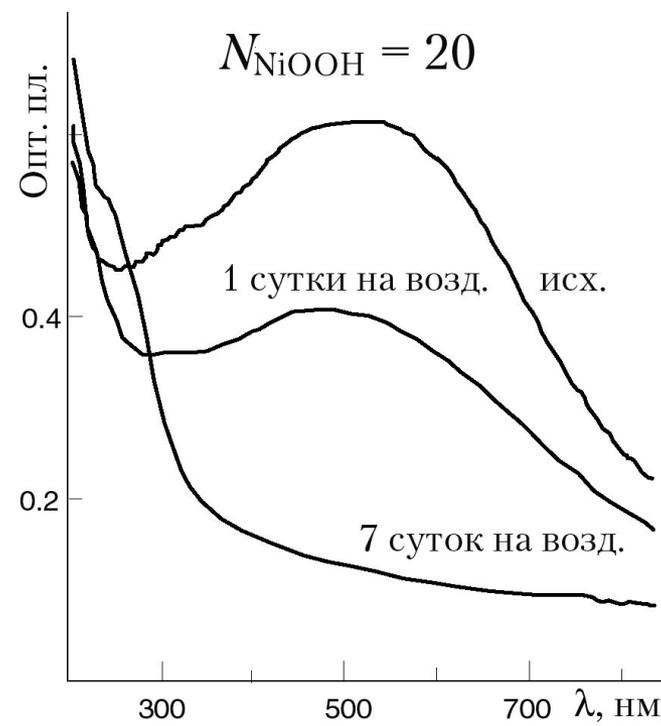
N - число циклов ИН

ПРИМЕРЫ СИНТЕЗА СЛОЕВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ

Растворы реагентов	Состав синтез. слоя
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и H_2O_2 (OH^-)	$\text{CeO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
TlNO_3 и H_2O_2 (OH^-)	$\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KMnO_4 (OH^-)	$\text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2O_2 (OH^-)	FeOOH
$\text{Ni}(\text{OAc})_2$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (OH^-)	NiOOH
$\text{Co}(\text{OAc})_2$ и H_2O_2 (OH^-)	CoOOH



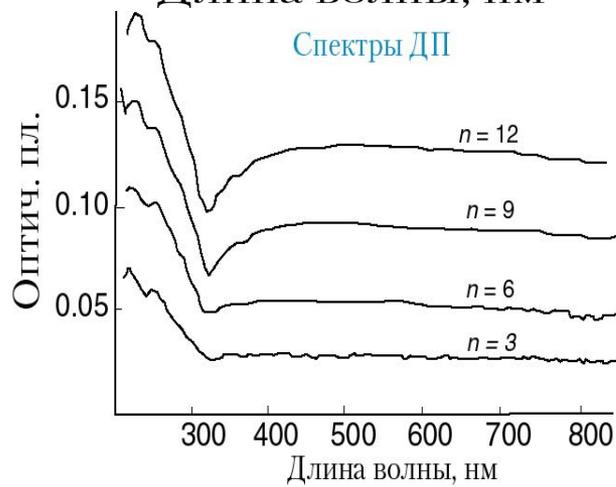
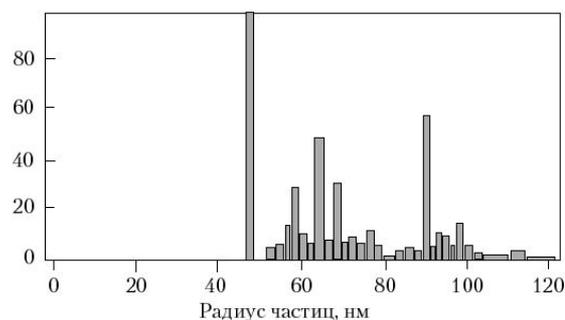
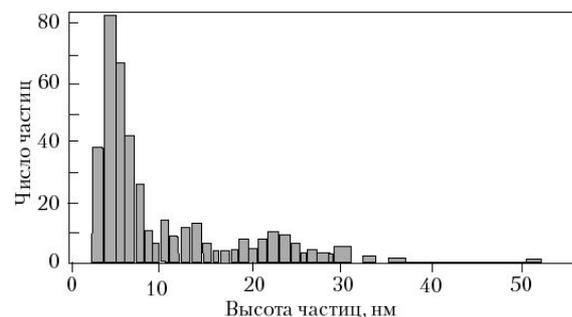
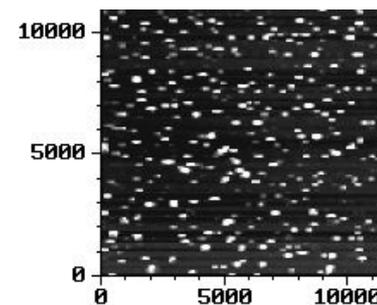
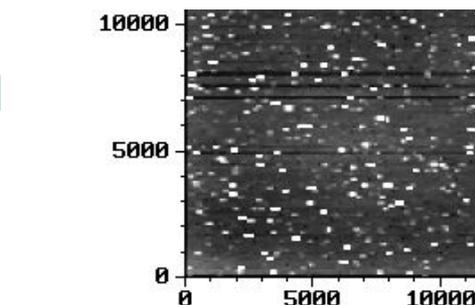
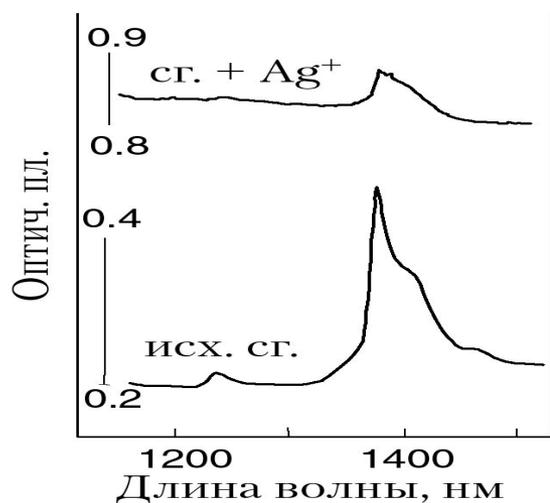
Спектры
пропускания слоев
на поверхности
кварца



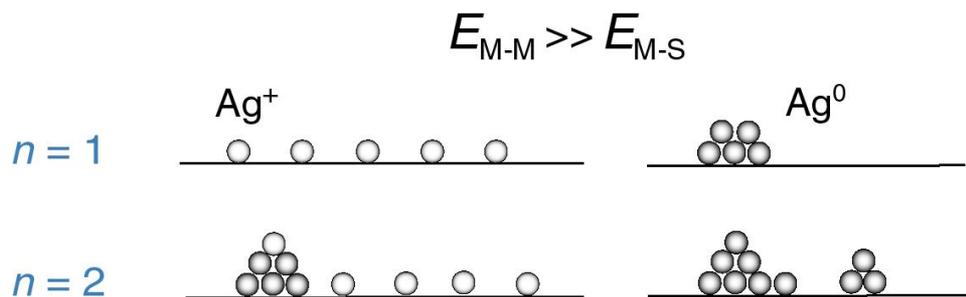
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Ag^0 ПО МЕТОДИКЕ ИН ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АДсорБИРОВАННЫХ КАТИОНОВ СЕРЕБРА



1. $nAg^+ + Red \rightarrow Ag_n^0$
2. $Ag_n^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_{n+1}^+$

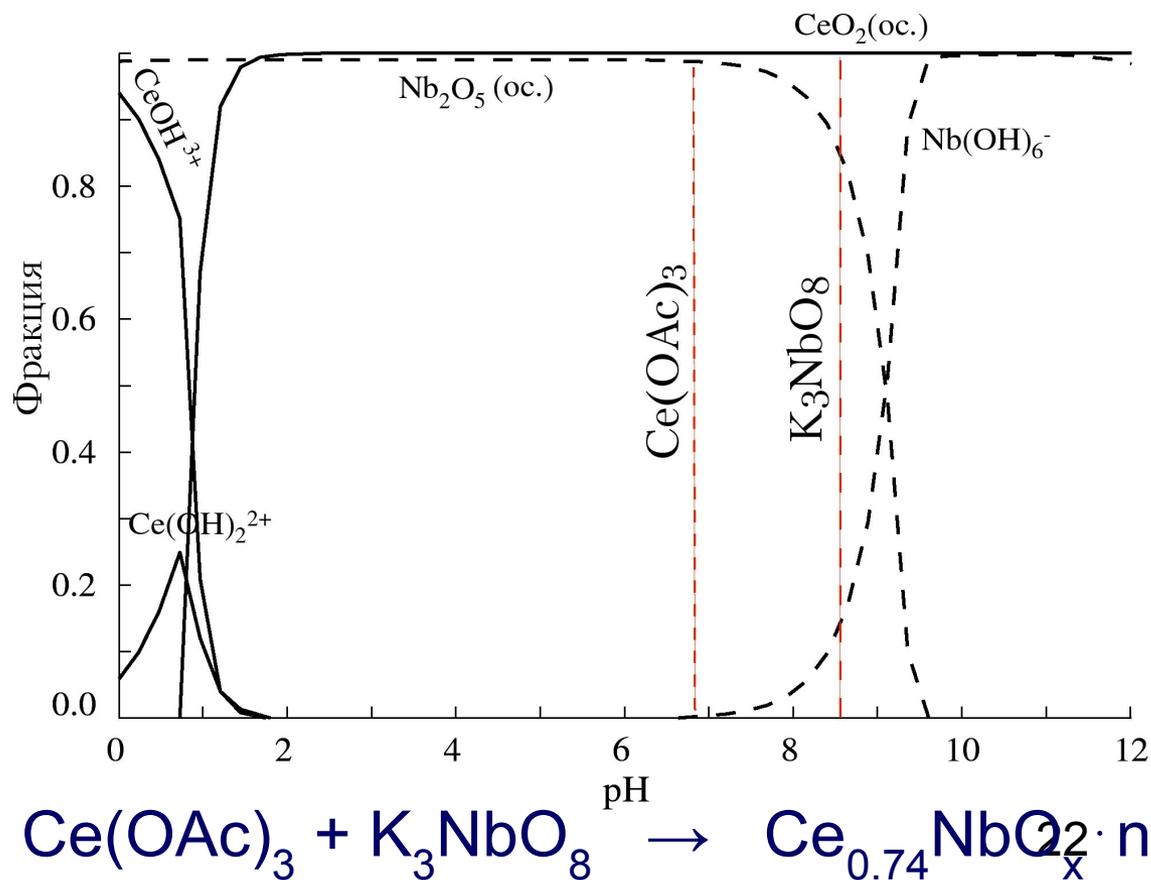


Модель образования наночастиц на поверхности



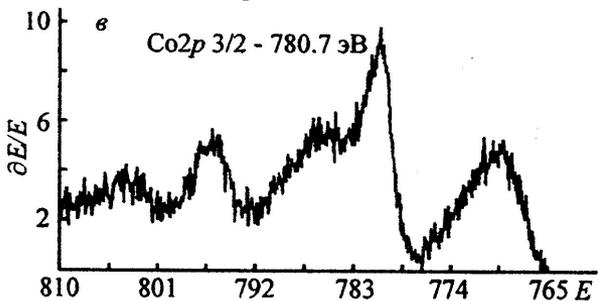
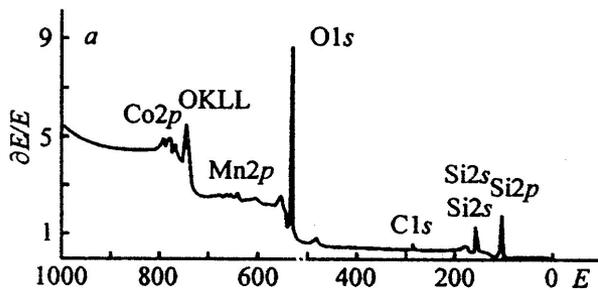
Синтез методом ИН нанослоев двух-компонентных металл-кислородных соединений

При использовании в качестве окислителя пероксидного анионного комплекса металла часть анионов может встраиваться в состав синтезируемого слоя

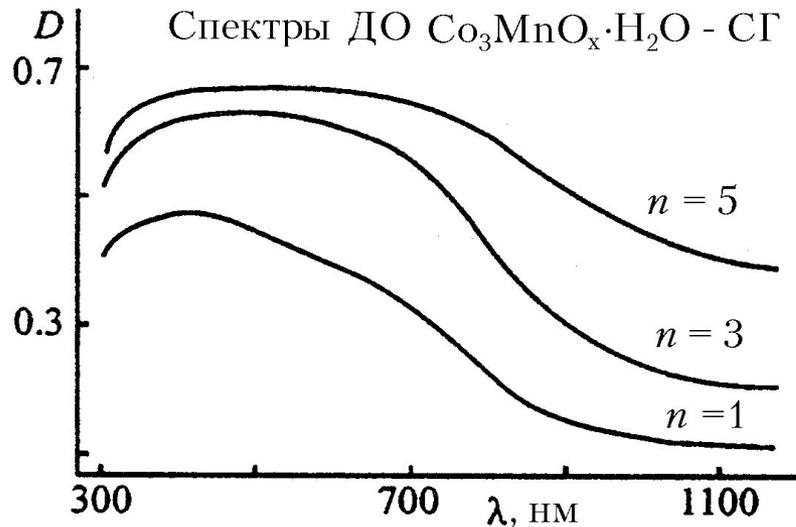




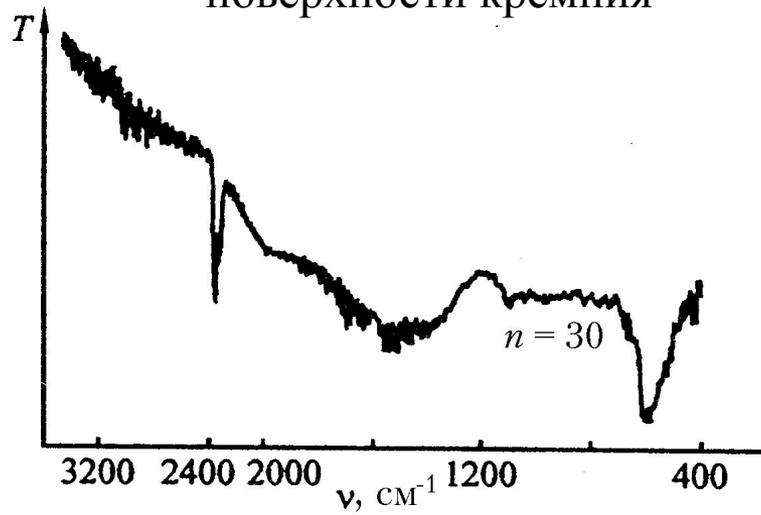
Анионы MnO_4^- в данной реакции являются окислителем и в восстановленной форме также входят в состав слоя



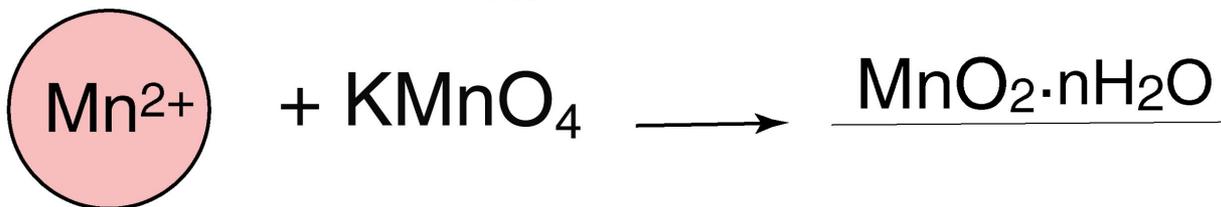
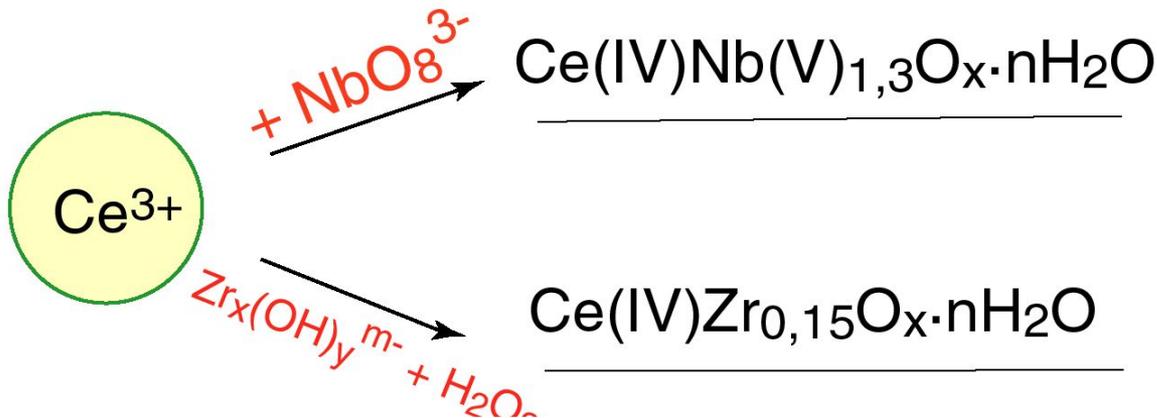
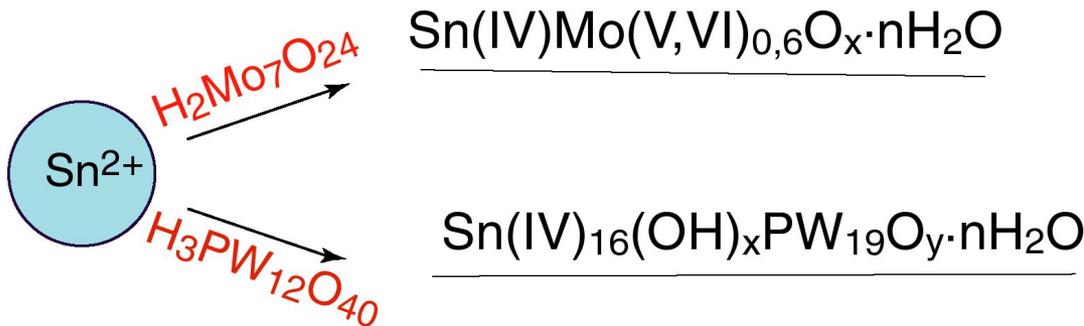
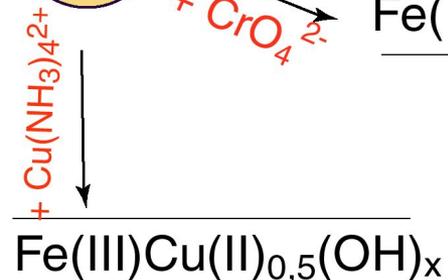
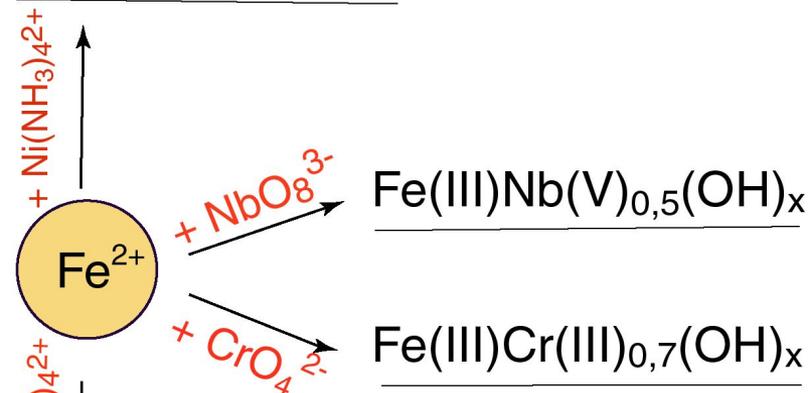
Рентгенофотоэлектронный спектр слоя



ИК спектр пропускания слоя на поверхности кремния

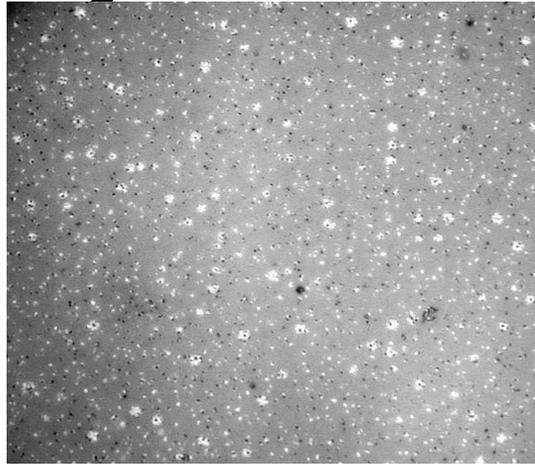


ПРИМЕРЫ СИНТЕЗА ДВУХ- КОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Синтез методом ИН гибридных слоев металла и оксида

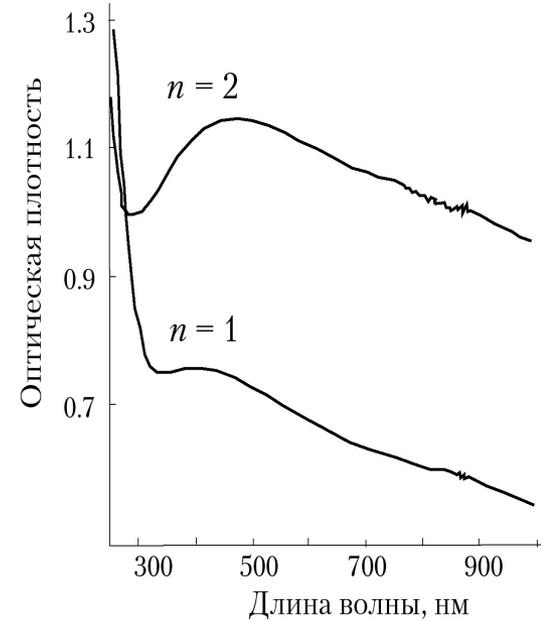
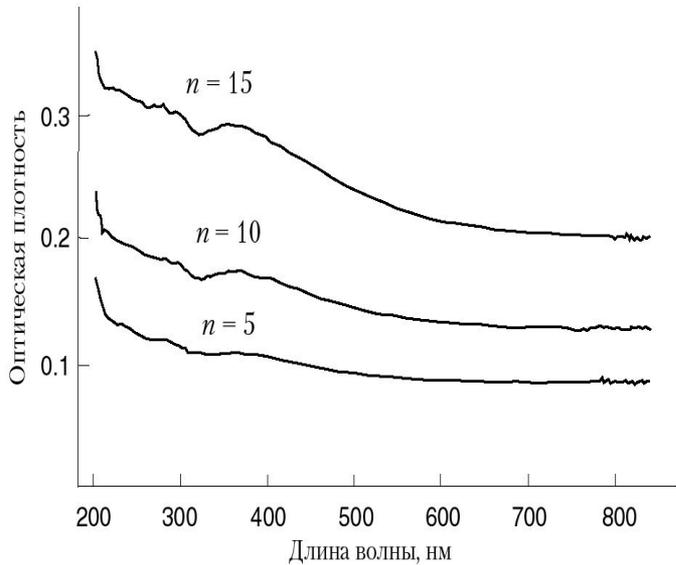
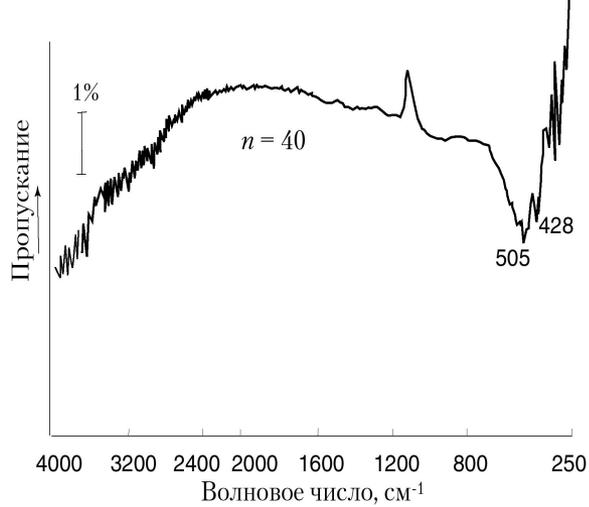
оксида



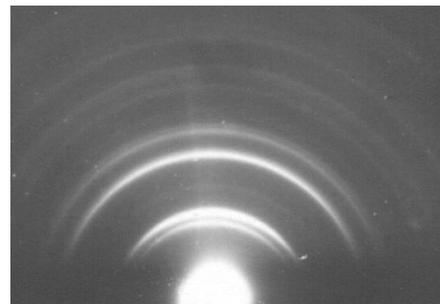
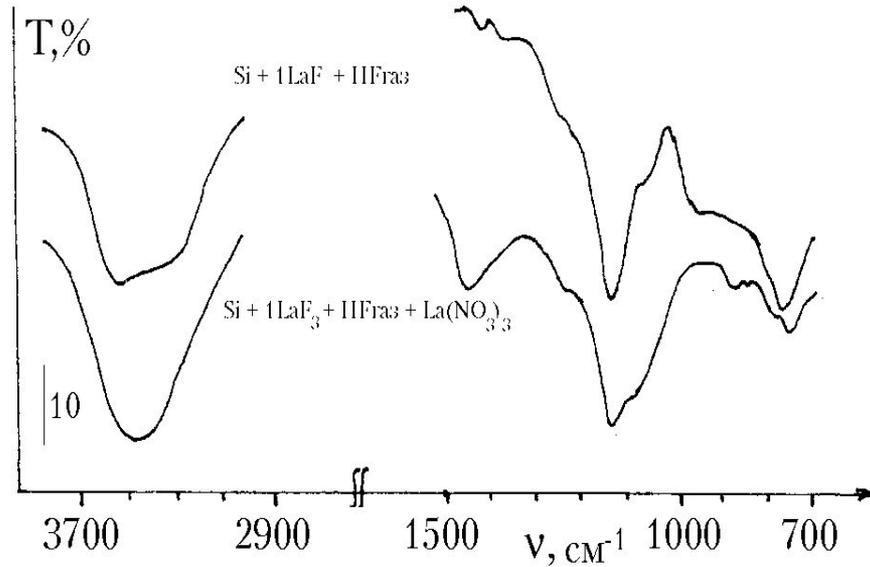
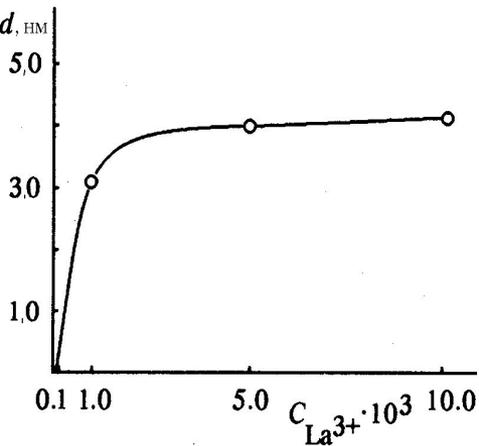
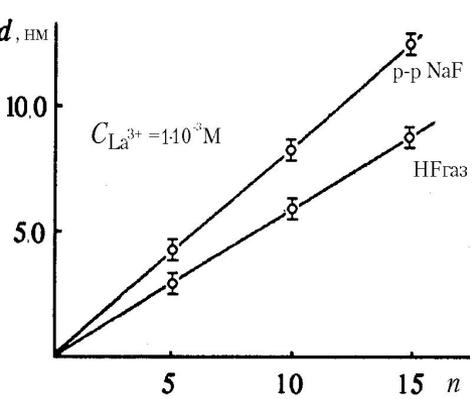
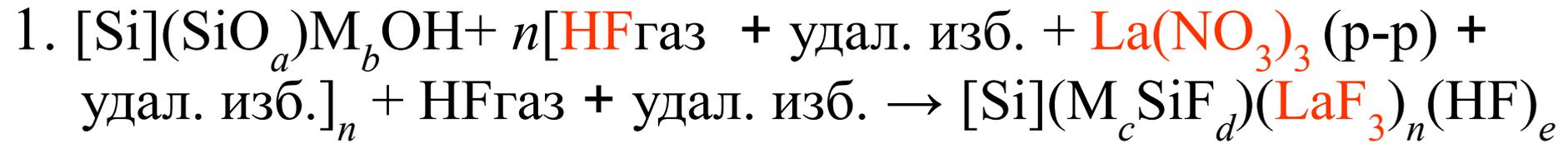
РФЭ спектр слоя на поверхности кремния



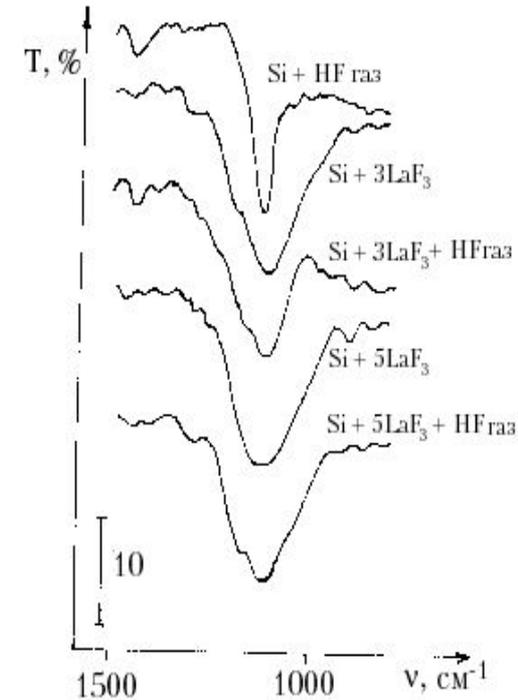
ИК спектр пропускания слоя на поверхности кремния



ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ ИМН



$$a = 0,712, c = 0,732 \text{ нм}$$



Полученный экспериментальный материал, таким образом, указывает на следующие особенности синтеза слоев методами ИН и ИМН:

- возможность прецизионного регулирования толщины слоев и их синтеза на поверхности подложек сколь угодно сложной формы,
- возможность синтеза методом ИН слоев практически всех трудно растворимых веществ, а методом ИМН - тех трудно растворимых, анионы которых существуют при низких температурах в газообразном виде.