

Prezentace k přednášce

Základy nanotechnologií

*Základní nanoprvky
Uhlíkové nanostruktury*

*Nanolitografie
Samouspořádání
Skenovací sondová nanolitografie*

1

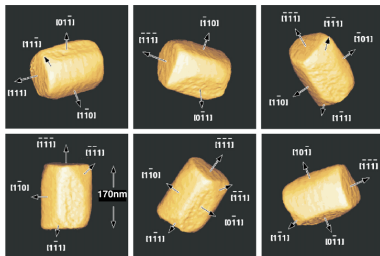
Nanočástice

- cluster, quantum dot, nanoparticle, nanopowder, nanocrystal
- charakteristický parametr: průměr do 100 (500) nm
- velikost/počet atomů nerozlišuje od (bio)molekul
- velikost částice:
 - jedno číslo vhodné jen pro sférické či kubické
 - definice průměru záleží na metodě – ekvivalentní průměr
 - teoretická shoda při stejném principu jen u sférických
 - hromadné
 - dynamický rozptyl světla
 - různé spektroskopie, rtg difrakce
 - elektrické - průchod nanopóry
 - individuální
 - skenovací nebo transmisní elektronová mikroskopie
 - mikroskopie skenující sondou
 - elektronová tomografie

Charakterizační metody

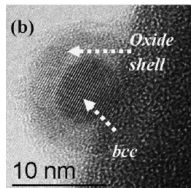
- mikroskopické metody
 - založeny zpravidla na projekci
 - různé definice průměru z projekce, jejich poměry definují nesymetrii
 - jen sférické částice mají stejnou projekci
- hromadná tvorba – monodisperzní vs. polydisperzní
 - problém při charakterizaci hromadnými metodami
- často vykazují lognormální rozložení
- metody nemají stejnou citlivost, např. d^6

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{\left(\ln \frac{d}{d_0}\right)^2}{2\sigma^2}}$$



Morfologie a typy částic

- rozdíly v morfologii
 - sférické, kubické, jehličkové, placaté atd.
- plné nebo duté částice – většinou až u větších
- různé „druhy“ nanočástic:
 - „klasické“ amorfnní či krystalické – co je krystalické
 - jednomolekulové – pro velké makromolekuly
 - core-shell struktury
 - obalované nanočástice
 - nanokontejnery – kapalné jádro obalené pevnou vrstvou
 - inverzní typ: nanobubliny



Mo nanočástice

Problematika přípravy

- vysoká reaktivita nanočástic – spontánní nežádoucí procesy
 - v podstatě neexistuje inertní plyn
 - chovají se odlišně od bulk materiálů
 - citlivé na nečistoty
- tendence k tvorbě aglomerátů/agregátů
 - aglomerát - „nezávislé“ částice spojené dohromady
 - agregát - po shluknutí už tvoří jeden celek
 - nemusí být vratné
 - stabilizace výsledných částic
 - koloidy – suspenze pevných částic v roztoku v termodynamické rovnováze (Farady 1850, zlatý koloid)
 - dispergace pomocí UZ

Top-down metody přípravy

- zřídka přímo pro nanočástice
- mechanické působení – mletí (kulové mlýny), tryskové mletí, otěr, od desítek nm
- tepelné působení – cyklická změna objemu, popraskání, malá tepelná vodivost
- drcení vodním paprskem
- obtížná kontrola výsledné velikosti a tvaru
- narušení vnitřní struktury
- lze použít pro přípravu prekurzorů

Bottom-up přípravy

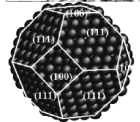
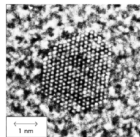
- definované tvary a velikosti
- cílová snaha o větší energetickou účinnost
- snadná možnost modifikace a přípravy složitějších systémů
- dvě základní fáze: nukleace a následný růst
- homogenní vs. heterogenní nukleace
 - v plynném nebo kapalném prostředí
 - na rozhraní (plyn|kapalina)/(kapalina|pevná látka)
 - v případě pevné látky možnost orientace
- následné fáze: Ostwaldovo zrání – sekundární růst, malé krystaly se vlivem velké γ rozpouští, homogenizace velikostí
- metody chemické a fyzikální (zpravidla větší čistota, ale nákladnější)

Rovnovážné tvary částic

- rovnovážný tvar volně rostoucí mikročástice
 - problém minimalizace povrchové energie $E = \sum_i \gamma_i S_i$
 - pro izotropní systémy sféra (pro daný objem/počet atomů nejmenší povrch)
 - pro krystalické (anizotropní systémy) platí **Wulffův teorém**

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{konst.}$$

- nejsnazší odvození – čtverečná soustava s parametry a, c :
 - zachová se objem $V = a^2 c$, vyjádříme $c = V/a^2$
 - povrchová energie $E = 2\gamma_c a^2 + 4\gamma_a a c$, dosadíme za c
 - po minimalizaci máme výsledek $\gamma_c a = \gamma_a c$
- obecným výsledkem pro $T = 0 \text{ K}$ je mnohostěn
- při vyšší teplotách zaoblení, u teploty tání opět sféra
- ne všechny krystaly vyrostou v rovnováze



Co, asi 1 000 at

Rovnovážné tvary částic

- problémy pro nanočástice:
 - teorém zohledňuje plochy, hrany se zanedbávají
 - nanočástice má větší počet atomů na hranách
 - totéž platí pro rohy
 - problémy se změnou vnitřní struktury (např. ikosaedr není krystalická forma) a fluktuací
 - problém větší interakce s okolím
 - tvary se narušují v reaktivním prostředí
 - lepší (ale náročnější) – atomární simulace
- částice na podložce
 - Wulffův-Kaischewův teorém $\frac{\Delta h}{h_i} = \frac{E_{adh}}{\gamma_i}$
 - Δh je seříznutí mnohostěnu, E_{adh} adhezní energie rovná práci nutné k oddálení krystalu od podložky
 - problémy s hranami, různými mřížkami, nečistotami apod.

Kinetická omezení

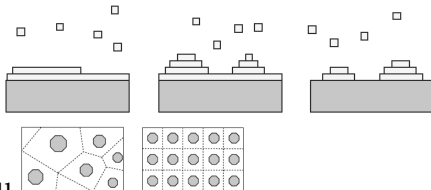
- uvedené tvary platí jen bez kinetických omezení a v rovnováze
- při růstu částic není rovnovážný stav, existuje přesycení S
- tvar částice závisí na růstu různých stran
 - ploché stěny nemohou růst při nízkém S
 - stupňovité stěny rostou, pokud je adatom na okraji stupně, jinak je nutná difúze
 - uzlové stěny – rostou nejrychleji, každý adatom je v místě růstu
- vliv má také anizotropie prostředí
 - omezení podložkou
 - způsob „doručování“ atomů – anizotropie povrchové difúze
 - srůst dvou krystalů
- výše uvedené vypovídá o morfologii, nic o velikosti
- z pohledu termodynamiky: nízká teplota přípravy → velké částice, vysoká teplota → malé částice

Fyzikální metody přípravy

- v principu využívají vaporizaci výchozího pevného materiálu
- vznik přesycení S a následná kondenzace (přechod rozhraní plyn/pevná látka ve fázovém diagramu)
- lze řídit spínáním odpařování, nebo chlazením atomů (inertní plyn)
- náhodné srážkové procesy vedou k široké *nesymetrické* distribuci velikosti částic
- homogenní nukleace
 - částice rostou volně v objemu kapaliny/plynu
 - volná entalpie zárodku $\Delta G = \Delta G_{\text{obj}} + \Delta G_{\text{povrch}}$
 - proč volná entalpie $G = U - TS - pV$: pro systémy s konst. T, p , bez látkové výměny popisuje dostupnou užitečnou práci, analogie potenciální energie v mechanice; $\Delta G < 0$ spontánní proces
 - po zavedení měrných veličin $\Delta G = -\frac{4\pi}{3}R^3 \Delta g_{\text{obj}} + 4\pi R^2 \gamma$
 - existence kritického rozměru: z minima ΔG , $R_{\text{krit}} = \frac{2\gamma}{\Delta g_{\text{obj}}}$
 - vytvoří-li se zárodek s $R > R_{\text{krit}}$, může začít růst (při nízké teplotě)

Fyzikální metody přípravy

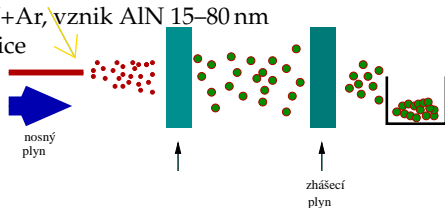
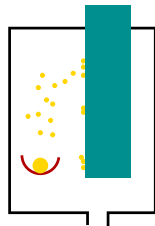
- heterogenní nukleace:
 - růst částic na rozhraní, nejčastěji povrchu pevné látky
 - vhodně strukturované podložky – přírodně nebo uměle, nukleační centra
 - tři modely růstu podle vzájemné „smáčivosti“ dopadajících atomů
 - Frank-van der Merwe – vrstva po vrstvě, nelze pro částice
 - Volmer-Weber – nukleace malých klastrů přímo, atomy se přichycují, např. pro $\gamma_{\text{sub}} < \gamma_{\text{ad}} + \gamma_{\text{int}}$
 - Stranski-Krastanov – začíná jako 2D, pokračuje jako 3D



- zóny záchytu

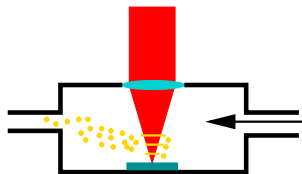
Kondenzace

- využívá inertních atomů
- tepelné odpařování kovu ve vakuu
- malé množství inertního plynu – termalizace kovu
- kondenzace na válci chlazeném kapalným dusíkem
- částice se pak seškrábnou
- výroba oxidů – malé množství kyslíku
- základní konstrukce má celou řadu rozšíření
 - použití elektrického oblouku
 - př. katoda W, anoda Al, plyn N+Ar, vznik AlN 15–80 nm
 - velká koncentrace → velké částice
 - nosný plyn místo tepelné difúze
 - řízení distribuce
 - omezení reakční zóny
 - rychlé zchlazení za ní



Laserová ablace

- energii dodává pulzní laser
 - jako prekurzor lze použít i oxidy či slitiny
- laserový svazek je fokuzován na jedno místo
- krátký pulz zahřeje cíl nad 1 300 K
 - rychlost vede k zachování stechiometrie
- lze použít i v kapalině



Laserová pyrolýza

- v prostoru je prekurzor spolu s nosným inertním plynem (např. SF_6)
- jeden z nich absorbuje záření laseru
- to vede k rozpadu prekurzoru, uvolní se kovový atom
- následné procesy jako u předchozích
- příklady: Si z SiH_4 , Co z $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Termické reakce (termolýza) v pevné fázi

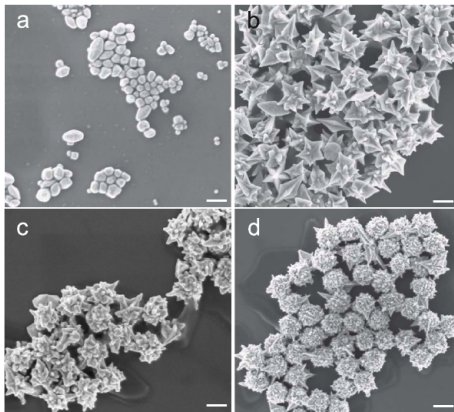
- termální dekompozice – rozklad prekurzoru vlivem teploty
 - prekurzor je v práškové formě
 - rozložené zbytky začnou vytvářet zárodky a růst
 - proces ovlivněn teplotou, okolní atmosférou, tloušťkou vrstvy
 - tvorba částic může probíhat v matrici prekurzoru
 - někdy je třeba prekurzor vymýt
 - ekonomické a jednoduché (pec)
 - vhodná volba prekurzoru (látka i velikost)
- rozklad Fe sloučenin (octany, šřavelany a další) pro přípravu oxidů železa
- rozklad LiN_3 : vložit do trubice, zahřát na 400°C , rozloží se na plynný N_2 (dočasný nárůst tlaku), částice do 5 nm

Chemické kapalně metody

- probíhají chemické reakce v kapalně fázi
- redukce kovových solí: $M^{z+} + R \rightarrow M^0 + R^{z+}$
 - vhodné pro vzácné kovy, redukční činidlo např. citráty, NaBH_4
 - čím intenzivnější redukční činidlo, tím menší částice
 - $\text{MoCl}_3 + 3\text{NaBEt}_3\text{H} \rightarrow \text{Mo} + 3\text{NaCl} + 3\text{BEt}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2$, Et je radikál ethylu $-\text{C}_2\text{H}_5$
 - redukce z HAuCl_4 pomocí citrátu sodného $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ nebo tetrahydridoboritanem sodným NaBH_4
 - redukce dusičnanu stříbrného AgNO_3 pomocí citrátu sodného
 - zpravidla za vyšších teplot
 - možnost ovlivnění např. laserem – světlo dopadá na rotující disk, v místě ohřátí disku dojde k reakci, velikost lze řídit intenzitou svazku a rychlostí rotace
- redukce kovových solí ozářením
 - jakékoliv záření – rtg, gama, elektrony, světlo, UZ
 - redukují fotoaktivované sloučeniny
- sol-gel metody – pro částice oxidů, při nízkých teplotách

Ukázka ovlivnění morfologie

- vychází se z HAuCl_4 , přidává se vodný roztok kyseliny askorbové
- změna poměru mění morfologii částic

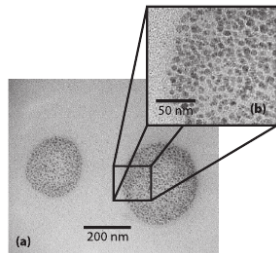


Biologické metody

- jedna z možností „green approach“
- magnetotaktické bakterie
 - speciální bakterie orientující se v mag. poli
 - částice oxidu železitého
 - náročné na pěstování
 - syntéza uvnitř bakterií
- extracelulární syntéza
 - vhodná bakterie redukuje kovy
 - dochází ke kondenzaci na jejich povrchu

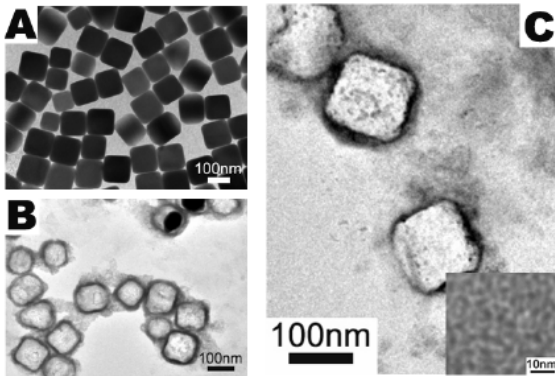
Speciální metody přípravy

- redukce filmu pomocí SPM hrotu (př. $\text{AgI} \rightarrow \text{Ag}$)
- lokální oxidace pomocí SPM
- iontová implantace Si do SiO_2 vrstvy
- fázová segregace žíháním pevného materiálu (např. cementit Fe_3C)
- chemická reakce v omezeném objemu (micely, W/O)
- syntéza na rozhraní kapaliny – ploché částice
- syntéza superčástic z nanočástic pomocí povrchových akustických vln
- exploze (nebo jen zahřátí) drátů



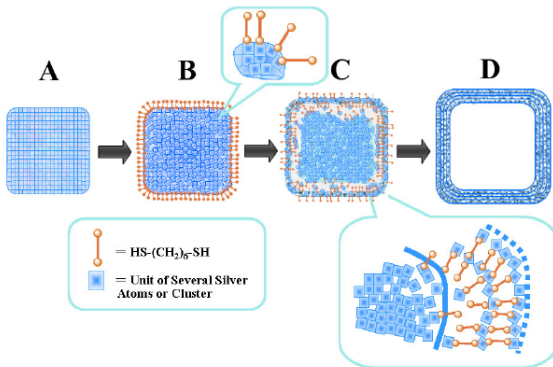
Výroba dutých Ag nanočástic

- základem je nanokrystal Ag s vhodnou morfologií (<http://stacks.iop.org/Nano/19/045607>)
- umístění do roztoku s dithiolem: rozpouštění vnitřku



Výroba dutých Ag nanočástic

- základem je nanokrystal Ag s vhodnou morfologií (<http://stacks.iop.org/Nano/19/045607>)
- umístění do roztoku s dithiolem: rozpouštění vnitřku

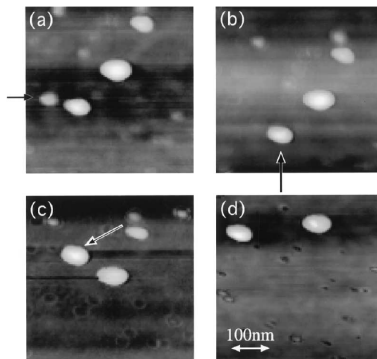


Stabilizace částic

- pasivace (core-shell, obalované) – např. Fe na Fe_2O_3
- elektrostatická stabilizace
 - na povrchu částice se vytvoří náboj vlivem okolního prostředí
 - mezi dvěma částicemi působí vdW a elektrostat. interakce
 - nelze stabilizovat vícefázové systémy
 - částice nesmí být citlivé na elektrolyt
- sterická stabilizace
 - pokrytí polymerními molekulami
 - vrstvy na částicích se vzájemně odpuzují
 - lze dosáhnout vysokých hustot
 - vrstva zároveň brání difúzi atomů (částice neroste)

Kapalné nanočástice

- teplota tání klesá s velikostí částice
- částice In ($T_t \approx 157^\circ\text{C}$), manipulace pomocí SPM

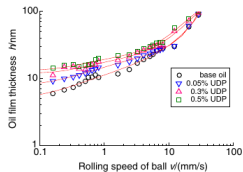


Aplikace základních nanostruktur

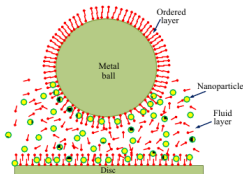
- rozšíření aplikací z mikrosvěta:
 - nanočástice pro leštění
 - ochranné povlaky z nanofilmů
- mnohdy jen marketingové triky nebo bez doložené účinnosti
- často se neřeší dopady aplikací
- <http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/browse/>
- vybrané aplikace nanočástic:
 - SiO₂ brání srážení vody na skle
 - Ce nanočástice jako aditiva do benzínu
 - vodivé inkousty pro inkjet

Mechanické vlastnosti

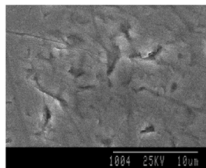
- lubrikanty (rolling/sliding)
 - polyester s nanodiamantem



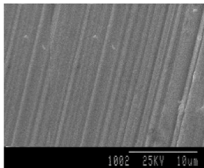
(a)



(b)



(c)



(d)

Využití plochy povrchu

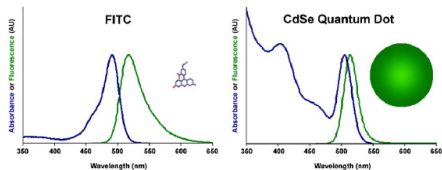
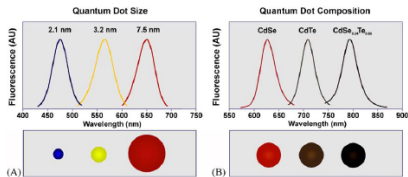
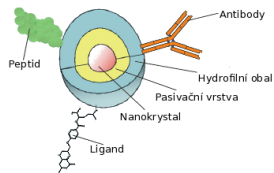
- katalýza – změna rychlosti chemické reakce
 - často pevná látka, záleží na ploše povrchu – základní zákonitost
 - specifická plocha povrchu m^2/g
 - u nanočástic extrémně vysoká (až $1\,000\text{ m}^2/\text{g}$)
 - u nano závisí i na jiných parametrech, např. krystalové struktuře
- fotokatalýza TiO_2
- Au – objemově inertní, nanočástice pod 5 nm katalyzují CO
- nanočástice mohou být zárodky pro další struktury
- plocha povrchu pro reakce: detoxikace území, čištění vod (Fe_2O_3)

Využití optických vlastností

- optické vlastnosti se mění s velikostí částic (posuv absorpčních křivek)
 - ochranné UV filtry z nanočástic TiO_2 (není bílý)
 - barvení skla – nejstarší aplikace „nanotechnologií“
 - rtěnky (Fe_2O_3)
- 1D řetízky částic lze použít jako vlnovody
- kovové částice zvyšují intenzitu Ramanova záření (obecně el. pole)
- citlivé senzory prostředí (např. Au nanočástice, detekce Hg^{2+})
- barevný tisk

Fluorescenční značky

- větší fluorescenční kvantový zisk
- nedochází k vyblednutí
- větší posuv frekvence
- užší emisní spektrum
- vícebarevné zobrazování
- jsou o řád větší – větší deformace
- dražší než organická barviva



Lékařství a bioaplikace

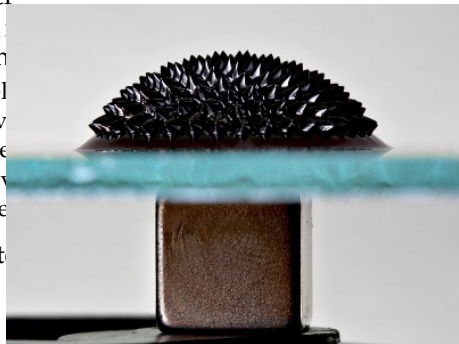
- kontrastní látky – MRI
- hypertermie
- doručování a uvolňování léčiv
- zachycování virů
- antibakteriální účinky stříbra
 - i makroskopické
 - příprava „čisté“ vody
 - textil
 - antibakteriální obvazy
 - chirurgické nitě
 - obvazy na zapáchající rány
 - oblečení (ponožky)
- obdobně Se nanočástice jako antibiotikum

Nanofluidy

- systém nanočástic v kapalině (nutná stabilizace)
- využití např. chlazení – zvýšení tepelné vodivosti, ovlivnění viskozity
- ferrofluidy
 - koloidní systém z magnetických nanočástic ~ 10 nm
 - surfaktanty zabraňují aglomeraci
 - bez vnějšího magnetického pole nulový moment
 - vnější DC mag. pole částice orientuje (podobnost s kapalnými krystaly)
 - vytváří se řetízky částic paralelně s polem
 - čím větší pole, tím více částic v řetízcích
 - pro pole kolmé k filmu vytvářejí konce řetízků hexagonální uspořádání
 - vzdálenost řetízků d závisí na velikosti pole
 - může dojít až k zamrznutí – pevná látka
 - mag. „ježek“ – nad prahovou intenzitou, minimalizuje mag. energii

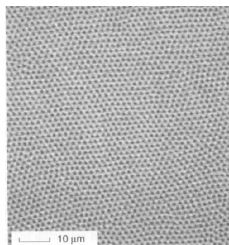
Nanofluidy

- systém nanočástic v kapalině (nutná stabilizace)
- využití např. chlazení – zvýšení tepelné vodivosti, ovlivnění viskozity
- ferrofluidy
 - koloidní systém z magnetických nanočástic ~ 10 nm
 - surfaktanty zabraňují aglomeraci
 - bez vnějšího magnetického pole
 - vnější DC mag. pole částice orientují
 - vytváří se řetízky částic paralelně k magnetickému poli
 - čím větší pole, tím více částic v řetízku
 - pro pole kolmé k filmu vytvářejí řetízky
 - vzdálenost řetízků d závisí na velikosti pole
 - může dojít až k zamrznutí – pevnost
 - mag. „ježek“ – nad prahovou intenzitou pole minimalizuje mag. energii



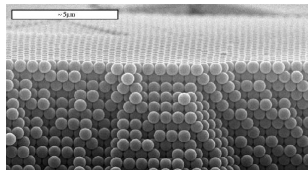
Aplikace ferrofluidů

- ferrofluidy vykazují optickou aktivitu
- pohybové prvky – posun s mag. polem
- uzavírání magnetických obvodů (složité tvary)
- absorbéry mechanických šoků
- těsnění proti nečistotám – uvěznění mag. polem
- reproduktory – centrování cívky, chlazení, tlumení
- magnetickým polem laditelné difrakční mřížky – změna d
- materiály absorbující radarové záření
- tepelné chlazení – při vyšších teplotách méně magnetické, vzniká tok částic
- vizualizace magnetických domén



Koloidní krystaly

- monodisperzní koloidy mají tendenci vytvářet 3D uspořádané struktury
- tvorba krystalu sedimentací na podložce, vlivem externího pole apod.
- po vysušení jsou křehké, ve vodě se rozpustí
- lze je považovat za nanoporézní materiály (matrice)
 - fotonické krystaly
 - roviny difraktují světlo:
barvy (opál), filtry v RS, opt. senzory
 - složitější (foto)katalýza



620 nm

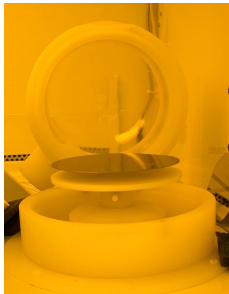
Tenké vrstvy

- omezení jen v jednom rozměru
- v optice využívány velmi dlouho
- jednoduché metody jako třeba nakápnutí, či roztírání (doctor blade)
 - problémem je obtížně definovaný výsledek
- metoda dip-coating



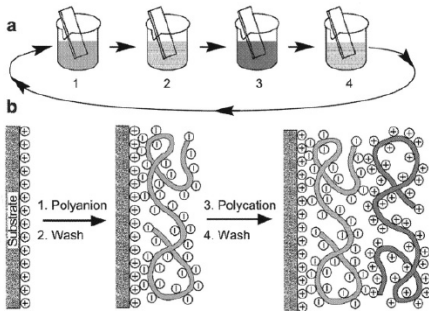
Spin coating

- pro nanášení tekutých vrstev
- rozložení vlivem odstředivých sil
- následně se odpaří rozpouštědlo



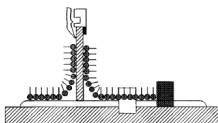
Layer-by-Layer depozice (LBL)

- využívá elektrostatické interakce – větší možnost kontroly
- nanáší látku na pevný povrch



Filmy Langmuira-Blodgettové

- mono či vícevrstvy amfifilních molekul přenesené z rozhraní kapalina–plyn na pevnou podložku
- na povrch kapaliny se nakápne roztok molekul
- vytvoří se monovrstva, případně se stlačí
- skrze vrstvu se protáhne podložka
- při vytahování podložky se molekuly přichytí
- vznikají 2 monovrstvy na podložce
- opakovaným ponořením vznikají vícevrstvy



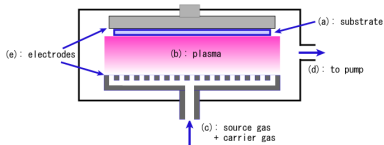
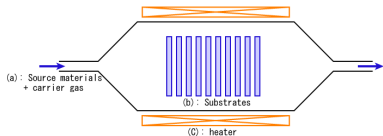
Napařování a napařování

- nejjednodušší metody nanášení vrstev kovů
- pro nanotechnologie zpravidla nedostačující
- **napařování**
 - vhodné pro čisté kovy nebo jednoduché slitiny
 - zahřívání lodičky nebo košíček s napařovaným kovem
- **napařování**
 - obchází problém slitin
 - bombardování terče urychlenými ionty
- sledování tloušťky např. krystalem



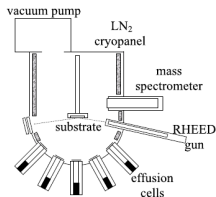
Depozice z plynné fáze (CVD)

- metoda vytváření tenkých vrstev
- plynná sloučenina se vhání do reakční komory, kde se rozkládá na povrchu podložky
- celá řada technik – LPCVD, MOCVD, PACVD, APCVD
- typické materiály: SiH_4 pro poly-Si, SiH_4 a O_2 pro SiO_2 , WF_6 pro W
 - $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ (LP), $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ (LP, AP)
- pro mnoho kovů (Cu, Al) se nevyužívá
- vlastnosti vrstev: jemná zrna, vysoká čistota, nepropustné



Epitaxe pomocí molekulárních svazků (MBE)

- evaporace materiálů (sublimace) ve vakuu 10^{-8} Pa ($\lambda > d$)
- jednotlivé efúzní cely mají uzávěrky
- kontrola pomocí RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)
- atomy epitaxně rostou na podložce
- rychlost růstu monovrstvy 1–5 s
- vysoká kvalita, lze řídit složení, strmé přechody
- podložka může být zahřátá, chlazená
- rotace pro lepší homogenitu
- ATG nestabilita vrstev – vznik ostrůvků

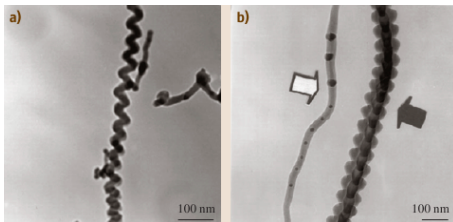


Atomic Layer Deposition (ALD)

- speciální metoda postupného navazování
- vždy roste jen jedna vrstva
- CVD rozdělená do dvou kroků + dva čerpací
 - prekurzor 1, naváže se, jen jedna vrstva, může být přesycený
 - propláchnutí/vyčerpání
 - prekurzor 2
 - propláchnutí/vyčerpání
- velmi precizní, pomalá (0,1 nm na cyklus, cyklus 1 s)
- řada materiálů
- <http://www.cambridgenanotechald.com/atomic-layer-deposition.shtml>

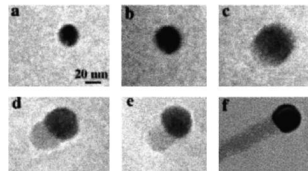
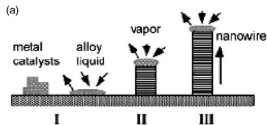
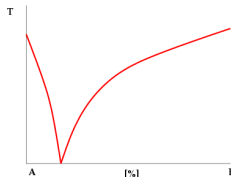
Nanodráty

- jednorozměrné systémy, $l/d > 10$, $d < 100$ nm
- monokrystalické, polykrystalické, molekulární (např. DNA)
- metody přípravy
 - množství vyrobených nanosystémů
 - rozestupy mezi nimi
 - jejich orientace v 2D či 3D



VLS syntéza

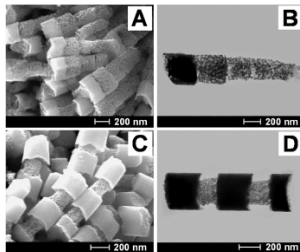
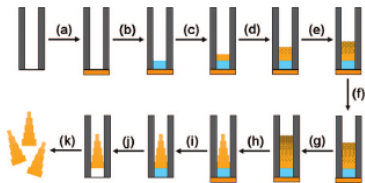
- hromadná produkce nanodrátů
- vychází z fázového diagramu slitin
- př. Au-Ge, $T_e = 363\text{ °C}$
 - Au zárodek v pevné fázi (900 °C)
 - Ge způsobí přechod do kapaliny
 - kapalina má větší akomodační koeficient
 - po přesycení Ge dochází ke srážení na pevném rozhraní
 - nanodrát roste pod kapalným koncem
 - průměr drátu je dán průměrem částice
 - lze ovlivňovat polohu



Další možnosti přípravy nanodrátů

- vícesegmentové nanodráty

- pomocí elektrochemické depozice různých kovů
- porézní nanodráty – připravené ze slitin, jedna složka se rozpustí
- pozvolná změna koncentrace – kuželové tvary



Elektrické aplikace nanodrátů

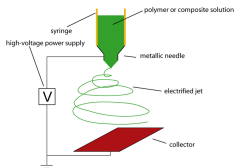
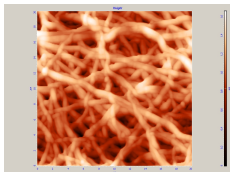
- vodiče – neplatí $G = \sigma S/l$
- balistický režim pro $L_{\text{svd}} > l$
- jednoduchý model kvantového vodiče:
 - nanodrát spojuje dva rezervoáry s T_1, μ_1 a T_2, μ_2 , zde $\mu_1 - \mu_2 = eU$
 - udržuje se koherentní fáze
 - pro dokonalý balistický režim s jedním obsazeným stavem

$$I = \frac{2e}{h} \int [f_1(E) - f_2(E)] dE$$

- pro $T = 0\text{K}$ je vodivost $G = G_0 = 2e^2/h = 77 \mu\text{S}$
- Au–Ni nanodrát jako termočlánek s rychlou odezvou, prostorové rozlišení
- ZnO nanodráty pro piezoelektrické získávání energie

Nanovláknna

- shluk vláken ve formě (netkané) textilie, průměry pod 1 000 nm
- příprava Nanospider – elektrostatické zvlákňování
- aplikace
 - velká plocha povrchu – funkcionalizace (fotovoltaika)
 - tlumení hluku
 - obvazy nepropustné pro bakterie (obecně filtry)
 - „inteligentní“ oblečení

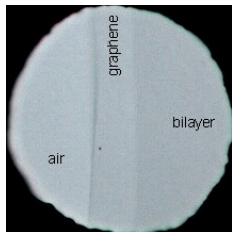
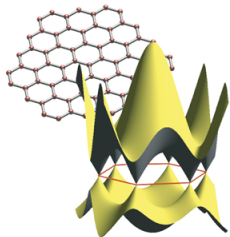


Uhlíková vazba

- uhlík $^{12}_6\text{C}$ [He] $2s^2 2p^2$
- různé typy hybridizace sp^3 ($109,5^\circ$), sp^2 (120° , planární)
- makroformy: amorfní, grafit, diamant, lonsdaleit (hexagonální diamant)
- pro nano důležitější formy s jiným typem vazeb
- topologický popis struktury:
Di Ventura, M.: *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Kluwer 2004, kap. 4

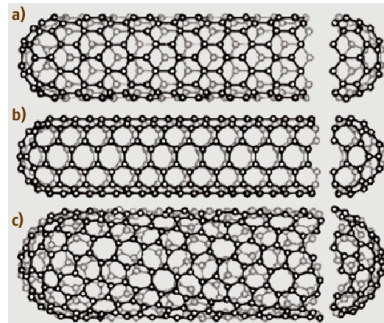
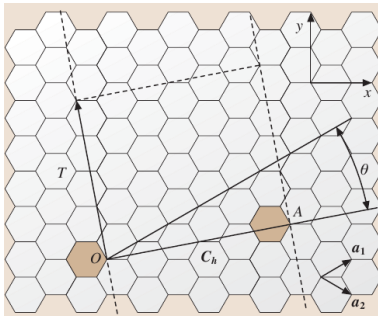
Grafeny

- 2D krystalická forma uhlíku (jeden plátek grafitu)
 - termodynamicky nestabilní – zvlnění
 - laterální rozměry až do stovek μm
 - výška pod 1 nm
- zajímavé vlastnosti
 - kvantový Hallův jev při RT, ale vysokém B
 - „relativistický“ charakter elektronů
 - optická absorbce 2,3 %
 - extrémní plocha povrchu
 - vysoká pohyblivost elektronů
- příprava (rok 2004)
 - exfoliace fyzikální (izolepou) nebo chemická
 - zahřívání SiC
 - více vrstev, ale ne grafitového charakteru
- grafan (hydrogenovaný, izolant), grafen oxid (polovodič)



Nanotrubičky

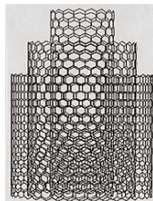
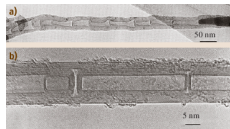
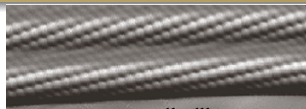
- struktura vychází z grafitového plátku
- z roku 1991, možná už 1958
- představuje jeho srolování s osou T
- vytváří jednotěnné nanotrubičky (SWNT), průměr 0,4–2 nm
 - pro větší je energeticky výhodnější „zplacatění“



zigzag, armchair, helical

Nanotrubičky

- charakterizují se úhlem θ nebo párem (n, m)
- vazba není sp^2 kvůli zakřivení
- v závislosti na srolování mohou být polovodivé či vodivé ($\frac{n-m}{3} \in \mathbb{Z}$)
 - čištění směsi polovodivých a vodivých – roztavením
- často se uspořádávají do svazků
 - hexagonální uspořádání, vazby jako u grafitu, nutná stejná velikost
- vícestěnné MWNT – koncentrické grafitové slupky
 - slupky jsou nezávislé – MWNT je téměř vždy vodivá
- mohou být i složitější – heringbone, bamboo

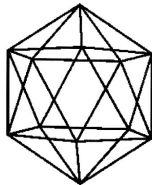
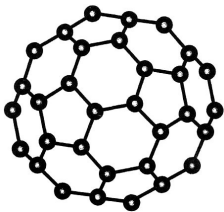


- spojení nanotrubiček (Y, T, překřížení)
- lze i z jiných vrstevnatých materiálů – MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , NB

Fulereny

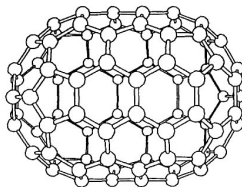
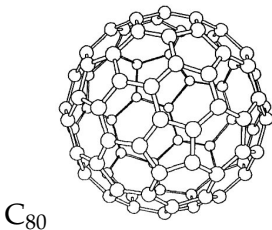
- atomové klastry poskládané z uhlíku, objeveny 1985
 - předpokládá se existence i z jiných atomů, např. N_{20}
- úhly vazeb neodpovídají makroskopickým vazbám
 - již dříve: cubane C_8H_8 a $C_{20}H_{20}$, ve kterých jsou jiné úhly
- nejznámější C_{60} , tvar: seříznutý ikosaedr, velikost 0,71 nm
 - dva typy vazeb: mezi hexagony kratší (dvojně) vazby
 - ověření vzniku: použití ^{13}C , optická extinkce, posuv IR spektra

$$\sqrt{13/12} = 1,041$$

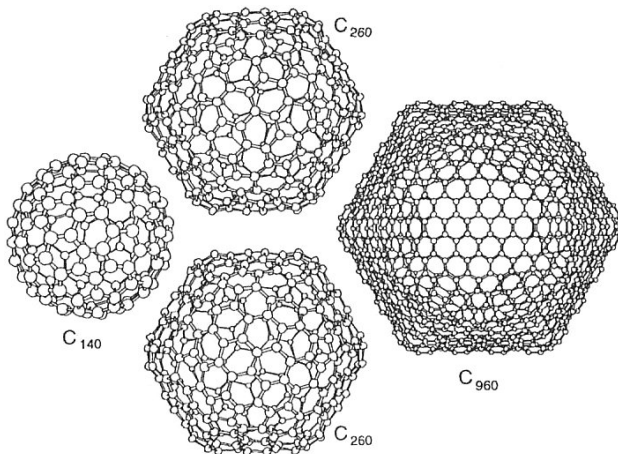


Další možné fulereny

- existují i jiné fulereny, konstrukce z pěti a šestiúhelníků
- pentagonů musí být vždy 12 (uzavírají strukturu)
 - nejmenší možný C_{20} , ale je nestabilní (pentagony musí být izolované)
 - proto je nejmenší stabilní C_{60} (20 hexagonů, všechny atomy ekvivalentní)
 - další příklady 70, 76, 78, 80, 82, 84
 - vyšší (např. C_{80}) mohou existovat ve více symetriích
 - fulereny s větším počtem atomů jsou méně časté



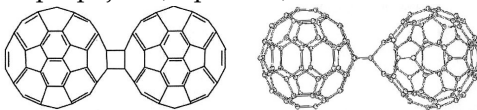
Velké fulereny



- také koncentrické slupky

Dimery a polymery fulerenů

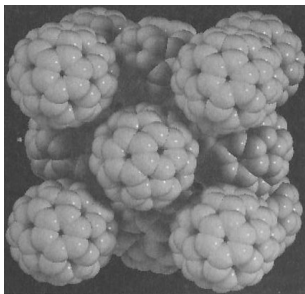
- fulereny mohou vytvářet molekuly
 - s přímým propojením mezi dvěma fulereny (např. C_{120})
 - bez přímého propojení (např. C_{121})



- vazba může být i přes heterogenní atomy (jiný prvek), např. $C_{120}O$
- může docházet k polymerizaci, tj. vzniku polyfulerenů
 - fulereny jsou náchylné na fotopolymerizaci v pevném stavu
 - C_{60} zpravidla tvoří lineární řetězce
 - polyfulereny jsou nerozpustné v mnoha běžných organických rozpouštědlech

Fulerity

- molekuly fulerenů vytváří krystalové struktury – fulerity
- C_{60} vytváří FCC strukturu
 $a = 1,417 \text{ nm}$, volný objem 26 %
- jednotlivé molekuly rotují, nelze tedy definovat jejich vzájemnou orientaci



Fuleridy

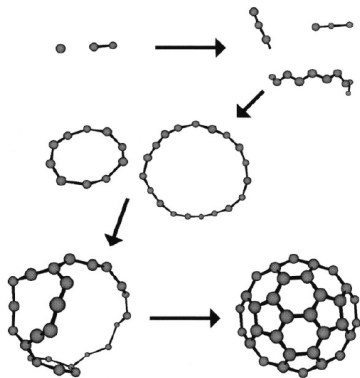
- systémy fulerenů s jinými atomy nebo molekulami
- endoedrický fulerid – host je uvnitř jednotlivých fulerenů
 - 1 až 3 atomy uvnitř molekuly, např. LaC_{60} s atomem La uprostřed, připraví se laserovou ablací grafitu s příměsí daného kovu
- substituční – host je součástí fulerenové molekuly
- exoedrické – host je vně fulerenu (ve fuleritu)
 - rozsáhlá skupina s různými atomy nebo molekulami
 - K_3C_{60} – projevují se supravodivé vlastnosti (i při jednoduché struktuře a dvou typech atomů), pro jiné alkalické dopanty roste vzdálenost fulerenových molekul a tím i kritická teplota (až 33 K)
 - může jít také o navázání molekul na vnější stranu fulerenu

Příprava fulerenů

- laserovou ablací grafitového terčíku v atmosféře inertního plynu (He – max. výnos)
 - He působí jako nosič, v němž kondenzují C klastry
 - připraví se jen malé množství
- odporové zahřívání uhlíkové tyče v He atmosféře
 - v sazích jsou C_{60} a C_{70} v gramových množstvích
 - problémem je extrakce fulerenů ze sazí
- výboj elektrického oblouku mezi uhlíkovými elektrodami v He atmosféře
 - s růstem tlaku He vznikají vyšší fulereny
 - poměr C_{60}/C_{70} asi 5:1, přestože je C_{70} termodyn. stabilnější
 - opět směs sazí a fulerenů, lze extrahovat asi 4 %
- extrakce fulerenů
 - rozpouštěcí metoda – např. v toluenu
 - sublimační metoda
- po extrakci je směs fulerenů, oddělí se chromatografií

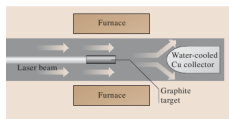
Model vzniku fullerenu

- 1 vznik malých klastrů
 $C_n, n = 1-7$
- 2 klastry vytvoří lineární
řetízky s tendencí k tvorbě
cyklů $C_n, n = 7-10$
- 3 malé cykly se zvětšují
a prorůstají



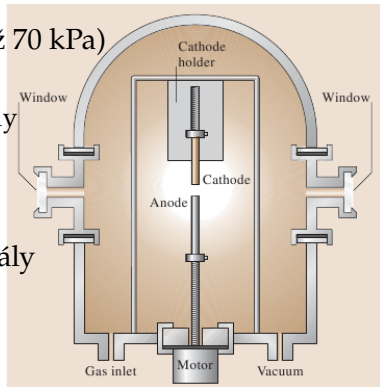
Příprava NT laserovou ablací

- přípravy za vysokých teplot – vaporizace grafitu, teplotní gradient a nosný inertní plyn
- oproti přípravě fullerenu přítomnost přechodového kovu jako katalyzátoru
- ozáření pulzním nebo kontinuálním laserem
- lze různě modifikovat (př. druhý pulz)
- terč je grafit s katalyzátorem
- výsledky:
 - bez katalyzátoru především saze s MW, kvalita klesá s teplotou, délka stovky nm
 - katalyzátor (Ni, Co) – tvorba SW, délka až stovky μm
 - výtěžnost závisí na katalyzátoru a roste s teplotou
 - téměř stejný průměr, tvoří svazky (asi do 20 nm)
 - velmi dobré zakončení bez stop po katalyzátoru



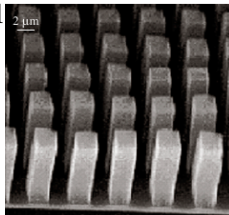
Další přípravy NT za vysokých teplot

- elektrický oblouk, využití plazmatu
- He (inertní) atmosféra, snížený tlak (až 70 kPa)
- elektrody z grafitu (plus katalyzátor)
 - s katalyzátorem: SW jsou v okolí katody a na stěnách, směs sazí
 - MW jsou v depozitu na katodě
 - vždy i zbytky katalyzátoru
- snadno modifikovatelné pro jiné materiály
- využití solární energie
 - soustředění slunečního záření na terčik
 - teploty až 4 000 K
 - výtěžnost: např. 100 g/h



Příprava NT za středních teplot

- rozklad plynu obsahujícího uhlík (CVD)
 - uhlík se sráží na povrchu nanočástice (Fe, Ni, Co)
 - pozvolna vyrůstá trubička
 - SW při vyšších teplotách a menších částicích
 - MWNT mají horší vnitřní strukturu a menší rozptyl
 - lze ovlivnit růst trubiček
 - heterogenní – částice (předem připravené) na podložce
 - homogenní – vhání se prekurzor ($\text{Fe}(\text{CO})_5$)
 - v první zóně se tvoří částice
 - ve druhé rostou NT
 - obtížné řízení velikosti
 - technika je vhodná i pro přípravu zarovnaných nanotrubiček
- vysoce krystalické MWNT lze získat výbojem v kapalném N_2 , až 70 %
- lze i čistě chemickými metodami s teplotami do 400°C



Vlastnosti C₆₀

- barva – černý prášek, v roztocích zabarven (C₆₀ purpurově, C₇₀ vínová červená)
- chemická rozpustnost:
 - nerozpustný v polárních rozpouštědlech (aceton, alkohol), slabě rozpustný v uhlovodících typu pentan, hexan, cyklohexan
 - rozpustný v aromatických rozpouštědlech (benzen, toluen)
- nelineární optická absorpce:
 - při nízké intenzitě absorbuje málo, při vysoké značně
 - souvisí se symetrií molekuly – v základním stavu neabsorbuje, po excitaci začne absorbovat více
 - využití k ochraně detektorů světla

Vlastnosti SWNT

- stabilní na vzduchu do 750 °C, v inertní at. 1 800 °C
- poloviční hustota než hliník
- velká plocha povrchu, ve svazcích porézní
- velká tepelná vodivost
- ideální kvantový drát v případě vodivých trubiček
 - vodivost lze ovlivnit např. mechanickým napětím
- dobré mechanické vlastnosti
 - sp^2 hybridizace je silnější než sp^3 v diamantu
 - pevnost v tahu až 45 GPa (20× vyšší než u ocele)
 - MWNT až 1 TPa

Aplikace fulerenů

- doprava léčiv uvnitř fulerenů
- lubrikanty ($C_{60}F_n$) – ale drahé a nestabilní
- ochrana kovových iontů před agresivním bioprostředím při vyšetřeních
- FIB s využitím ionizovaných C_{60}^+ , v porovnání s Ga^+ :
 - je účinnější při nižší energii
 - vytváří menší zvrásnění povrchu
- působí jako antioxidanty (kosmetika)

Aplikace nanotrubiček

- vodiče z kovových nanotrubiček
- spojení dvou NT s rozdílnou chiralitou vytváří diodu
- FET tranzistory s nanotrubičkou
- hroty pro SPM
- ochrana proti elektrickým výbojům (polymerní matrice)
 - brání hromadění náboje na izolačních polymerech
- elektromagnetické stínění
- tepelné chlazení na čípech
- mechanické zpevnění (náhrada uhlíkových vláken)
 - problém s přenosem namáhání – netečné
- tlumení vibrací

Aplikace nanotrubiček

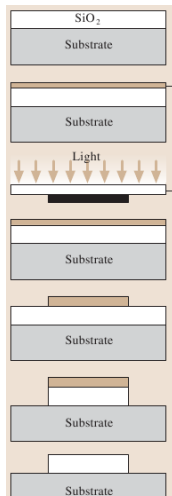
- FE zdroj elektronů
 - jsou chemicky odolné proti znečištění
 - pevná vazba brání odprášení
 - lze dosáhnout vysokých proudů (odolají až 10^9 A/cm⁻²)
 - emise je stabilní, dlouhá životnost
 - aplikace – monitory, „žárovky“
- superkondenzátory
 - vzdálenost desek je ~ 1 nm
 - velká plocha povrchu NT
 - až 200 F/g
- pohybové prvky – ovládané napětím ~ 1 V (např. PZT ~ 100 V)
- senzory – velká plocha povrchu, ovlivnění transportu elektronů
- baterie – Li⁺ ionty se vkládají do grafitových vrstev, B-dopované NT jako nejefektivnější
- uchování vodíku/plynů uvnitř trubiček
- syntéza nanodrátů

Poznámky k tvorbě nanostruktur

- tvorba užitečných nanostruktur vyžaduje spojení s mikrookolím
 - propracovanější u top-down technik
- u nanoobjektů je třeba zohledňovat charakter chemických vazeb
 - např. vzájemná orientace nemůže být libovolná
 - existuje hierarchie síly vazeb
 - např. vliv vdW interakce roste s rozměrem molekuly, kovalentní vazby jsou už využity
- rozměry struktur jsou často zároveň nejmenšími jednotkami, které lze nezávisle ovládat
- potřebné je omezení a řízení stupňů volnosti samovolného pohybu stavebních bloků k dosažení žádaného uspořádání

Princip fotolitografie

- 1 nanesení vrstvy rezistu, vytvrzení
 - 2 ozáření přes masku
 - 3 vyvolání obrazu
 - 4 zahřátí – odstranění rozpouštědla
 - 5 zpracování povrchu
- planární technologie
 - využívaná hromadně, výroba IO
 - kritický parametr: rozlišení (nejtenčí čára)



Rezisty

- pozitivní rezist
 - ozářená část se snáze rozpouští
 - polymer s velkou molární hmotností
 - světlo způsobí rozpad řetězců
 - příklad: Novolac
- negativní rezist
 - ozářená část má menší rozpustnost
 - příklad: SU-8
- citlivost rezistu – dávka nutná ke změně
- kontrast rezistu – rozdíl rozpustnosti, $\gamma = \frac{1}{\log D_0 - \log D_1}$

Subtraktivní metoda

- mokré leptání
 - ponoření do rozpouštědla, které neleptá rezist
 - velice jednoduché, ekonomické, rychlé, mnoho materiálů
 - izotropní leptání – podleptání struktur, nepřesné laterální rozměry
 - anizotropní leptání – pro některé monokrystaly, např. KOH a {111}
- suché leptání
 - leptání pomocí bombardování povrchu
 - IBE (Ion Beam Etching, čistě fyzikální) – rychlost nm/min, eroduje vše, svislé
 - RIE (Reactive Ion Etching, kombinované s chemickou cestou)
 - místo inertních plynů chemická směs
 - RF plazma vytváří radikály, které reagují se vzorkem
 - vytvoří se volatilní sloučeniny (nízké U) – prudce stoupá rychlost, selektivita

Aditivní metoda

- lift-off
 - na vytvarovaný rezist se nanese vrstva materiálu
 - musí být nespojitá
 - rozpustí se rezist, opláchnutí
 - jednoduchá a efektivní metoda
 - vyžaduje strmé přechody a směrovou metodu depozice (i vhodná teplota)
 - tloušťka vrstvy menší než tloušťka rezistu
- elektrolytický růst
 - vespod je vodivá vrstva, rezist vymezení přístupové okno
 - př. Ni: z roztoku NiCl_2 se na katodě redukuje Ni
 - tloušťka řízena časem, Faradayův zákon $m = \frac{ItM}{Fz}$, $F = 96\,500\text{ C}$
 - jednoduchá metoda, vrstvy vysoké kvality
 - v případě nanostruktur problémy s regenerací elektrolytu

Kontaktní litografie

- blízká a kontaktní litografie: $2b_{\min} = 3\sqrt{\lambda \left(s + \frac{e}{2}\right)}$
- rozlišení horší vlivem rezistu (tloušťka i nelineární procesy)
- nejvyšší pro $s = 0$, ale problém s rovinností (struktura povrchu) a zarovnáním
 - pouze vývojová záležitost
- problémy jsou menší pro malé s
- vyšší rozlišení – menší λ , nejsou problémy s optickými prvky
- kromě rozlišení má vliv vždy i hloubka ostrosti

Projekční litografie

- velká vzdálenost s obchází mechanické problémy
- používá se optický systém projektující masku na vzorek
- nelze zpracovat najednou celý povrch
 - scanning – posunuje se současně vzorek i maska v jednom směru, promítá se 1:1, využívá se nejlepší oblasti opt. soustavy, maska bez redukce (drahá)
 - step-and-repeat – promítá se zmenšený elementární vzorek, vzorek se hýbe ve dvou směrech
 - step-and-scan – kombinace obou
- rozlišení $L_{\min} = \frac{k\lambda}{NA}$, k teoreticky 0,61, vlivem koherence blíže 0,5
- NA až 0,9, s růstem klesá hloubka ostrosti

Snížení dolní meze

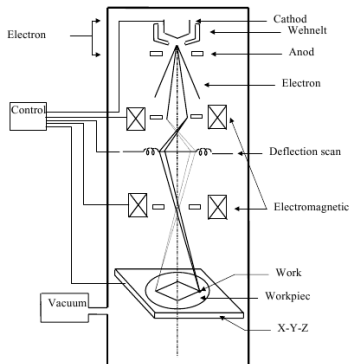
- ozáření pod úhlem – posunutí difrakčních píků při ozáření pod velkým úhlem
- deformace masky – vzor na masce zohledňuje deformaci při projekci
- maska s posuvem fáze – maska nemoduluje jen amplitudu, ale i fázi tak, aby sousední oblasti měly fázový posuv
- povrchové techniky – mění se pouze povrch rezistu
- rtg litografie – snížení λ , ale problémy s projekcí (optikou – je možná jen blízká litografie), není transparentní materiál
- extrémní UV – $\lambda \sim 13$ nm, reflektivní optika, soustavy z multivrstev
- jiná cesta – použít jiný typ záření

Elektronová projekční litografie

- plošné prosvícení elektrony
- vyřezávaná maska (velká absorpce v látce), komplementární masky
- problémy s hromaděním náboje a tepelnou deformací masky
- dvě řešení:
 - jeden zdroj a roztažení
 - mnoho sloupcových zdrojů – bez masky
- spíše experimentální záležitost

Litografie elektronovým svazkem (EBL)

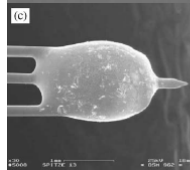
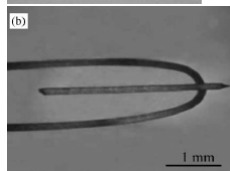
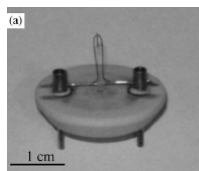
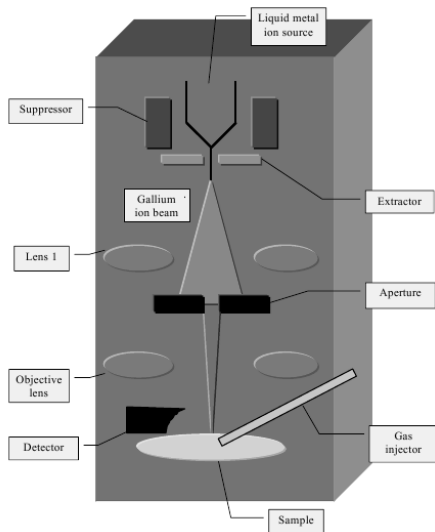
- rezist se ozařuje elektronovým svazkem
- řízeno počítačem, neexistuje maska, bez difrakčních omezení
- sekvenční proces, repeat-and-scan režim
- v podstatě SEM, rezist např. PMMA
- častá aplikace:
masky pro optickou litografii
- tloušťky čar cca. 10 nm,
lepší rozlišení pro izolované objekty,
vliv SE (zlepšení – vyšší napětí,
tenčí rezist)
- primární elektrony se mohou
odrazit od podložky –
deformace do větší vzdálenosti



Litografie zaostřeným iontovým svazkem (FIB)

- ionty mají mnohem větší energii než elektrony, také menší rozptyl v rezistu
- LMI zdroj – kapalný zdroj kovových iontů, nevýhoda: disperze energie
- různé aplikace: litografie, depozice, tvorba defektů
- iont Ga^+ : nízká teplota tání, vhodná hmotnost, snadno odlišitelné
- elektrostatické čočky
- oprýskávání povrchů
- gas assisted etching (GAE)
 - vypouští se halogenový plyn
 - zvýší tvorbu volatilních produktů → dodá chemickou citlivost
 - lze odleptat oxidy bez poškození vodičů

Konstrukce FIB



Srovnání iontů a elektronů (FIB vs. SEM)

Particle:	FIB	SEM	Ratio
Type	Ga ⁺ ion	Electron	
Elementary charge	+1	-1	
Particle size	0.2 nm	0.00001 nm	20,000
Mass	1.2×10^{-25} kg	9.1×10^{-31} kg	130,000
Velocity at 30 kV	2.8×10^5 m/s	1.0×10^8 m/s	0.0028
Velocity at 2 kV	7.3×10^4 m/s	2.6×10^7 m/s	0.0028
Velocity at 1 kV	5.2×10^4 m/s	1.8×10^7 m/s	0.0028
Momentum at 30 kV	3.4×10^{-20} kgm/s	9.1×10^{-23} kgms	370
Momentum at 2 kV	8.8×10^{-21} kgm/s	2.4×10^{-23} kgm/s	370
Momentum at 1 kV	6.2×10^{-21} kgm/s	1.6×10^{-23} kgm/s	370
<i>Beam:</i>			
Size	nm range	nm range	
Energy	up to 30 kV	up to 30 kV	~
Current	pA to nA range	pA to μ A range	~
<i>Penetration depth:</i>			
In polymer at 30 kV	60 nm	12000 nm	0.005
In polymer at 2kV	12 nm	100 nm	0.12
In iron at 30 kV	20 nm	1800 nm	0.11
In iron at 2 kV	4 nm	25 nm	0.16
<i>Average signal per 100 particles at 20 kV:</i>			
Secondary electrons	100–200	50–75	
Back-scattered electron	0	30–50	0
Substrate atom	500	0	infinite
Secondary ion	30	0	infinite
X-ray	0	0.7	0

Litografie zaostřeným iontovým svazkem (FIB)

- urychlení 5–50 keV, desítky nA, stopa jednotky nm
- vznik poškozené vrstvy, lze odstranit nízkoenergetickým Ar svazkem

Aplikace:

- ztenčování vzorků pro TEM
- implantace, IO – přerušení nebo vytvoření vodivé cesty

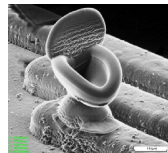
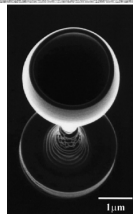
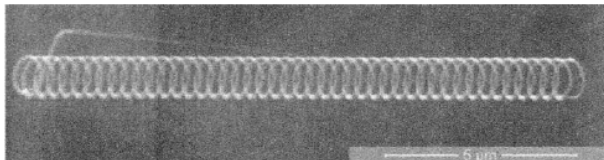
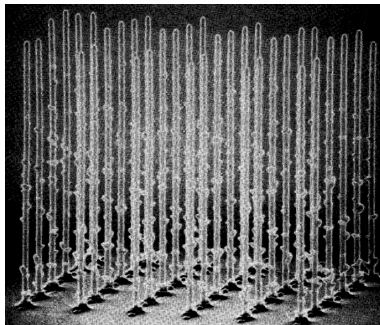
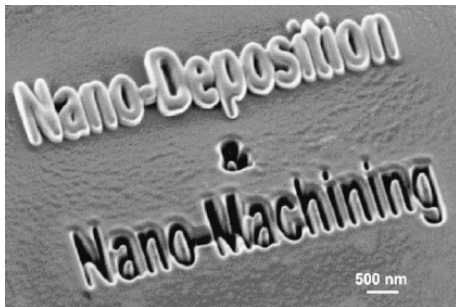
Mikroskopie

- lepší citlivost k detailům typu krystalové orientace a zrn
- v kombinaci se SEM lze získat 3D data

Svazkem indukovaná depozice

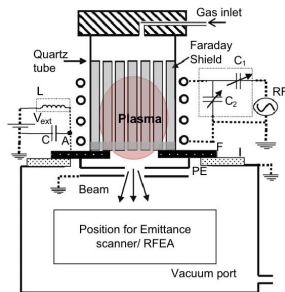
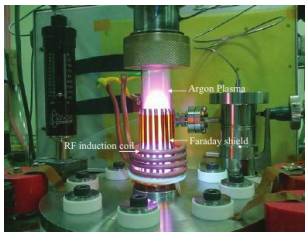
- využívá energie svazku k rozpadu molekul
 - lokální depozice kov obsahujících plynů (kovové karbonyly $W(CO)_6$, kov-halogenidy, metaloceny), ochranné obětované vrstvy
- často nežádoucí pokrytí v EM uhlíkem
- Electron Beam Induced Deposition (EBID)
 - znečistění uhlíkem
- Ion Beam Induced Deposition (IBID)
 - vyšší čistota
 - menší rozlišení
 - vyšší rychlost

Aplikace FIB



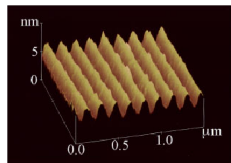
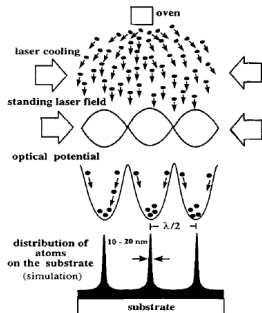
Plazmové zdroje

- jako zdroje iontů slouží plazma (např. Xe)
- vyšší proudy, rychlejší



Litografie neutrálními atomy

- svazek neutrálních atomů
 - netřeba velké kinetické energie
 - chybí totiž el. interakce
 - stojatá světelná vlna (laser)
 - indukovaný dipól. moment atomu je
 - přitahován do maxima
 - přitahován do minima
- v závislosti na znaménku $\omega_{\text{laser}} - \omega_{\text{atom}}$
- modulace hustoty atomů na povrchu
 - lze využívat i jiné atomové optiky



Samouspořádání (SA)

- self-assembly (vs. self-organization)
 - využívá nekovalentní interakce
 - dochází k samovolnému uspořádání základních jednotek
 - základní jednotky – molekuly, nanočástice, koloidy
- výsledná struktura je blízká termodynamické rovnováze
- slabší interakce → samovolná korekce, bez defektů
- typicky uspořádání při přechodu z kapalně nebo plynné fáze
- lze dosáhnout velké výtěžnosti při relativní jednoduchosti
- pro využitelnost je třeba rozumný návrh základních jednotek:
 - co bude působit jako „lepidlo“
 - jak se jednotky poznají
- pokročilý příklad – biologické systémy

Základní interakce

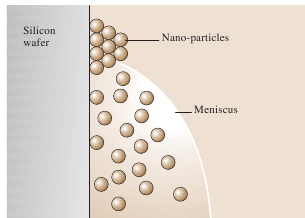
- základní interakce

- elektrostatické
- vodíková vazba
- π - π interakce
- disperzní síly
- hydrofobní efekty
- koordinační vazba



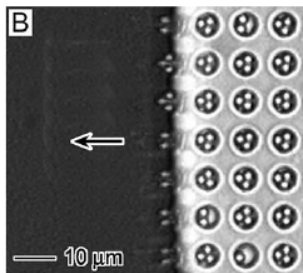
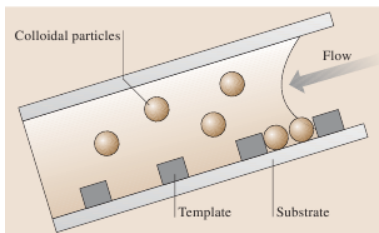
- k uspořádání dochází působením

- fyzikálním – dochází k minimalizaci energie
- chemickém – dochází ke komplementární vazbě



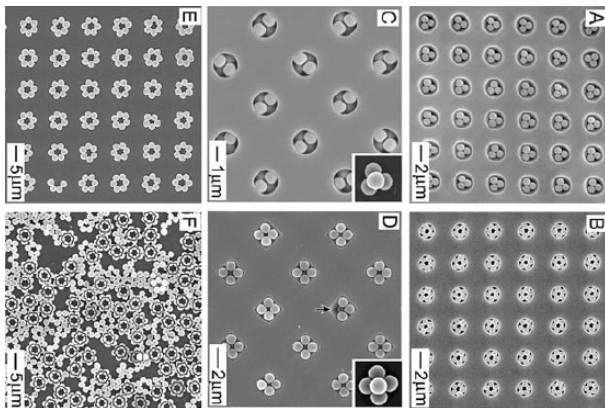
Template assisted SA (TASA)

- postupné vysychání roztoku s koloidy
- povrch s vytvořeným vzorkem
- koloidy se zachycují na vzorku
- uspořádání závisí na geometrii nerovností
- ukázka pro válcové otvory



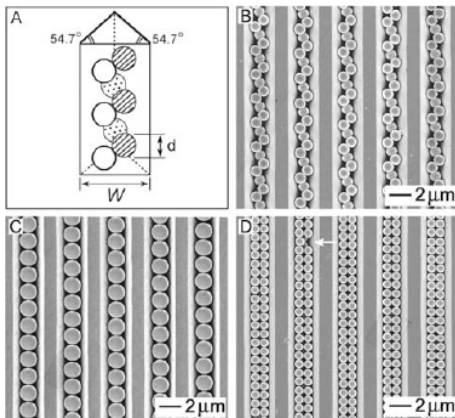
TASA – 2D vzorek

- tvar shluků závisí na geometrických poměrech
- F – sloupek uprostřed, D – pro čtvercovou pyramidu



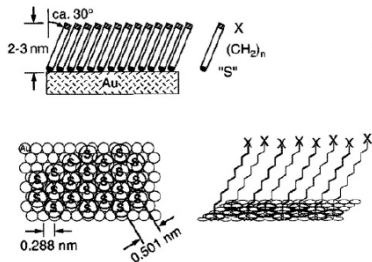
TASA – 1D vzorek

- zářezy s profilem ve tvaru V
- struktura šroubovice



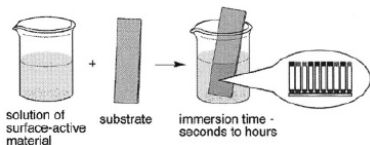
Self-assembled monolayers

- často alkenthioly
- typický tvar molekuly
 - povrchově aktivní hlavička
 - alkylový řetězec
 - koncová část
- charakter uspořádání
 - hexagonální struktura hlaviček
 - molekuly mají sklon $\sim 30^\circ$ (maximalizace vdW)
- $X(\text{CH}_2)_n\text{SH} + \text{Au}^0 \rightarrow X(\text{CH}_2)_n\text{S}^- + \text{Au}^1 + \frac{1}{2}\text{H}_2$
- pro dobrou strukturu $n > 11$
- i jiné typy molekul



Příprava SAM

- velmi jednoduchá
- defekty:
 - nerovnosti podložky
 - podmínky přípravy
- aplikace SAM
 - vhodné pro nanolitografii
 - aplikace v molekulární elektronice
 - ochrana proti korozi

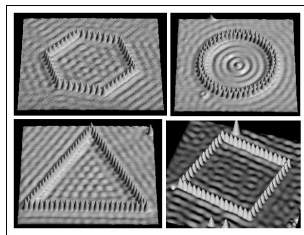
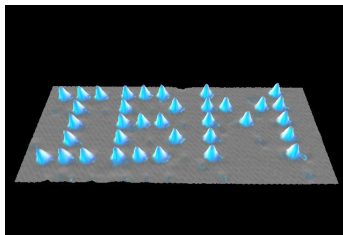


Scanning probe nanolithography

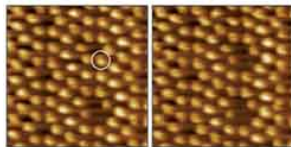
- využívají řadu lokální interakcí hrot–vzorek
- rozlišení jednotky až desítky nm
- práce v okolním prostředí (bez vakua, extra čistých prostor)
- nevyužívají masky, řízeno počítačem
- sériová podstata omezuje rychlost
- mohou pracovat s rezistem jako fotolitografie nebo EBL:
 - prostorově omezené
 - s menší energií
 - stačí menší tloušťka rezistu (např. SAM)
 - lze kombinovat velké plochy FL, malé SPM

Manipulace s atomy

- možnost na atomárně hladkých površích, demonstrační
- STM i AFM, většinou odlišné podmínky (teplota)



Xe na Ni

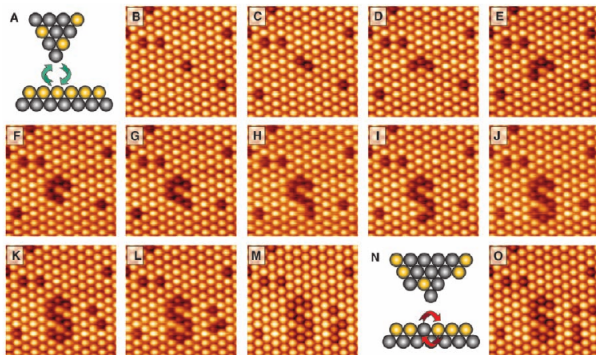


Si(7 × 7)

Fe na Cu

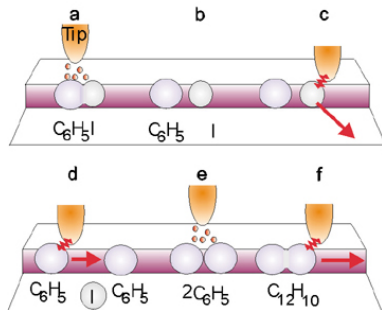
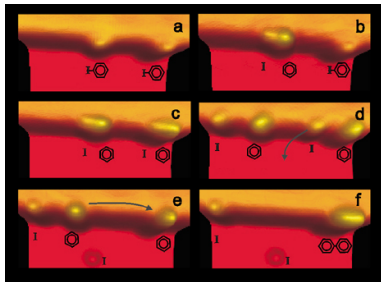
Manipulace Sn/Si

- monoatomární Sn vrstva na Si s Si defekty
- vertikální manipulace (zaměňování atomů)
- doba přípravy 1,5 hod



Chemické reakce

- pomocí STM lze iniciovat chemické reakce (neelastické tunelování)
- Ulmanova reakce, běžně 210–300 K, zde při 20 K

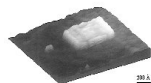
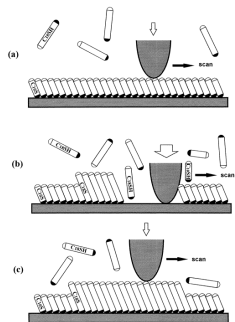


Škrábání povrchu

- nejjednodušší technika – mechanická deformace
- dotek hrotu s povrchem – dolík nebo kopeček
- tažení hrotu vytvoří čáry
- různé způsoby: odstranění substrátu, vodní vrstvy, nebo adherované vrstvy, deformace substrátu
- výsledek závisí na poloměru hrotu, rychlosti tažení, substrátu
- metody: kontaktní, poklepová
- typicky rýha obklopená zvýšenou vrstvou
- lze strukturovat rezist

Nanoshaving a nanografting

- navazuje na předchozí, kontaktní režim
- odstraňují se adherované vrstvy samouspořádaných krátkých molekul
- nanoshaving – jen odstranění, rýha
 - difúze molekul zhorší rozlišení
- nanografting – v okolním prostředí další molekuly, dojde k nahrazení
 - podstatný je rozdíl koncentrací
- možnost prototypování nanoobvodů
- totéž bez kontaktu, ale s přiloženým napětím
 - vytržení molekul
- meniscus force nanografting
- také odstraňování polymerních vrstev



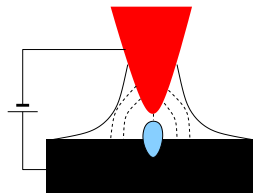
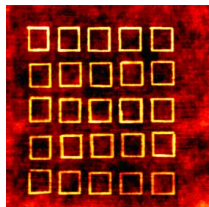
Samoorganizace nanostruktur vynucená SPM

- hrot skenuje (síla > 2 nN) po vrstvě z rotaxanů (bistabilní molekuly)
- skenování dodává energii na změnu struktury, hrot struktury nezapisuje
- po několika skenech se vytvoří uspořádaná struktura kuliček
- velikost a rozestup dán charakteristickým délkovým měřítkem transformace
- čím tenčí film, tím menší a hustější jsou kuličky



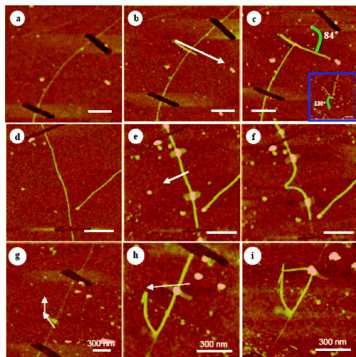
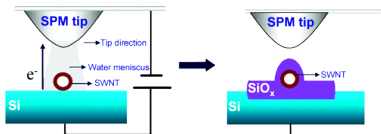
Lokální anodická oxidace (LAO)

- hrot lokálně oxiduje povrch vzorku
- hrot záporný, vzniká el. pole
- elektrolýza vodního menisku dodává OH^-
- elektrické pole urychluje pohyb iontů
- vlivem nižší hustoty oxidy vystupují
- kontaktní i pokleповý režim
- výška a tloušťka závisí na napětí, rychlosti, okolní vlhkosti
- oxidový vzor lze i odleptat



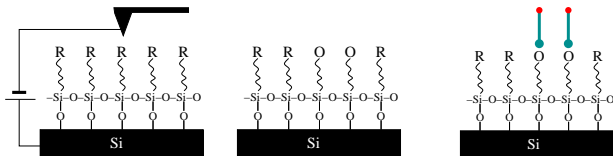
Nanosvařování

- využívá lokální oxidaci
- uchycení nanotrubičky k podložce
- klouzavé spojení
 - oxid obrůstá okolo trubičky
- využití k složitým manipulacím



Constructive nanolithography (CNL)

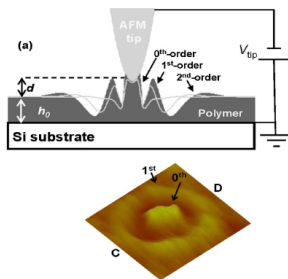
- vodivý hrot zapisuje nedestruktivně chemickou informaci na monovrstvu
- kontaktní režim, vodivá podložka, vlhkost
- hrot oxiduje nebo redukuje a vytváří skrytý obraz
- obraz se vyvolá chemickou interakcí s molekulami, které reagují se změněnými koncovými skupinami



- obdobně catalytic probe nanolithography
 - bez napětí
 - hrot obsahuje vrstvu katalyzátoru

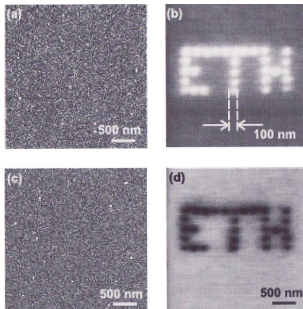
AFM buzená elektrohydrodynamická litografie

- elektrické pole nad roztaveným polymerem vyvolá nestabilitu
- proti ní působí povrchové napětí
- polymer se ohřívá Jouleovým teplem



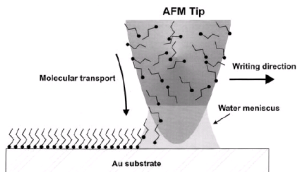
Nábojový záznam

- přiložené napětí, nedochází k topografickým změnám
- injekce kladného nebo záporného náboje do dielektrika (elektretu)
- může časem vymizet
- provedení: obdoba LAO s opačnou polaritou



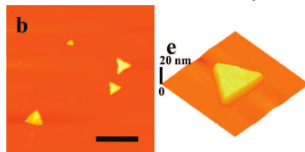
Dip-pen

- nanometrové pero
- hrot namočen do roztoku vhodných molekul
- meniskus mezi hrotem a vzorkem molekuly uvolňuje a přenáší
- uchycení molekul na podložce
- těžší pro velké molekuly, vliv difúze na šířky čar (řízení teploty)
- elektrochemická dip-pen: nanoelektrochemický reaktor, redukce kovu na substrátu



Dip-pen

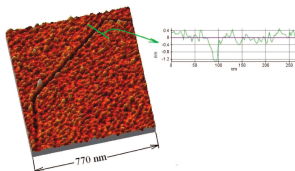
- celá řada anorganických materiálů, i složité magnetické sloučeniny
- většinou špatně krystalické
- epitaxní růst CdS „nanoplack“
 - inkoust 1 mM Cd(Ac)₂ a 1 mM thioacetamid
 - růst trojúhelníků – shodná výška, dvě orientace nezávislé na skenování
 - podobnost mřížky slídy a CdS → možnost epitaxe
 - struktury odolné proti vodě (prekurzory nejsou)
 - nárůst výšky po 0,07–0,10 nm (buňka ~ 0,6 nm)
 - DPN výhodná pro studium začátku krystalizace na povrchu



- lze provádět i s nanočásticemi

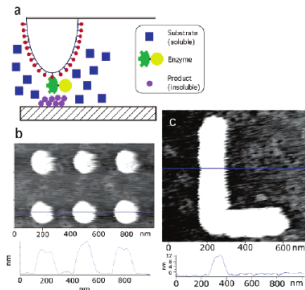
Floating Tip Nanolithography

- využívá zvýšení elektrického pole pod hrotem
- ozáření ultrakrátkým laserem vede k modifikaci povrchu
- dvě vysvětlení:
 - materiálová ablace vlivem plazmonového zvýšení pole
 - zvýšení teploty hrotu absorpcí záření a jeho prodloužení → kontakt se vzorkem
- zpracování Au:
 - jen první možnost (nízká teplota)
 - vzdálenost asi 3 nm



Enzyme-Assisted Nanolithography

- na hrotu je imobilizován enzym
- na podložce pod hrotem v kontaktu depozice produktu rozkladu
 - enzym alkalická fosfatáza, substrát BCIP and kofaktor NBT
 - tečky – nad jedním místem 20 s, pak rychlý přesun
 - čáry – pomalý přesun 10 nm/s
 - průměr asi 150 nm, teoreticky i menší (kratší čas), výšky 10 nm

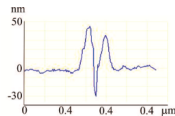
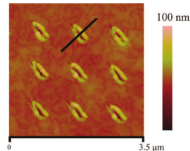
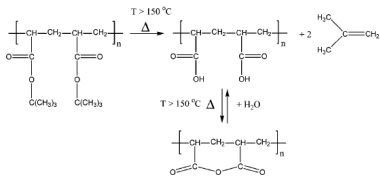


Tepelný záznam

- podklad z termoplastického polymeru
- nosník obsahuje vodiče, které zahřívají hrot
- kontaktní režim
- zapnutí proudu zvýší teplotu nad T_g , působící síla mechanicky deformuje
- po zchladnutí zůstane prohlubeň
- záznamové média:
 - čtení – s menším proudem, v dolíku větší odvod tepla
 - mazání – zahřátí celého disku

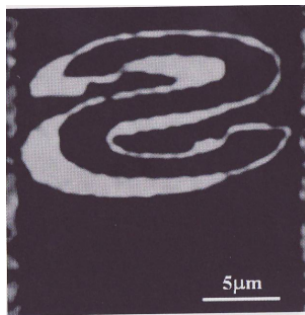
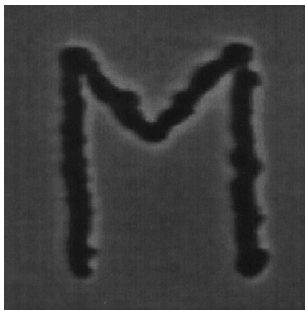
AFM termická litografie polymerů

- u běžných „termických“ litografií nedochází k chemické změně polymeru
- Poly(tert-butyl akrylát) se nad 150 °C rozkládá
- při zpracování velké plochy okraje tvoří termolýzované produkty, odtažené laterální silou



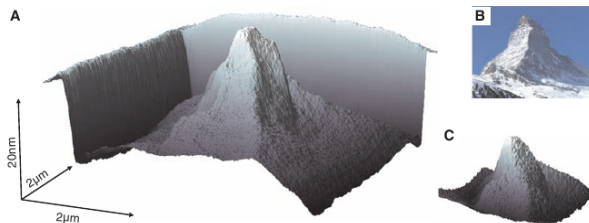
Feroelektrická a magnetická litografie

- mění orientaci příslušných domén
- magnetická – pomocí MFM s mag. hrotem
- feroelektrická – pomocí napětí (lze realizovat i bez SPM, vodivá forma)
- zubaté okraje



Trojrozměrná litografie

- zahřátý hrot lokálně desorbuje materiál



SPM techniky pro záznamové aplikace

- vysoká hustota záznamu:
 - buňka 10 nm: hustota 10^{12} bitů/cm², současné technologie 10^9 bitů/cm²
- problém s rychlostí – paralelní
- tím vzniká problém s detekcí – piezo
- mag. záznam omezen velikostí domén
- pro spotřební elektroniku nutnost mechanické odolnosti

