### Natuurkunde mei 2004 - jaargang 70 - nummer 5

Het Project Moderne Natuurkunde Het charmante proton Physica-prijs 2004 voor Hans Oerlemans

# **Colloïdale epitaxie:** Kijken naar de vorming van

Colloïden zijn minuscule deeltjes die meestal in een oplossing gedispergeerd zijn. Net als atomaire en moleculaire systemen kunnen colloïden vanuit een gas- of vloeistoffase geordende kristallen vormen als bijvoorbeeld de dichtheid aan colloïdale deeltjes wordt vergroot. Met een confocale microscoop kan de driedimensionale structuur van colloïden in een oplossing bestudeerd worden. Door op de wand van een colloïdale oplossing een goedgekozen patroon aan te brengen, kan kristallisatie van colloïden zodanig beïnvloed worden dat zich kristallen vormen die zonder dat patroon niet voor zouden komen. Bovendien kunnen op een gecontroleerde manier fouten in het kristal worden aangebracht en kan er ín het systeem gekeken worden hoe deze fouten in het kristalrooster worden opgenomen. Jacob Hoogenboom

#### **DRIEDIMENSIONALE ANALYSE**

Het gebruik van systemen van colloïden als modelsysteem voor atomaire en moleculaire thermodynamische processen dateert al uit het begin van de twintigste eeuw. Zo leidde Perrin uit experimenten aan de Brownse diffusie van colloïden en het hoogteprofiel van de colloïdconcentratie de grootte van het getal van Avogadro af. Deze experimenten vormden het eerste bewijs voor het bestaan van atomen en moleculen, een ontdekking waarvoor Perrin in 1926 de Nobelprijs kreeg [1].

Zo'n acht jaar geleden kreeg het onderzoek aan colloïdale modelsystemen een nieuwe impuls toen werd aangetoond dat met behulp van een zogenaamde confocale microscoop (zie figuur 1) een driedimensionale analyse kan worden gemaakt van een colloïdaal systeem tot op een diepte van zo'n

j.p.hoogenboom@utwente.nl



boom

20

Hoogenhet FOM-instituut voor Atoomstudeerde technische naen Molecuulfysica tuurkunde aan de en de Universiteit Universiteit Utrecht onder be-Twente. Zijn afgeleiding van Alfons van Blaadestudeeronderzoek bestond uit comren. Momenteel putersimulaties werkt Jacob als aan het diffusiepostdoc gedrag van kleine onderzoek naar moleculen in eensystemen van gedimensionale mokoppelde fluoresleculaire zeven. In cente moleculen in november 1997 de groep van Niek begon hij zijn van Hulst aan de promotieonder-Universiteit zoek naar colloï-Twente dale epitaxie op

Figuur 1

Schematische weergave van de werking van een confocale microscoop. Het licht waarmee een fluorescent sample wordt belicht (oranje lichtpad) wordt door het objectief gefocusseerd in een sample. Het fluorescente licht dat vanuit het focus uitgezonden wordt (rode lichtpad), wordt door het objectief afgebeeld op de kleine opening van een puntdetector. Fluorescent licht dat van buiten het focus uitgezonden wordt (gestippelde rode lichtpad), wordt voor (of achter) deze opening gefocusseerd en bereikt zo de detector niet. Door nu het focus punt voor punt door een vlak in het sample te bewegen en vervolgens vlak voor vlak door het sample heen, kan een driedimensionale afbeelding van dit sample worden gemaakt.



aan



# metastabiele kristallen

honderd micrometer [2]. Hierbij wordt gebruik gemaakt van deeltjes die voorzien zijn van een fluorescent label. De brekingsindex van het oplosmiddel waarin de deeltjes zich bevinden wordt gelijk gemaakt aan de brekingsindex van de deeltjes zelf, zodat verstrooiing van zowel het licht waarmee de fluorescente verf in de deeltjes wordt geëxciteerd, als van het fluorescentielicht dat vervolgens wordt uitgezonden, verwaarloosbaar is. In een systeem waarin de afstanden tussen de deeltjes kleiner zijn dan de optische resolutie, worden deeltjes met een kernschilvorm gebruikt (zie figuur 2). De niet-fluorescente schil scheidt de afgebeelde intensiteitprofielen van naburige deeltjes zodanig dat deze elk apart waargenomen worden. Op deze manier hebben we een systeem waarvan de driedimensionale structuur direct gere-

construeerd kan worden, hoe hoog de dichtheid aan deeltjes ook is! In figuur 3 is een voorbeeld te zien, waarin een (confocale) blik wordt gegeven op de interne structuur van twee verschillende colloïdale kristallen.

#### **COLLOÏDALE EPITAXIE**

Onder epitaxie, of epitaxiale groei, verstaan we de kristalgroei van een materiaal op het oppervlak van een ander materiaal. Dit externe oppervlak beïnvloedt de groei van het kristal en het kristalrooster doordat het een andere geometrie en periodiciteit kan hebben dan die welke het te groeien kristal zelf zou hebben. Ook zijn in het algemeen de interactiekrachten in het materiaal zelf heel anders dan die tussen het materiaal en het oppervlak. In de praktijk is bijna alle kristalgroei epitaxiale kristalgroei.



Figuur 2

Vorm van een kernschildeeltje. De niet-fluorescente schil zorgt ervoor dat de afbeeldingen van twee tegen elkaar liggende deeltjes afzonderlijk zichtbaar ziin.

### Wat zijn colloïdale deeltjes?

Er is geen strikte definitie van wat colloïdale deeltjes - of kortweg colloïden - precies zijn. In het algemeen verstaat men onder colloïden macroscopische deeltjes van een bepaalde afmeting, namelijk groter dan enkele nanometers, maar kleiner dan een paar micrometer. Volgens deze definitie bestrijken ze de ruimte tussen moleculen aan de ene kant en vaste stoffen of granulaire materialen aan de andere kant (zie de figuur). Voorbeelden van systemen van colloïden zijn melk, bloed en verf (latex). Een belangrijke eigenschap van colloïden is dat ze in een oplossing een zogenaamde Brownse beweging uitvoeren. Een deeltje wordt continu geraakt door talloze, veel kleinere vloeistofmoleculen. Echter, omdat op elk moment het aantal moleculen dat aan de ene kant botst niet precies gelijk hoeft te zijn aan het aantal moleculen aan de andere kant, ondervindt het colloïd een steeds wisselende nettokracht. Als gevolg daarvan beweegt het in steeds willekeurig veranderende richting door de oplossing. Deeltjes die te groot of te traag zijn om zo in beweging te komen worden niet meer tot de colloïden gerekend. Door deze Brownse beweging verandert de microscopische structuur van een systeem van colloïden continu. De manier waarop dit gebeurt, is grotendeels gelijk aan hoe atomaire en moleculaire systemen zich gedragen. Dit betekent dat ook colloïden overgangen vertonen tussen wanordelijke toestanden (een vloeistof- of gasfase) en geordende toestanden (kristalfasen). Het grote voordeel van

colloïden is dat ze, door hun grotere afmetingen en de tijdschalen waarop ze bewegen (zie de figuur), gemakkelijker experimenteel te onderzoeken zijn. Bovendien zijn de interacties tussen de colloïden onderling te manipuleren door de samenstelling van het oplosmiddel te veranderen, of door het oppervlak van de deeltjes met chemische methoden te wijzigen. Zo is het effect van deeltjesinteracties op faseovergangen systematisch te bestuderen.



Een overzicht van verschillende lengte- en tijdschalen en het gebied dat hierin bestreken wordt door colloïdale deeltjes. Colloïden onderscheiden zich van atomen en moleculen enerzijds en granulaire materialen en vaste stoffen anderzijds door hun zogenaamde Brownse beweging.



#### Figuur 3

Voorbeelden van een doorsnede van verschillende colloïdale kristallen, gemaakt met een confocale microscoop. De deeltjes zijn 1,2 micrometer groot. a: Een *body centered cubic*-structuur (bcc) (1) met een confocale opname (11) van het kristalvlak met de grootste dichtheid aan deeltjes. Dit vlak wordt in (1) weergegeven door de rode deeltjes. Als de positie waarop de doorsnede genomen wordt iets wordt veranderd, dan komen ook de deeltjes in de volgende laag in beeld en zien we dus een projectie van twee opeenvolgende kristalvlakken (111). b: In een andere kristalvorm, een *face centered cubic*-kristal (fcc) (1), is de afbeelding van het dichtste vlak (11) bijna gelijk aan die van het bcc-kristal, maar ziet de projectie van twee opeenvolgende vlakken er heel anders uit (111). Uit een hele serie van opeenvolgende opnames kan de positie van alle deeltjes in het kristal worden afgeleid. In het geval van colloïden is het relatief eenvoudig om oppervlakken op dezelfde schaal te bewerken als de typische grootte van de deeltjes zelf. Zo kan een reliëfpatroon worden gemaakt als te zien is in figuur 4. Het patroon kan echter ook uit een selectieve chemische oppervlaktebehandeling bestaan, zodat een rooster op de wand ontstaat, waarin de roosterpunten de colloïden aantrekken of juist afstoten (zie figuur 4c). Als we een colloïdaal kristal laten groeien op zo'n extern wandpatroon spreken we van colloïdale epitaxie. Uiteraard kan dit wandpatroon ook gewoon de rand van een ander colloïdaal kristal zijn. Echter, de patronen die we zelf in reliëf of in chemische structuur, aanbrengen geven ons de mogelijkheid de invloed van zo'n wandpatroon systematisch te bestuderen.

#### HARDE BOLLEN

Zoals al eerder gezegd, is een van de voordelen van colloïdale deeltjes dat we de interacties tussen de deeltjes onderling kunnen manipuleren. De conceptueel eenvoudigste interacties zijn die tussen harde bollen: de deeltjes beïnvloeden elkaar alleen als ze elkaar raken. Het gedrag van harde bollen kan met computersimulaties bestudeerd worden. De uitkomsten van experimenten aan systemen van colloïdale harde bollen lenen zich dan ook voor een vergelijking met wat theoretische modellen voorspellen.



#### Figuur 4

Opnames van wandpatronen zoals die gebruikt kunnen worden voor colloïdale epitaxie. Het patroon kan gevormd worden door een reliëf van afzonderlijke (in afbeelding a) of deels overlappende (in b) gaatjes in een polymeerlaag. Het is echter ook mogelijk om een wandpatroon te maken dat alleen bestaat uit een selectief aangebrachte chemische laag, zoals de lichte, van fluorescente verf voorziene plekken in afbeelding c. De kleine figuur in afbeelding c laat een confocale opname zien van deeltjes op zo'n patroon. De lengte van de schaalbalken is respectievelijk 2 micometer, 1 micrometer en 3 micrometer.



Een van deze, met behulp van colloïdale deeltjes experimenteel bevestigde, voorspellingen is dat harde bollen bij toenemende dichtheid gaan kristalliseren. Als dit gebeurt ordenen de deeltjes zich in een zogenaamde dichtste pakking, de meest effectieve manier om een volume met bollen te vullen. Een dichtste pakking wordt gevormd door elk deeltje in een laag te omgeven door zes buren zodat een hexagonale ordening ontstaat. Op zo'n laag kan, zoals weergegeven in figuur 5, de volgende hexagonale laag op twee manieren gestapeld worden. De stapelingsvolgorde duiden we aan met de letters A, B en C.

Van alle mogelijke opeenstapelingen van hexagonale vlakken is de regelmatige ABCABC-structuur (dit is het fcckristal uit figuur 3, face centered cubic) de meest stabiele kristalvorm. De regelmatige ABAB-structuur, oftewel een hcp-kristal (hexagonal close packed), is de meest onvoordelige of metastabiele stapeling. Stapelingen met andere, regelmatige of onregelmatige, volgorden liggen qua stabiliteit tussen deze twee kristalvormen in. Het verschil in vrije-energie tussen een fcc- en een hcp-stapeling is echter dermate klein, dat het experimenteel heel moeilijk is om een kristal te groeien zonder stapelingsfouten[3]. Een metastabiel hcpkristal van deeltjes met een harde-bolleninteractie was tot voor kort experimenteel nog nooit waargenomen

#### EEN HARDE-BOLLEN-HCP-KRISTAL

Door een slimme doorsnede van een dichtstgepakt harde-bollenkristal te maken, kan een vlak verkregen worden dat precies de stapelingsvolgorde van de hexagonale vlakken in dit kristal laat zien (zie figuur 5). Als we nu, zoals in figuur 5, een wandpatroon kiezen dat een symmetrie heeft die overeenkomt met die in zo'n doorsnede, zou de stapelingsvolgorde vastgelegd kunnen worden in het patroon dat we maken. Een ABAB-patroon zou dan dus moeten leiden tot een ABAB-ordening van de deeltjes boven dit patroon en dus tot een harde-bollen-hcp-kristal.

Dat zo'n wandpatroon ook inderdaad leidt tot de groei van een metastabiel

#### Figuur 5

Twee opeenvolgende lagen in een hexagonaal dichtste pakking (links). Voor de posities van opeenvolgende lagen zijn drie sets van mogelijkheden, in de figuur aangeduid met A, B en C. Als we een doorsnede loodrecht op de hexagonale vlakken kiezen in de richting van de stippellijn, dan bevat deze doorsnede precies de volgorde van de stapeling (hier AB). Rechts is een microscoopopname te zien van een *template* van gaten met een symmetrie volgens zo'n doorsnede, namelijk ABABA... Deze volgorde is karakteristiek voor een hcp-kristal.



#### Figuur 6

Confocale microscopieopnames van colloïdale harde bollen boven een (a) hcp-patroon en boven een (b) 'dubbel-hcp'patroon (ABCBA-patroon). Naast de duidelijk zichtbare deeltjes in focus, zijn ook de deeltjes in de volgende laag vaag zichtbaar (lichtgrijs). In de rechterbovenhoek is een reconstructie op basis van de posities van de deeltjes getekend. Hier is duidelijk te zien dat de ABAB- respectievelijk de ABCBA-volgorde in beide lagen terug te vinden is. De lengte van de schaalbalk is 5 micrometer. Let er op dat we kijken naar de kernschildeeltjes getekend in figuur 2 en dat we dus alleen de fluorescente kern van de deeltjes zien. Als we de afstanden tussen de deeltjes uit onze series opnamen terugrekenen, blijken deze goed overeen te komen met wat we voor harde bollen zouden verwachten.



#### Figuur 7

Een simpel patroon van repulsieve lijnen (lichte banen) blijkt een verrassend rijk effect op de ordening van over lange afstand repulsieve colloïden te hebben. Afhankelijk van de afstand a tussen de lijnen en de dichtheid (uitgedrukt in het volumepercentage aan deeltjes  $\Phi$ ) blijkt zowel de kristalstructuur als de oriëntatie van de kristallen (aangegeven met indices (110) en (100)) te veranderen. Voor al deze volumefracties bleken deze deeltjes boven een vlakke wand een bcc(110)-georiënteerd kristal te vormen. hcp-kristal is te zien in figuur 6. Door kristal met ABCBA-stapeling, een zohet focusvlak van de confocale microscoop laag voor laag door het sample te bewegen, kunnen we zien hoe ver de stapeling zich in de oplossing doorzet. In ons systeem was het kristal zo'n twintig lagen dik en al deze twintig lagen hadden de ABAB-stapeling opgelegd door het wandpatroon[4].

Dat de stapeling van harde-bollencolloïden inderdaad volledig gedirigeerd kan worden door ons wandpatroon kunnen we laten zien door de volgorde op het patroon te veranderen. Als we een patroon met een ABCBA-patroon nemen, dan groeit er een colloïdaal genaamd 'dubbel'-hcp-kristal. Door nu één of enkele posities in het patroon te veranderen kunnen we op een gecontroleerde manier een 'fout' in het kristal inbouwen. Aangezien we een volledige driedimensionale analyse van het systeem kunnen doen, hebben we zo de mogelijkheid te kijken hoe de deeltjes in het kristal reageren op zo'n fout. Bovendien kunnen dergelijke fouten juist aanleiding geven tot interessante, optische eigenschappen. Een van de zaken die wij voor ons hcpkristal bestudeerd hebben, is wat er gebeurt als de afstanden op het pa-



#### Figuur 8

a: Eendimensionale ordening in de oppervlaktelaag van een colloïdaal systeem met lange-drachtsrepulsies. Tussen de deeltjes zijn de lijnen van het wandpatroon nog vaag zichtbaar. De colloïden zijn geheel fluorescent (in tegenstelling tot de harde-bollen-kernschildeeltjes). De afstand die tussen de deeltjes te zien is komt dus geheel voor rekening van de repulsieve interacties. b: 15 micrometer dieper in het kristal is eenzelfde keten-

structuur nog steeds zichtbaar. De schaalbalken zijn 5 micrometer groot.

c: Correlaties tussen de posities van de colloïden onderling, zichtbaar gemaakt op verschillende afstanden tot het wandpatroon. De figuren geven een beeld van de

waarschijnlijkheid dat zich op een bepaalde positie een colloïdaal deeltje bevindt als er zich in het midden ook een deeltje bevindt. De kleurentabel rechts geeft dit weer: wit en rood geven een grote en zwart en blauw een heel kleine waarschijnlijkheid aan. In de eerste laag boven het patroon is de invloed van de lijnen duidelijk zichtbaar en wordt een deeltie boven een liin niet beïnvloed door de posities van de deeltjes eronder. Verder van het wandpatroon af zien we echter dat de posities van deeltjes over steeds grotere afstanden vastgelegd worden: er ontstaat een kristalstructuur. De twee kristalassen (gestippelde lijnen) staan echter niet helemaal loodrecht op elkaar, dit geeft een indicatie dat de structuur nog steeds stress bevat.

troon net niet overeenkomen met de afstanden die in het kristal zouden ontstaan. Zo blijkt bij een bepaalde afwijking het niet-passende hcp-patroon juist aanleiding te geven tot de groei van een perfect fcc-kristal met een andere oriëntatie dan dit fcc-kristal boven een vlakke wand zou hebben. Dit komt overeen met observaties gedaan in atomaire systemen en bevestigt nog eens de analogie tussen atomaire en colloïdale systemen

#### LANGE-DRACHTSINTERACTIES

Zoals reeds eerder vermeld kunnen de interacties tussen de colloïden onderling, of tussen de colloïden en de wand worden veranderd. Zo kunnen we de deeltjes elkaar laten afstoten over afstanden groter dan de diameter van de deeltjes zelf door te spelen met de oppervlaktelading en het oplosmiddel. Bovendien kunnen we een zelfde oppervlaktelading selectief aanbrengen op de wand. Een voorbeeld hiervan is te zien in figuur 7 waar het wandpatroon bestaat uit positief geladen lijnen van hetzelfde polymeer als de colloïden die we hier gebruikt hebben. Zo'n simpel patroon van lijnen blijkt al een grote verscheidenheid aan effecten op de driedimensionale structuur te hebben [5]. Als de afstand tussen de lijnen vergelijkbaar is met de afstanden tussen de deeltjes, kunnen door de afstand tussen de lijnen te variëren verschillende kristalstructuren gevormd worden. Ook hier blijken we kristallen te kunnen laten groeien die zonder wandpatroon niet stabiel zouden zijn. Een interessant effect treedt op als we de afstand tussen de lijnen groter maken dan de mogelijke afstanden tussen de colloïden. In dit geval vormen de deeltjes direct boven het oppervlak ketens tussen de lijnen op het oppervlak, zoals te zien is in figuur 8. Deze ketens blijken door de lijnen volledig van elkaar te worden afgeschermd: er zijn geen correlaties tussen de posities van deeltjes in naburige ketens.

Als we verder van de wand af gaan kijken, zien we dat dezelfde ketenstructuur zich door lijkt te zetten dieper in de oplossing. Uit een analyse van de

correlaties tussen positie van een deeltje en de omringende deeltjes is te zien dat zich verder van de wand toch een driedimensionale regelmatige kristalstructuur ontwikkelt, ondanks het feit dat er boven het wandpatroon slechts eendimensionale ordening was. Op deze manier is te bestuderen hoe (epitaxiaal) geïnduceerde stress zich in het systeem voortzet.

#### CONCLUSIE

Voor twee systemen met heel verschillende interacties tussen de colloïden hebben we laten zien dat een goedgekozen wandpatroon kan leiden tot de kristallisatie van kristalstructuren die zonder dat patroon niet zouden ontstaan. Bovendien hebben we het effect op de driedimensionale kristalstructuur van een epitaxiale afwijking tus-

sen de afstanden in het 'perfecte' kristal enerzijds en de afstanden op het patroon anderzijds op een kwantitatieve manier kunnen bestuderen. Dit maakt het mogelijk om theorieën over epitaxiale kristalgroei te testen op een eenvoudig experimenteel systeem waarbij we controle hebben over het soort van interacties en hun sterkte en de mate van epitaxiale afwijking. Ook kunnen er fouten in het wandpatroon worden ingebracht om zo de vorming van defecten in kristallen en het effect dat zo'n defect heeft op de omringende kristalstructuur te kunnen bestuderen. Door de colloïdale structuur in de tijd te volgen, kan ook de dynamica van epitaxiale kristalgroei gevolgd worden.

Naast het theoretisch belang van colloïdale systemen, zijn colloïdale kristallen ook interessant voor meer toepassingsgericht onderzoek, onder andere om hun optische of fotonische eigenschappen. Met colloïdale epitaxie kunnen we deze eigenschappen middels de kristalsymmetrie of de defecten in de kristalstructuur beïnvloeden.

#### Referenties

- Voor meer informatie over Perrin en de Nobelprijs van 1926 zie bijvoorbeeld: http://www.nobel.se/physics/laureates/1926/i ndex.html.
- 2 A. van Blaaderen en P. Wiltzius, Science 270 (1995), 1177.
- **3** S. Pronk en D. Frenkel, *Journal of Chemical Physics* **110** (1999), 4589.
- 4 J.P. Hoogenboom, A.K. van Langen-Suurling, J. Romijn en A. van Blaaderen, *Physical Review Letters* **90** (2003), 138301.
- 5 J.P. Hoogenboom, A Yethiraj, A.K. van Langen-Suurling, J. Romijn en A. van Blaaderen, *Phyisical Review Letters* **89** (2002), 256104.

### Reactie

## **Teveel toverkracht**

In een 'Leukje' van februari geeft Hugo de Blank een beschouwing over de thermische snelheidsverdeling van luchtmoleculen in een gravitatieveld. Hij wijst op een kenmerkend aspect van de Maxwell-Boltzmann-verdeling: als we in een gedachte-experiment plotsklaps alle botsingen tussen de moleculen zouden uitschakelen, dan blijft deze verdeling onveranderd. Alle andere verdelingsfuncties zouden dan onmiddellijk veranderen. Dit is "de magie van Boltzmann".

De Blank dicht Boltzmann echter meer toverkracht toe dan hij bezit. Je hoeft niet lang na te denken om in te zien dat voor alle verdelingsfuncties die alleen afhangen van de som van de kinetische en potentiële energie geldt dat ze onveranderd zullen blijven als de moleculaire interacties worden uitgeschakeld.

Met andere woorden, het is voldoende dat de verdeling als functie van de snelheid en hoogte van de vorm  $f(v,h) = g(\frac{1}{2}v^2 + gh)$  geschreven kan worden, waarbij g een of andere willekeurige verdeling is. De exponentiële vorm van de verdeling is hiervoor niet noodzakelijk.

De Maxwell-Boltzmann-verdeling is wel speciaal in de zin dat het de enige onder deze functies is die bovendien als een product van een functie van de snelheid en een van de hoogte te schrijven is; dat wil zeggen, het is de enige waarin snelheid en hoogte niet gecorreleerd zijn.

Jos Uffink

Naschrift bij de reactie van Jos Uffink: Jos Uffink stelt terecht dat iedere verdelingsfunctie die alleen van de totale deeltjesenergie afhangt onveranderd blijft als de botsingen worden uitgeschakeld. Dit doet echter niets af aan de "magie van Boltzmann" zoals dat in

het 'Leukje' van februari met een gedachte-experiment werd geïllustreerd. Het gedachte-experiment laat namelijk geen andere verdelingsfunctie van de vorm  $f(v^2/2 + gh)$  toe dan de Boltzmann-verdeling. De afhankelijkheid van de hoogte ligt vast omdat de luchtdrukverdeling p(h) aan het begin van gedachte-experiment bekend het wordt verondersteld. Immers, uit de hydrostatische krachtbalans en de evenredigheid van de druk met de dichtheid (wet van Boyle) weten we al dat de druk exponentieel met de hoogte afneemt. Daarvoor hebben we geen kennis van de kinetische gastheorie en van de snelheidsverdeling van de moleculen nodig. Bij de aldus gegeven luchtdrukverdeling is de snelheidsverdeling van Maxwell-Boltzmann de enige die onveranderd blijft als de interacties worden uitgeschakeld.

Hugo de Blank