

# Nanostructures and Nanostructuring

## Why Nanostructures ?

Note: Nanostructures not equal to Nanomaterials, albeit common concepts

Examples:

'Devices': Transistors, Processors, D-RAM, ....

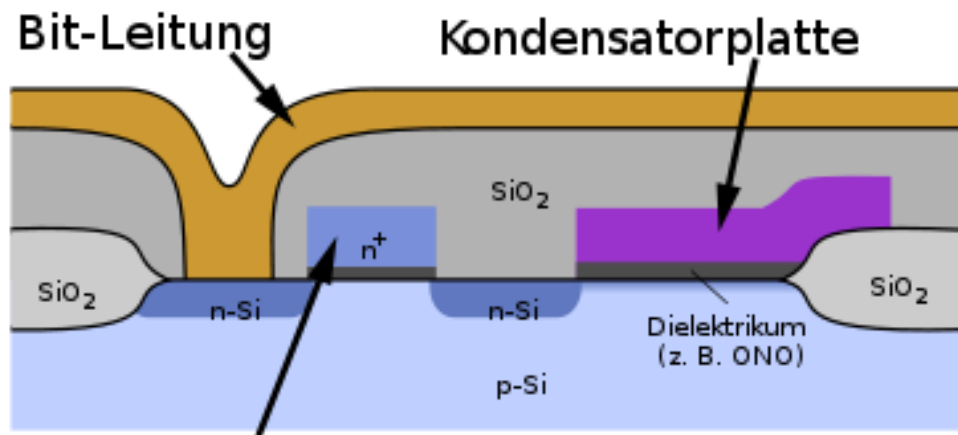
'Functional Surfaces'

[www.psi.ch/lmn](http://www.psi.ch/lmn)

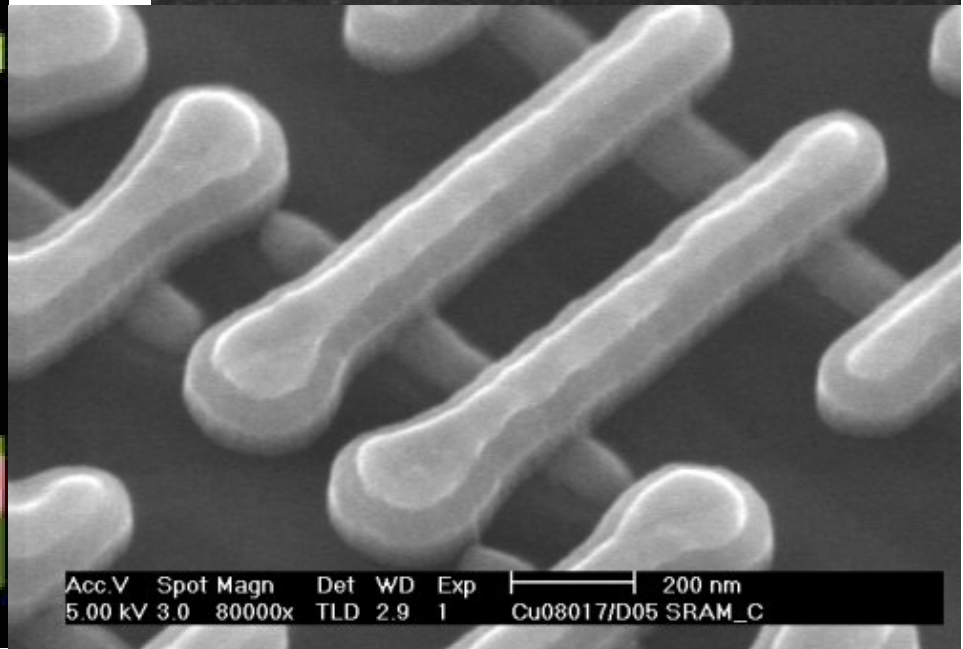
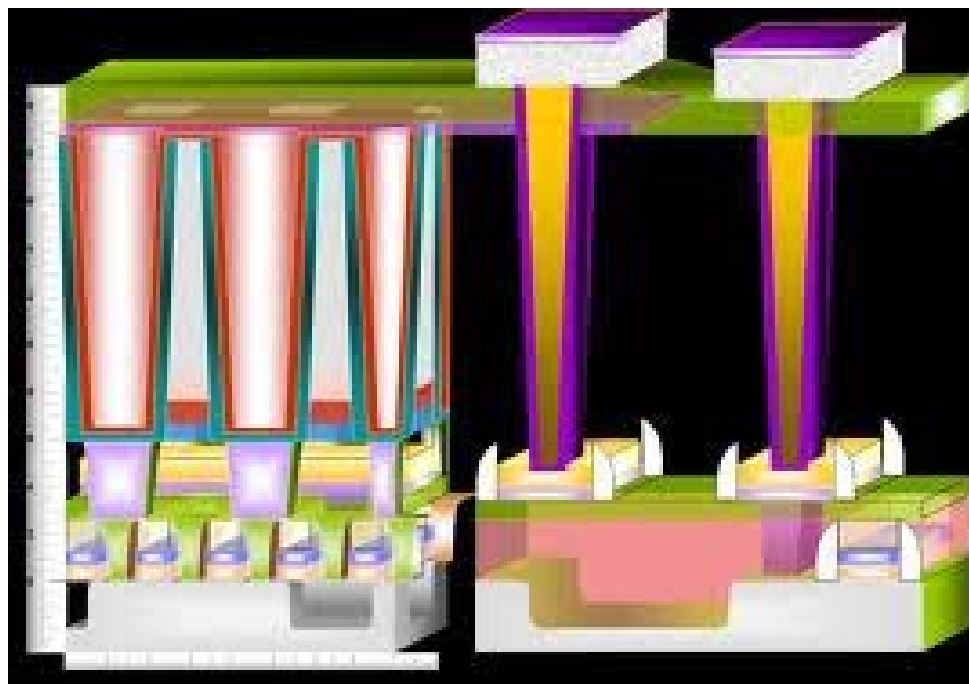
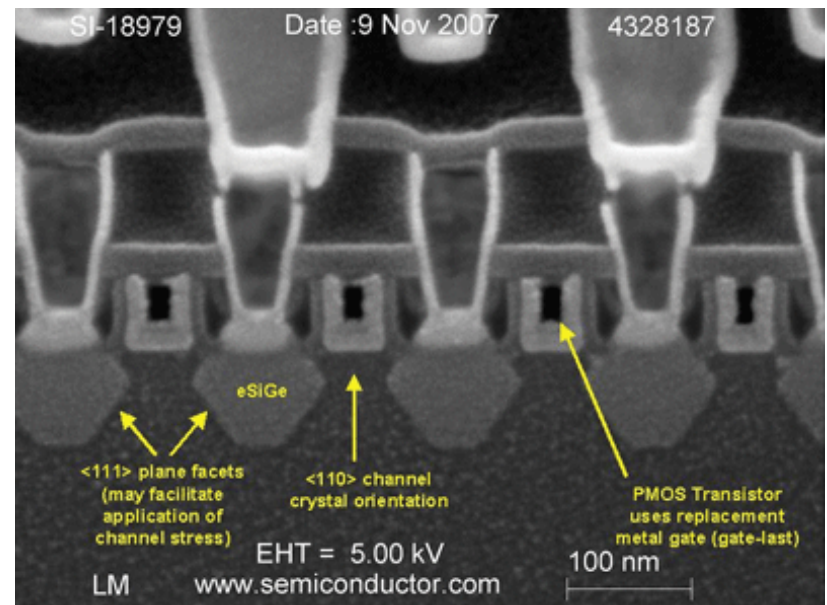
[www.empa.ch](http://www.empa.ch)

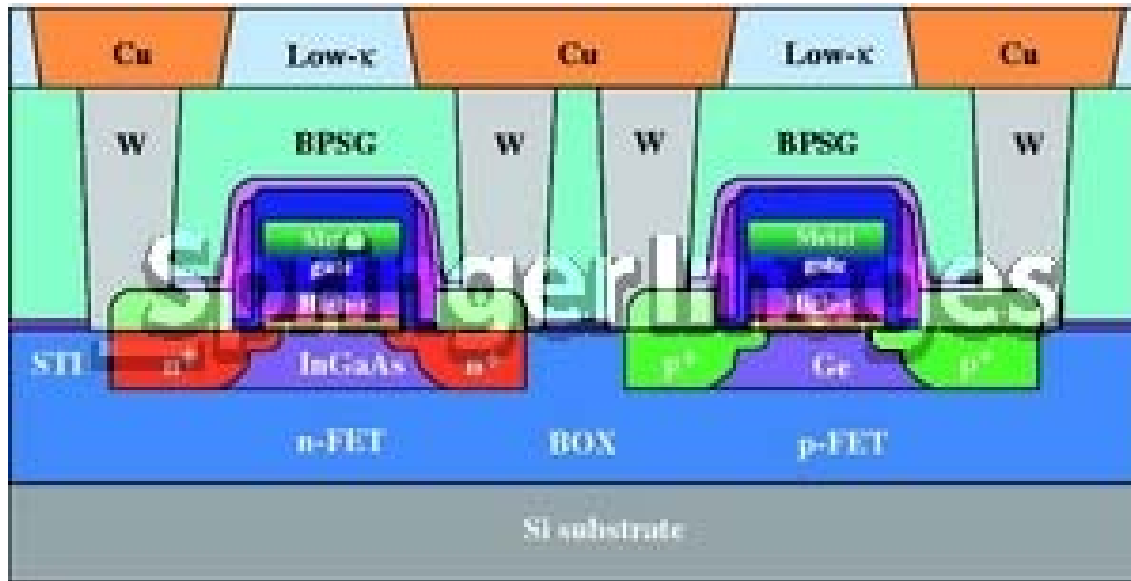
Visions towards the Future:

Self-organisation providing functional structures  
of higher and higher complexity

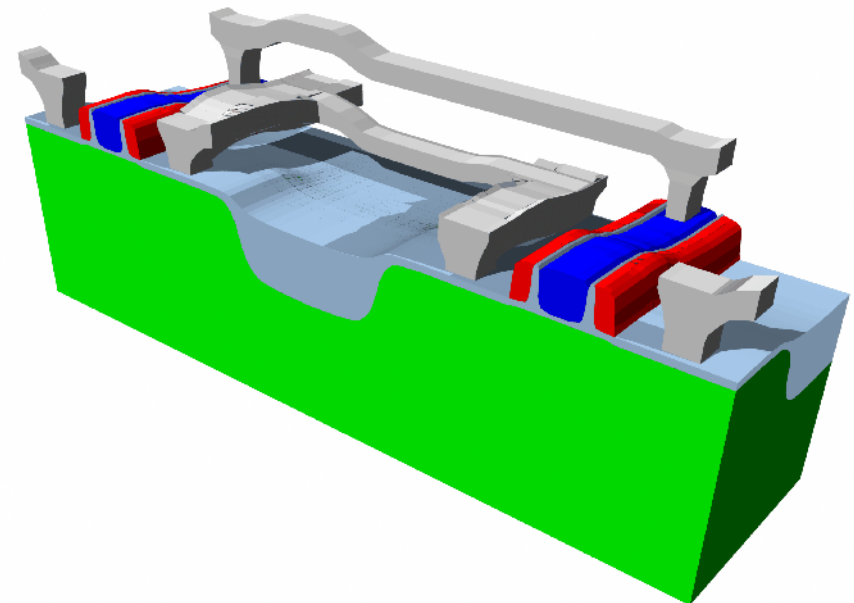


Word-Leitung





**Fig 22**  
Ideal CMOS structure for high performance  
[120]



**Figure 7.24:** Typical CMOS inverter structure with two transistors.

# Nanostructures and Nanostructuring

Laborführung	17.09.13
Einführung	
Bildungs- und Wachstumsmechanismen □	24.09.13
Selbst-Organisation	1.10.13
Frei	8.10.13
Analyse: Rastertunnel- und Rasterkraft-Mikroskopie,	15.10.13
Analyse: Ellipsometrie Photoemissionsspektroskopie	22.10.13
Analyse: SIMS /TOF-SIMS, SEM/ EDX, TEM	29.10.13
Deposition: MBE, PVD	5.11.13
Deposition: Ionenstrahl, Magnetron Sputtering	12.11.13
Chemical Vapor deposition (CVD) und Verwandte	19.11.13
Lithographie und Ätzprozesse	26.11.13
Nanotubes & Graphene	10.12.13
Prüfung	17.12.13

# Nanostructures and Nanostructuring Literature

1. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, edited by Hari Singh Nalwa Academic, San Diego, 2000.
2. Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications, A.S. Edelstein and R.C. Cammarata, Institute of Phys. Pub., Bristol, Philadelphia, USA 1998.
3. Springer Handbook of Nanotechnology, B. Bhushan, Springer, New York, USA, 2004.
4. Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques, M. Köhler, W. Fritzsche, Wiley-VCH Weinheim, Germany, 2004.
5. Handbook of Thin Film Technology, L.I. Maissel, R. Glang, McGraw-Hill Book Inc. 1970.
6. Photoelectron spectroscopy, S. Hüfner, Springer, 1995.
7. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, H. Fujiwara, John Wiley & Sons, 2007.
8. Mass Spectrometry: Principles and Applications, E. de Hoffmann, Wiley-Interscience, 2007.

# Nanostructures: Important concepts

Dimensionality	'dot' vs 'wire' vs sheet
Ratio Bulk I vs Bulk II	'matrix & filler', ceramic
Controlling by size effects	'optic', 'electronic' etc.
Controlling by anisotropy	'polymer – polarizer'
Controlling contact area	'lotus effect'
Controlling by proximity @ Interface	'field effect transistor'
Sub-wavelength optics (diffraction)	'~ photons, $\epsilon \sim 1$

...

Important: Nanostructuring: Mostly 2D or pseudo 3D  
3D: wishful thinking but enormous potential  
( 'brain' vs 'processor' )

Crucial: Control 'Surface / Interface active components'  
→ need very clean materials ( $\sim d^3$ ) / surfaces ( $d^2$ )

# Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'A'

---

- 'saubere' Chemie: 99.999 % und was dann?
- Wenige  $\frac{0}{00}$  im Volumen belegen die Oberflaeche 'im Nu'
- Kontinuierliche Diffusionsverluste von Fremdatomen an die Oberflaeche (evtl. Desorption)
- Rasche Belegung der Oberflaeche mit 'intrinsischem' Dreck
- Loschmidt' und Avogadro lassen gruessen

# Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'B'

---

- Oberflaechenbelegungsdichte nach Exposition eines Gases:

1 Langmuir  $\sim 10^{-6}$  mbar sec

- Fuer Experimentierdauern von einem Tag (typisch!) braucht es  $< \sim 10^{-10}$  mbar
- UHV !

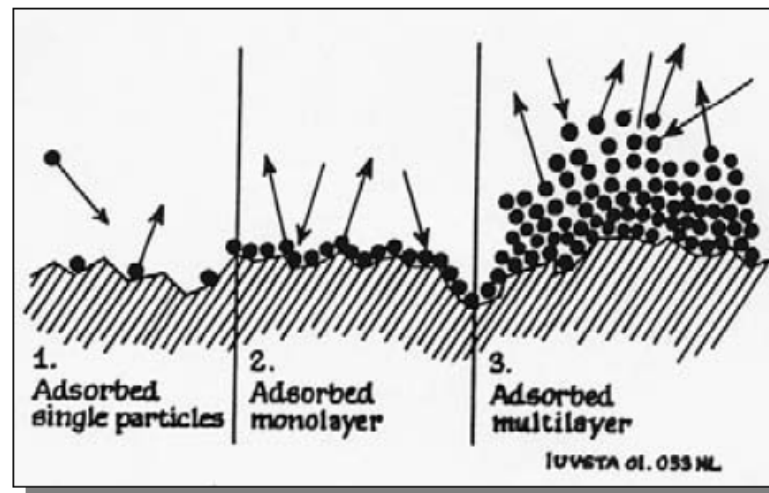
N.B. nur wenige Oberflaechen, HOPG, Glimmer, ITO sind so inert, dass sie nach Luftexposition ohne Praeparation im Vakuum verwendet werden koennen.



# Monomolekulare Schichten (1)

- Monomolekulare Schicht

- Teilchendichte  $n_{\text{mono}}$
- Monoatomare Schicht besitzt typisch etwa  $10^{19}$  Teilchen /  $\text{m}^2$  bzw.  $10^7$  Teilchen /  $\mu\text{m}^2$  (10 Millionen pro  $\mu\text{m}^2$ )
- bei geringerer Bedeckung spricht man von einem Bedeckungsgrad
- bei höherer Bedeckung (mehrere Schichten) von Kondensation



## Monozeit

Physikalische Experimente zur Bestimmung der Eigenschaften der Oberfläche von Festkörpern benötigen besonders reinliche Bedingungen, bereits eine **Monolage** kann zu verfälschten Ergebnissen führen. In der Praxis hat sich verbunden damit der Begriff der **Monozeit**  $t_{\text{mono}}$  verbreitet. Die Definition der Monozeit geht davon aus, dass jedes auf die Oberfläche auftreffende Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit 1 adsorbiert wird, also auf jeden Fall haften bleibt.

$$t_{\text{mono}} = \frac{n_{\text{mono}}}{p \cdot N_A} \sqrt{2\pi M_{\text{molar}} RT}$$

Wie deutlich die Druckabhängigkeit in Erscheinung tritt sieht man an folgendem Zahlenbeispiel typischer Monozeiten: Bei einem Druck von  $10^{-6}$  mbar wird größenordnungsmäßig eine Monolage pro Sekunde abgeschlossen, im Ultrahochvakuum bei  $10^{-11}$  mbar liegt die Monozeit bereits im Bereich von 24 Stunden.

Häufig (veraltet) wird auch mit **Langmuir** operiert.

1 Langmuir = Dosis (Adsorbate/cm<sup>2</sup>) pro Sekunde bei einem Druck von  $10^{-6}$  Torr

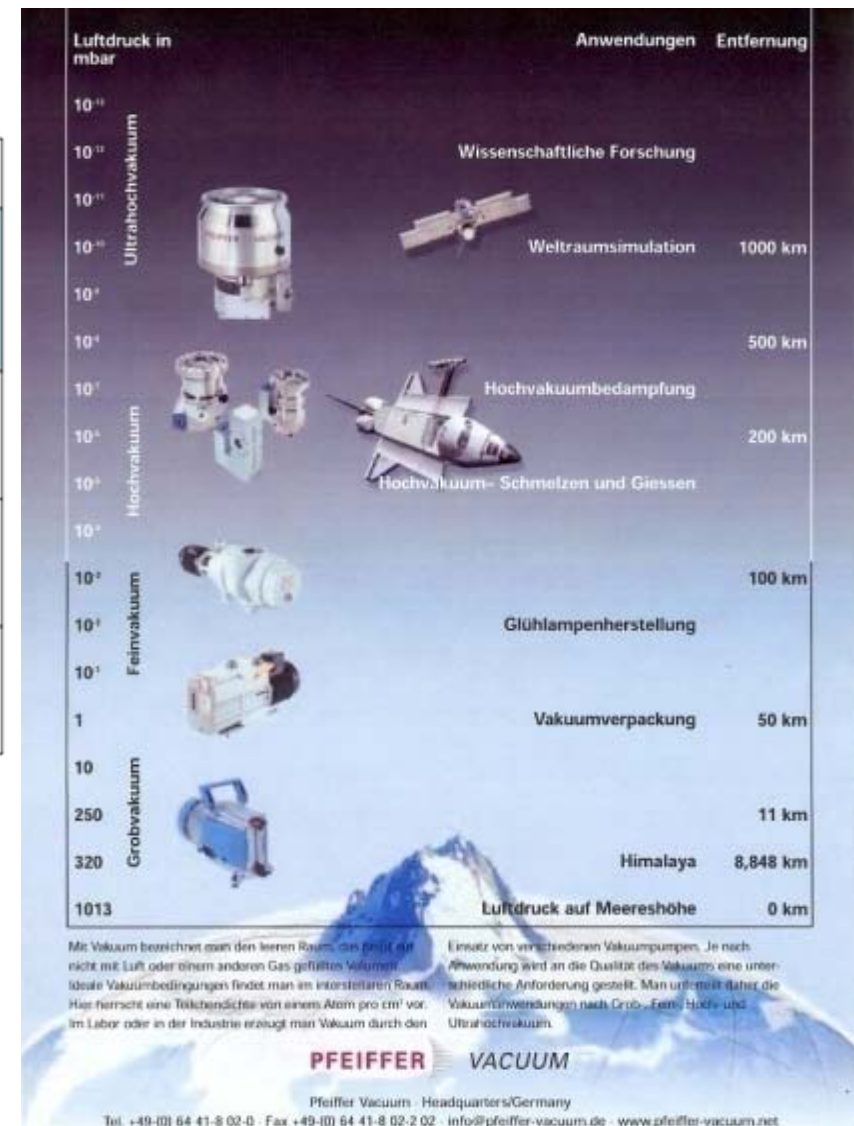
## Die „Barometrische Höhenformel“

	Einheit	
$p(h) = p_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0 \cdot g \cdot h}{p_0}}$	1 N/m <sup>2</sup>	Barometrische Höhenformel
$\rho_0 = 1,2928$	1 kg/m <sup>3</sup>	Dichte der Luft bei 0° C in Höhe des Meeresspiegels
$p_0 = 0,101325$	1 MPa	Luftdruck bei 0° C in Höhe des Meeresspiegels (h=0 m)
$g = 9,81$	1 m/s <sup>2</sup>	Fallbeschleunigung

0°C = 273,15 K und 101.325 Pa bezeichnet man als „Normalbedingungen“  
 englisch: STP Standard Temperature and Pressure

Somit gilt für Luft auf unserer Erde:

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{h}{8.005 \text{ m}}\right)$$



# Technologie und Innovation

---

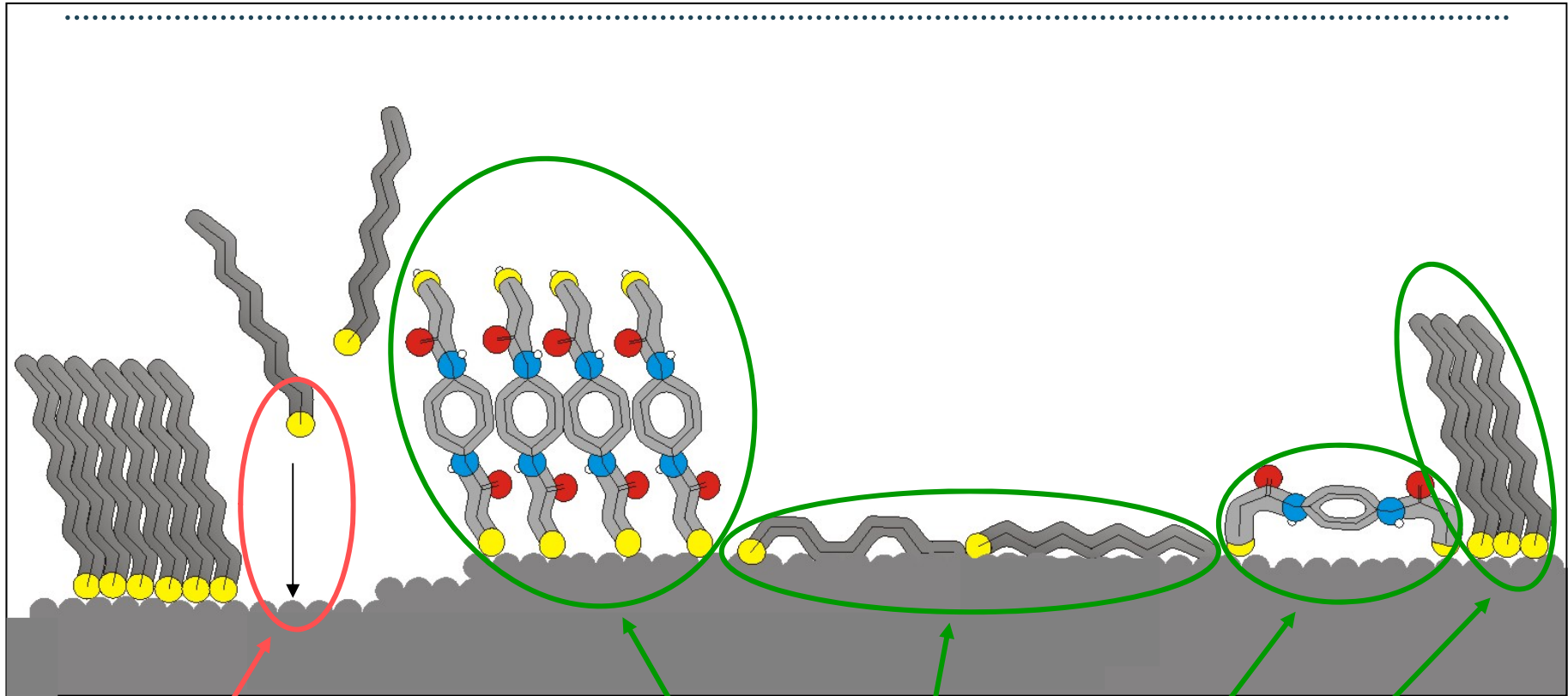
- Ist ein wesentlicher Vorteil fuer eine Gesellschaft
- Ist von kommerziellem Interesse / vertraulich
- Kommt aus der 'offenen' Wissenschaft heraus, nur selten durch die Wissenschaftler selber
- Wird durch Patente und Marken geschuetzt
- Vakuumtechnik, Oberflaechenanalytik und Oberflaechenchemie / Physik haben eine gemeinsame Entwicklung erfahren seit ~40 Jahren

# Nanostructures and Nanostructuring

## 24.9. / 1.10.2013

- Bildungs- und Wachstumsmechanismen
- Oberflächendiffusion
- Wachstumsmoden (ballistisch, dendritisch)
- Oberflächendiffusion
- amorph, poly, einkristallin
- Epitaxie

# Bonding, Orientation and Mixing on the Surface



Chemical Reaction

Different Phases of different Compounds

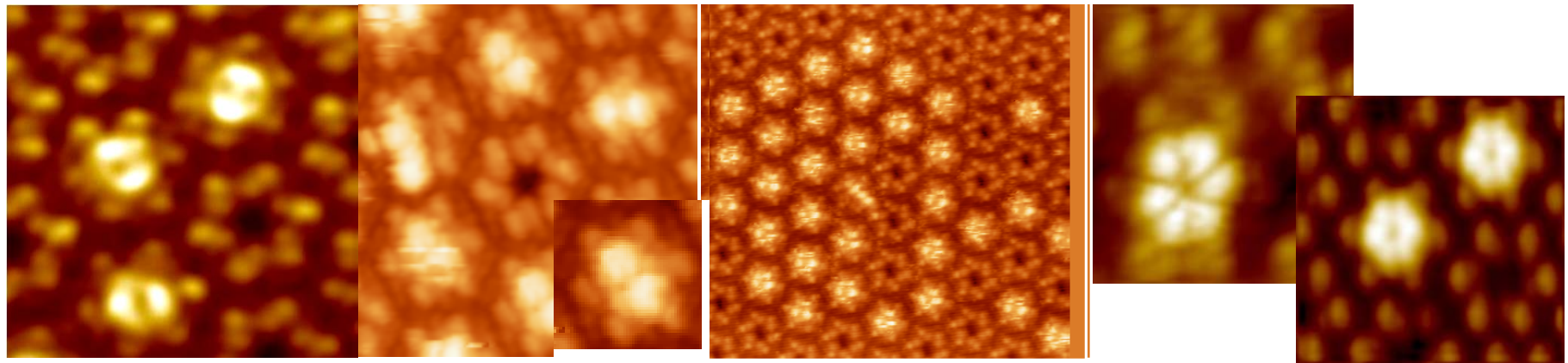
# Molecular Rotors

*N. Wintjes et al., Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 4089*

---

## *Temperature dependence*

- Porous porphyrin networks built on Cu(111)
- Trapped porphyrins nested on pores
  - Stable up to ~110 K
  - Thermally activated rotary motion above 112 K



77 K

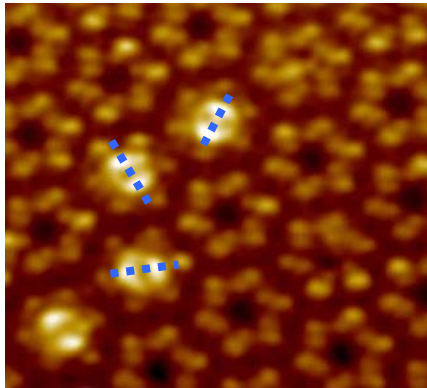
112 K

116 K

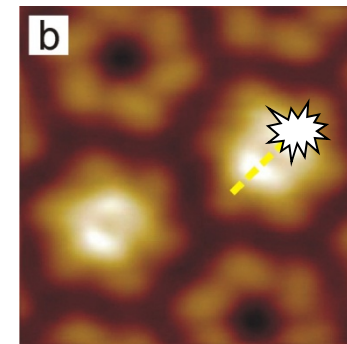
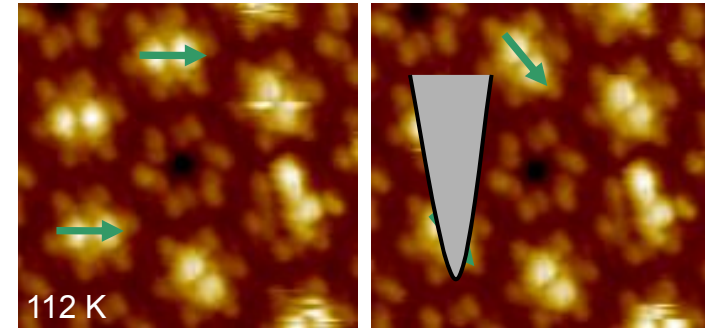
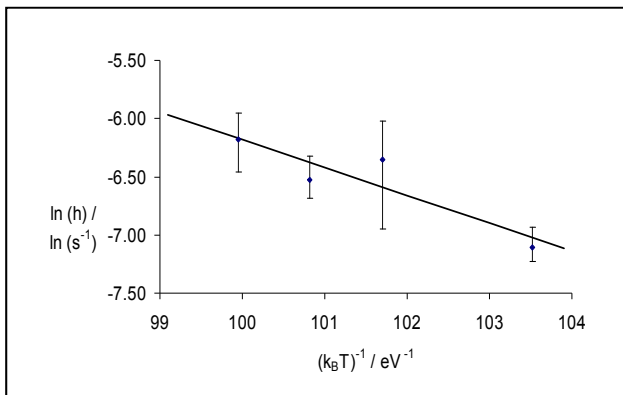
150 K

300 K

# Supramolecular Multi-Position Device



- Nanoporous Porphyrin Network, P3 symmetry
- Two homochiral phases
- Three distinguishable positions of guest molecule



before

after

N. Wintjes et al., "A Supramolecular Multiposition Rotary Device", *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4089

- Switching either by thermal energy
- Or by interactions with the tip of an STM
- Energy needed for switching is 0.24 eV

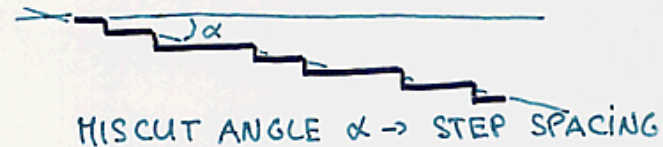




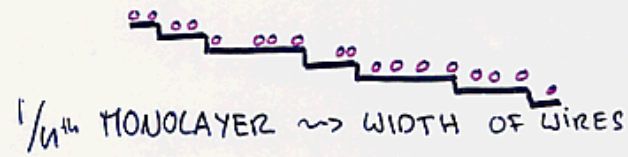


# "NANOWIRES" assly in parallel by Step Decoration & Controlling Growth.

Sample  
preparation.

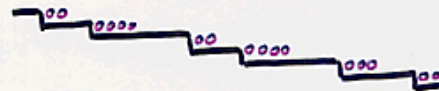


Adsorbate  
deposition



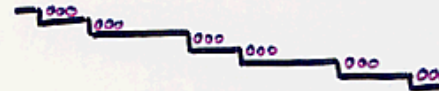
Annealing  $T < T_s$

DIFFUSION  $\leftrightarrow$



Annealing  $T > T_s$

DIFFUSION  $\leftrightarrow \updownarrow$



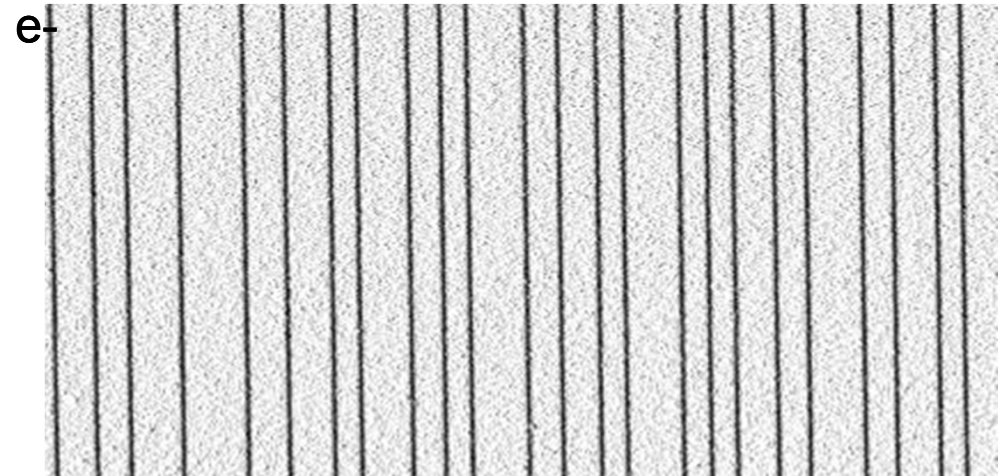
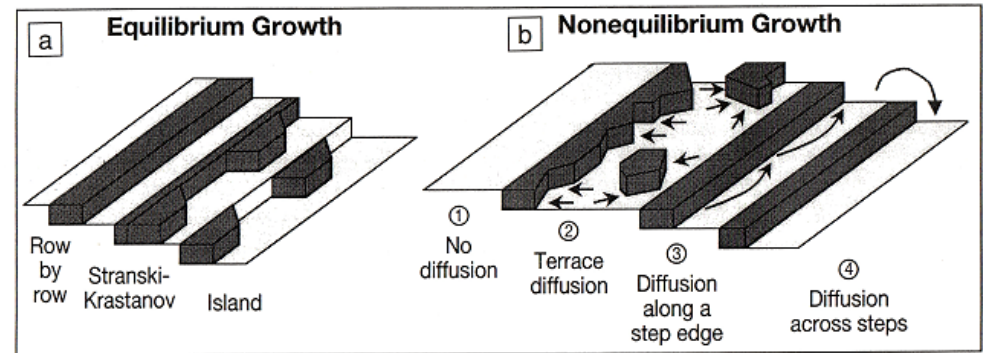
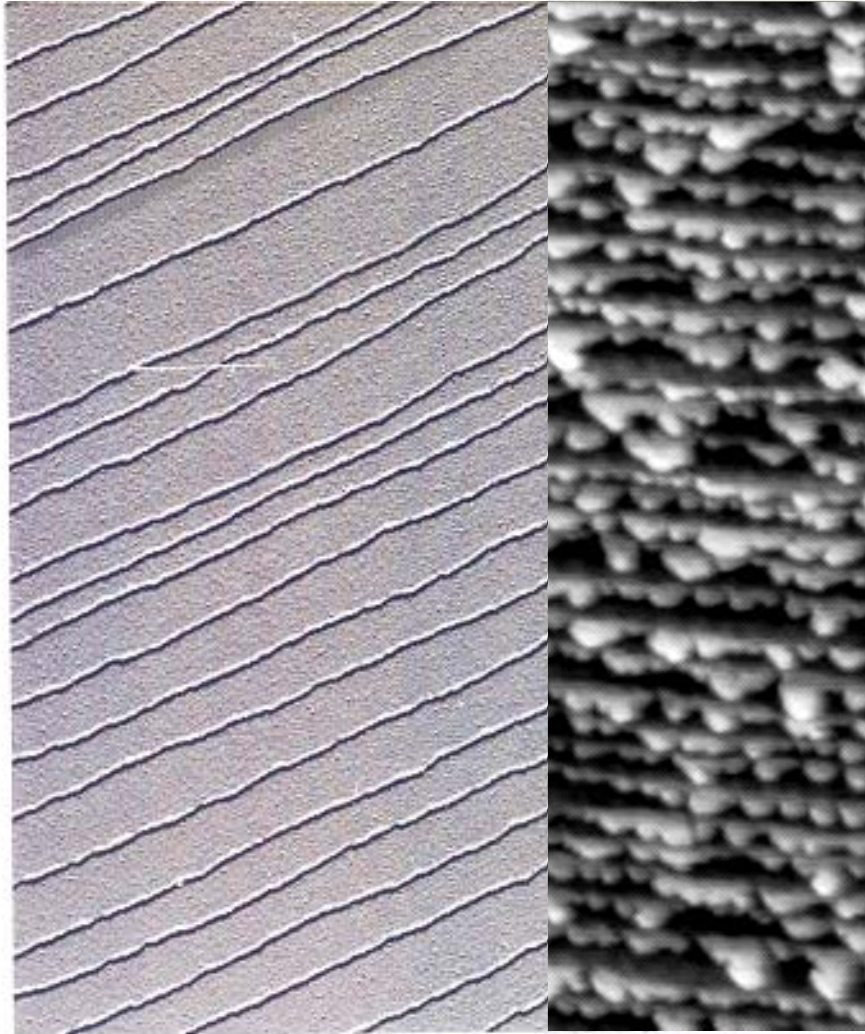
## CONTROLLING GROWTH KINETICS:

Diffusion Anisotropy

$\rightsquigarrow$  Preferential Growth in certain Direction

$\rightsquigarrow$  Special Shapes of Grown Islands

# 'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires

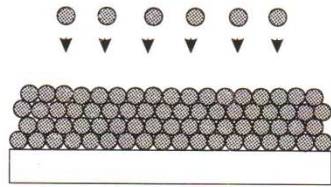


F. Himpsel, Th. Jung et al.  
MRS Bulletin **24**, 20--24 (1999).

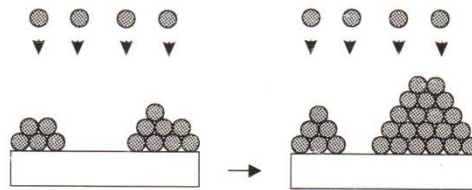
# 'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires jumping from 3D to 2D

## Basic Growth Modes of Epitaxial Thin Films

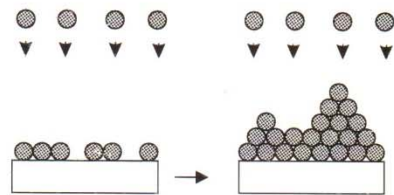
a) layer-by-layer growth



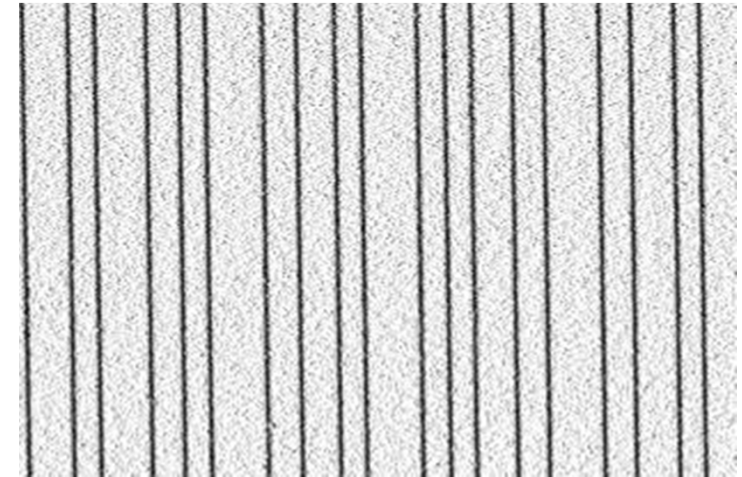
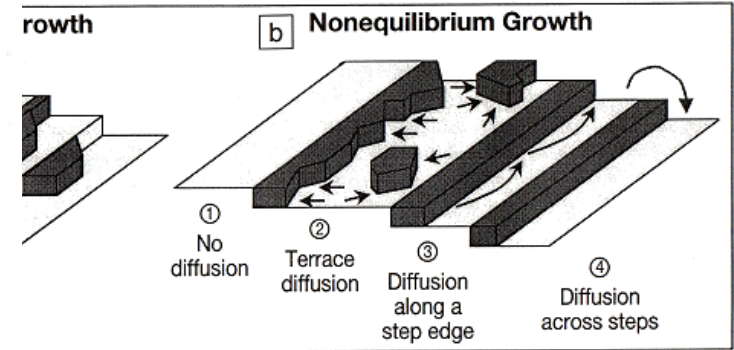
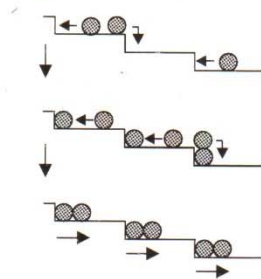
b) island growth



c) layer plus island growth



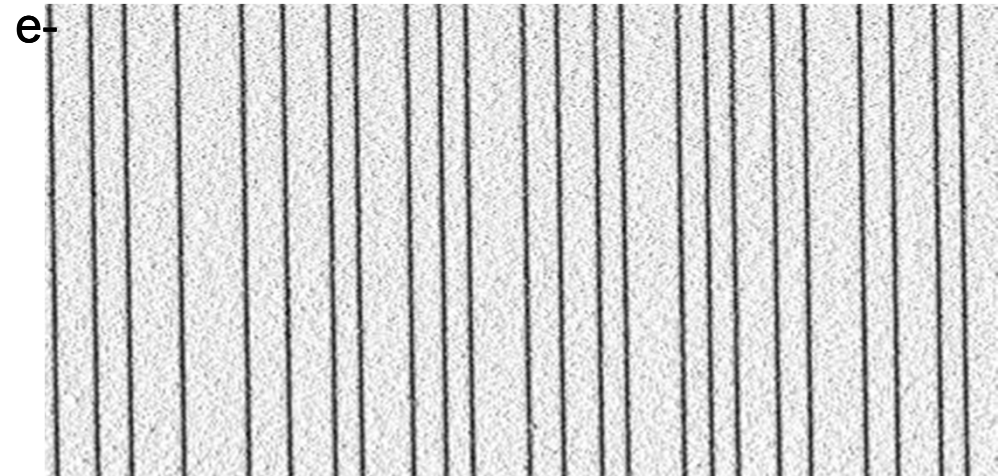
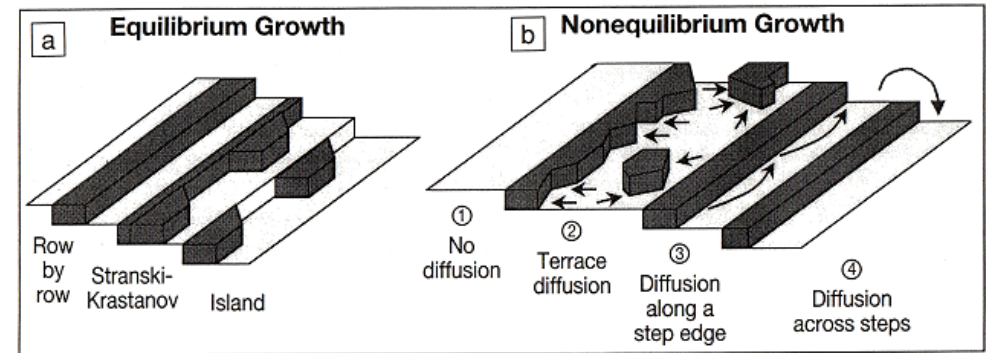
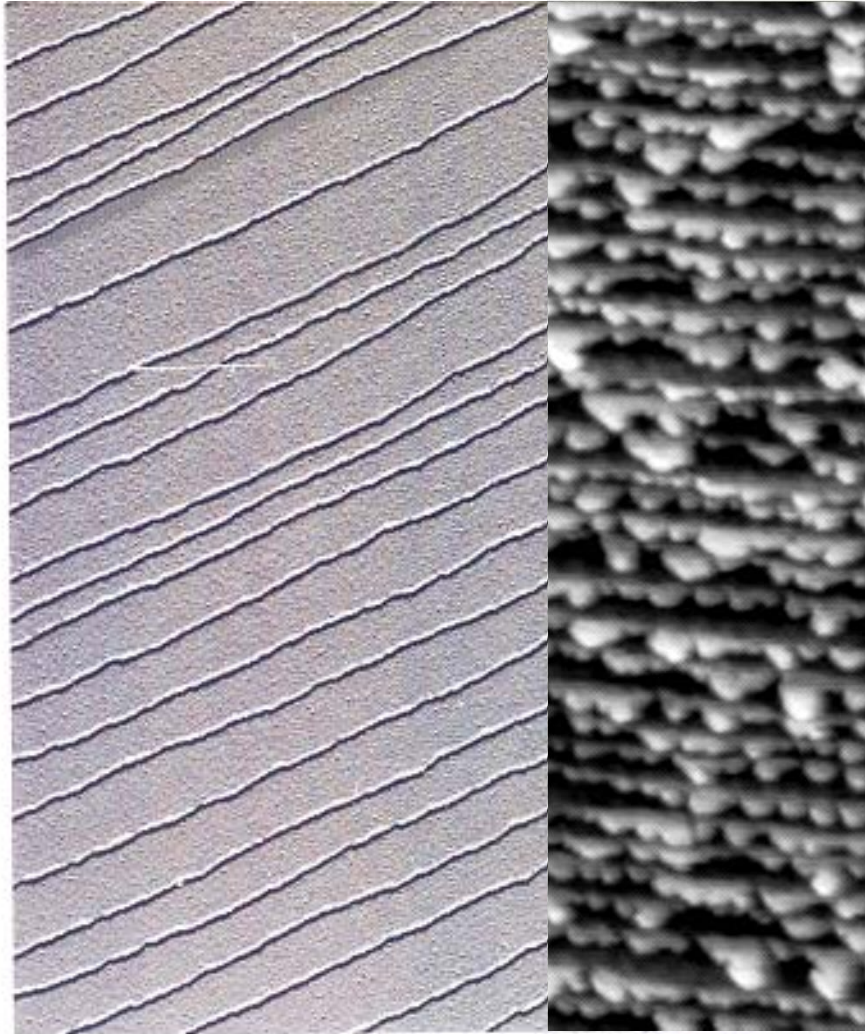
d) step flow growth ( $l_T \ll l_D$ )



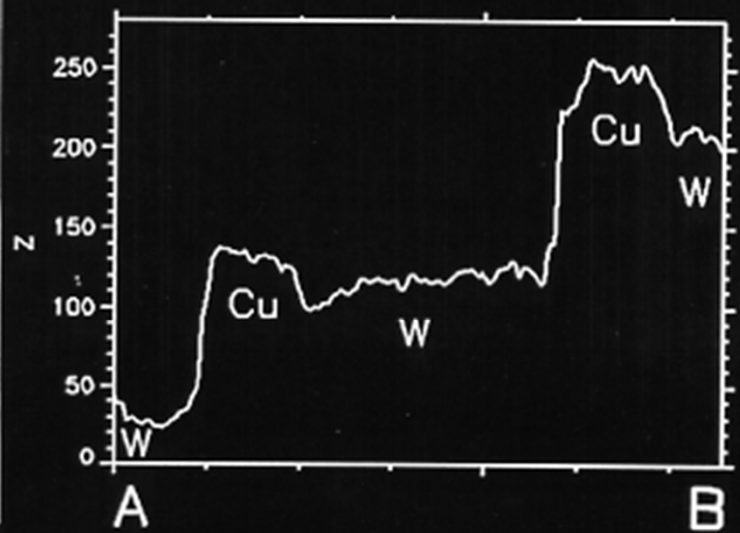
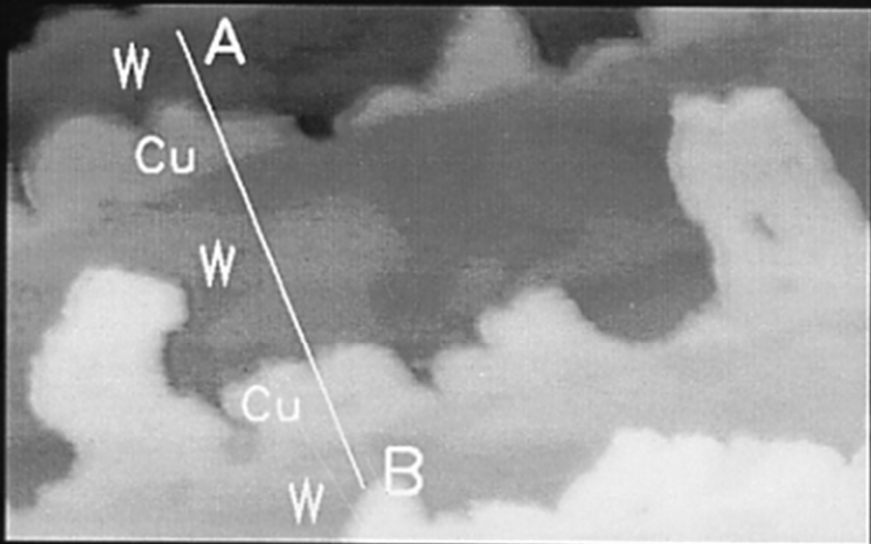
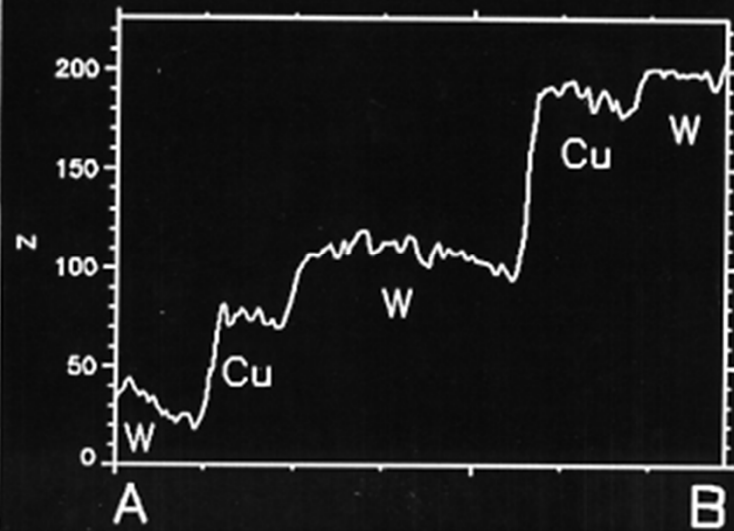
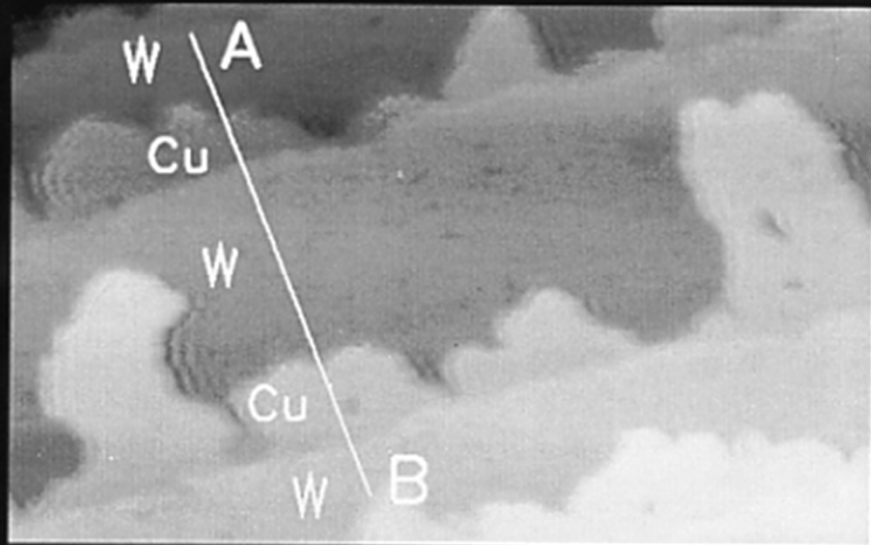
Th. Jung et al.  
n **24**, 20--24 (1999).



# 'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires



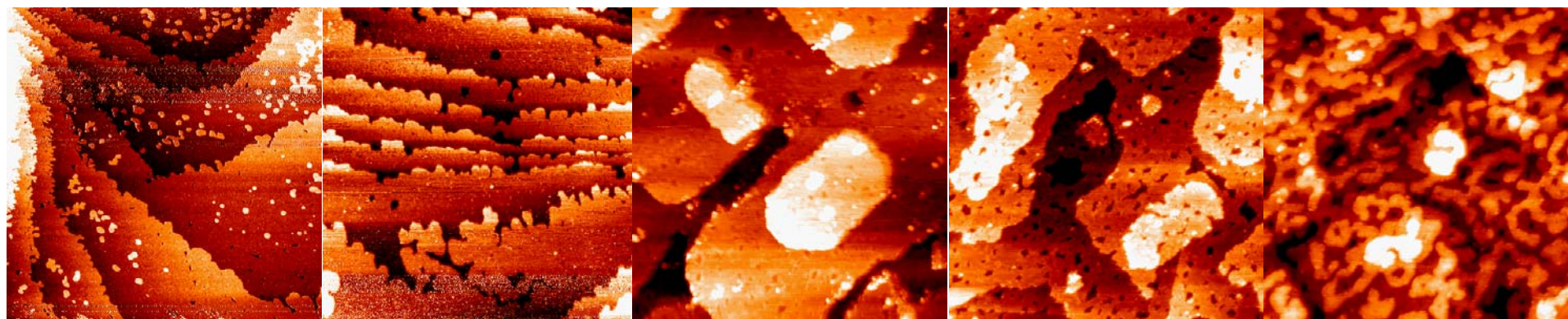
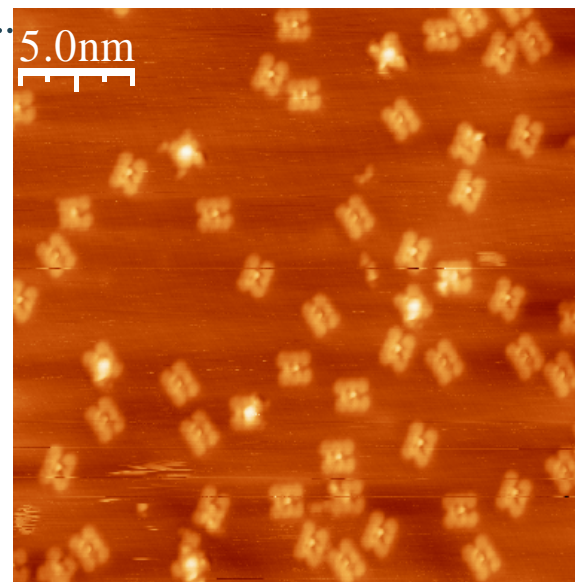
F. Himpsel, Th. Jung et al.  
MRS Bulletin **24**, 20--24 (1999).



## Results: STM

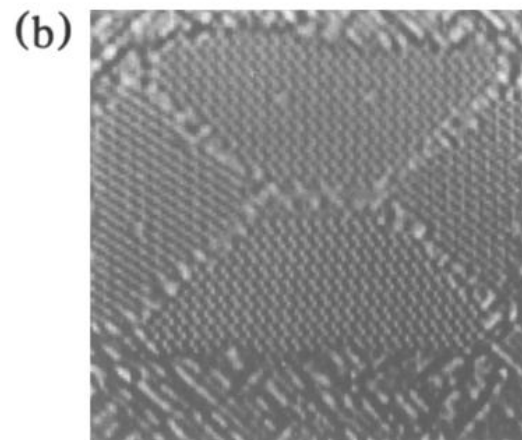
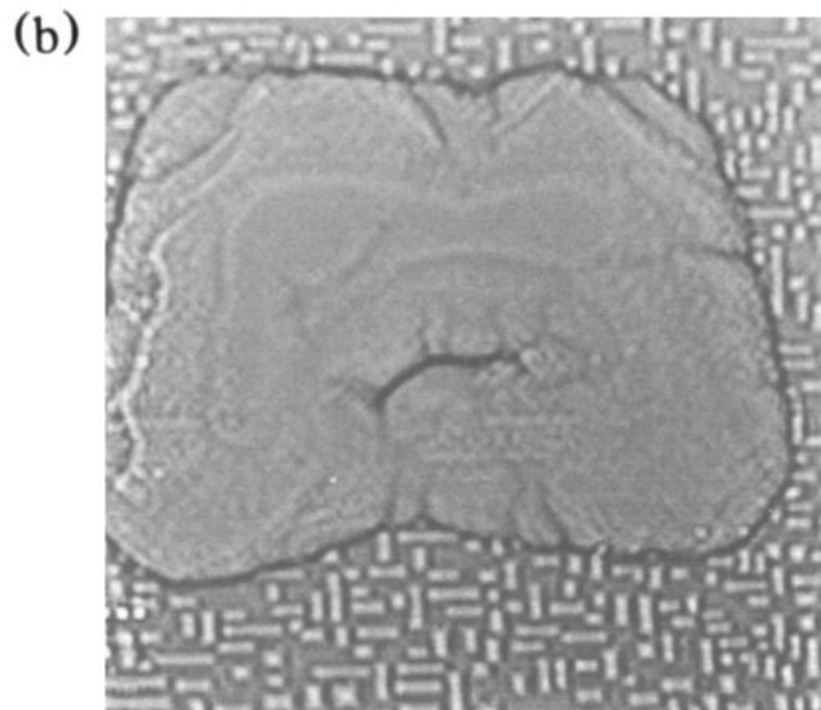
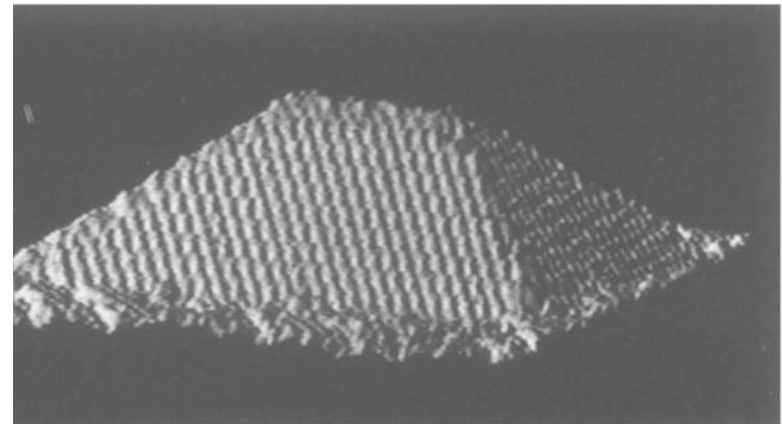
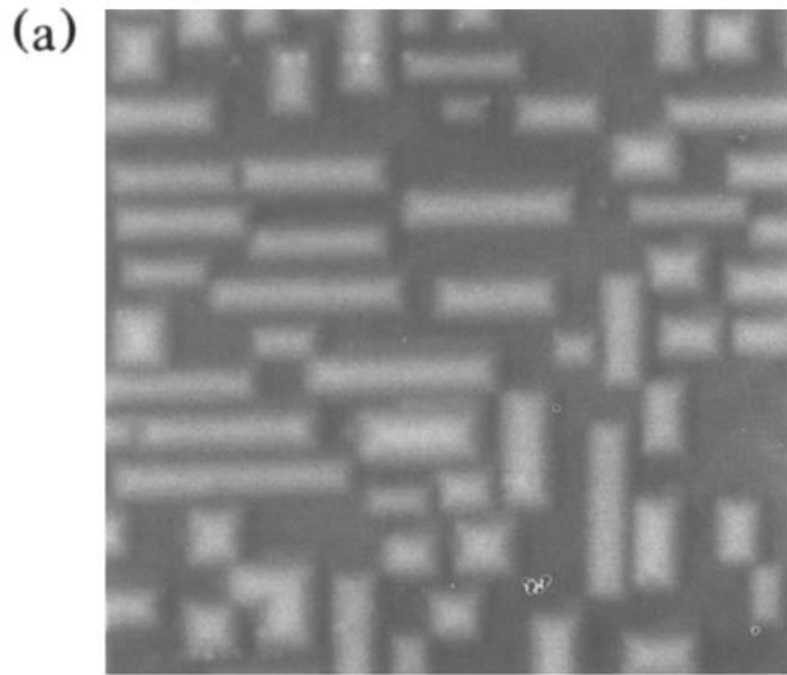
Sample Characterization  
with RT STM

MnTPPCI on Co(0001)



Co/Cu(100)

# Ge @ Si(100)





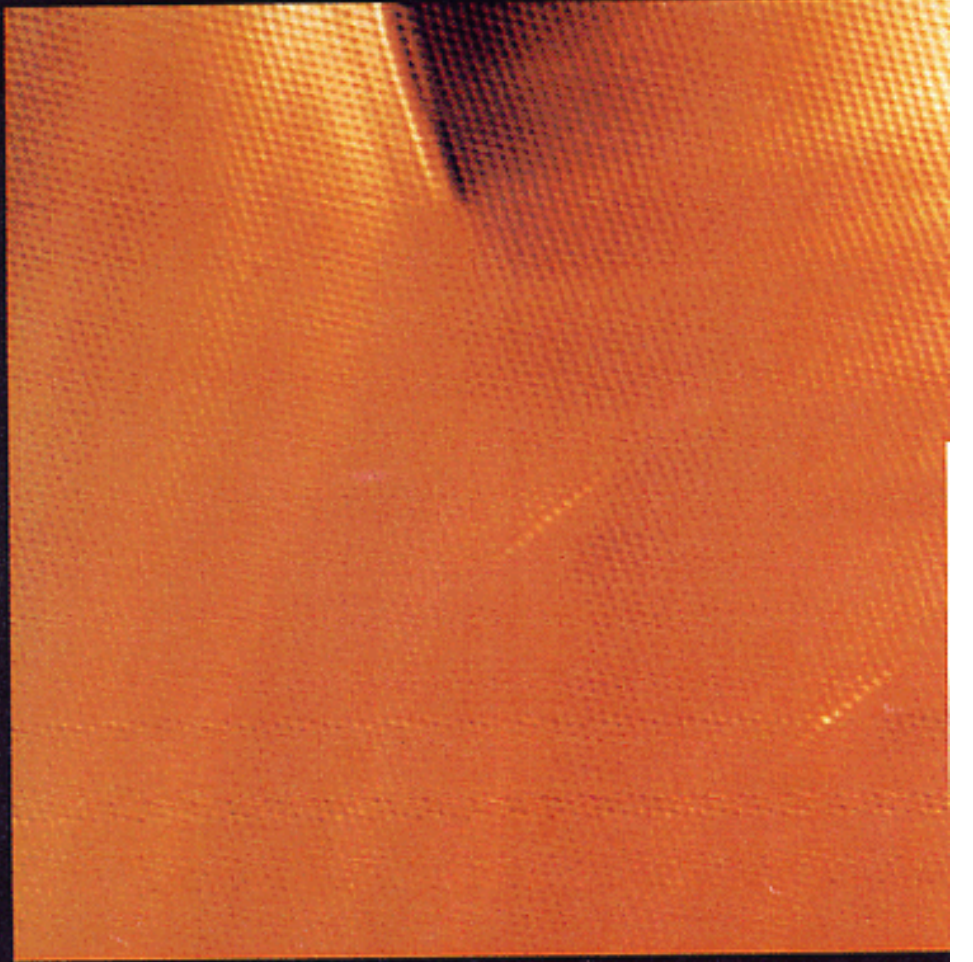
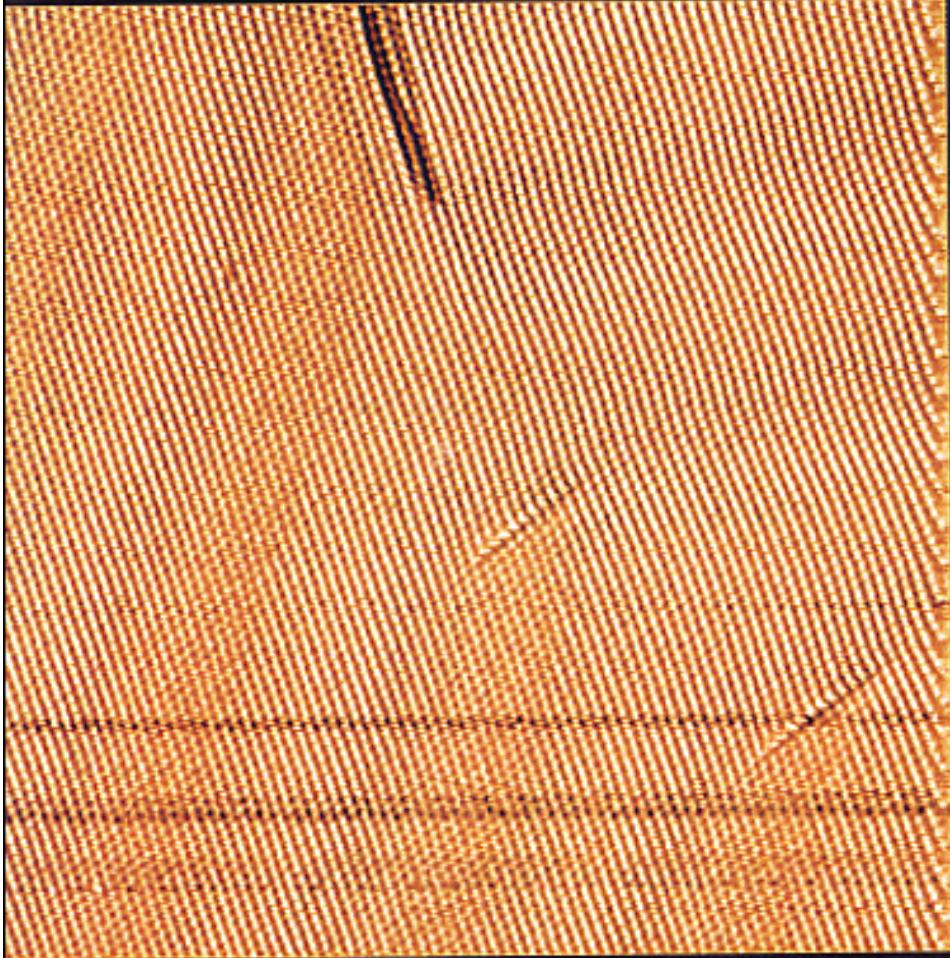
# Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen oder 'Grenzflaechen'

---

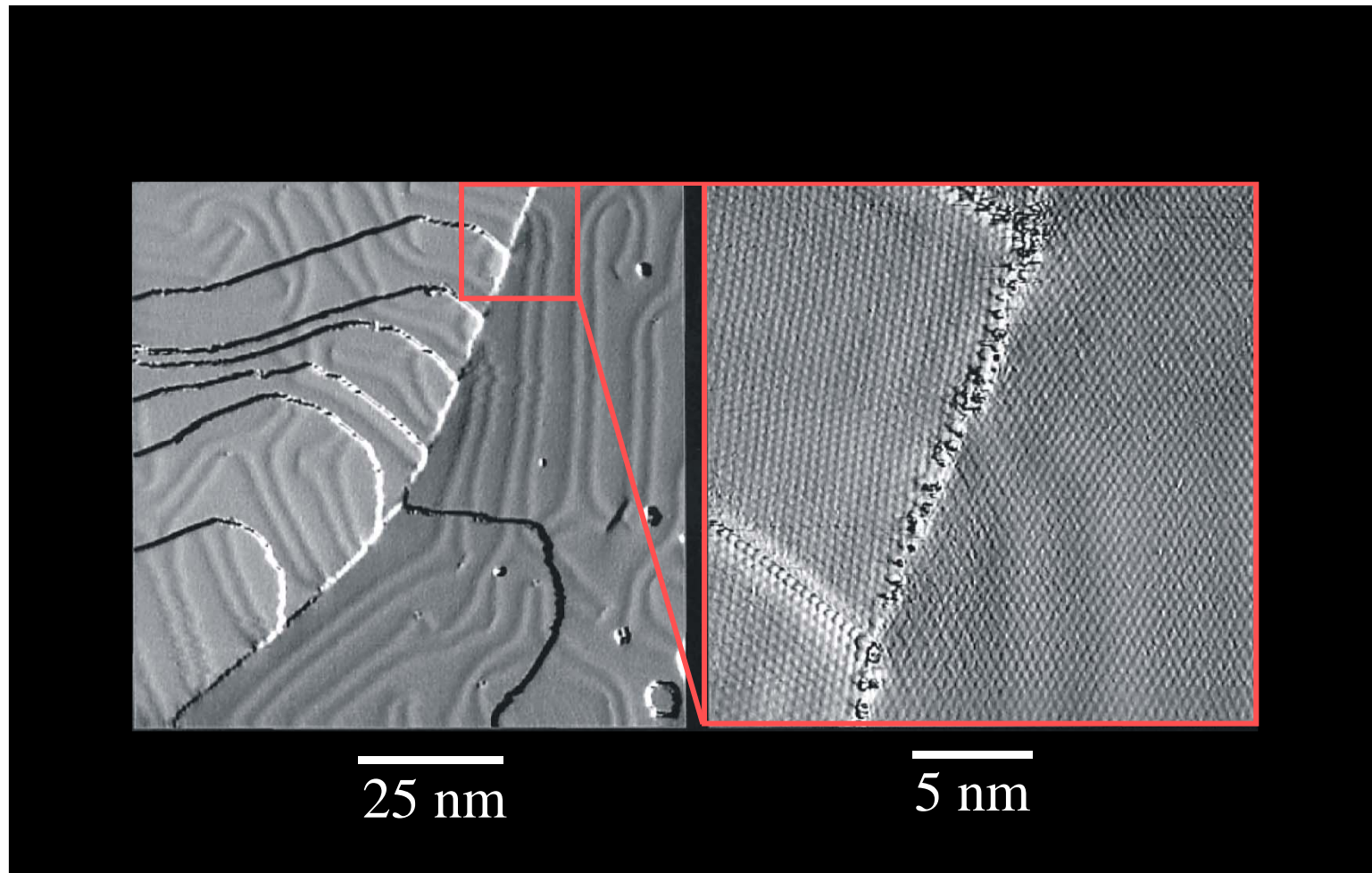
- Heizen (Si-1200, Pt-1200, W-2400, Mo-2400, Cu-500, ...) bei Kontaminationen auch mit reaktiven Gasen
- Zyklisches 'annealing' (dt. Ausheilen) und 'sputtern' (dt. Ionenbeschuss).  
→ Reinigen einer oberflaechennahen Schicht
- Aufdampfen ( 'aufbringen' im allgemeinsten Sinne) im Vakuum

→ Was passiert beim Aufbringen von Atomen oder Molekuelen auf Oberflaechen genau





# Au(111): atomically clean terraces and surface reconstruction



# Repetition:

- Nanostrukturierung: Warum? Wo? Wie? -- Beispiele
- Bottom-Up vs. Top Down  
Sauberkeit: Clean-room vs. UHV  
‘Total im Dreck’ oder ‘Total Sauber’
- Bottom-Up Nanostrukturieren:  
→ Spielen mit Physikalischen / Chemischen WW
- Oberflaechen und Vakuum Warum? Wieviel?
- Atome und Molekuele sind Nanostrukturen  
→ zu klein fuer die meisten technologischen Anwendungen  
→ wie mit ihnen reden, wie Kontakt herstellen?

