



Doctoral Thesis

## **X-ray scattering studies of ordering phenomena in colloids confined in microcavity arrays**

**Author(s):**

Díaz Díaz, Ana

**Publication Date:**

2006

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005288973> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NR. 16851

# X-Ray Scattering Studies of Ordering Phenomena in Colloids Confined in Microcavity Arrays

A B H A N D L U N G  
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

ANA DÍAZ DÍAZ

LIC. PHYS. UNIV. OVIEDO

geboren am 24. July 1979

aus Spanien

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. J. Friso van der Veen, Referent  
Dr. Christian David, Korreferent  
Prof. Dr. Peter Schurtenberger, Korreferent

2006

# Summary

The study of liquids in confinement is relevant from a technological point of view, since thin liquid films act as lubricants, preventing damage due to the friction between two surfaces. After a long history of handling lubricants, it is not yet clear how such systems behave on a microscopic scale when the thickness goes down to a few times the size of the fluid's constituents. Theoretical studies and preliminary measurements of the forces normal to the confining surfaces suggest an arrangement of the molecules in layers parallel to the surfaces, in such a way that an entire number of molecule diameters fits exactly in the confining gap. For the direct determination of the arrangement of the molecules of a fluid in confinement, x-ray diffraction from a brilliant synchrotron source appears to be the most suitable method. This technique can provide atomic resolution and it is optimal for the characterization of periodic systems. However, the experiments carried out in the past found difficulties in dealing with a very small scattering volume and in gaining access to a very thin sample confined between two solid walls.

We have developed a practical method for the study of fluids in confinement which overcomes some limitations of previous experiments. Instead of looking at a single confining slit, we investigate a one-dimensional periodic array of identical slits containing the fluid to be studied. The new container yields a large scattered intensity, since the cross-section of the beam can be taken as large as the whole array. The container consists of an array of narrow cavities etched into a Si wafer by means of electron beam lithography and anisotropic wet etching with KOH, which provides high-aspect-ratio structures with smooth parallel surfaces and cavity widths down to a few hundred nm. Since the width of the cavities is not small enough to induce confinement effects in molecular films, charge-stabilized colloidal suspensions of SiO<sub>2</sub> spheres of ca 100 nm diameter are investigated as scaled-up models of molecular fluids. Apart from yielding an increased intensity, the cavity arrays provide very stable structures, which can be precisely aligned with respect to the x-ray beam. Besides, the design of a microfluidics chamber prevents evaporation and allows the filling of the fluid in the container in an easy and gentle way, very appropriate for data acquisition at a synchrotron beamline. The cavity width can be varied by fabricating several structures on a single Si chip.

The x-ray intensity diffracted from a microcavity array filled with a colloid has

two separate contributions: (a) Bragg scattering from the grating structure formed by the cavities, from which we determine the average density profile of the colloid within the cavities and (b) diffuse scattering arising from short-range correlations within the colloidal fluid. We have developed a simple kinematical theory to describe both contributions.

The ordering/disordering behavior of hard-sphere colloidal suspensions confined in microcavity arrays was investigated in two different experiments. In the first one, high-resolution Bragg scattering measurements were performed on several arrays with different cavity widths. It was found that the colloid profile along the confinement direction is oscillatory, revealing an ordering in layers parallel to the surfaces. The oscillations are found to be strong for cavity widths in which an entire number of hard-sphere diameters fits and weak or absent when this condition is not fulfilled. This behavior is as predicted in theoretical studies and simulations of hard-sphere systems but had not been observed before. In the second experiment, the diffuse scattering from confined hard-sphere colloidal suspensions showed anisotropic structural changes with respect to measurements from bulk suspensions. The observed anisotropy in the structure factor arises from excluded volume effects occurring near the walls of the confining cavity.

# Zusammenfassung

Die Untersuchung von dünnen Flüssigkeitsfilmen zwischen zwei Oberflächen ist in technologischer Hinsicht relevant, da diese zur Schmierung dienen, und so Schäden durch Reibung zwischen den Oberflächen verhindern. Obwohl Schmierstoffe bereits seit langem eingesetzt werden ist noch immer nicht klar, wie sich solche Systeme auf der mikroskopischen Skala verhalten, speziell wenn die Dicke des Schmierfilms nur noch der Grösse von wenigen Schmierstoffteilchen entspricht. Theoretische Untersuchungen sowie vorläufige Messergebnisse der Normalkräfte zwischen zwei planparallelen Oberflächen weisen auf eine Anordnung der Schmierstoffmoleküle in Schichten parallel zu den Oberflächen hin, so dass der Spalt zwischen den Oberflächen ein ganzzahliges Vielfaches des Moleküldurchmessers beträgt. Für eine direkte Untersuchung der Anordnung der Flüssigkeitsmoleküle zwischen zwei Festkörperoberflächen erscheint Röntgenstreuung von hochbrillanter Synchrotronstrahlung als eine geeignete Methode. Diese Technik erlaubt eine Charakterisierung von periodischen Anordnungen mit atomarer Auflösung. Es hat sich jedoch gezeigt, dass solche Experimente ausserordentlich schwierig sind: das Streuvolumen ist naturgemäss sehr klein, des weiteren erweist sich die Zugänglichkeit der dünnen Probe, welche zwischen zwei massiven Platten eingesperrt ist, als sehr begrenzt.

Wir haben im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine praktikable Methode entwickelt, welche einige Schwierigkeiten früherer Experimente überwindet. Anstelle eines einzelnen Flüssigkeitsfilms wird eine periodische Anordnung identischer, flüssigkeitsgefüllter Spalte untersucht. Eine solche Probenumgebung liefert ein starkes Streusignal, da der Querschnitt des einfallenden Strahls so gross wie ein gesamtes Spaltgitter gewählt werden kann. Die Behälter bestehen aus Siliziumchips in welche durch Elektronenstrahlithographie und anisotropes Nassätzen periodische Gitter geätzt werden, deren Schlitze ein hohes Aspektverhältnis, sehr glatte Seitenwände und Schlitzbreiten im Bereich einiger hundert Nanometer aufweisen. Da die Breite der Schlitze nicht klein genug gemacht werden kann, um Ordnungseffekte in molekularen Flüssigkeiten hervorzurufen, dienen statt dessen ladungsstabilisierte kolloidale Suspensionen von  $\text{SiO}_2$ -Kugeln mit etwa 100 nm Durchmesser als Modellsystem. Zusätzlich zu dem viel stärkerem Messsignal bieten die Schlitzgitter sehr stabile Strukturen, welche präzise zum Röntgenstrahl justiert werden können. Des weiteren wurden die Gitter in eine

Mikrofluidikkammer integriert, welche ein Eintrocknen der Flüssigkeit verhindert, und eine sanfte Befüllung des Probenbehälters ermöglicht, was für die Datenaufnahme am Synchrotron essentiell ist. Die Breite der Schlitze wird variiert, indem auf einem einzelnen Siliziumchip eine Vielzahl verschiedener Gitter realisiert wird.

Die gestreute Röntgenintensität eines solchen mit Kolloid befüllten Gitters hat zwei Beiträge: (a) die Bragg-streuung des Gitters, bestehend aus gefüllten Schlitzen, aus der sich das gemittelte Dichteprofil des Kolloids in den Schlitzen ermitteln lässt, und (b) die diffuse Streuung, welche durch die Nahordnung innerhalb der kolloidalen Flüssigkeit verursacht wird. Es wurde eine kinematische Theorie zur Beschreibung beider Anteile entwickelt.

Die Ordnungseffekte der in periodischen Schlitzen eingeschlossenen Kolloide wurden in zwei unterschiedlichen Experimenten untersucht. Im ersten wurden hochauflösende Messungen der Bragg-streuung an Gittern mit unterschiedlichen Schlitzbreiten durchgeführt. Es konnte ein periodisches Dichteprofil des Kolloids in der Richtung senkrecht zu den Schlitzwänden nachgewiesen werden, was eine Anordnung in Schichten belegt. Das Mass der Ordnung war dabei besonders hoch, wenn die Schlitzbreite einem ganzzahligen Vielfachen des Teilchendurchmessers entspricht, während es schwächer ausgeprägt ist oder ganz verschwindet, wenn diese Bedingung verletzt ist. Ein solches Verhalten wurde bereits durch theoretische Untersuchungen vorhergesagt, jedoch noch nie zuvor experimentell beobachtet. In einem zweiten Experiment konnte eine anisotrope Struktur der kolloidalen Lösung beobachtet werden. Diese Anisotropie des Struktur-faktors ist ein Effekt des Ausschlussvolumens in der unmittelbaren Nähe der Schlitzwände.