

NANOTECHNOLOGIA

WYTWARZANIE NANOSTRUKTUR – 3D,2D,1D

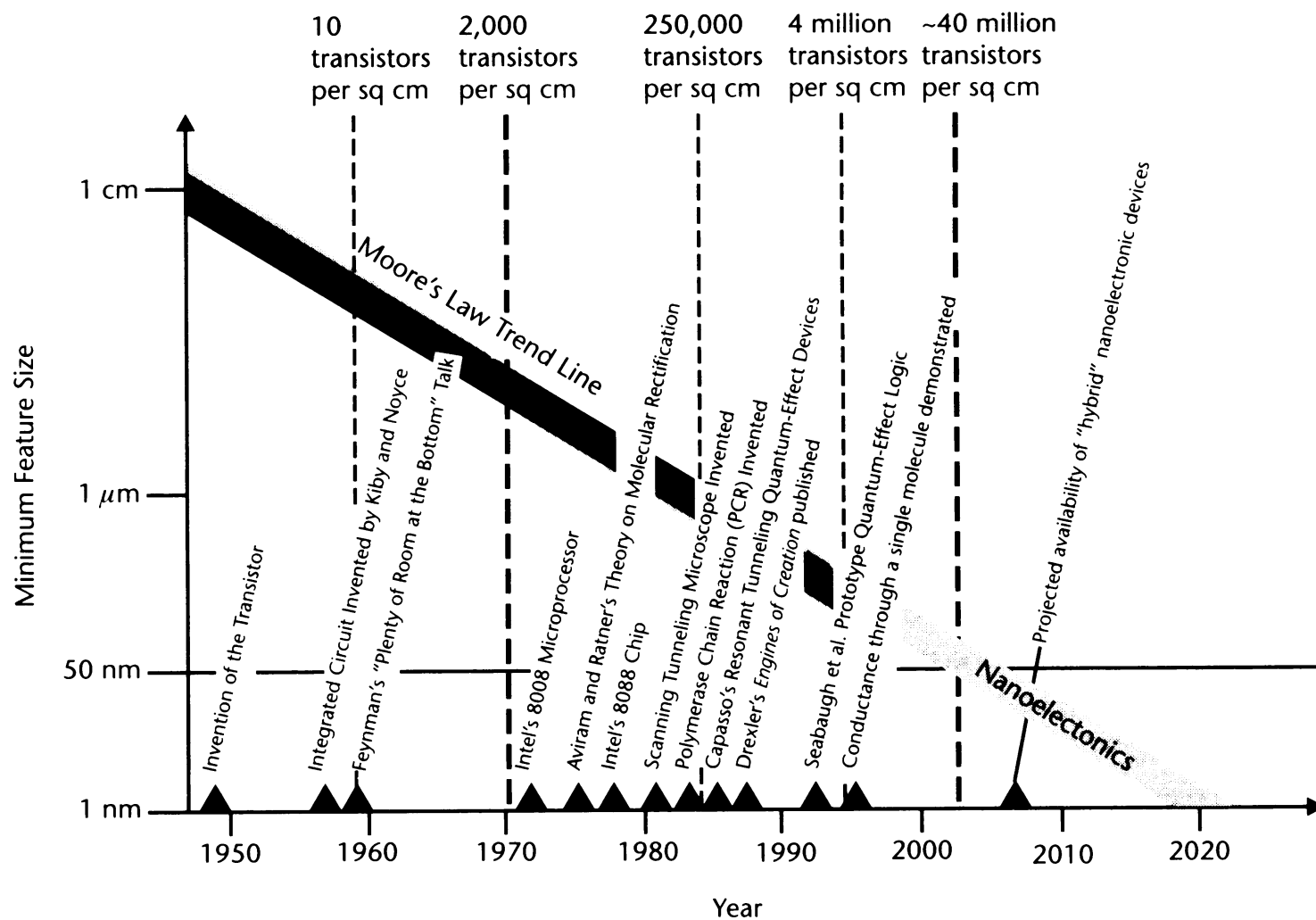
- FOTOLITOGRAFIA**
- LITOGRAFIA RENTGENOWSA**
- GAMMA LITOGRAFIA**

ZJAWISKA FIZYCZNE W NANOELEMENTACH

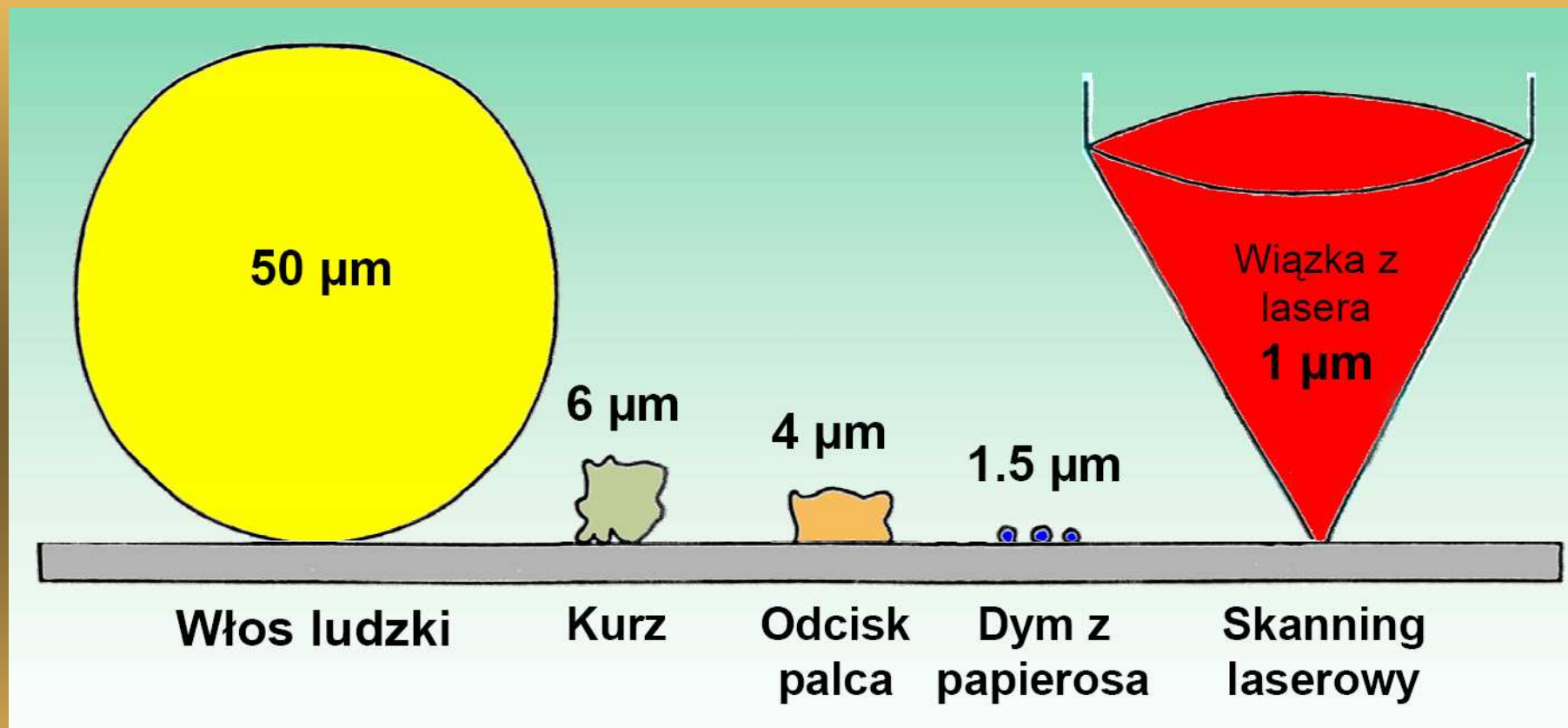
- KROPKI KWANTOWE**

Dr Stanisław W. Tkaczyk





Moore's law. (From: [8]. © 1996 MITRE Corporation. Reprinted with permission.)



Dr Stanisław W. Tkaczyk

3



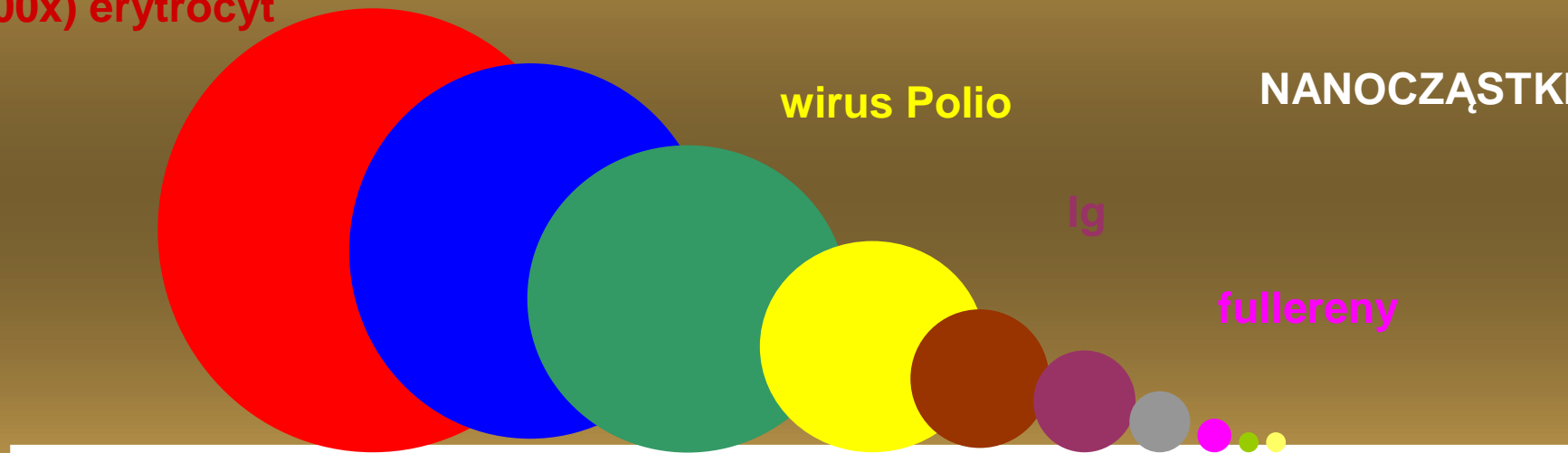
100 nm
1000 Å

WYMIARY „NANO”

1 nm
10 Å

(8x) jądro
komórki ssaka

(100x) erytrocyt



NANOCZĄSTKI



0.26

0.04

4

Dr Stanisław W. Tkaczyk

Definicja nanokompozytu

1-20 nm to nanokomopozyt

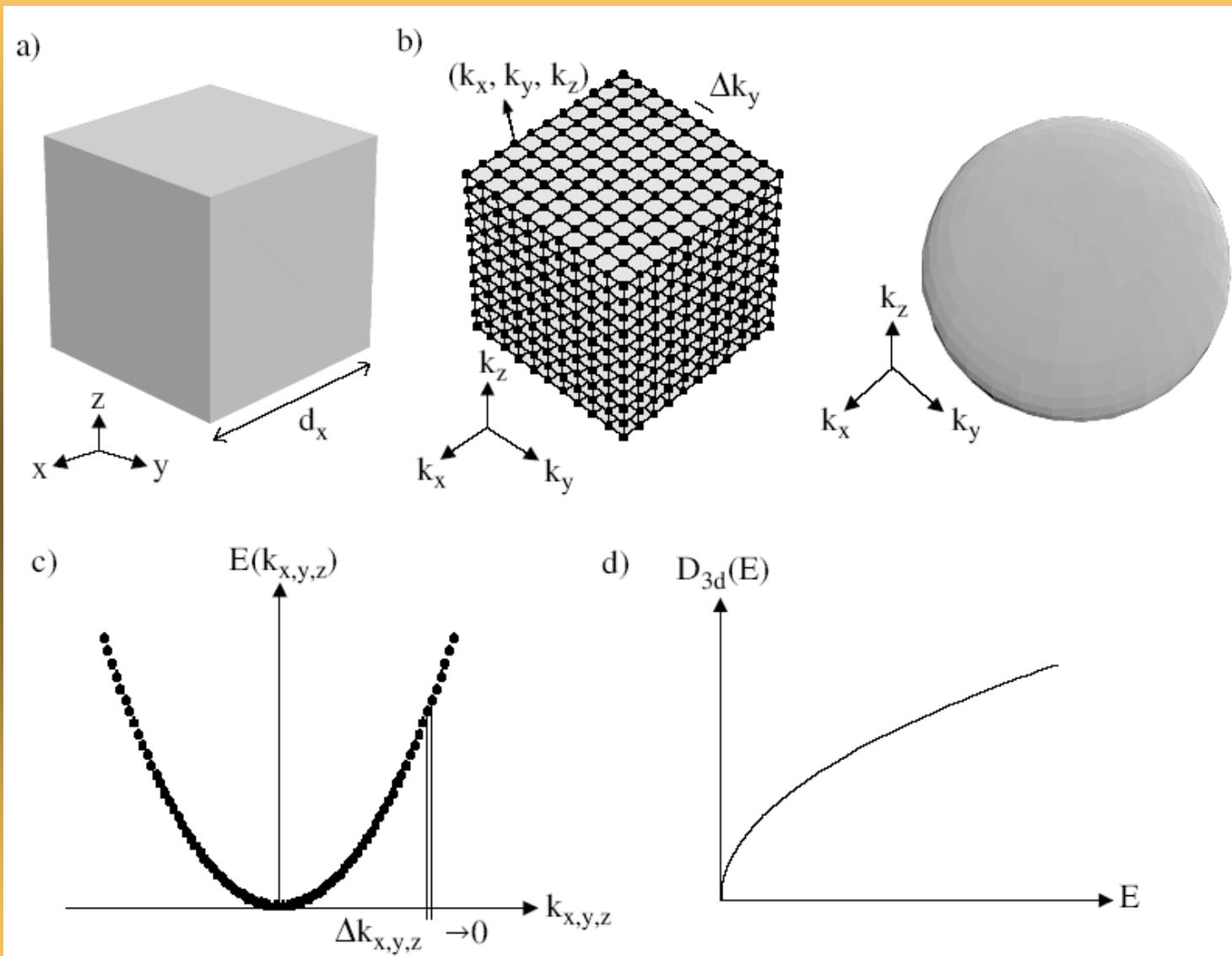
1. Fu X, Qutubuddin S., Polymer 2001;42:807.
2. Tien YI, Wei KH., Polymer 2001;42:3213.
3. Ziolo RF, Giannelis EP, Weinstein BA, O'Horo MP, Granguly BN, Mehrota V, Russell MW, Huffman DR., Science 1992;257:219.

do 100 nm to nanokompozyt

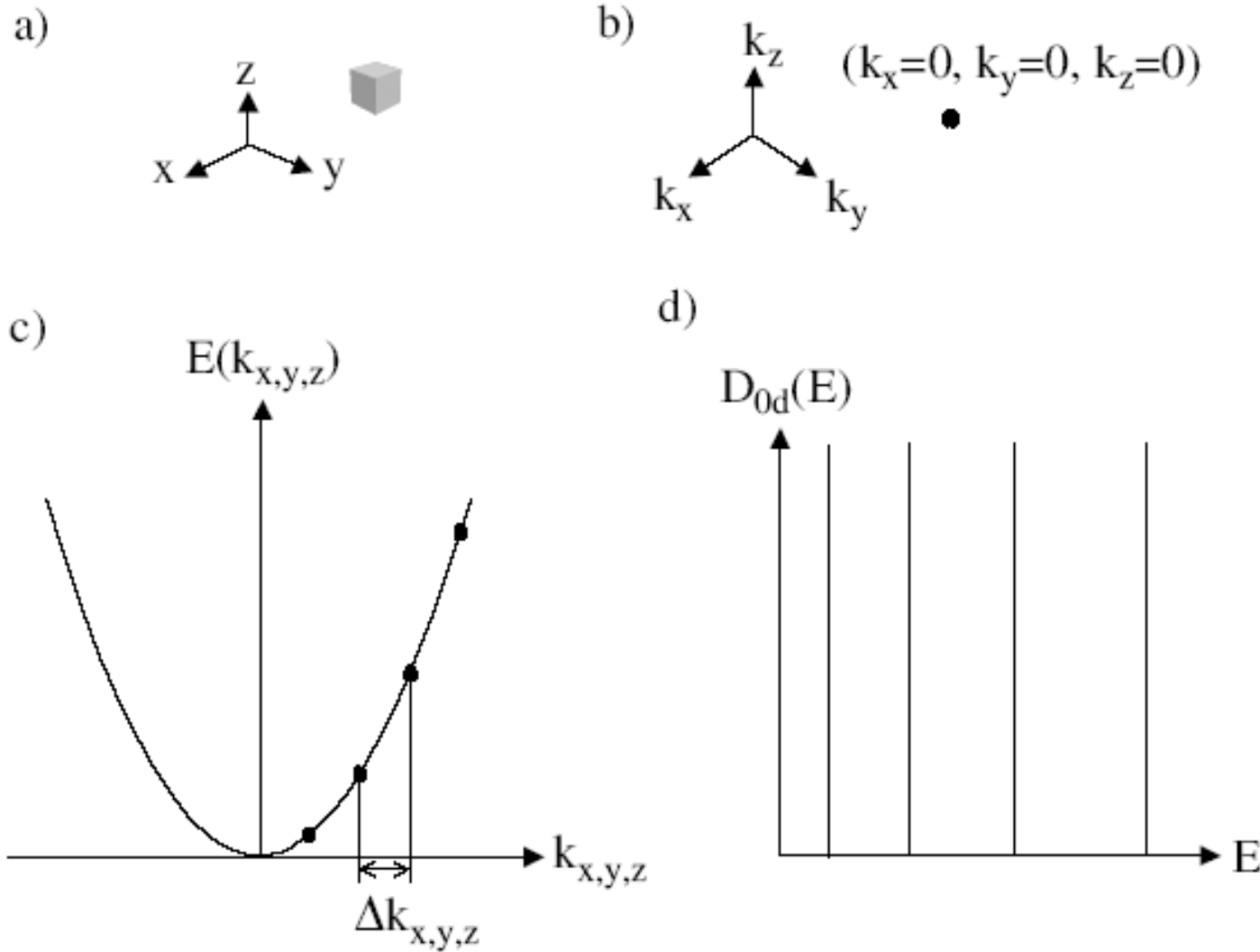
1. Donnet JB. Composites Science and Technology 2003;63:1085.
2. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ., Applied Clay Science 1999;15:11.
3. Ranade A, D'Souza NA, Gnade B., Polymer 2002;43:3759.

Przedrostek „*nano*” odnosi się do metra jako jednostki długości:

- ➔ materiały polikrystaliczne składają się z ziaren o wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów,**
- ➔ technologii, w których operuje się składnikami o wielkości nanometrów,**
- ➔ struktury, w której powtarzające się elementy (włókna, warstwy, ziarna) mają rozmiary rzędu nanometrów.**

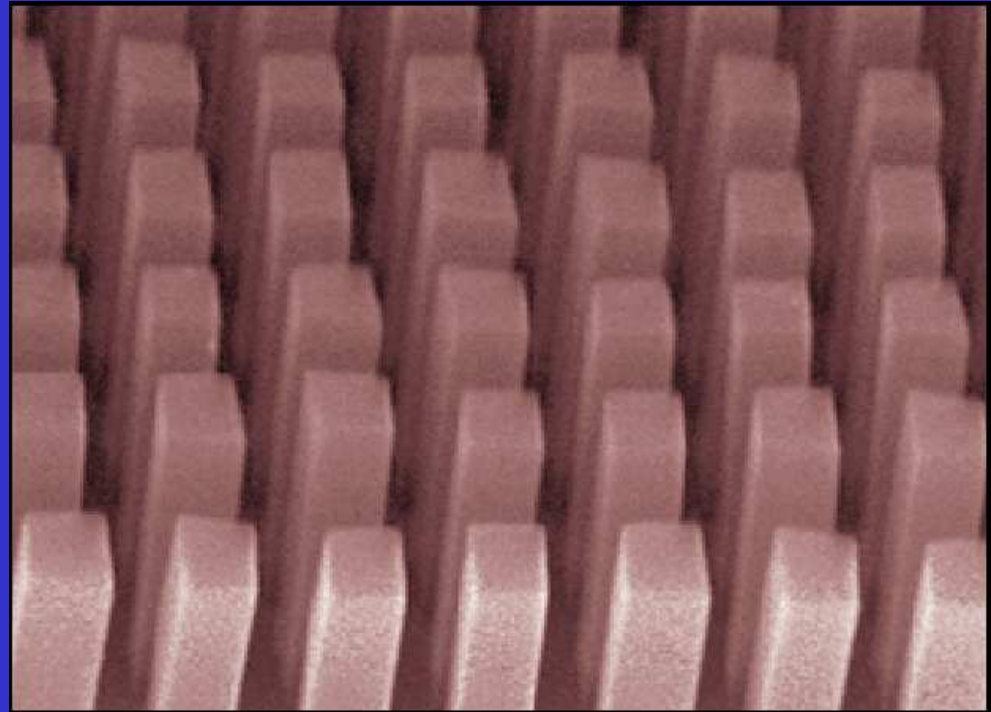


Dr Stanisław W. Tkaczyk



Dr Stanisław W. Tkaczyk

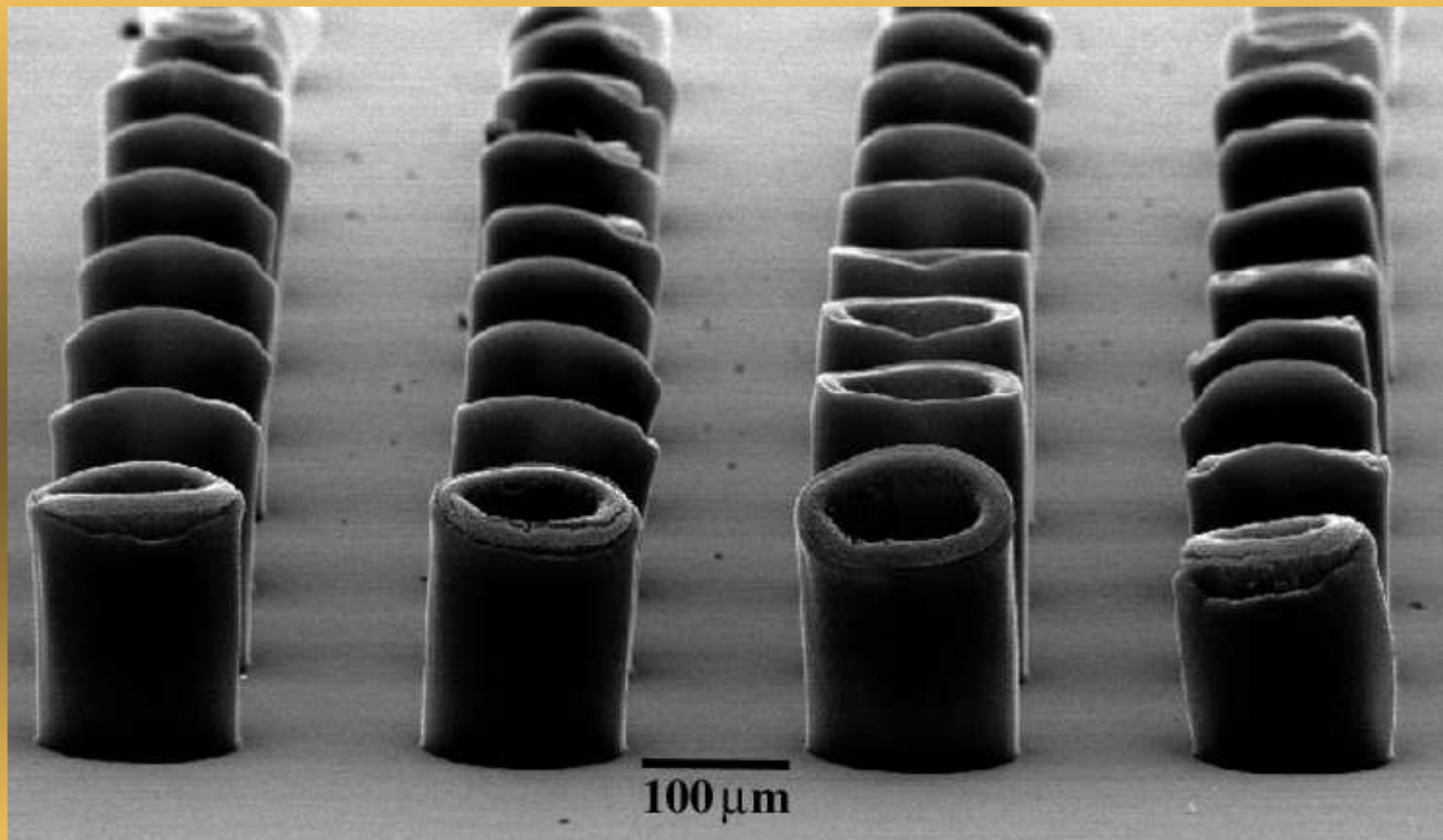
- met. opracowana na Univ. Shinshu w Nagano
- opiera się na katalitycznym rozkładzie węglowodorów
- gaz zawierający atomy węgla (np. CH_4) pozostawiony w kontakcie z bardzo gorącą powierzchnią metalu powoduje budowanie się nanorurek na styku.



- **Rekombinacja do postaci nanorurek (CVD)**
- np. katalityczny rozkład acetyleny w temperaturze 970K pod ciśnieniem atmosferycznym. Katalizatorem może być Fe, Ni, Cu lub Co.

Właściwości:

- \ominus otrzymane nanorurki jednościenne zawierają wewnętrzne zanieczyszczenia, które bardzo trudno usunąć
- \ominus długi jest czas reakcji - rzędu 5 godzin.



Dr Stanisław W. Tkaczyk

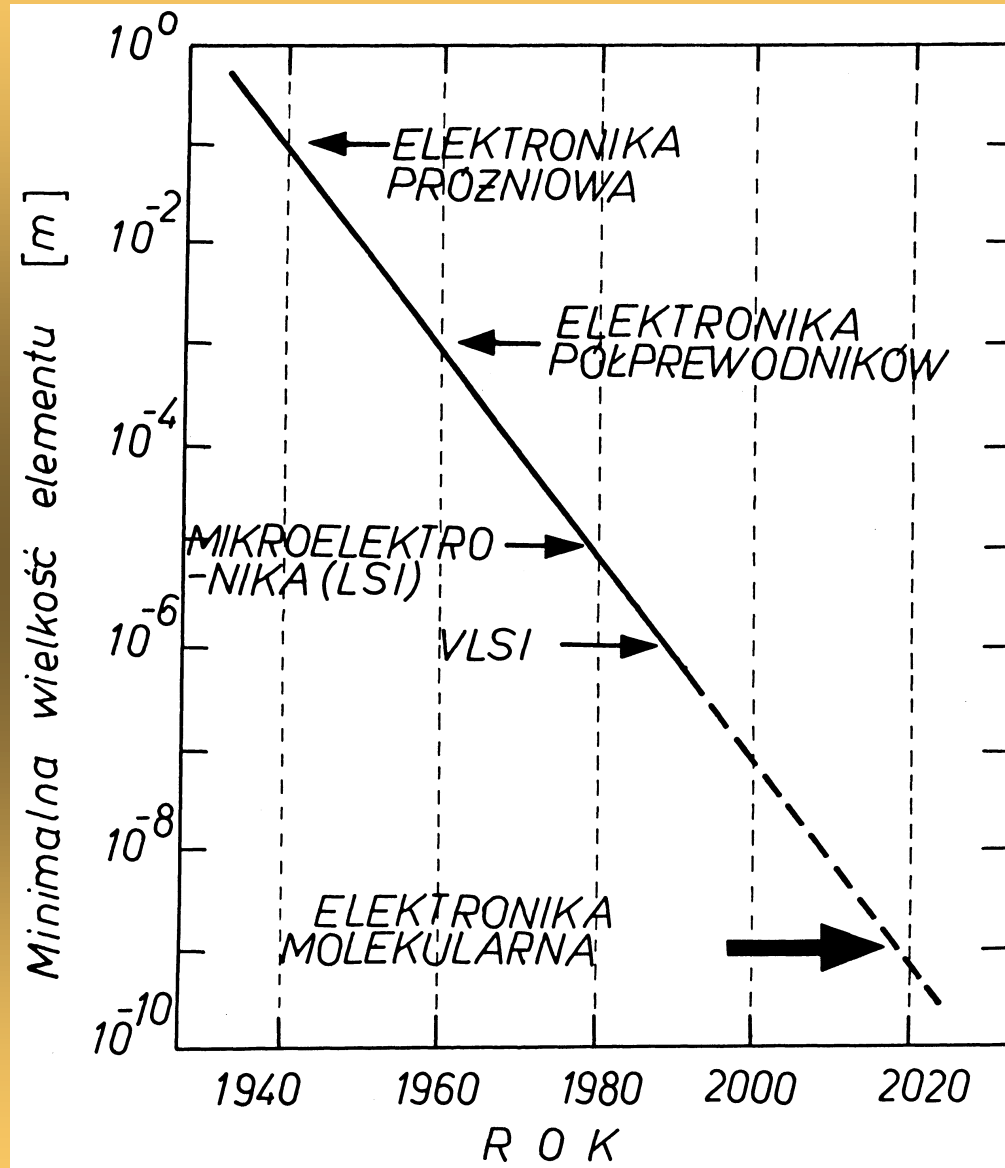
10

METODY LITOGRAFICZNE W WYTWARZANIU MIKTOSTRUKTUR

Dr Stanisław W. Tkaczyk

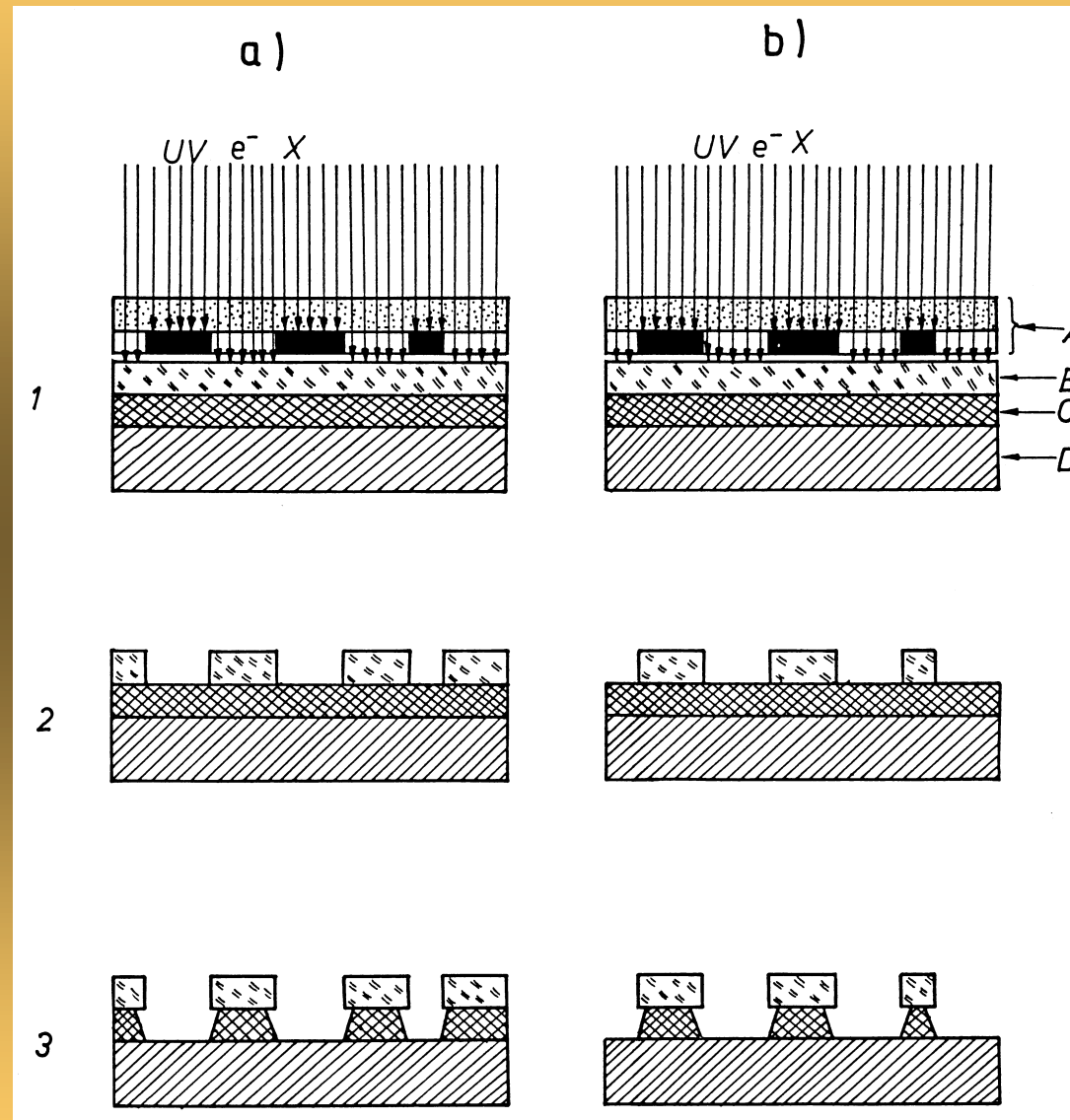
11



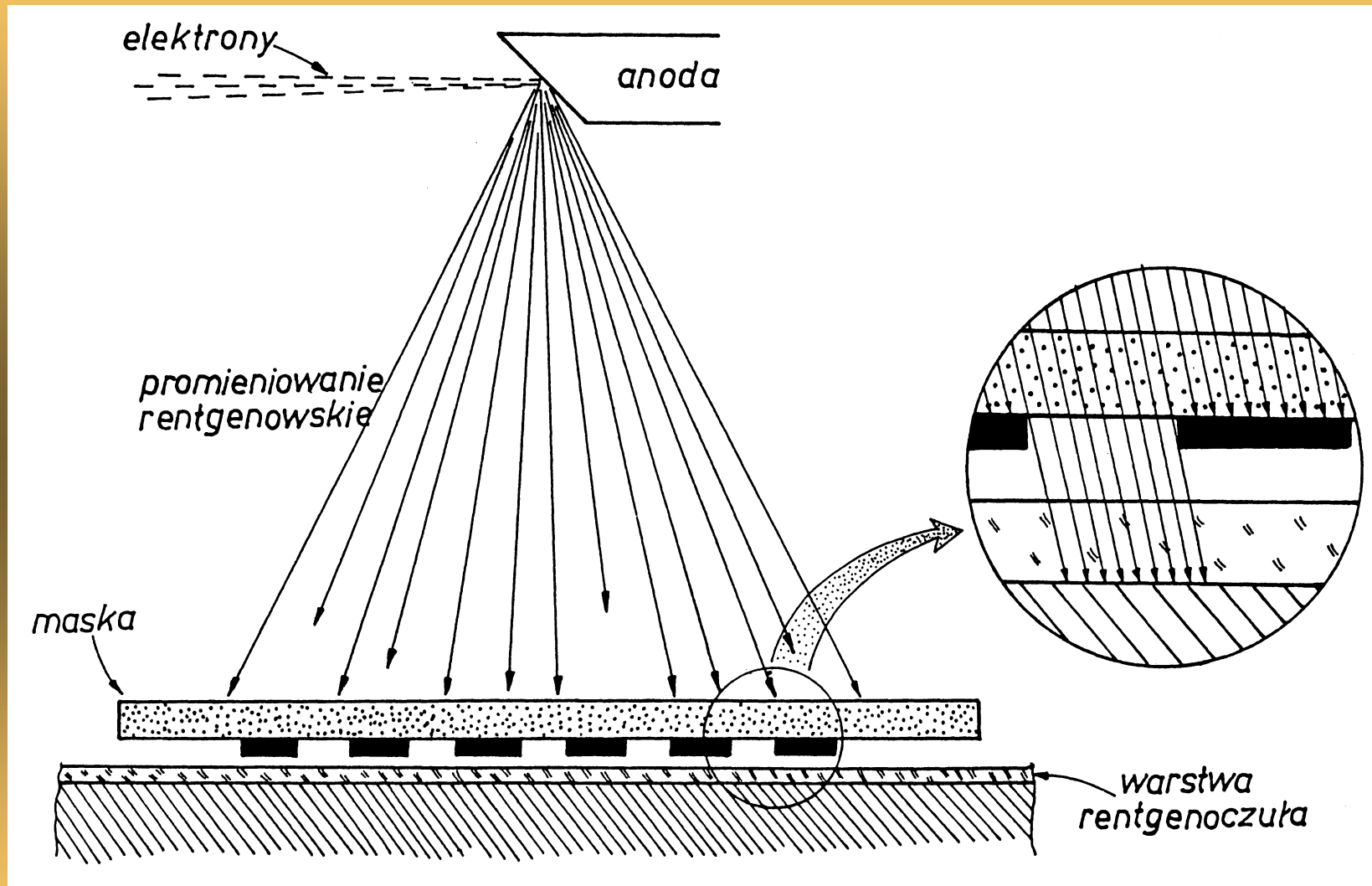


Dr Stanisław W. Tkaczyk

P



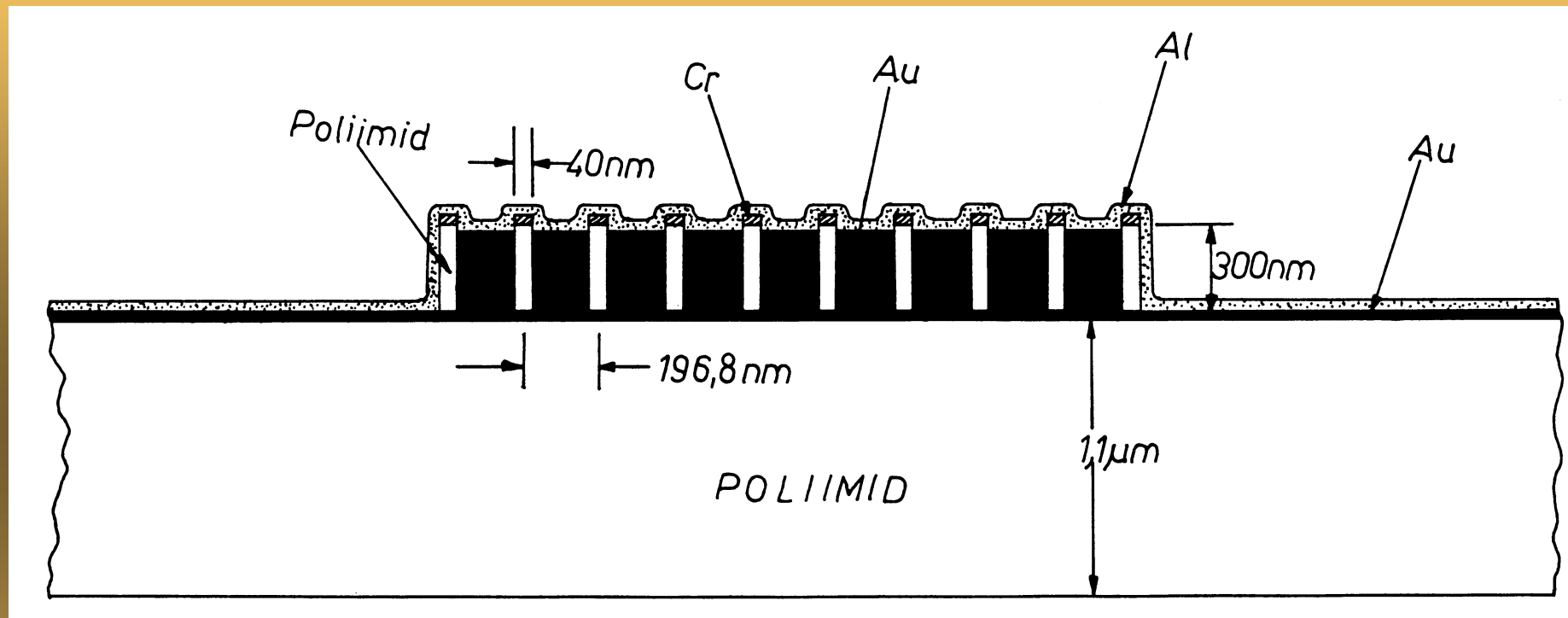
Dr Stanisław W. Tkaczyk



Dr Stanisław W. Tkaczyk

14



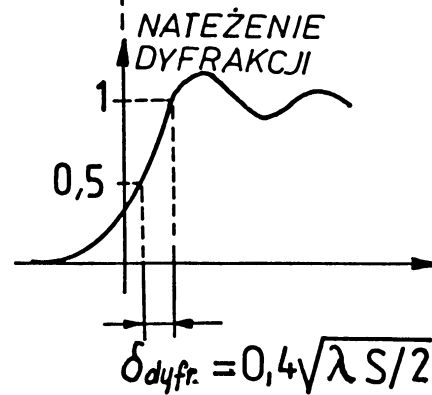
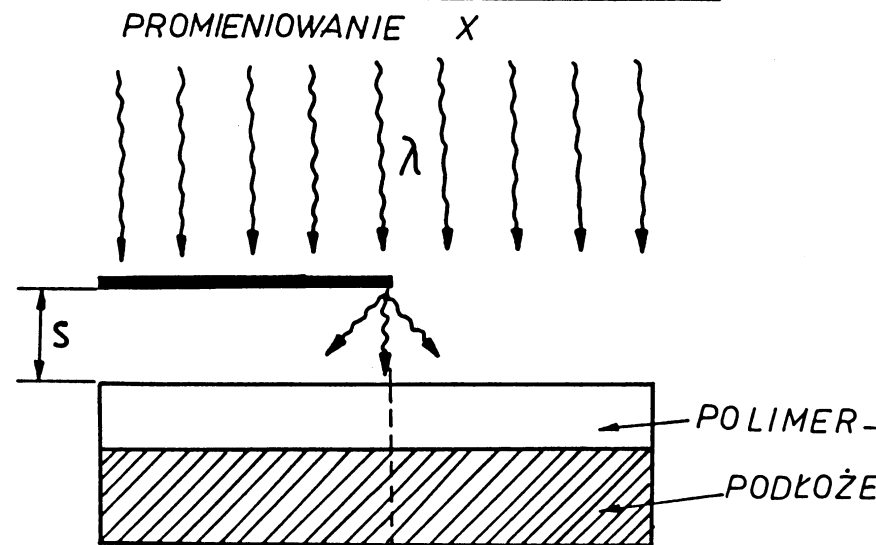


Dr Stanisław W. Tkaczyk

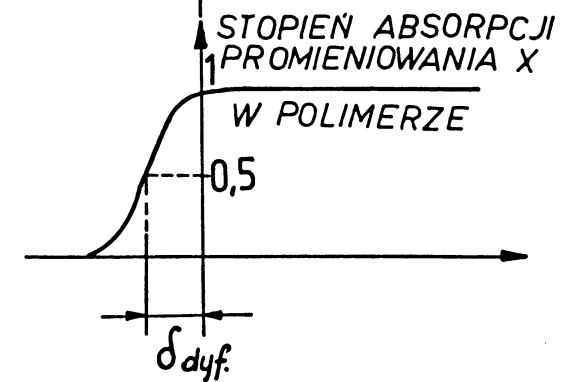
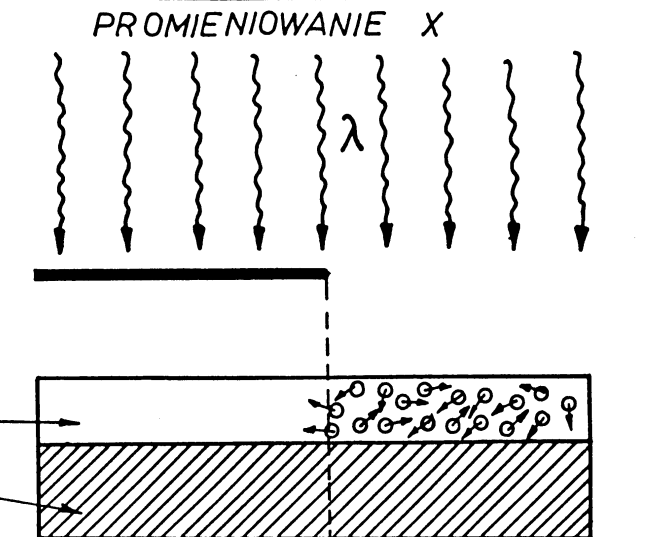
15



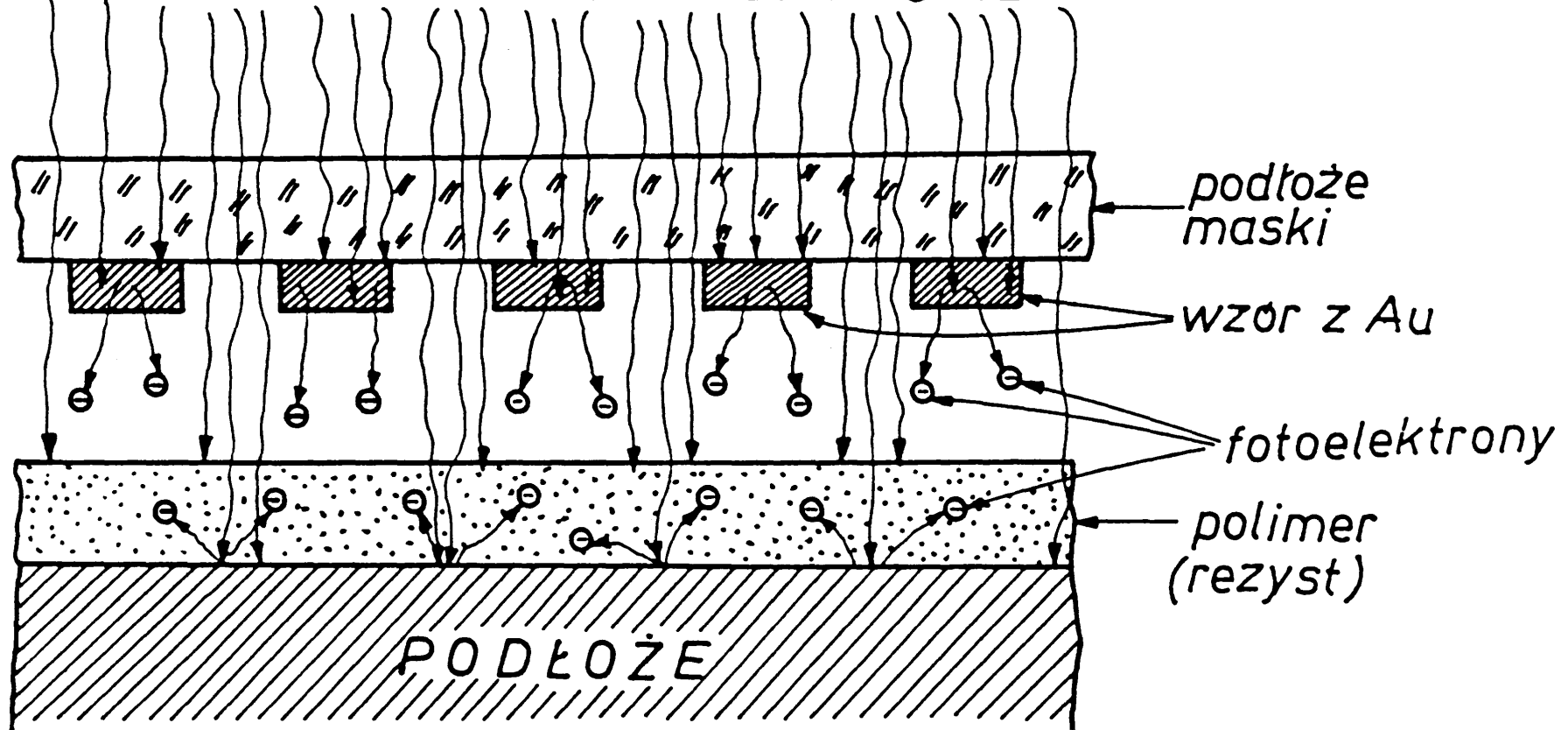
DYFRAKCYJA PROMIENIOWANIA X NA BRZEGU MASKI

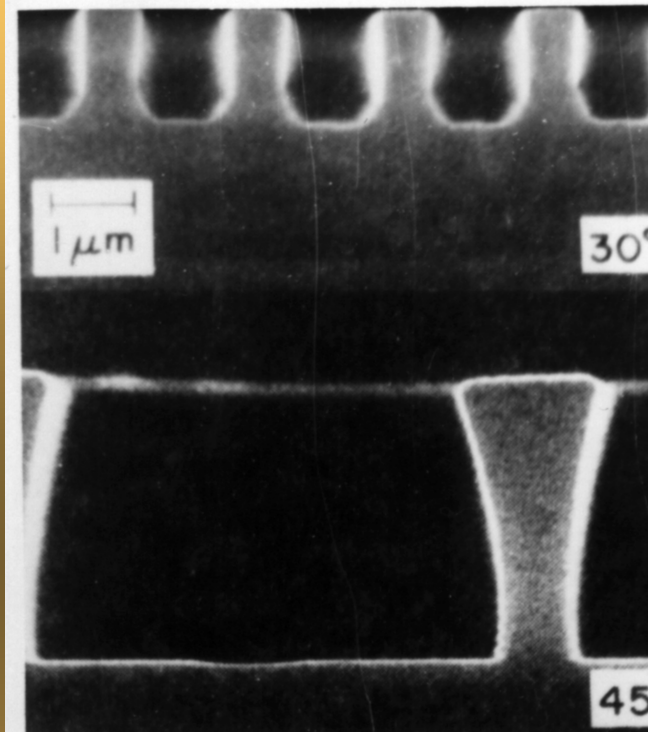
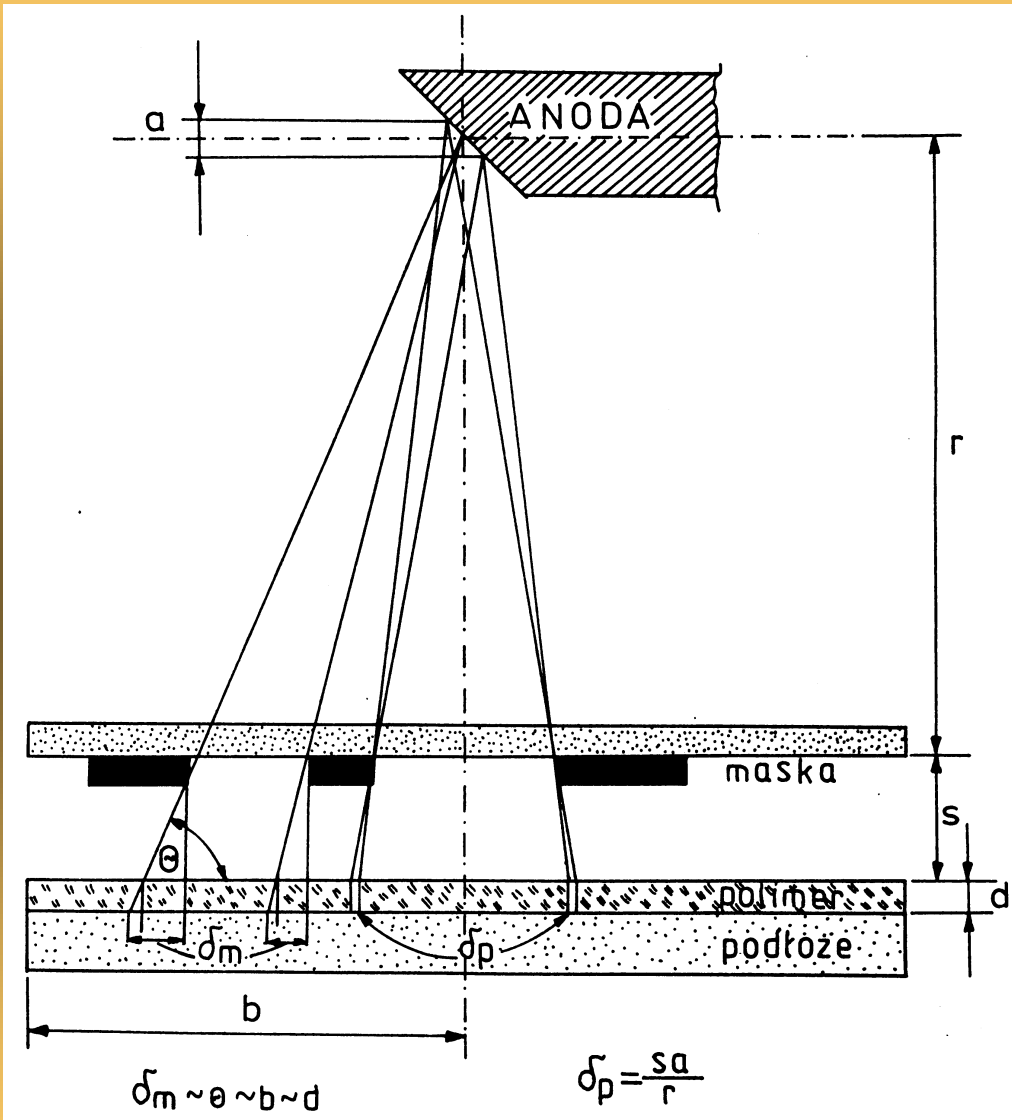


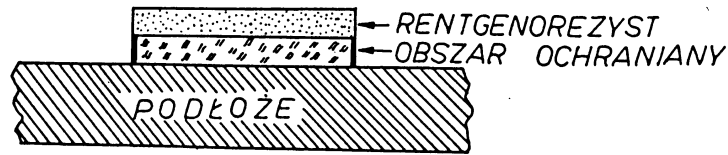
DYFUZYJA FOTOLEKTRONÓW W WARSTWIE POLIMERU



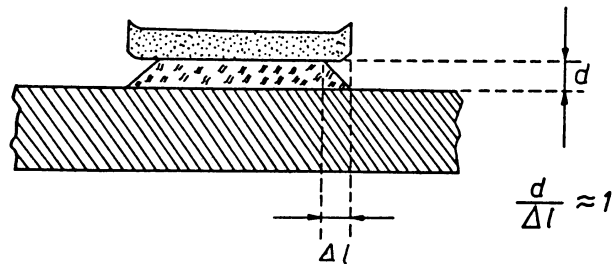
PROMIENIOWANIE RENTGENOWSKIE



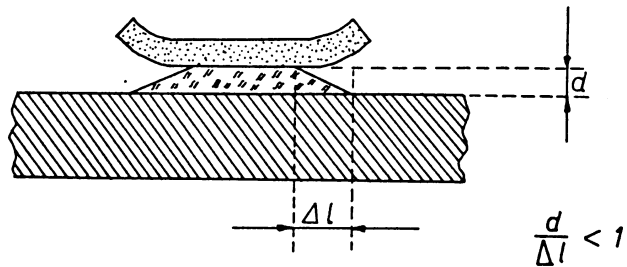




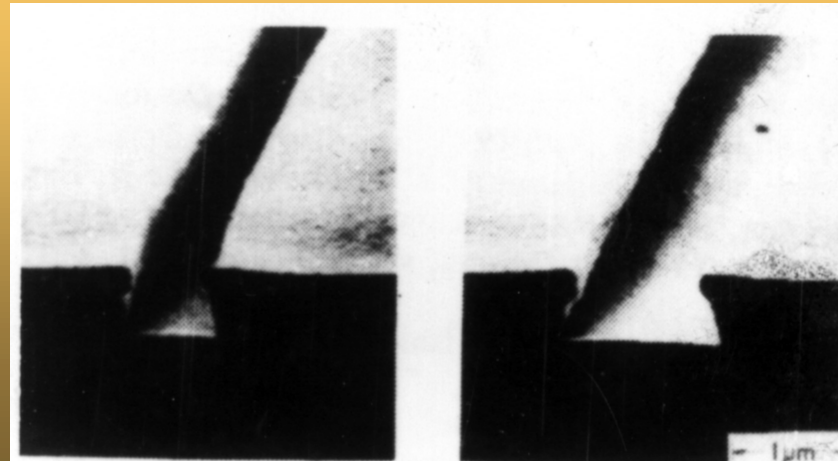
A. IDEALNE TRAWIENIE

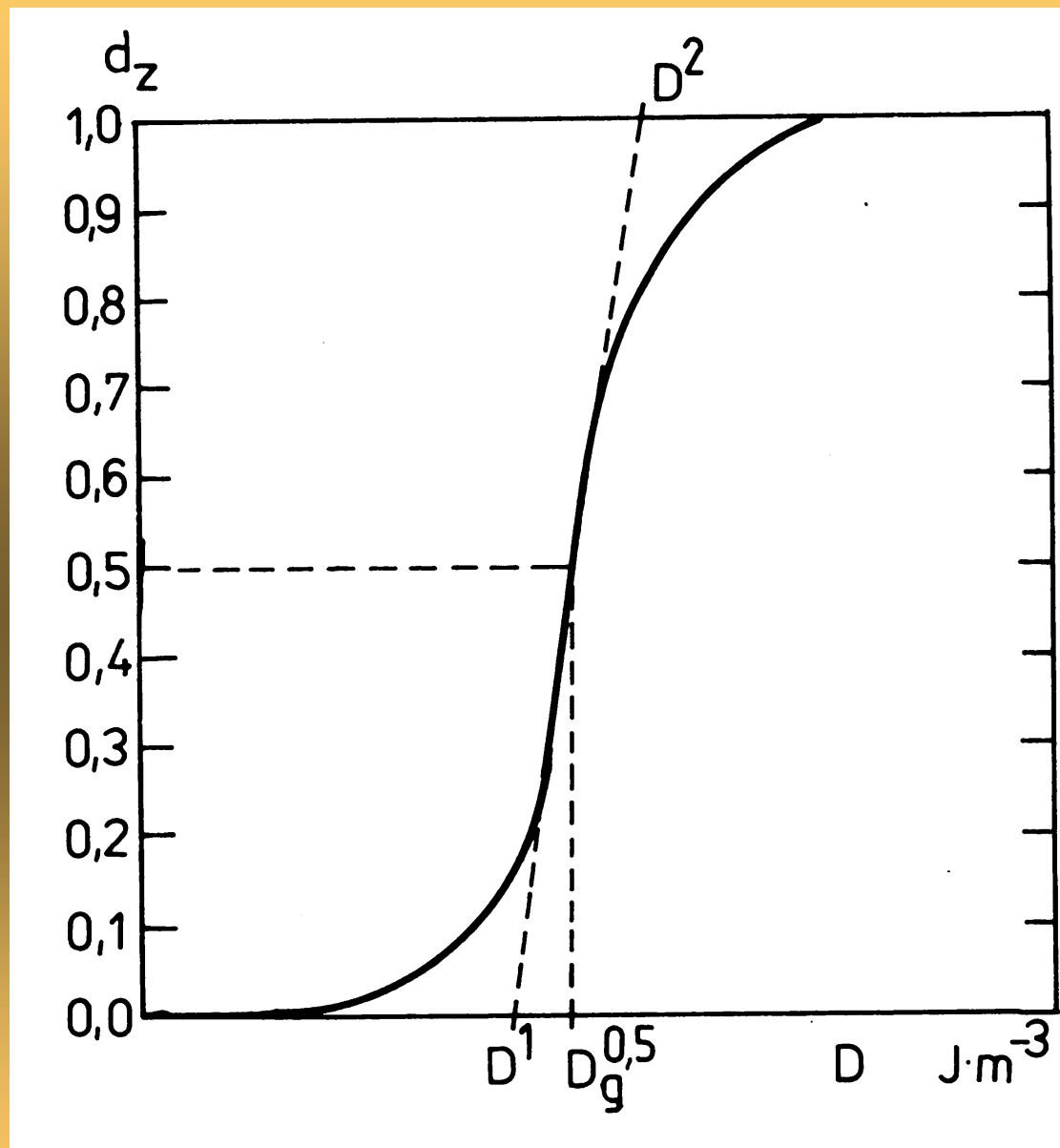


B. NORMALNE TRAWIENIE Z PODCIĘCIEM



C. NIEWŁAŚCIWE TRAWIENIE

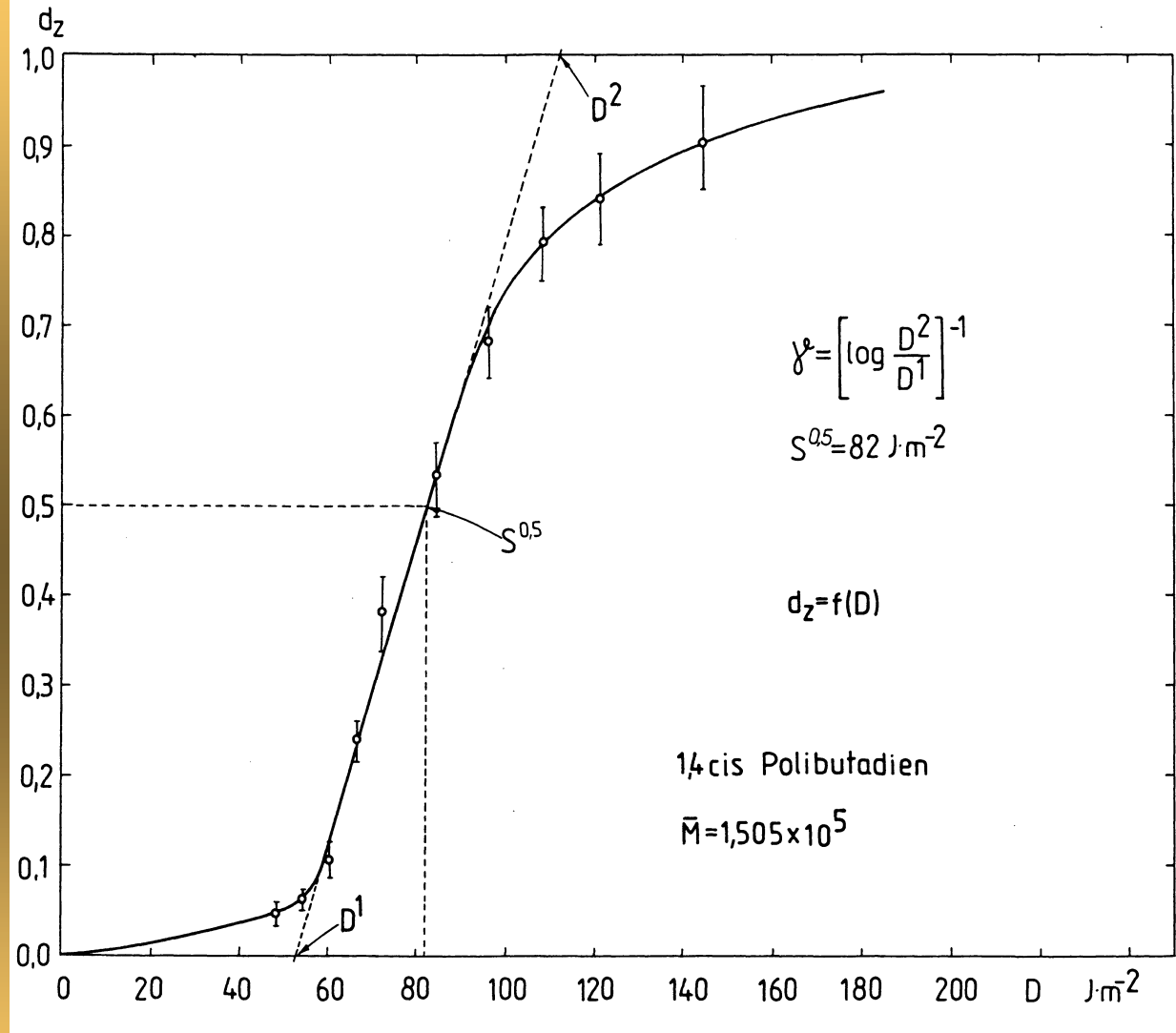




Dr Stanisław W. Tkaczyk

20

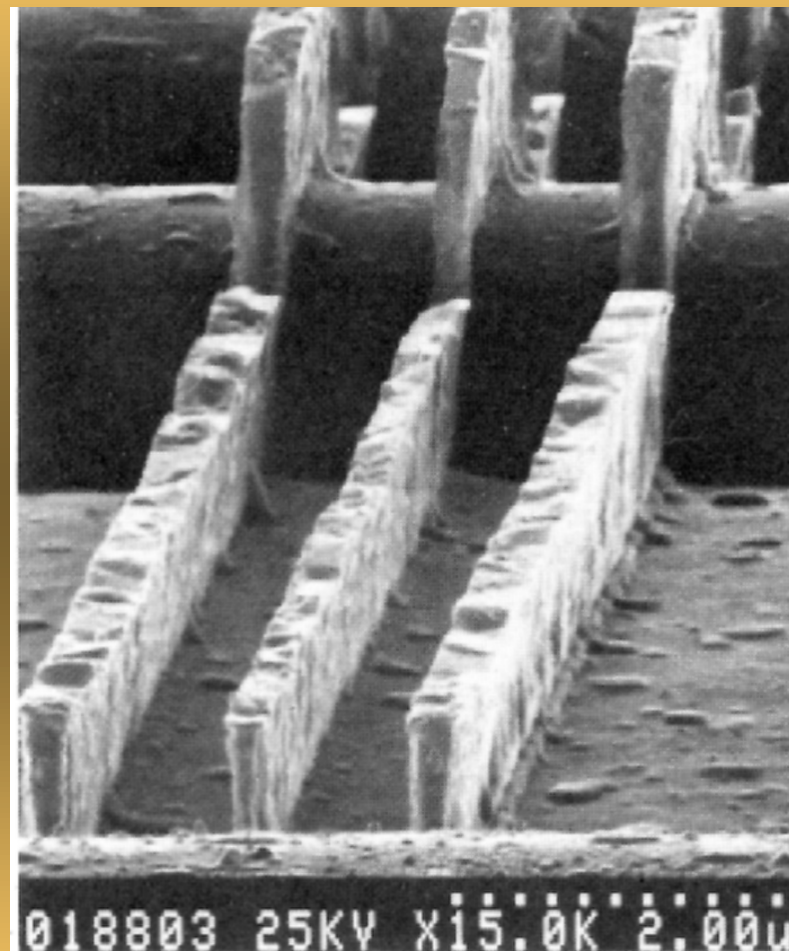
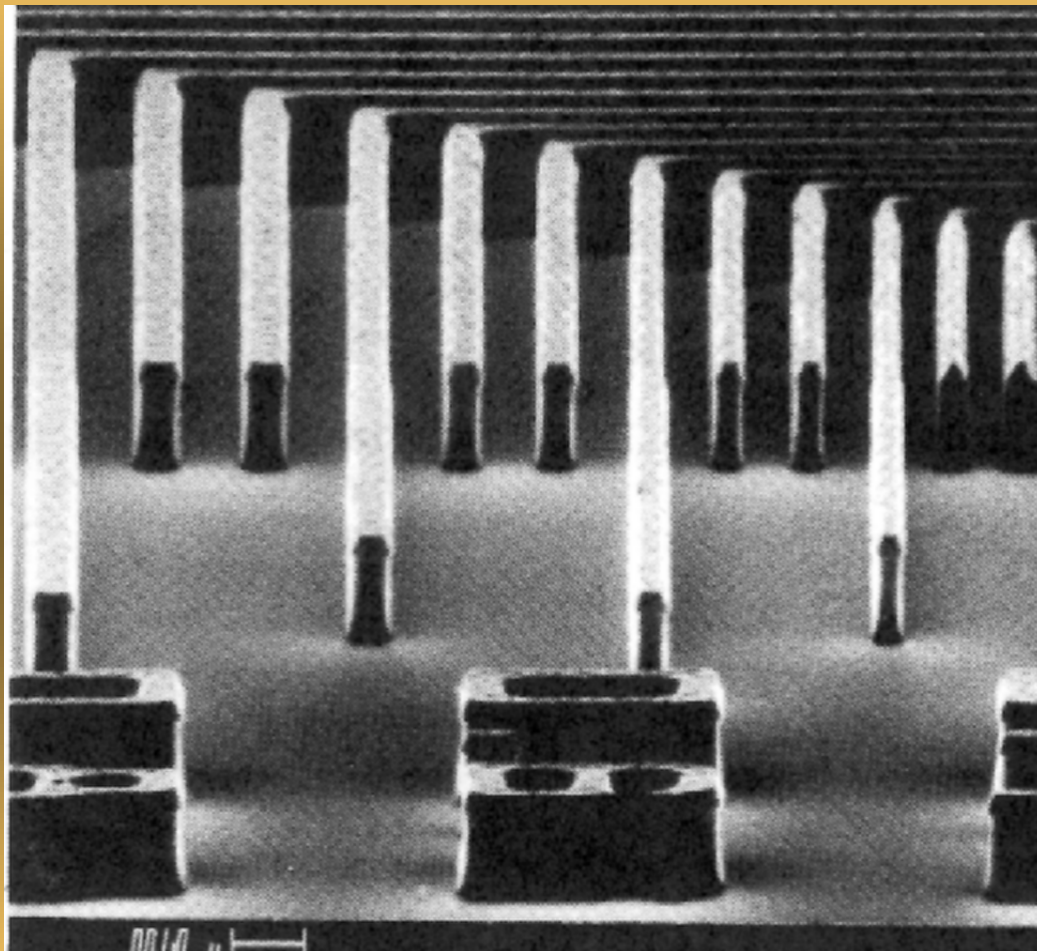




Dr Stanisław W. Tkaczyk

21

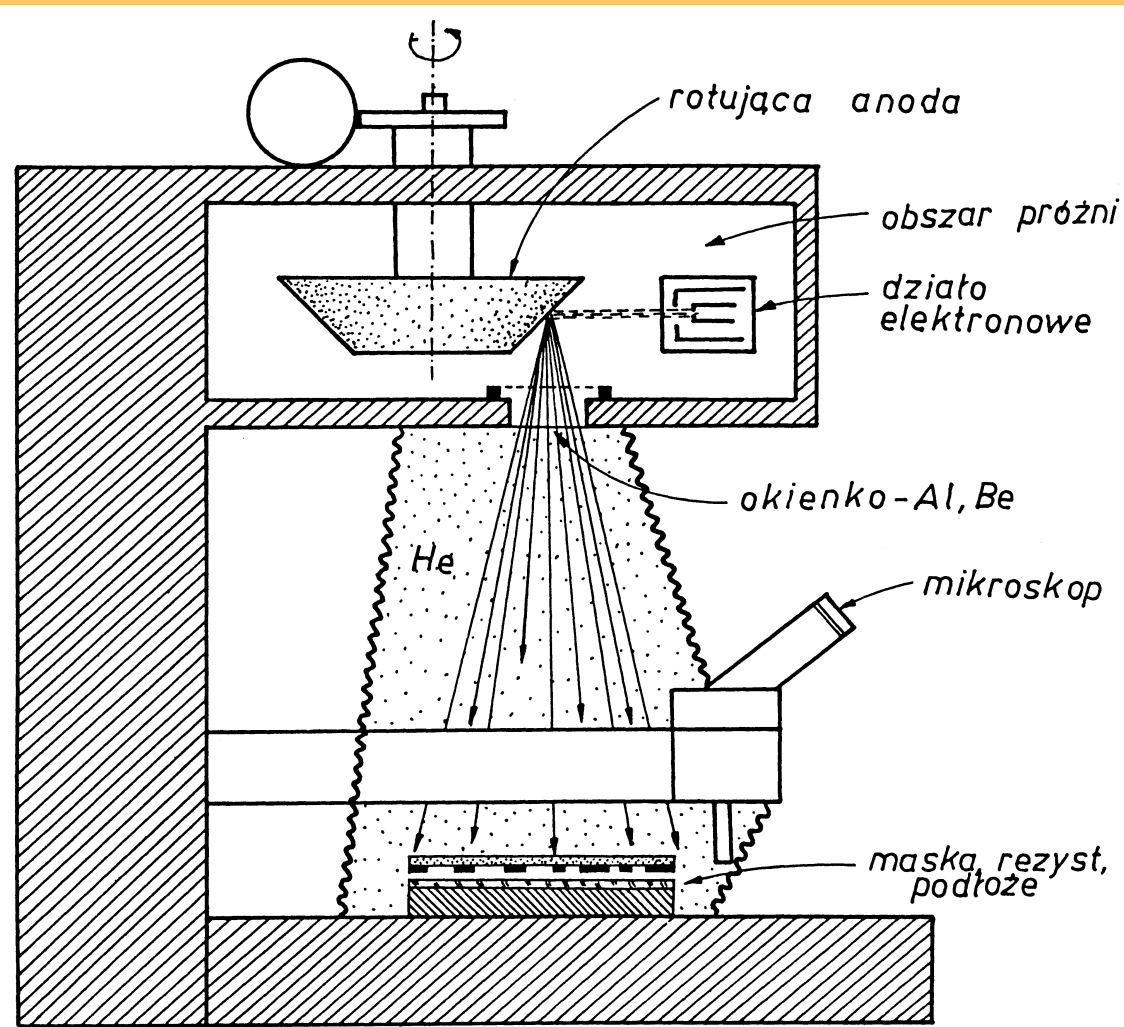




Dr Stanisław W. Tkaczyk

22

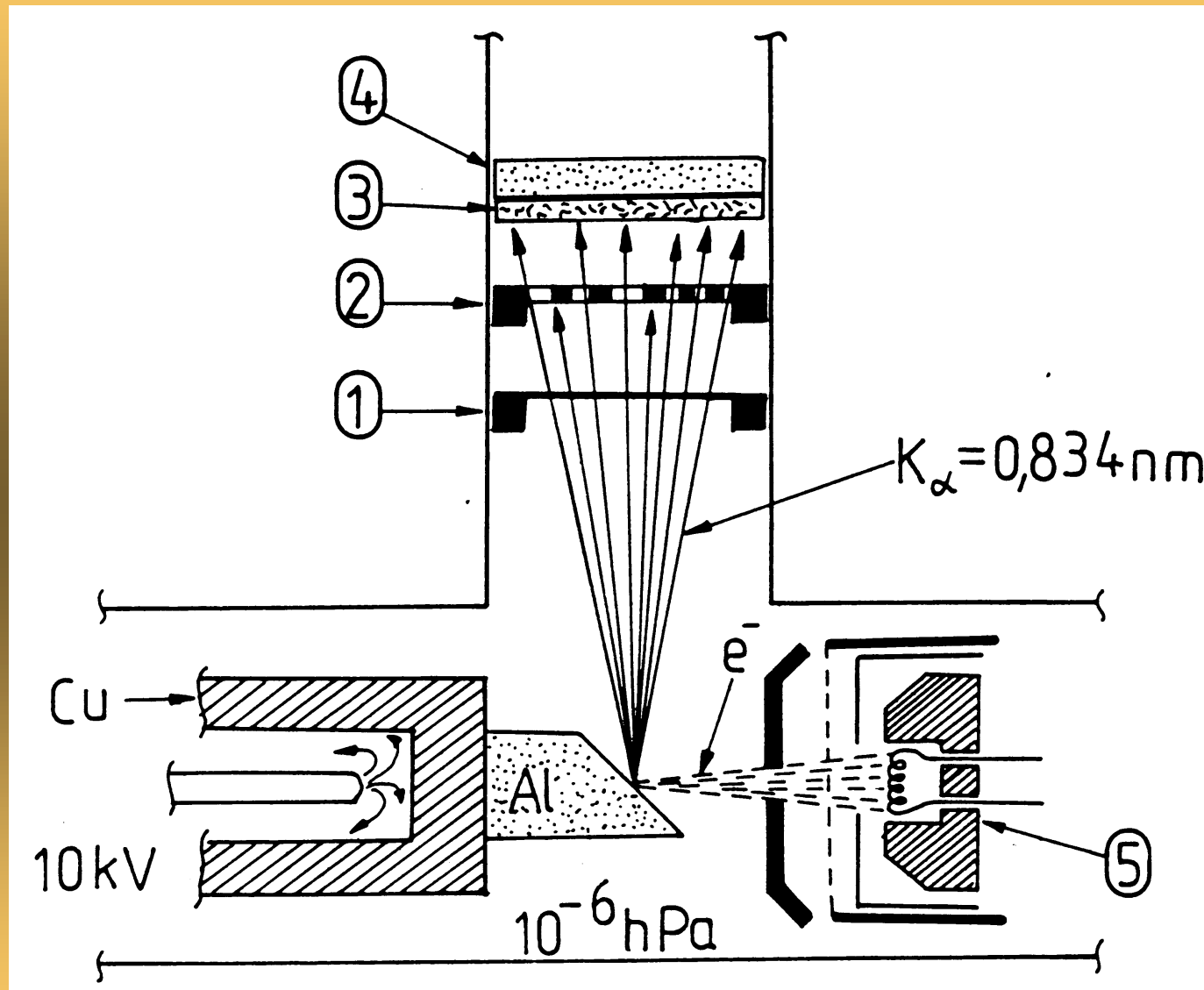




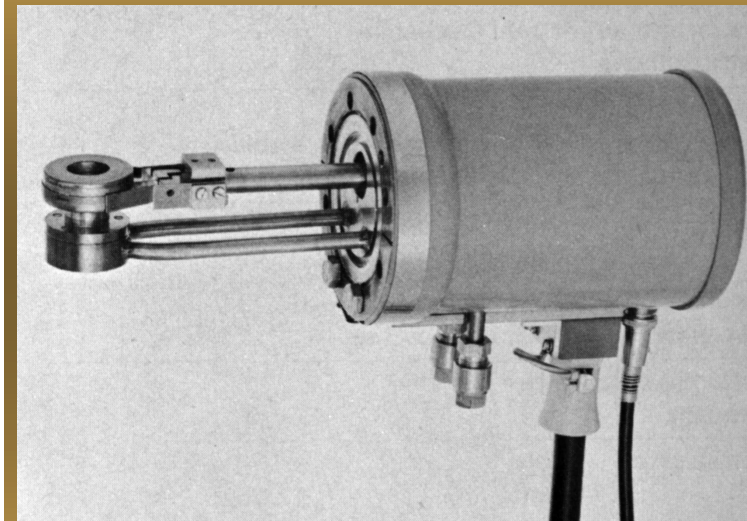
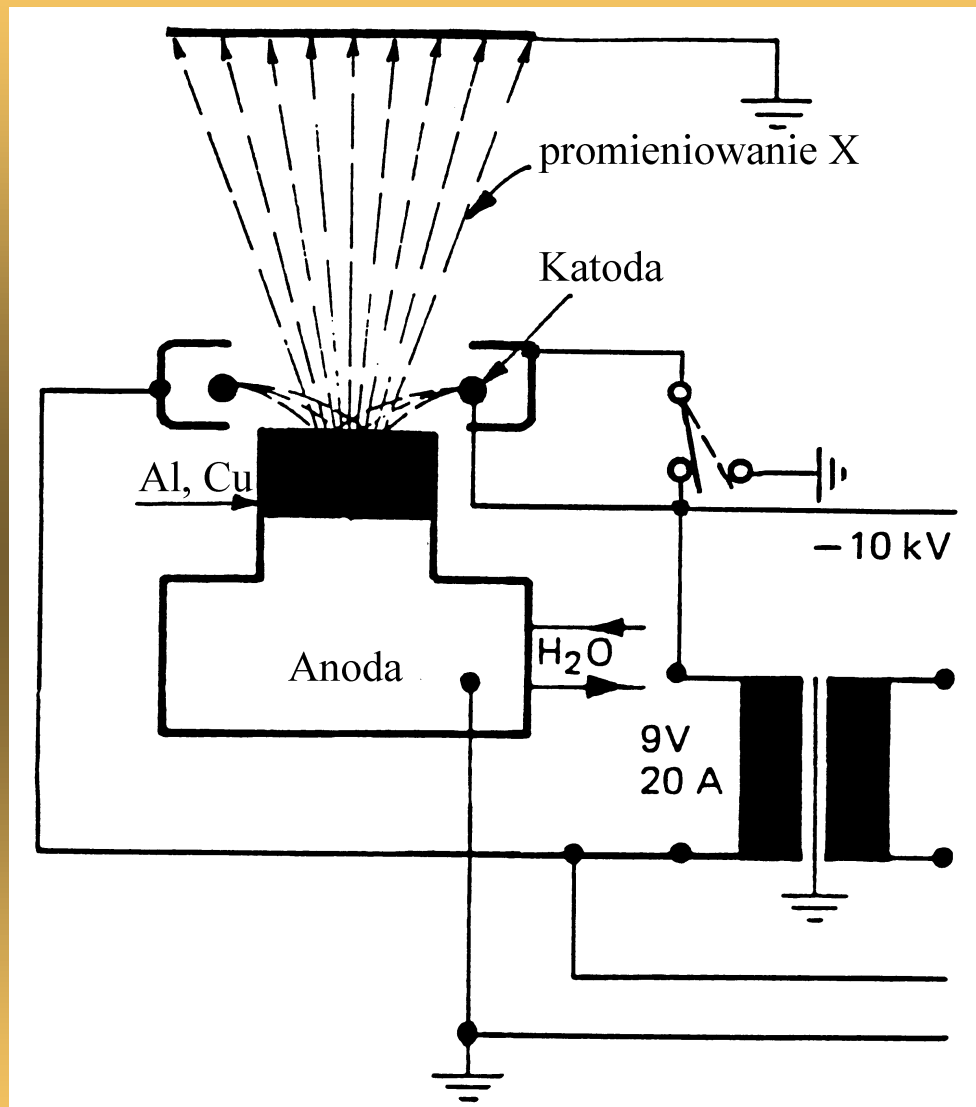
Dr Stanisław W. Tkaczyk

23

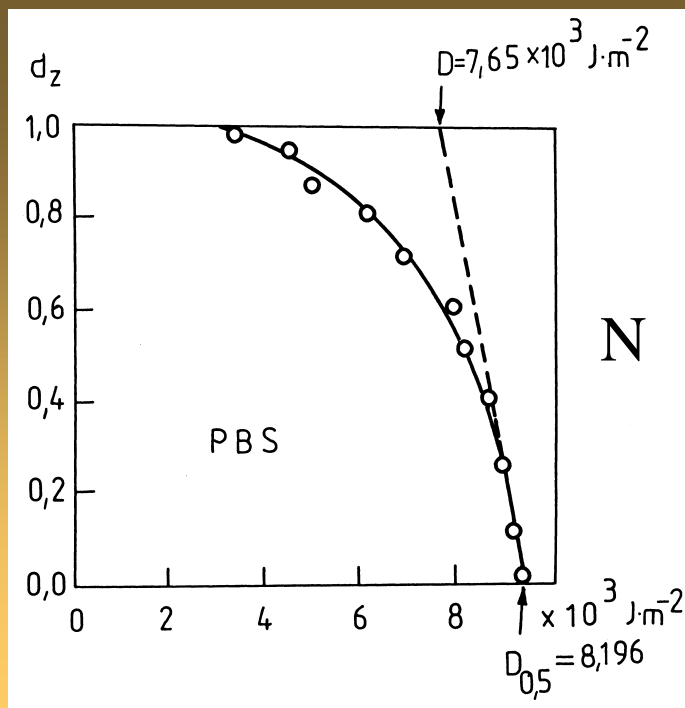
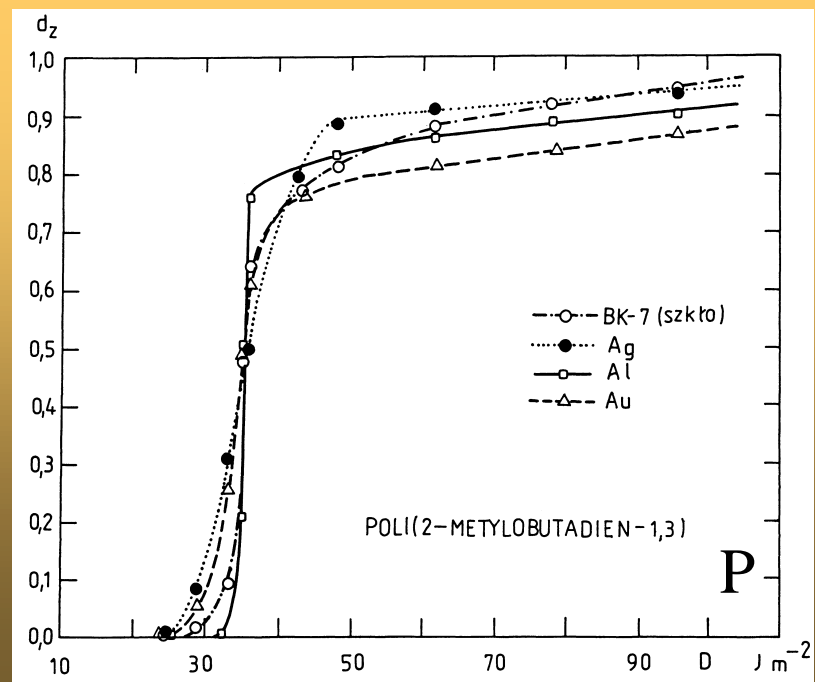
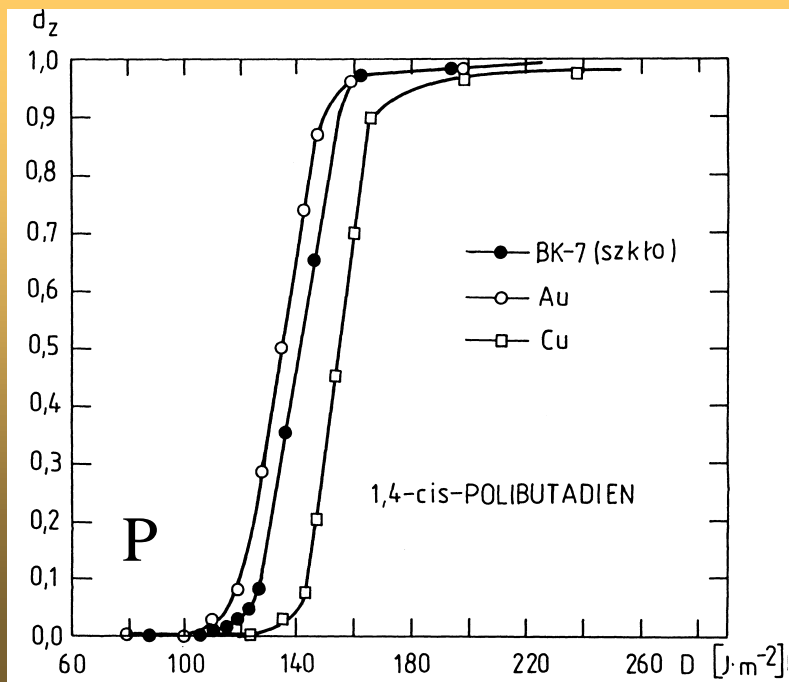




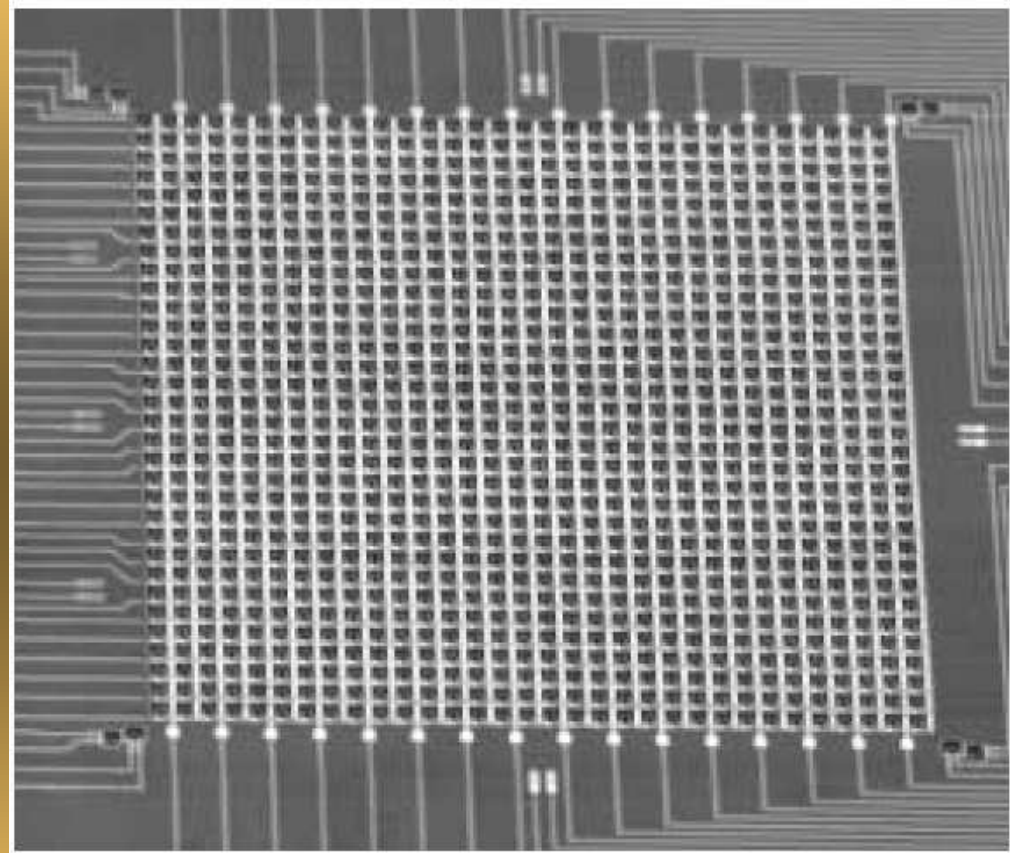
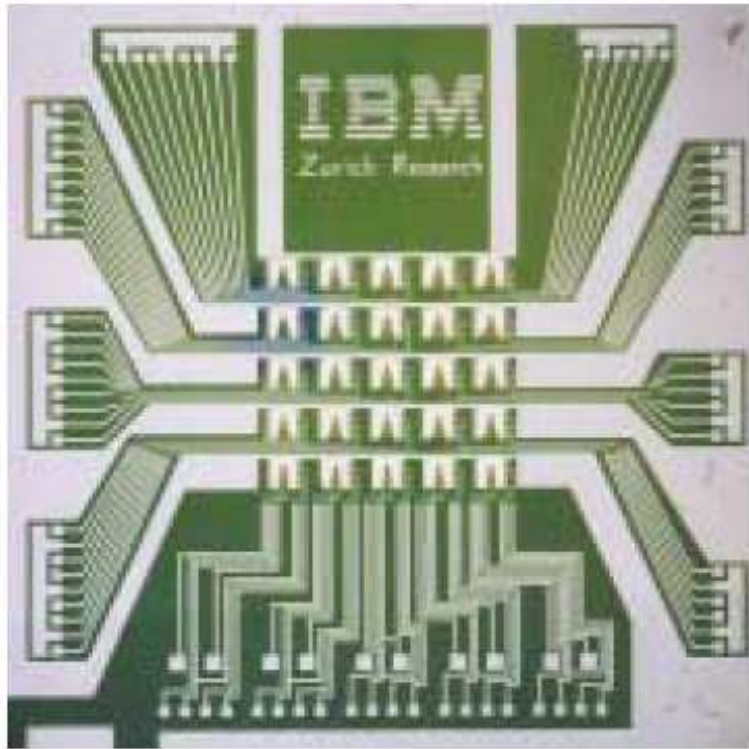
Dr Stanisław W. Tkaczyk



Dr Stanisław W. Tkaczyk



EWOLUCJA PROTOTYPU. Podczas gdy chip pierwszej generacji Millipede zawierał macierz 25 dźwigni rozmieszczonych w kwadracie o boku 5 mm (*poniżej*), kolejny prototyp (z *prawej*) zawierał już 1024 dźwignie w mniejszym, trzymilimetrowym kwadracie.



Dr Stanisław W. Tkaczyk

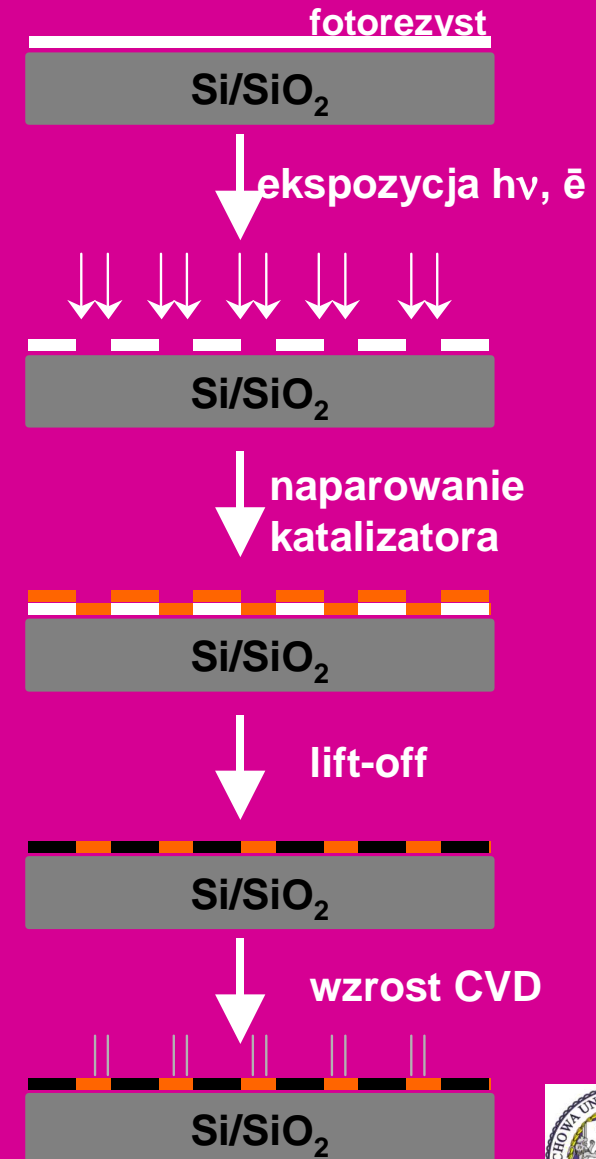
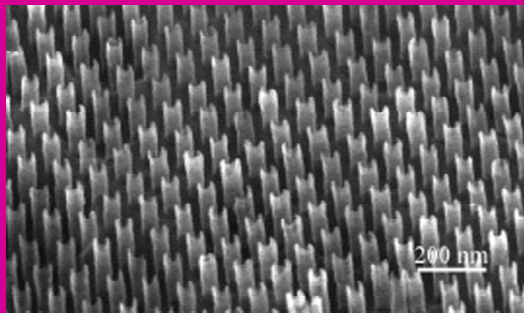
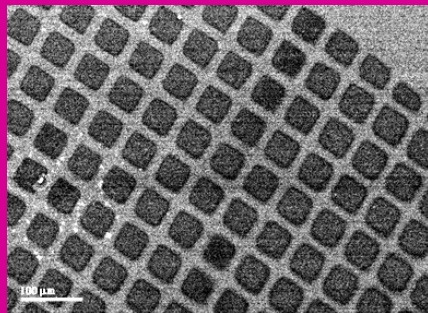
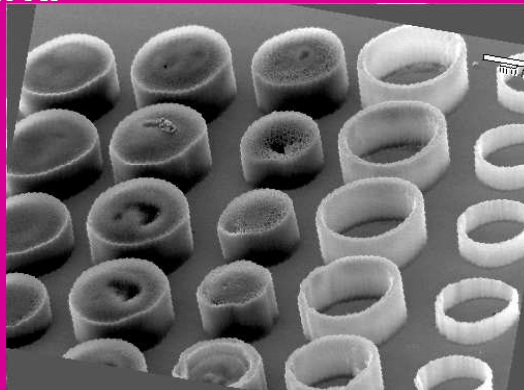
27

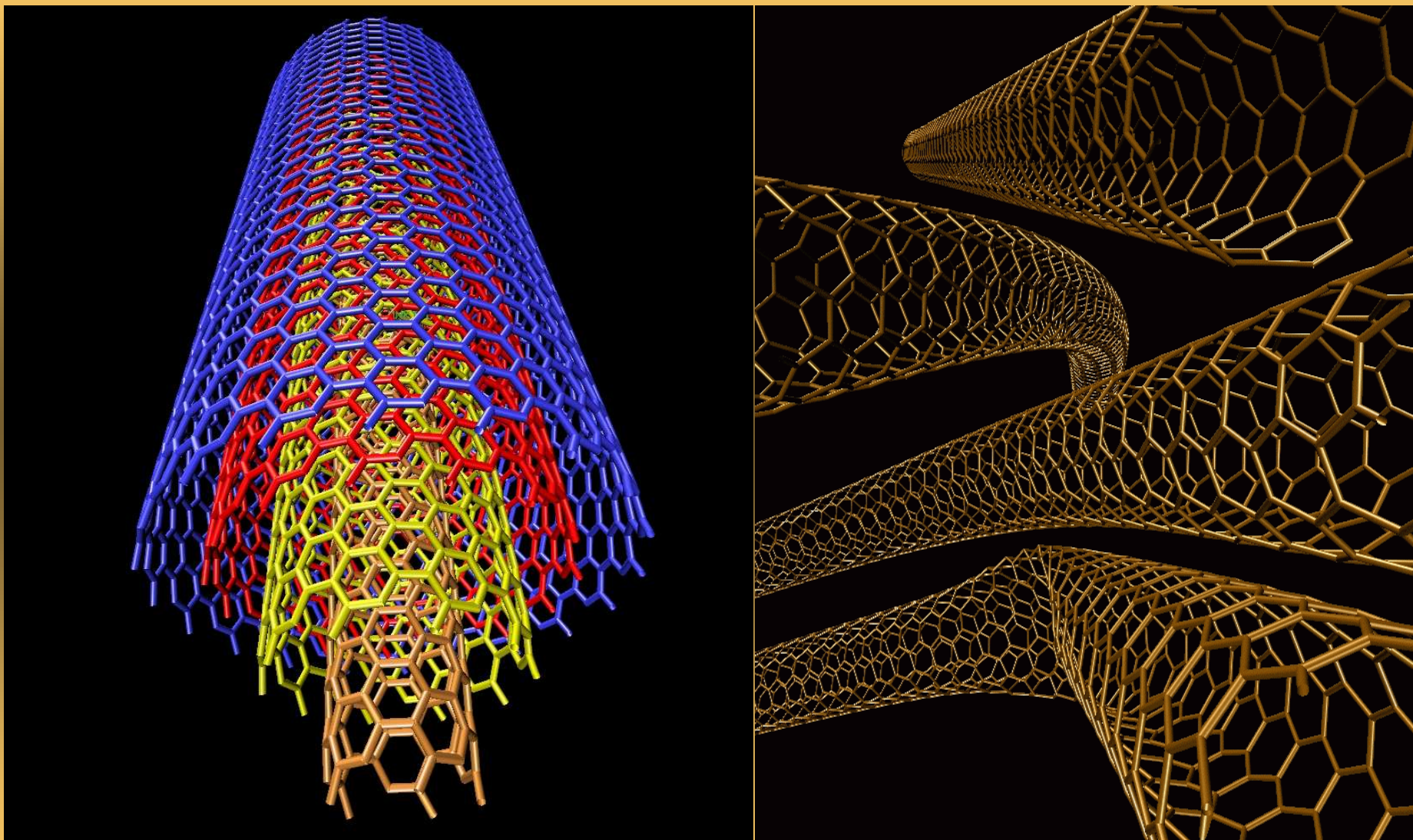


CVD ...

Zalety:

- ⊕ możliwość produkcji na dużą skalę
- ⊕ met. względnie korzystna finansowo
- ⊕ ułożone nanorurki
- ⊕ SWNT, MWNT





Dr Stanisław W. Tkaczyk

29



Obszary perspektywicznych zastosowań fulerenów

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

- materiały smarujące
- włókna wysokowytrzymałe
- membrany molekularne
- cienkie warstwy, diamenty
- materiały ściernie
- kontenery cząsteczkowe

WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

- katalizatory
- reagenty organiczne
- fotosensybilizatory
- preparaty farmaceutyczne
- baterie wysokoenergetyczne

WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE I OPTYCZNE

- czujniki akustyczne
- półprzewodniki
- nieliniowe urządzenia optyczne
- nadprzewodniki
- przetworniki elektrooptyczne

Zastosowania w medycynie

- Wchłanianie i neutralizacja wolnych rodników
- Blokowanie centrów aktywnych enzymów HIV - metanofulereny
- destrukcyjne działanie na komórki rakowe
 - rozpuszczalna w wodzie liposomowa pochodna
- nanometryczne kapsułki

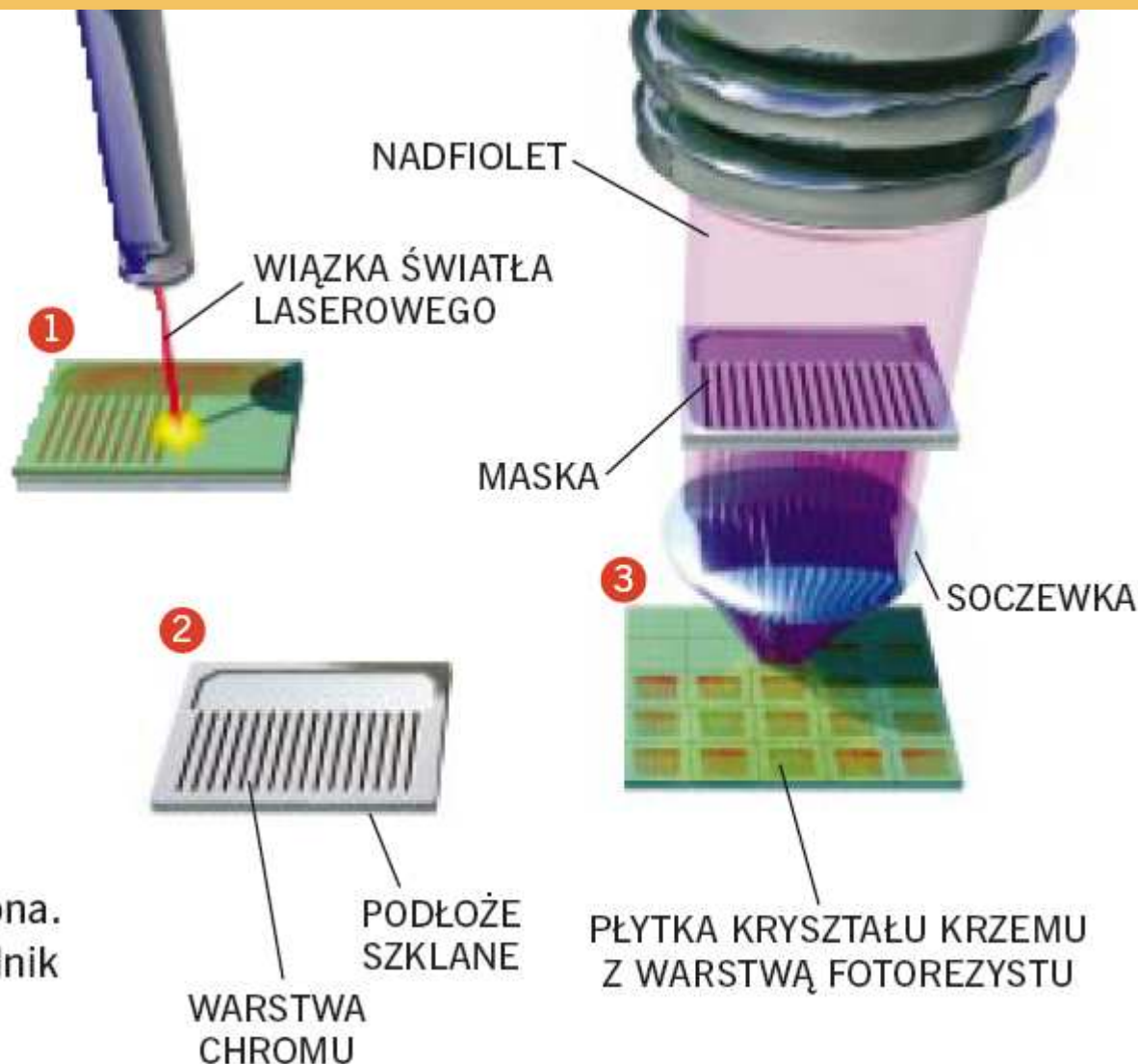
Zastosowania w medycynie (2)

- Czynniki kontrastujące w rezonansie magnetycznym
- Radionuklidy - nośniki promieniotwórcze przydatne w diagnostyce ($Tc@C_{60}$)

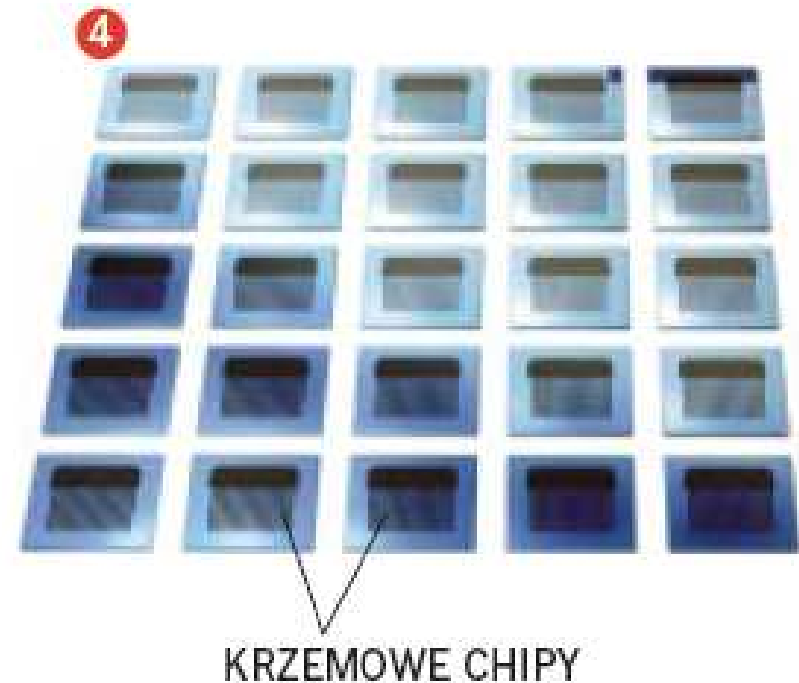
- Rozwój nanotechnologii będzie zależał od tego, czy naukowcom uda się z dużą wydajnością budować struktury o rozmiarach mniejszych od 100 nm.
- Fotolitografię, technikę stosowaną dziś do wytwarzania układów scalonych, można tak zmodyfikować, aby wytwarzać struktury o wymiarach nanometrowych, ale takie zmiany byłyby bardzo trudne technicznie i ogromnie kosztowne.
- Metody nanowytwarzania można podzielić na dwie kategorie: metody „z góry na dół”, kiedy redukuje się rozmiary wzoru narysowanego w większej skali, i metody „z dołu do góry”, gdy buduje się nanostruktury z kolejno dodawanych atomów lub cząsteczek.
- Dobrze rokującymi metodami „z góry na dół” są miękka litografia i litografia ze zwilżanym ostrzem. Metodami „z dołu do góry” naukowcy wytwarzają kropki kwantowe mogące służyć jako barwne znaczniki biologiczne.

1 Wiązka światła laserowego rysuje wzór mikrochipu na warstwie światłoczułego polimeru nałożonego na warstwę chromu na podłożu szklanym. Obszary polimeru naświetlone wiązką światła mogą być następnie selektywnie usunięte.

2 Odślonięte (po wytrawieniu polimeru) obszary chromu też zostają wytrawione, a reszta polimeru rozpuszczona. Pozostaje maska – odpowiednik fotograficznego negatywu.



- 3 Gdy wiązkę nadfioletu skieruje się na maskę, światło przechodzi jedynie przez otwory w warstwie chromu. Soczewka zmniejsza ich obraz, ogniskując go na warstwie fotorezystu pokrywającej krzemową płytkę.
- 4 Naświetlone obszary fotorezystu zostają usunięte, w rezultacie na powierzchni krzemowego chipu powstają miniaturki wyjściowego wzoru.



Druk, odciskanie formy, wytłaczanie i inne procesy mechaniczne wykorzystujące pieczętki z elastycznych polimerów pozwalają na wytwarzanie wzorów

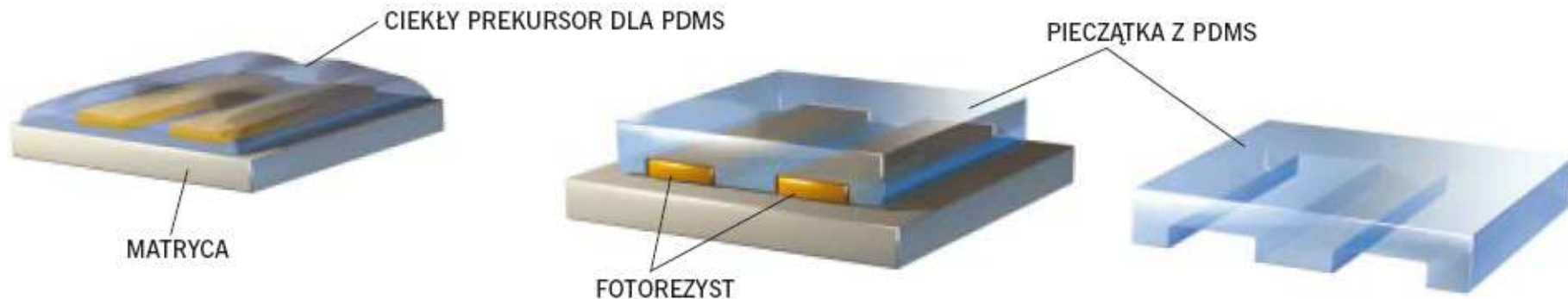
o wymiarach nanometrowych. Metodami tymi można produkować nanelementy stosowane w komunikacji optycznej lub w badaniach biochemicznych.

WYTWARZANIE ELASTYCZNEJ PIECZĄTKI

- 1 Na matrycę zrobioną metodą fotolitografii lub elektronolitografii wylewa się prekursor polidimetylosiloksanu (PDMS).

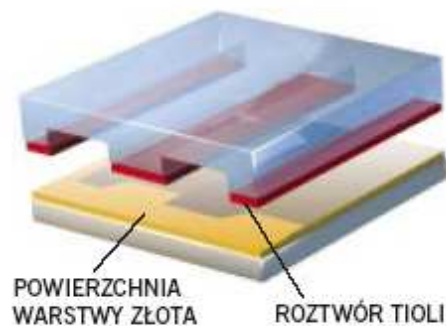
- 2 Ciecz zastyga w gumowate ciało stałe odwzorowujące pierwotny wzór matrycy.

- 3 Pieczętkę z PDMS odrywa się od matrycy.

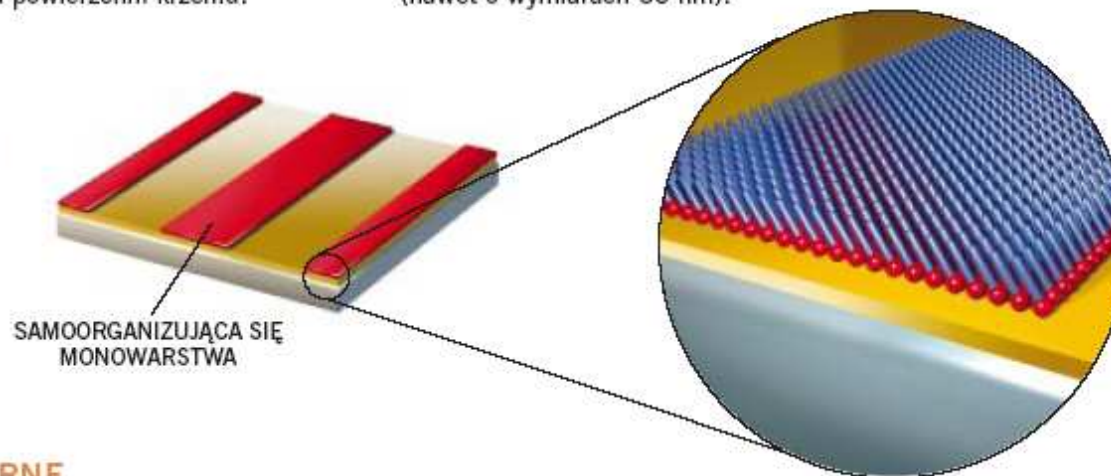


DRUK MIKROKONTAKTOWY

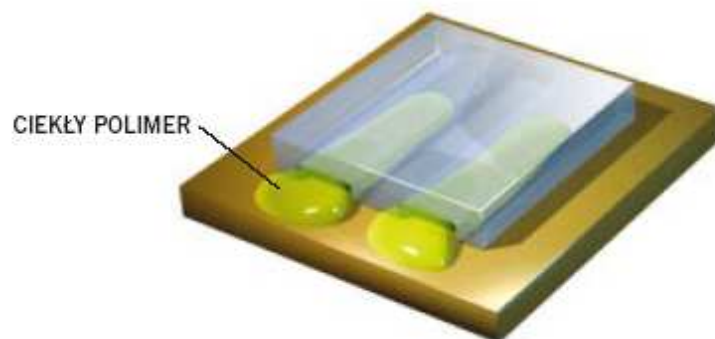
- 1 Pieczętkę z PDMS zwilża się roztworem związków organicznych zwanych tiolami, a następnie dociska do cienkiej warstwy złota na powierzchni krzemu.



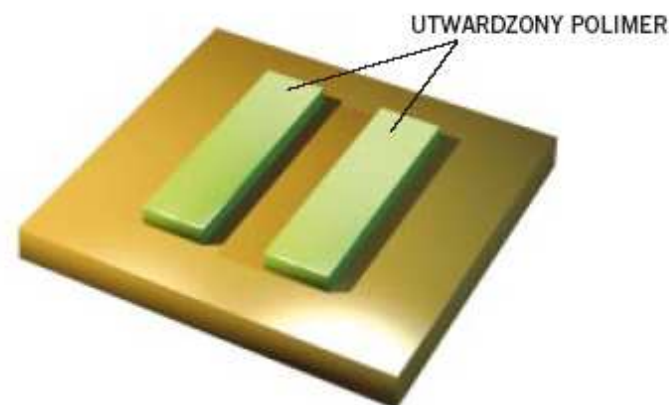
- 2 Tiole tworzą na powierzchni złota samoorganizującą się monowarstwę, która reprodukuje wzór pieczętki (nawet o wymiarach 50 nm).



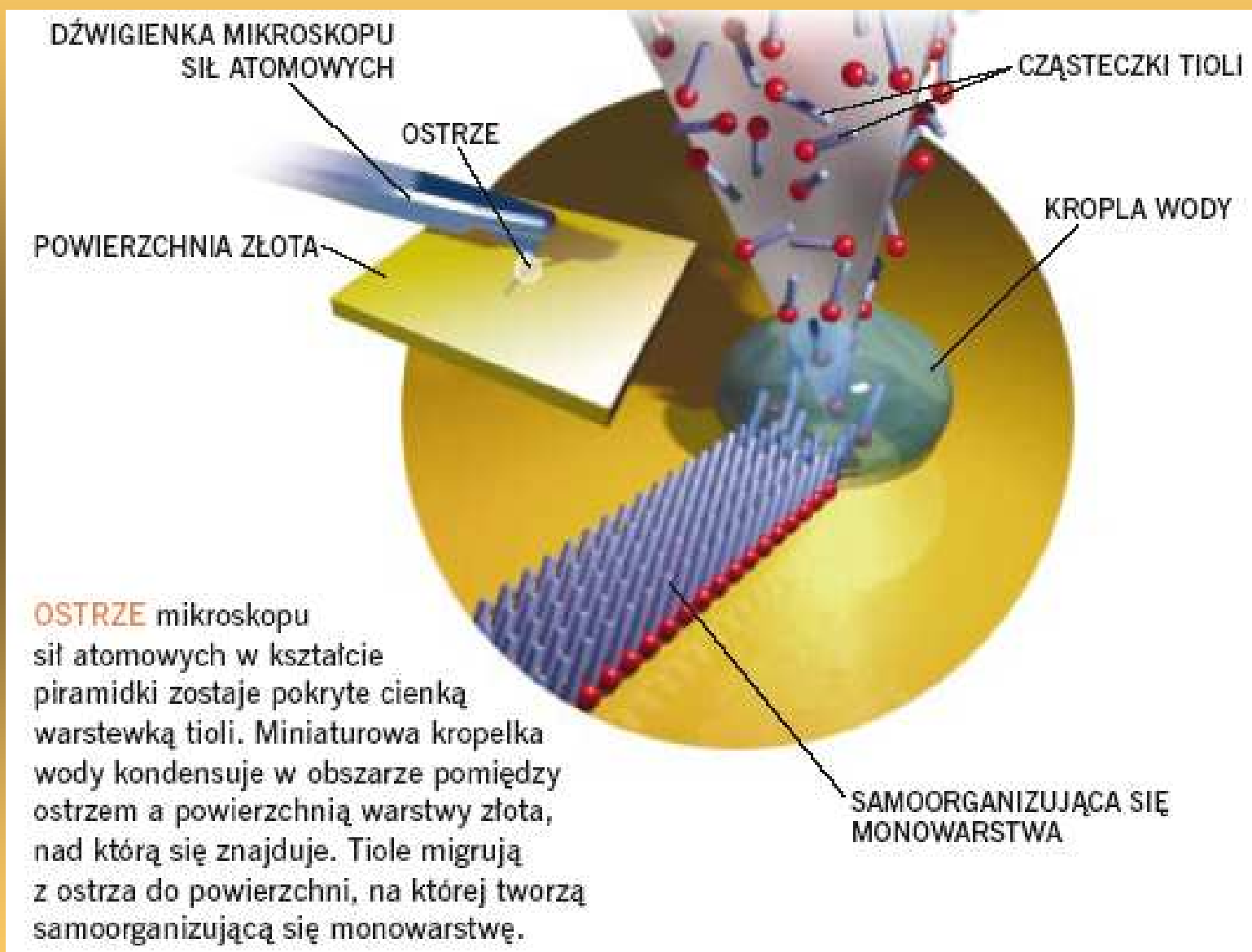
MIKROFORMOWANIE KAPILARNE



- 1 Pieczętkę z PDMS przykłada się do twardej powierzchni, a ciekły polimer wypełnia zagłębienia pomiędzy pieczętką i powierzchnią.



- 2 Utwardzony polimer odtwarza pierwotny wzór (nawet o wymiarach 10 nm).



Dr Stanisław W. Tkaczyk

38



Porównanie metod nanowytwarzania

Naukowcy rozwijają wiele metod budowania struktur o rozmiarach mniejszych od 100 nm. Oto podsumowanie zalet i wad czterech takich metod.

Fotolitografia

Zalety: Przemysł elektroniczny zna już tę metodę, bo jest ona stosowana do wytwarzania układów scalonych. Przez zastosowanie wiązki elektronów, promieniowania rentgenowskiego lub skrajnego nadfioletu producenci mogą ją zmodyfikować w celu wytwarzania nanostruktur.

Wady: Konieczne modyfikacje będą kosztowne i technicznie skomplikowane. Wykorzystanie wiązki elektronów jest kosztowne i powolne. Promieniowanie rentgenowskie i skrajny nadfiolet uszkodzają urządzenia stosowane w procesie produkcyjnym.

Metody wykorzystujące skanującą sondę

Zalety: Skaningowy mikroskop tunelowy i mikroskop sił atomowych mogą być użyte do przesuwania pojedynczych nanocząstek po powierzchni i układania ich w żądane wzory. Przyrządy te umożliwiają budowę pierścieni i ścieżek o szerokości jednego atomu.

Wady: Metody te są zbyt wolne, aby je wykorzystywać w masowej produkcji. Zastosowania tych mikroskopów będą zapewne ograniczone do budowania wyspecjalizowanych układów.

Miękka litografia

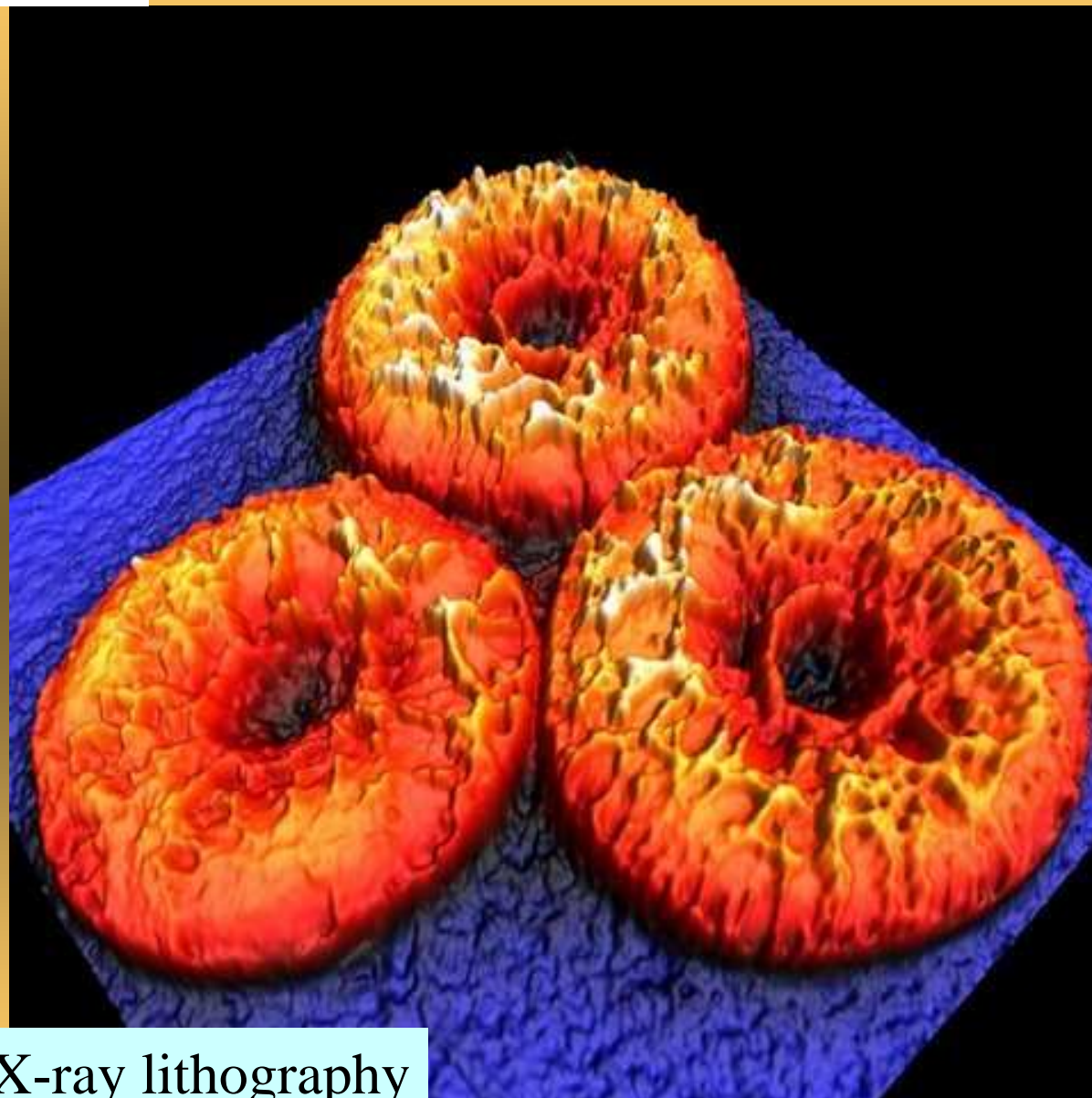
Zalety: Metoda ta pozwala na tanią reprodukcję wzorów wytworzonych przy użyciu elektronolitografii lub innych podobnych technik. Miękka litografia nie wymaga specjalistycznego wyposażenia, można z niej korzystać w zwykłym laboratorium.

Wady: Metoda ta niezbyt się nadaje do wytwarzania wielowarstwowych struktur współczesnych układów mikroelektronicznych. Naukowcy próbują pokonać jej ograniczenia.

Metody „z dołu do góry”

Zalety: Przez dobór starannie kontrolowanych reakcji chemicznych naukowcy są w stanie tanio i stosunkowo łatwo łączyć atomy i cząsteczki w bardzo małe struktury o rozmiarach 2–10 nm.

Wady: Metody te nie nadają się do budowy układów scalonych, bo nie można za ich pomocą tworzyć z góry zaprojektowanych wzorów o skomplikowanej sieci połączeń.



X-ray lithography

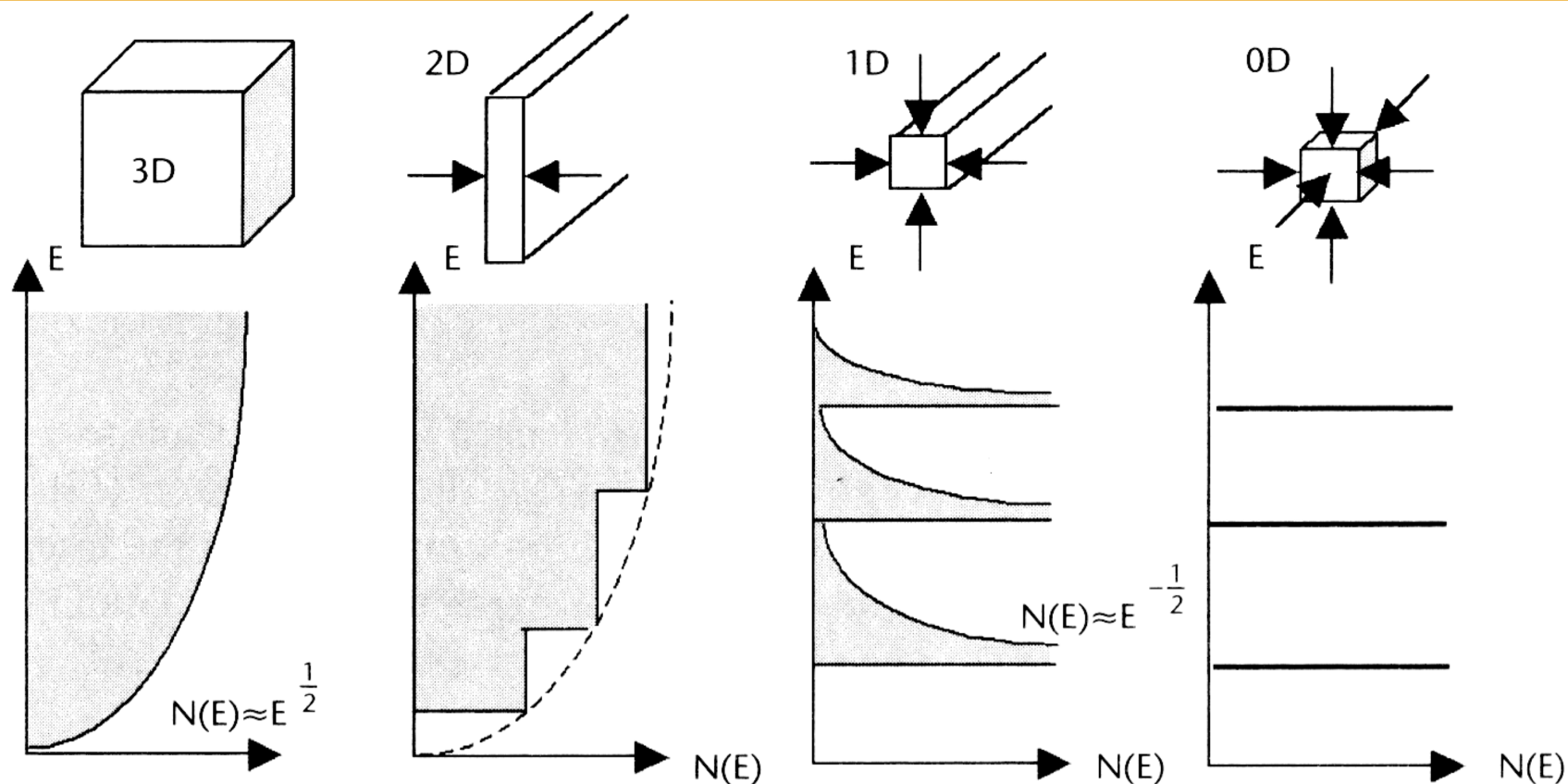
Stanisław W. Tkaczyk

KROPKI KWANTOWE - UKŁADY 1D

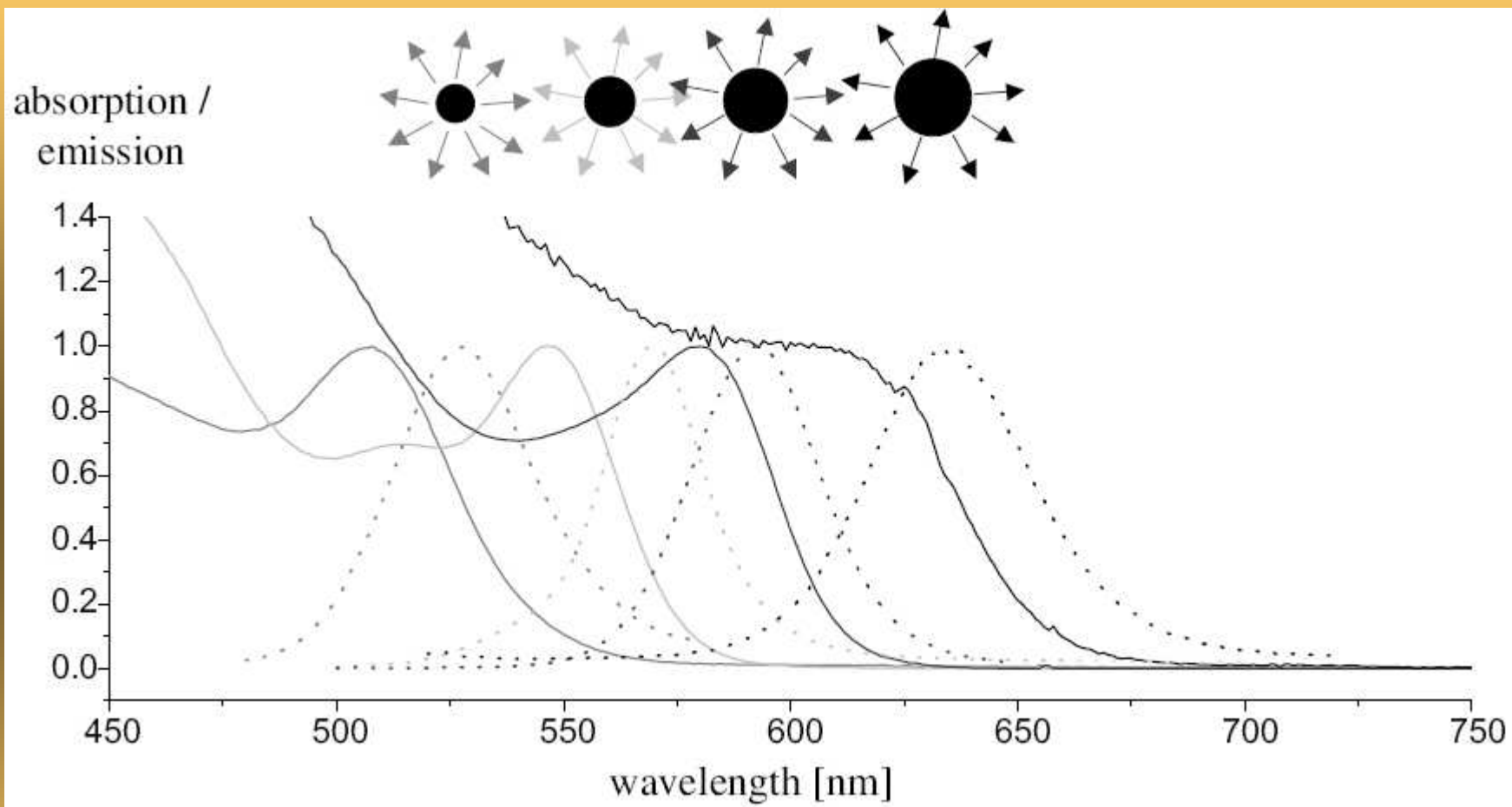
Dr Stanisław W. Tkaczyk

41





Classification of low dimensional systems, and the transformation of the density of states. (From: [47]. © 2002 Taylor and Francis, Inc. Reprinted with permission.)

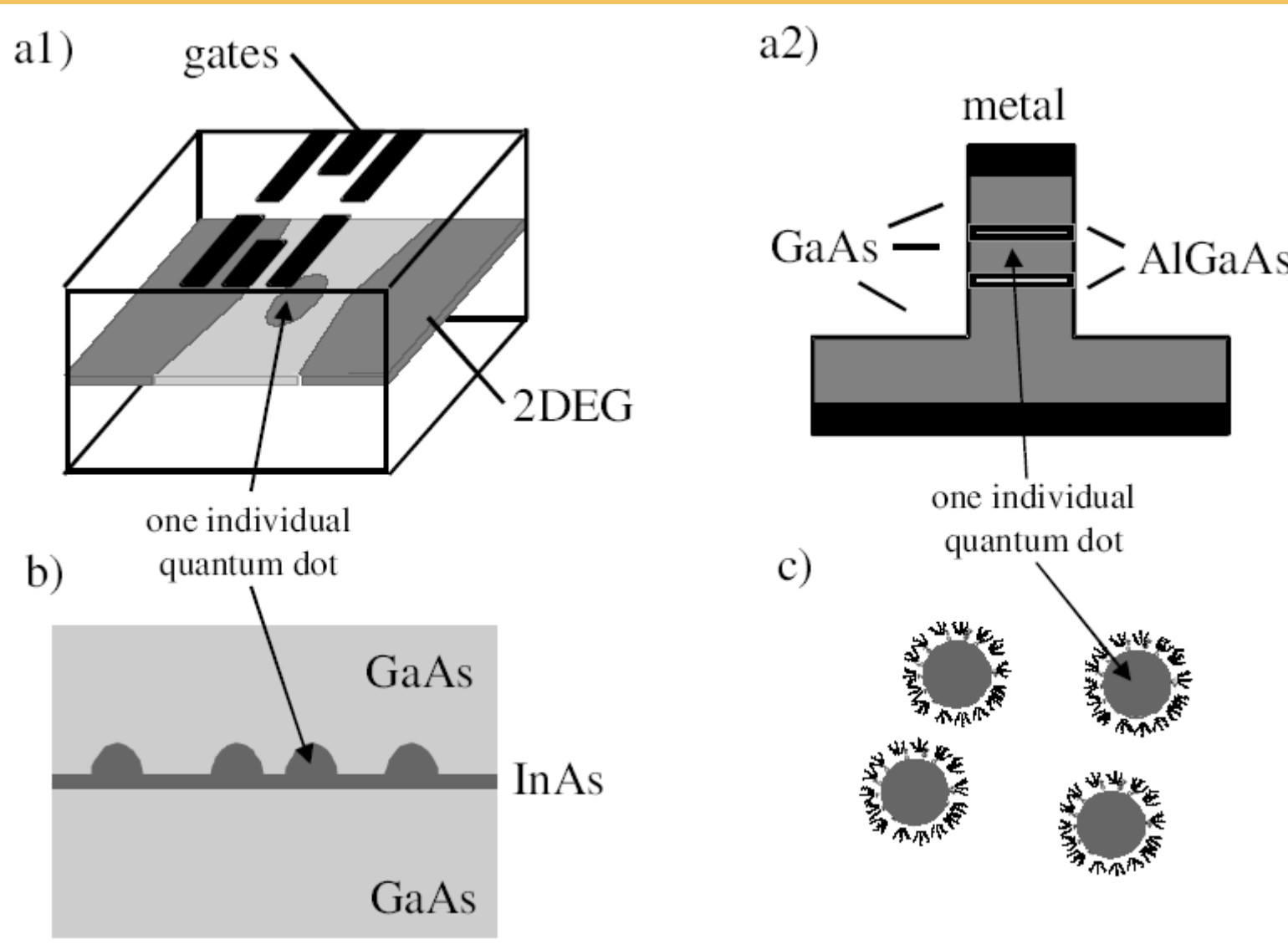


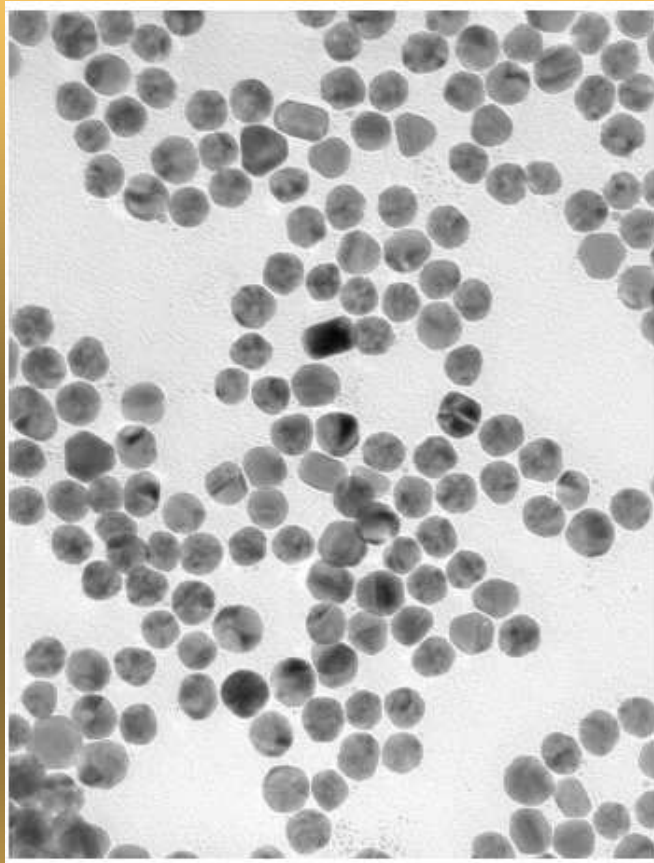
Absorption (plain lines) and emission spectra (dotted lines) of colloidal CdSe quantum dots of different sizes. The absorption peaks of green/yellow/orange/red fluorescent nanocrystals of 2.3/4.0/3.8/4.6 nm diameter are at 507/547/580/605 nm. The fluorescence peaks are at 528/575/592/637 nm.

Dr Stanisław W. Tkaczyk

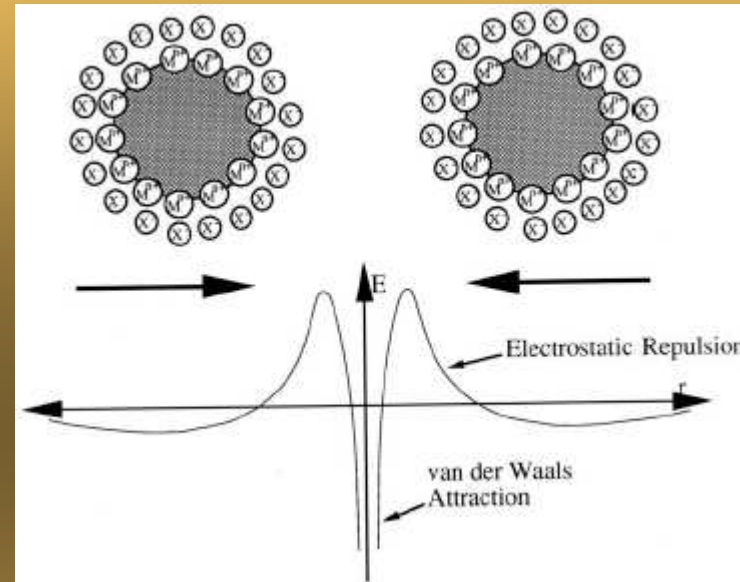
43



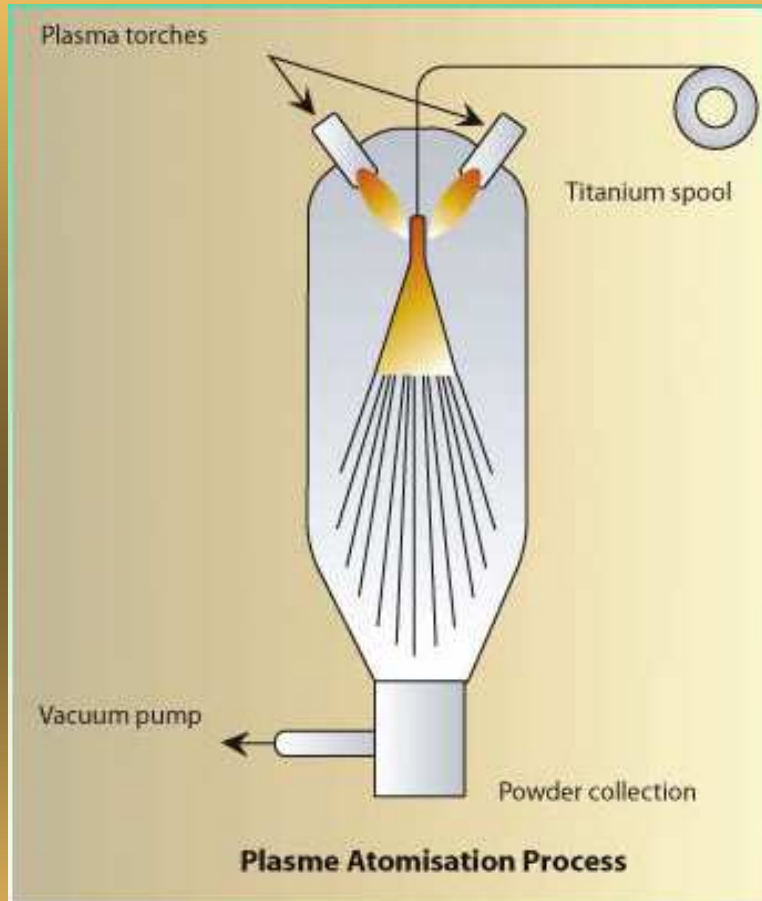




Transmission electron micrograph of a monodisperse 18 nm gold hydrosol prepared by citrate reduction of HAuCl₄.



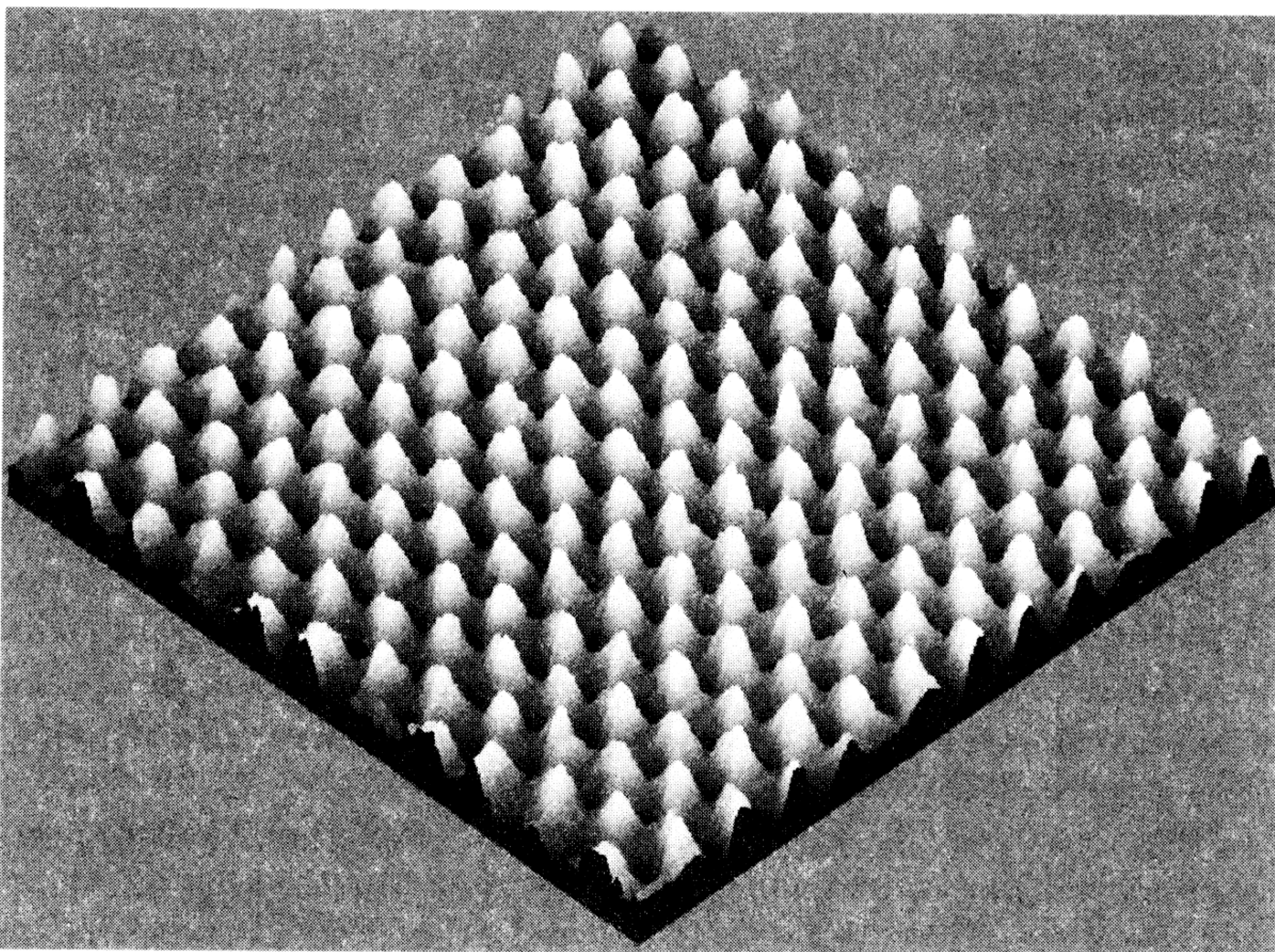
Electrostatic stabilization of metal colloid particles. Attractive van der Waals forces are outweighed by repulsive electrostatic forces between adsorbed ions and associated counterions at moderate interparticle separation.



Dr Stanisław W. Tkaczyk

46





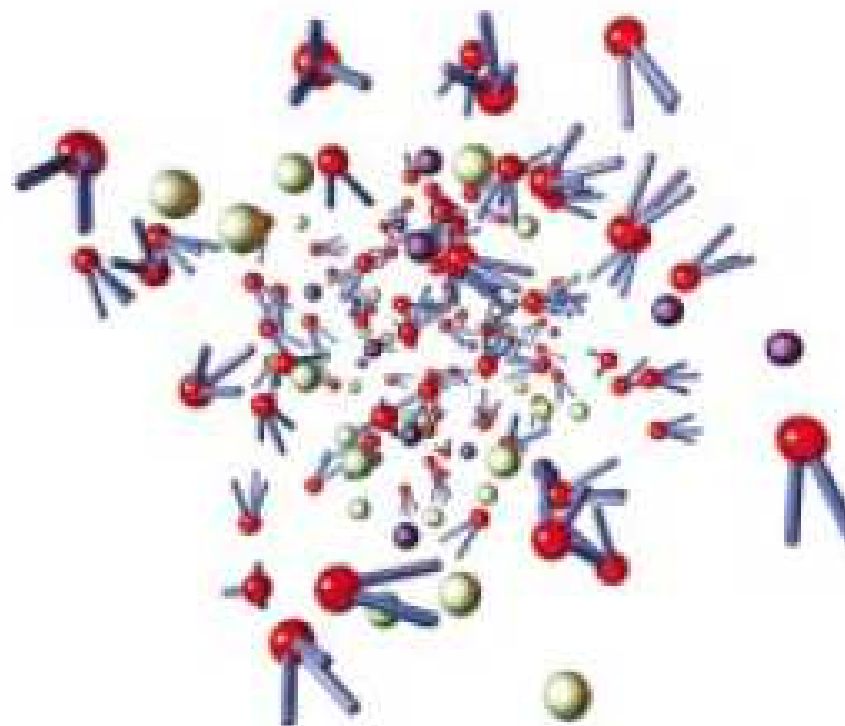
Dr Stanisław W. Tkaczyk

47

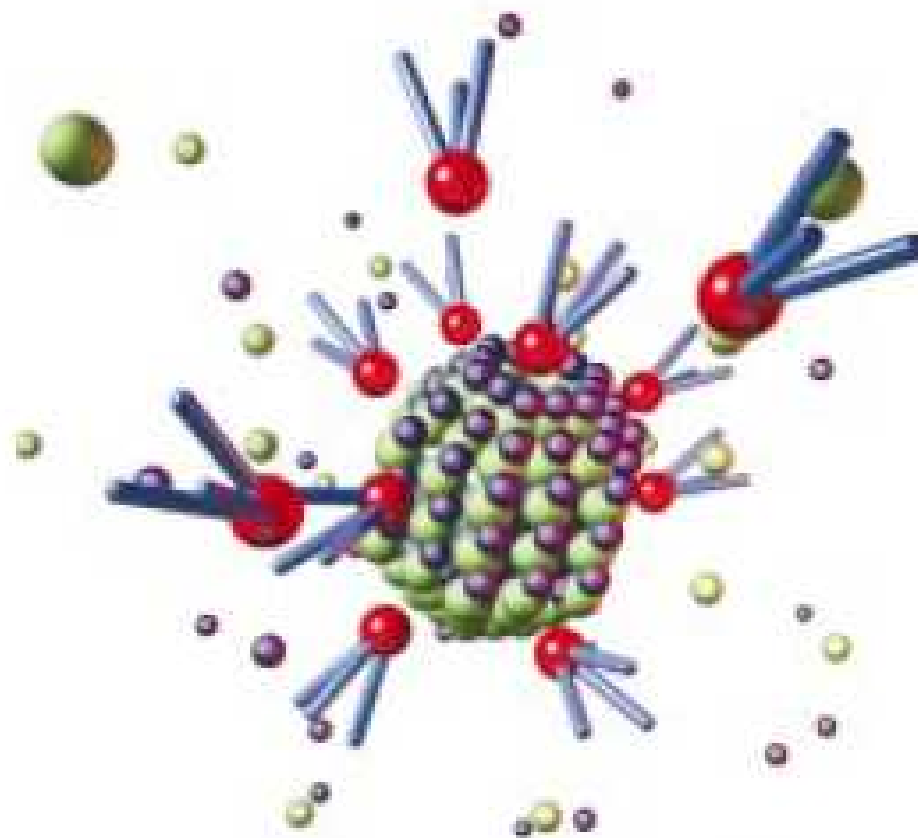


Kryształki nazywane kropkami kwantowymi zawierają zaledwie kilkaset atomów. Emitują one światło o długości fali zależnej od swoich wymiarów. Mogą być bardzo użyteczne w znakowaniu cząsteczek związków organicznych, a więc w monitorowaniu aktywności komórek w organizmach.

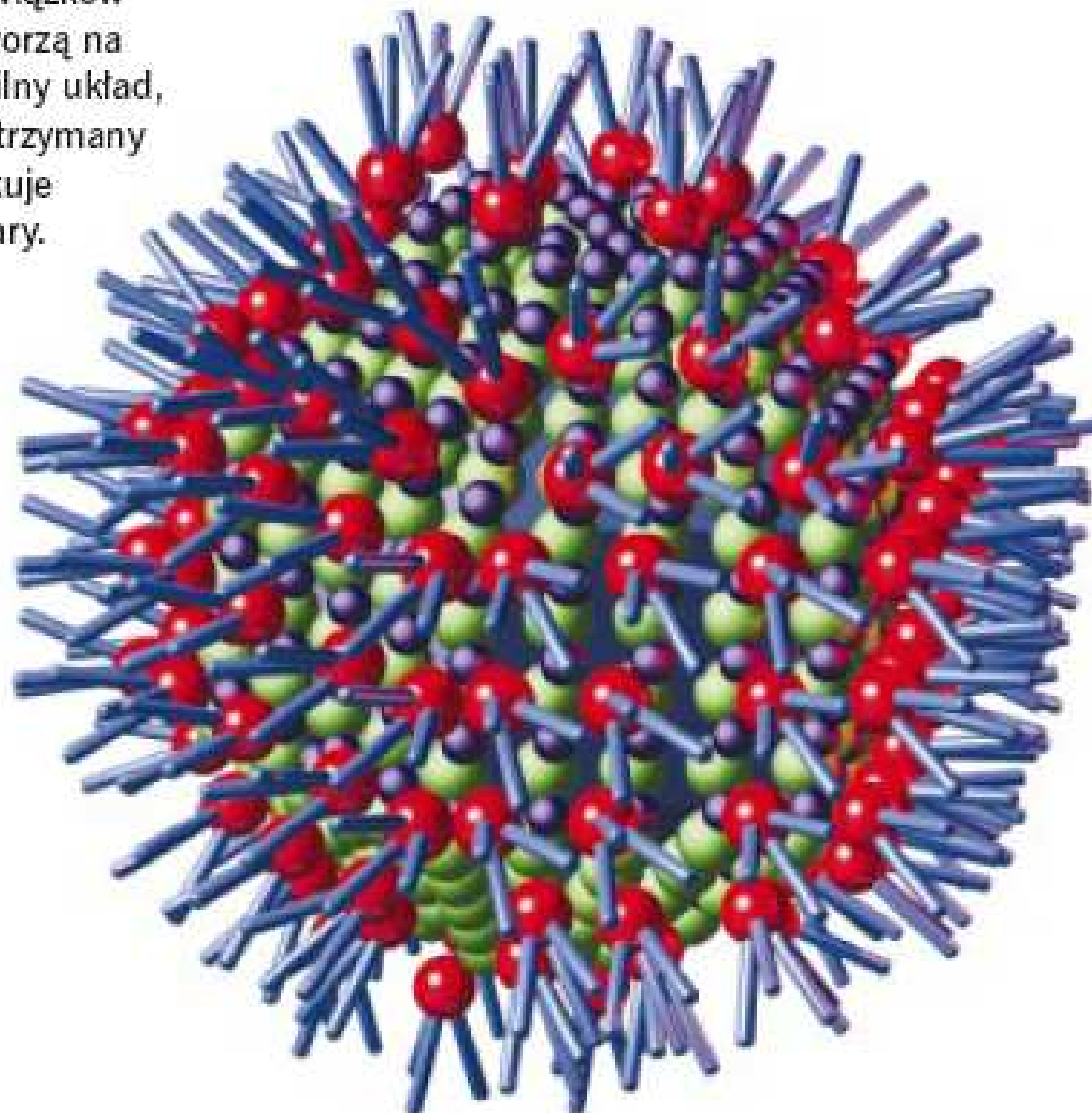
- 1 W reakcji chemicznej łączą się jony kadmu (*fioletowy*), jony selenu (*zielony*) i cząsteczki związków organicznych (*czerwone kulki z niebieskimi ogonkami*).

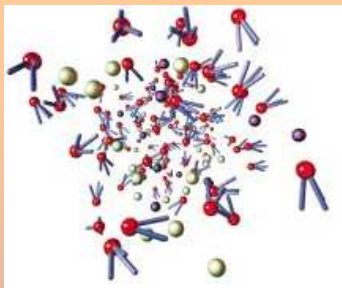


- 2 Częsteczki związków organicznych pełnią rolę środka powierzchniowo czynnego, wiążąc się z powierzchnią rosnących kryształków selenku kadmu.

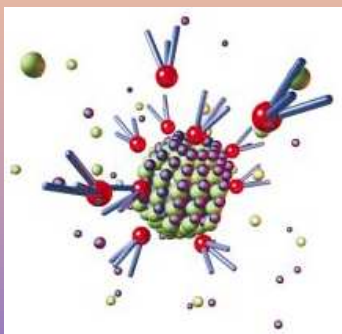


- 3 Gdy cząsteczki związków organicznych utworzą na powierzchni stabilny układ, wzrost zostaje zatrzymany i kryształek uzyskuje optymalne rozmiary.

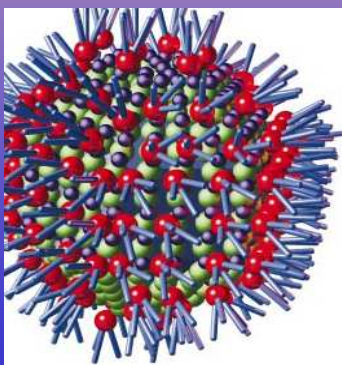




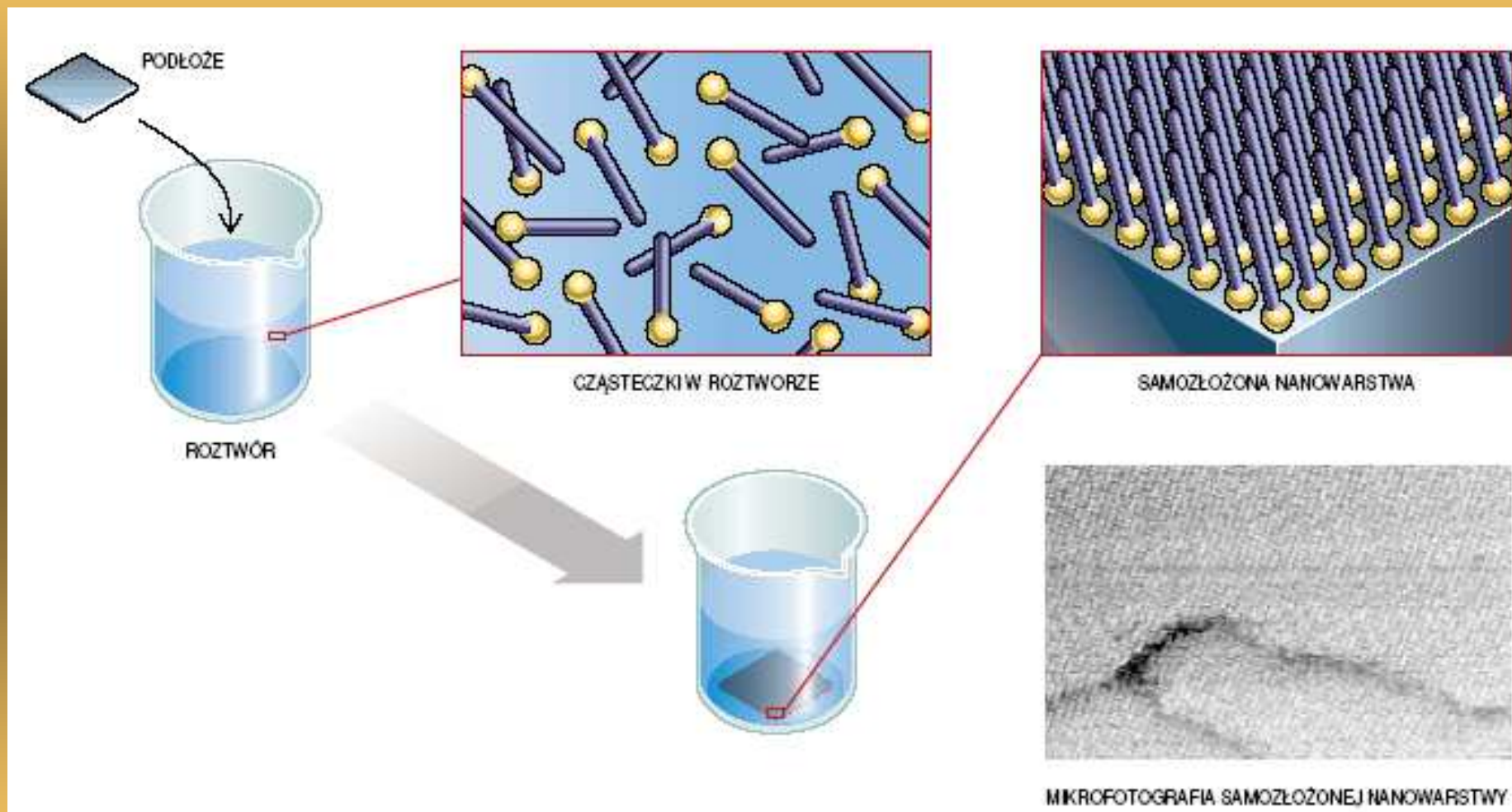
W reakcji chemicznej łączą się jony kadmu (*fioletowy*), jony selenu (*zielony*) i cząsteczki związków organicznych (*czerwone kulki z niebieskimi ogonkami*).



Cząsteczki związków organicznych pełnią rolę środka powierzchniowo czynnego, wiążąc się z powierzchnią rosnących kryształów selenku kadmu.



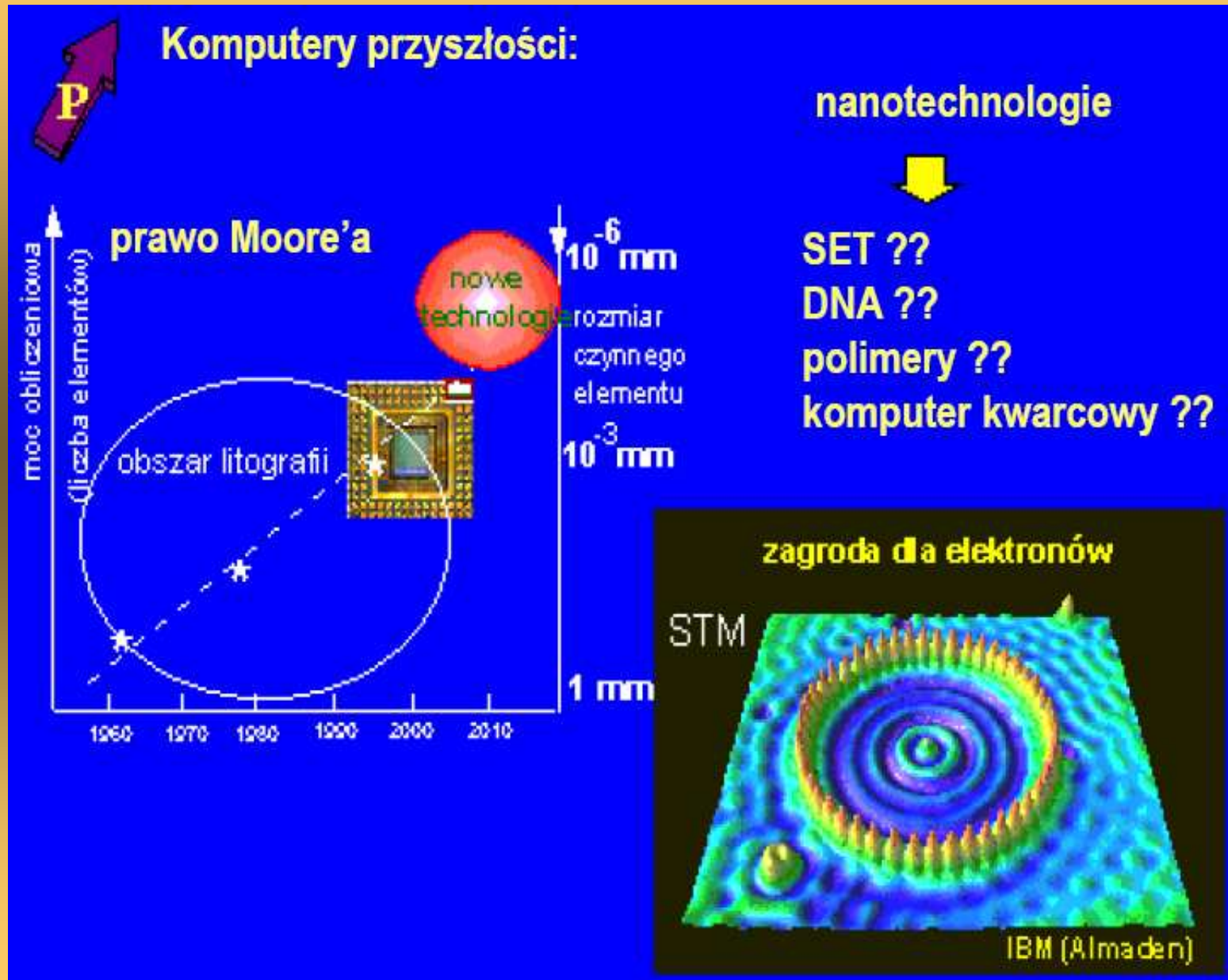
Gdy cząsteczki związków organicznych utworzą na powierzchni stabilny układ, wzrost zostaje zatrzymany i kryształek uzyskuje optymalne rozmiary.

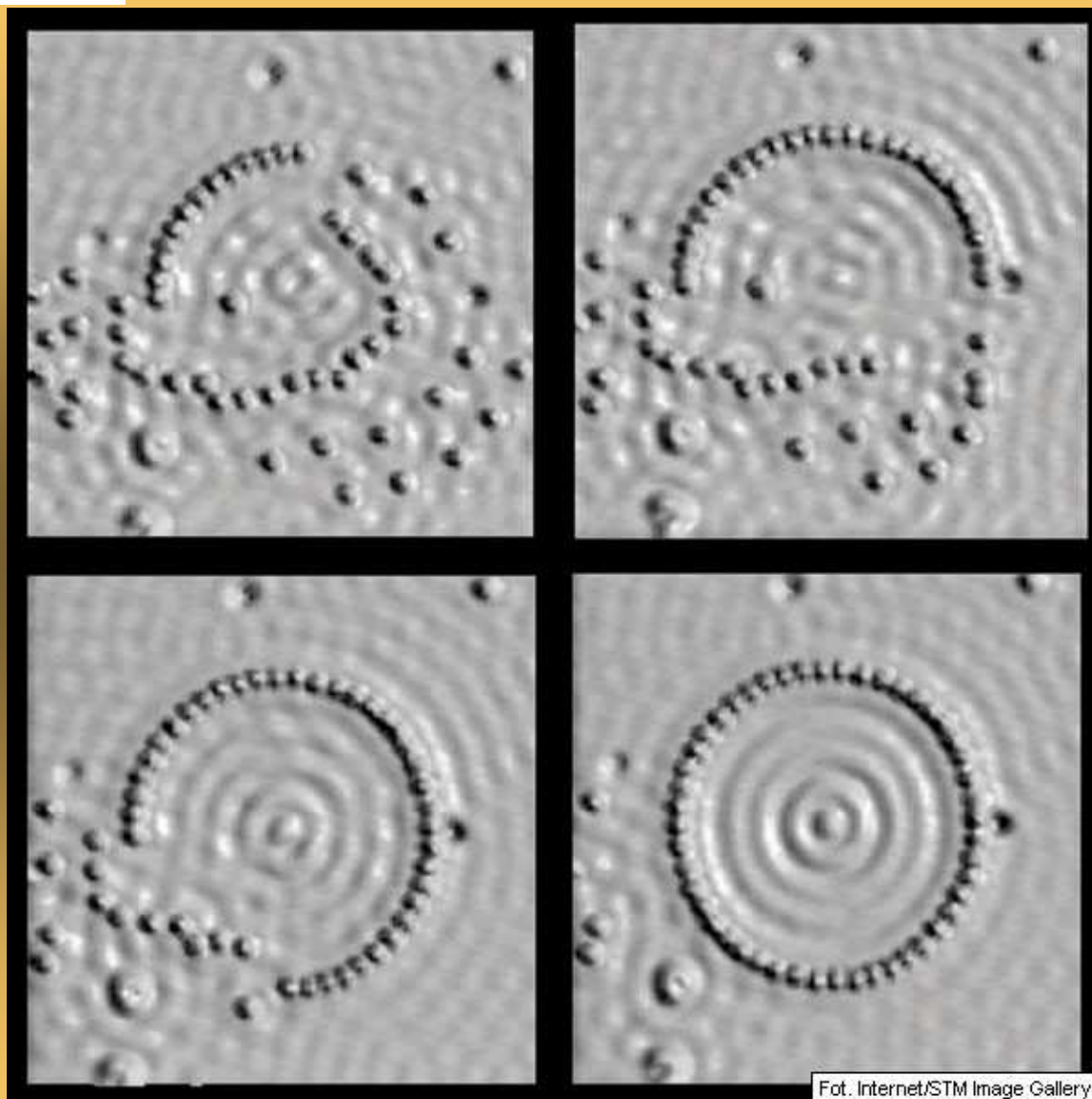


Dr Stanisław W. Tkaczyk

52







Fot. Internet/STM Image Gallery

Dr Stanisław W. Tkaczyk

Informacje na temat nanowytwarzania można znaleźć na następujących stronach www:

National Nanotechnology Initiative: www.nano.gov

International SEMATECH: www.sematech.org/public/index.htm

Zespół Whitesidesa w Harvard University: gmwgroup.harvard.edu

Zespół Mirkina w Northwestern University: www.chem.northwestern.edu/~mkngpr/

Zespół Willsona w University of Texas w Austin: willson.cm.utexas.edu/Research/research.htm

Zespół Alivisatos w University of California w Berkeley: www.cchem.berkeley.edu/~pagrp/

Zespół Bavendiego w MIT: web.mit.edu/chemistry/nanocluster/

Zespół Montemagno w Cornell University: falcon.aben.cornell.edu/



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

Dr Stanisław W. Tkaczyk

56

