

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

www.empa.ch

Visions towards the Future:

Self-organisation providing functional structures
of higher and higher complexity

Nanostructures and Nanostructuring

Bildungs- und Wachstumsmechanismen	□	20.09.11	27.09.11
Selbst-Organisation		04.10.11	
Analyse: Rastertunnel- und Rasterkraft-Mikroskopie, SEM, TEM		11.10.11	
Analyse: Ellipsometrie Photoemissionsspektroskopie		18.10.11	
Verdampfung, PVD, MBE, Nano-Cluster		25.10.11	
Sputtering Ionenstrahl Sputtering, Magnetron Sputtering		01.11.11	
Chemical Vapor deposition (CVD)		08.11.11	
Lithographie und Ätzprozesse		15.11.11	
Ionen-Implantation		22.11.11	
Kolloidale Methoden und inverse Mizellen		29.11.11	
Nanostrukturen		06.12.11	
Laborführung		13.12.11	
Prüfung		20.12.11	

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

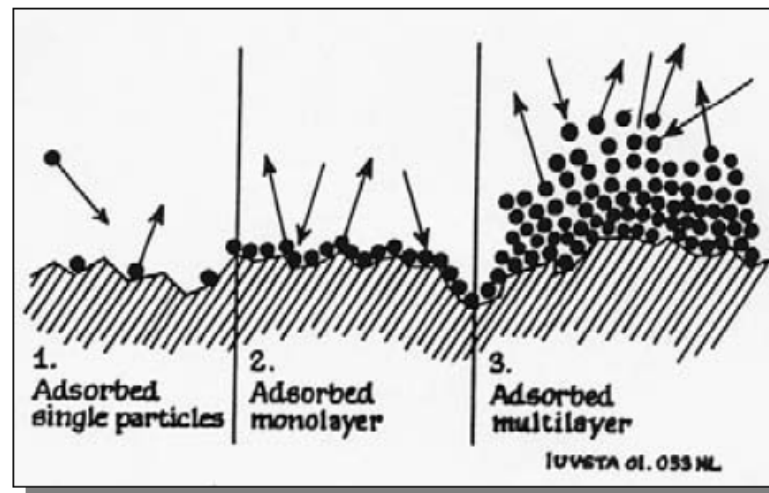
- Fuer Experimentierdauern von einem Tag (typisch!) braucht es $< \sim 10^{-10}$ mbar
- UHV !

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_{mono}
- Monoatomare Schicht besitzt typisch etwa 10^{19} Teilchen / m^2 bzw. 10^7 Teilchen / μm^2 (10 Millionen pro μm^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_{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 abgeschieden, 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/cm²) pro Sekunde bei einem Druck von 10^{-6} Torr

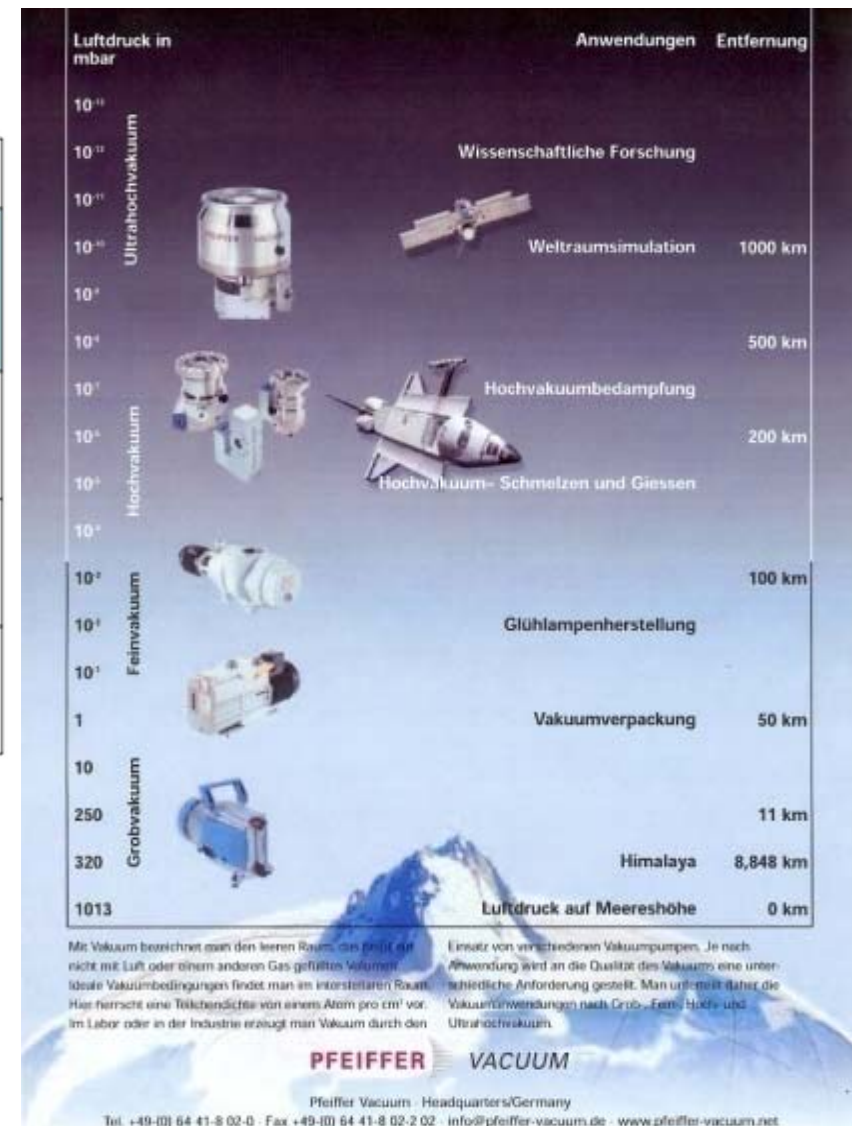
Die „Barometrische Höhenformel“

	Einheit	
$p(h) = p_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0 \cdot g \cdot h}{p_0}}$	1 N/m ²	Barometrische Höhenformel
$\rho_0 = 1,2928$	1 kg/m ³	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 ²	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

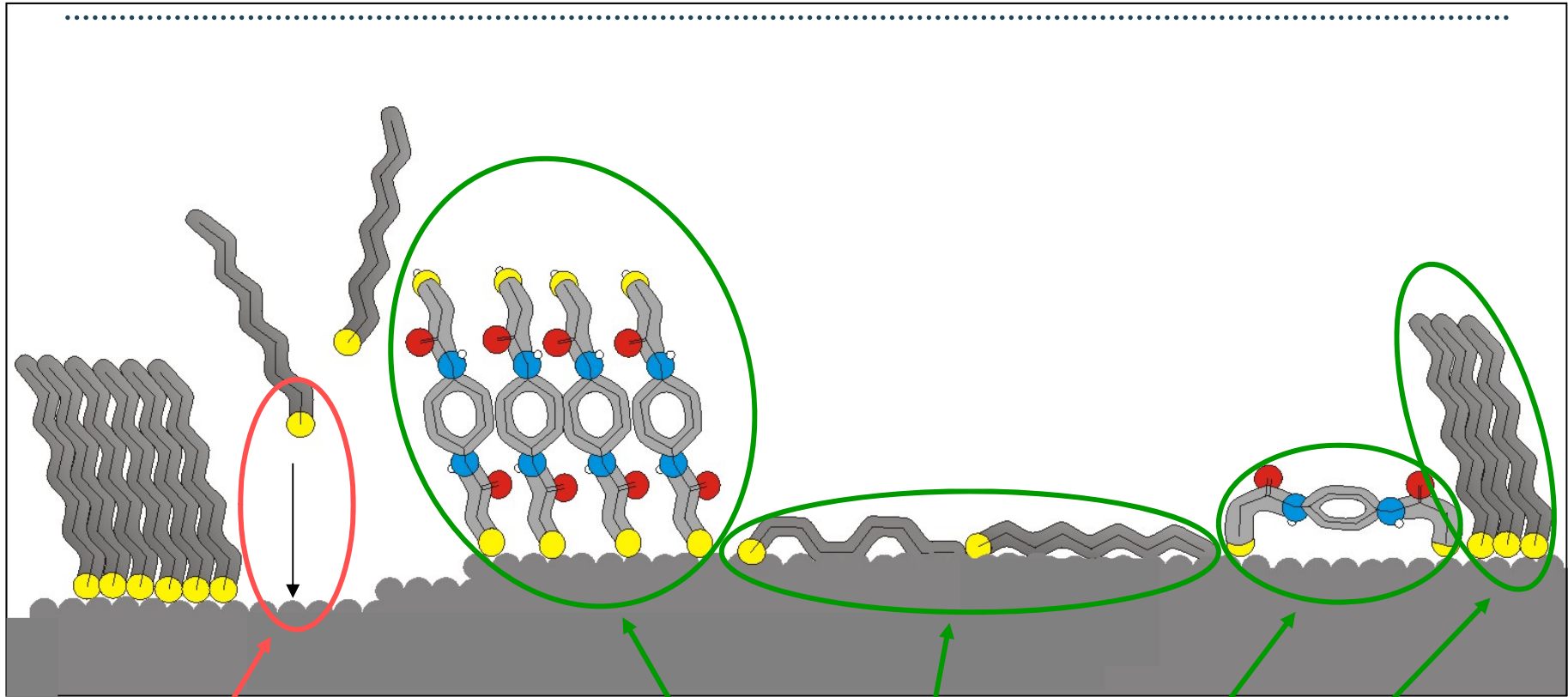
- Ist ein wesentlicher Vorteil fuer eine Gesellschaft
- Ist von kommerziellem Interesse / vertraulich
- Kommt aus der 'offenen' Wissenschaft heraus, nur selten durch die Wissenschaftler selber
- Wird durch Patente und Marken geschuetzt
- Vakuumtechnik, Oberflaechenanalytik und Oberflaechenchemie / Physik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

Nanostructures and Nanostructuring

20. / 27. Sept 2011

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

Bonding, Orientation and Mixing on the Surface



Chemical Reaction

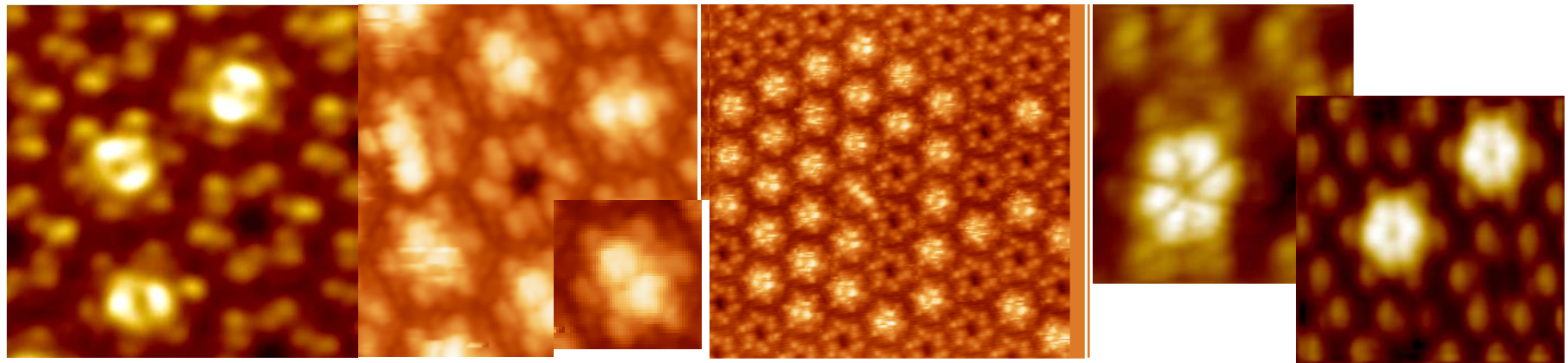
Different Phases of different Compounds

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

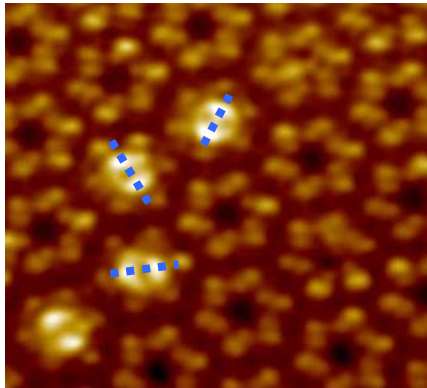
112 K

116 K

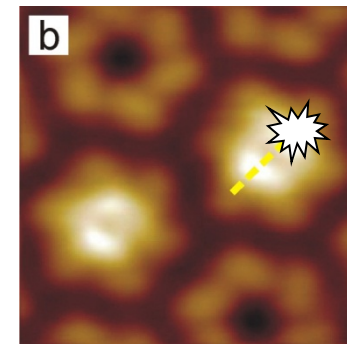
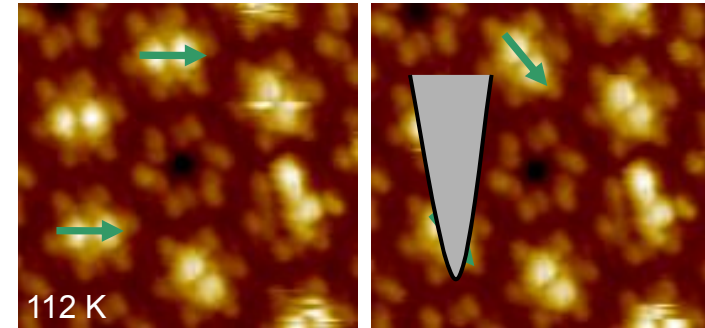
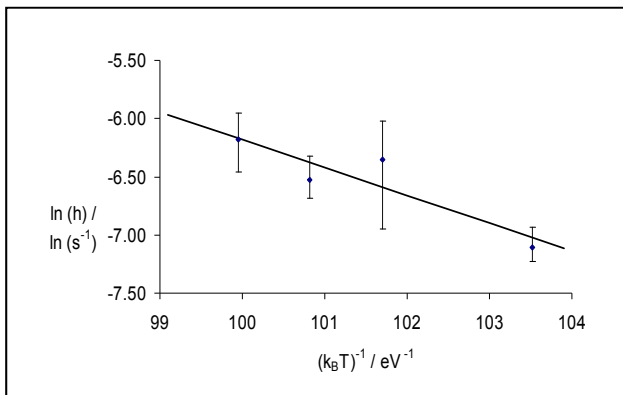
150 K

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

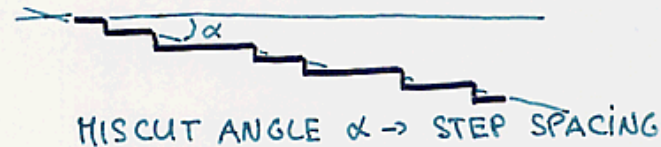


.....

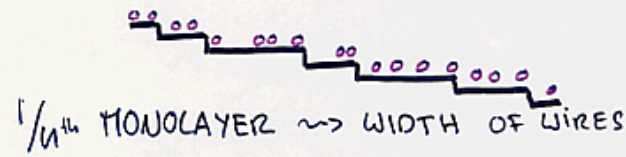


"NANOWIRES" assly in parallel by Step Decoration & Controlling Growth.

Sample
preparation.

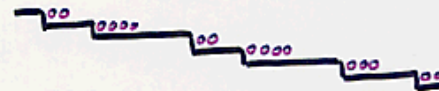


Adsorbate
deposition



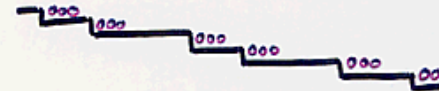
Annealing $T < T_s$

DIFFUSION \leftrightarrow



Annealing $T > T_s$

DIFFUSION $\leftrightarrow \updownarrow$



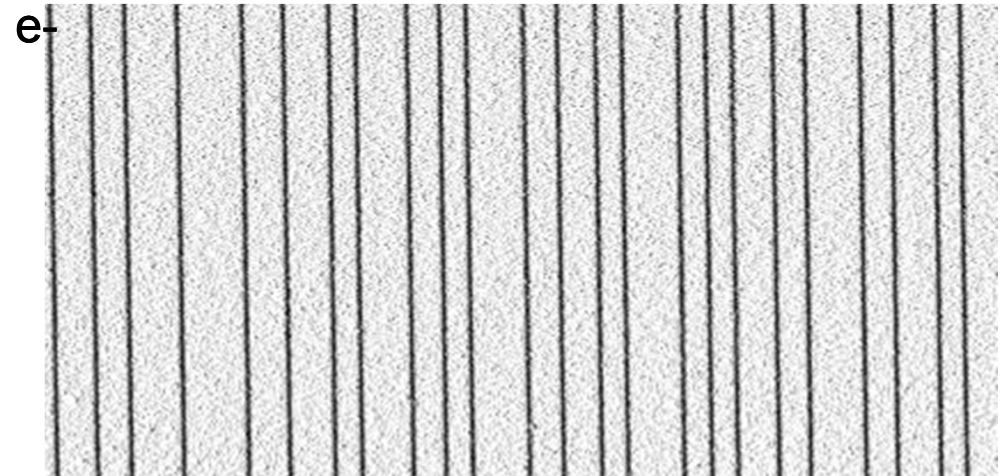
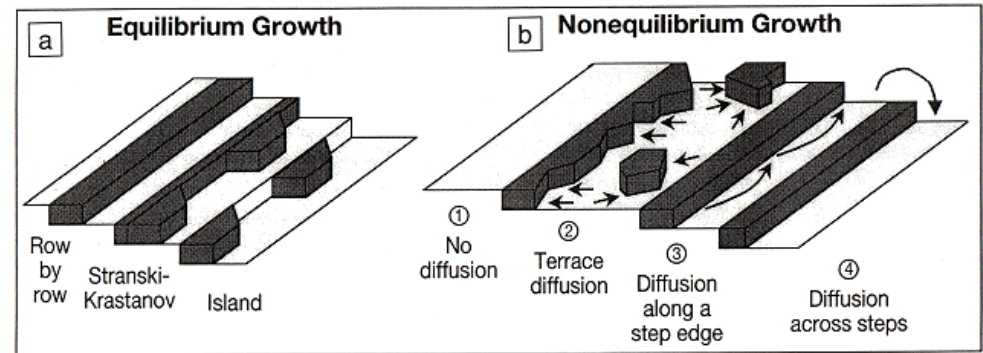
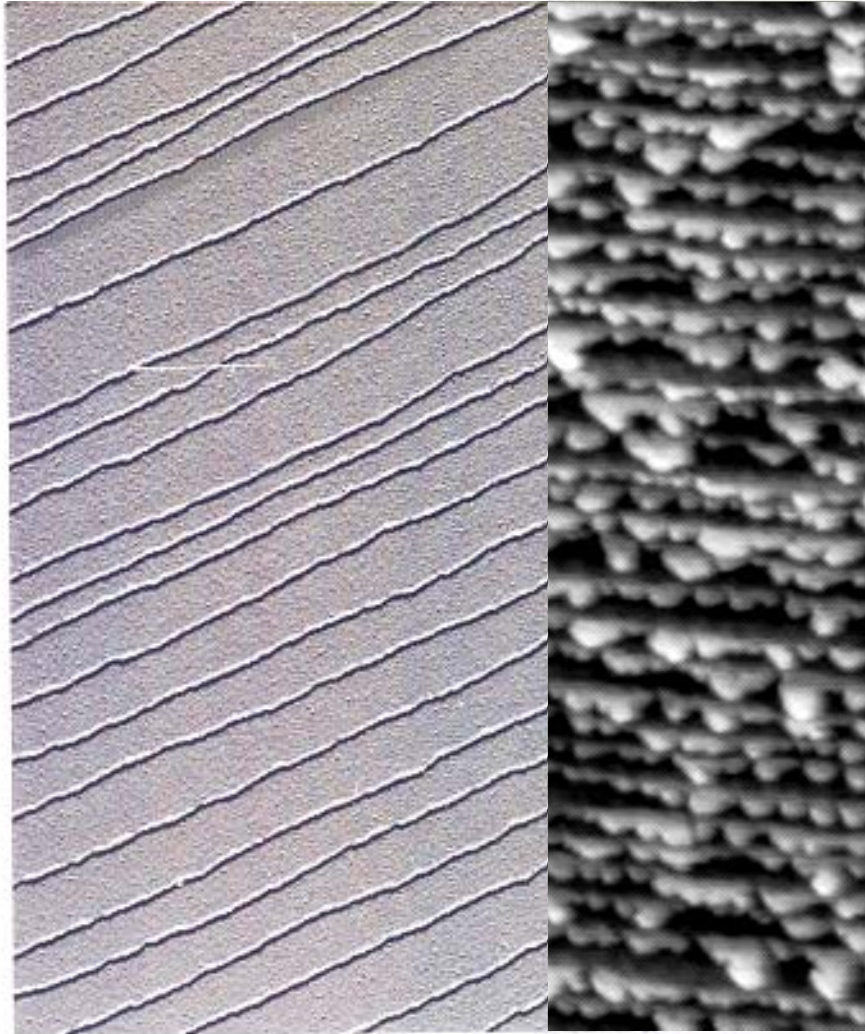
CONTROLLING GROWTH KINETICS:

Diffusion Anisotropy

\leadsto Preferential Growth in certain Direction

\leadsto Special Shapes of Grown Islands

'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires

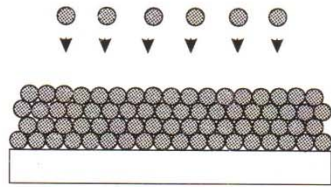


F. Himpsel, Th. Jung et al.
MRS Bulletin **24**, 20--24 (1999).

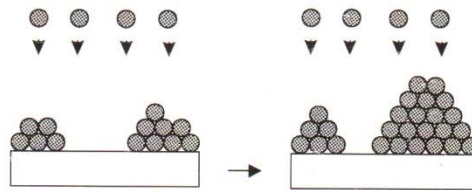
'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires jumping from 3D to 2D

Basic Growth Modes of Epitaxial Thin Films

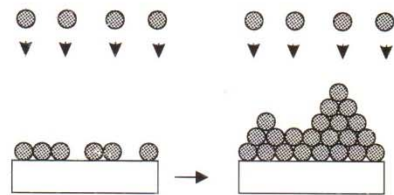
a) layer-by-layer growth



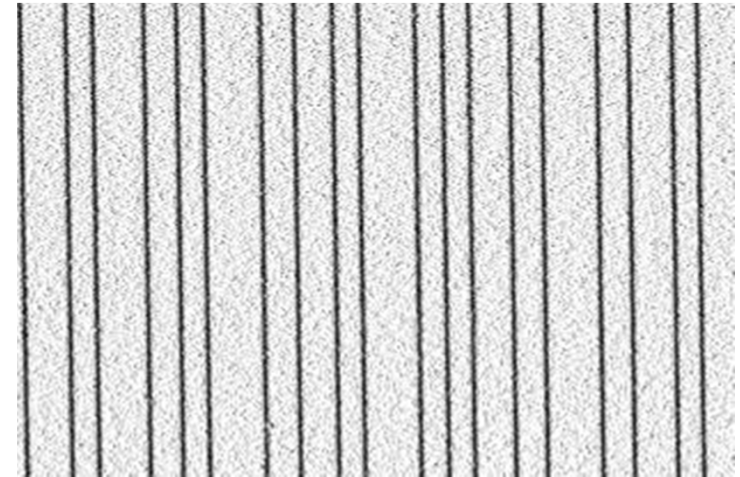
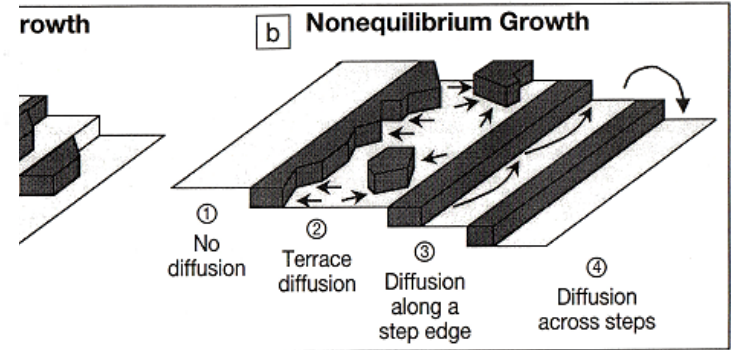
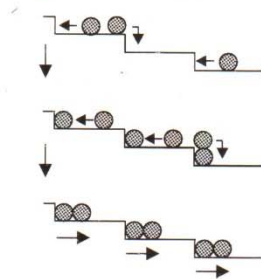
b) island growth



c) layer plus island growth



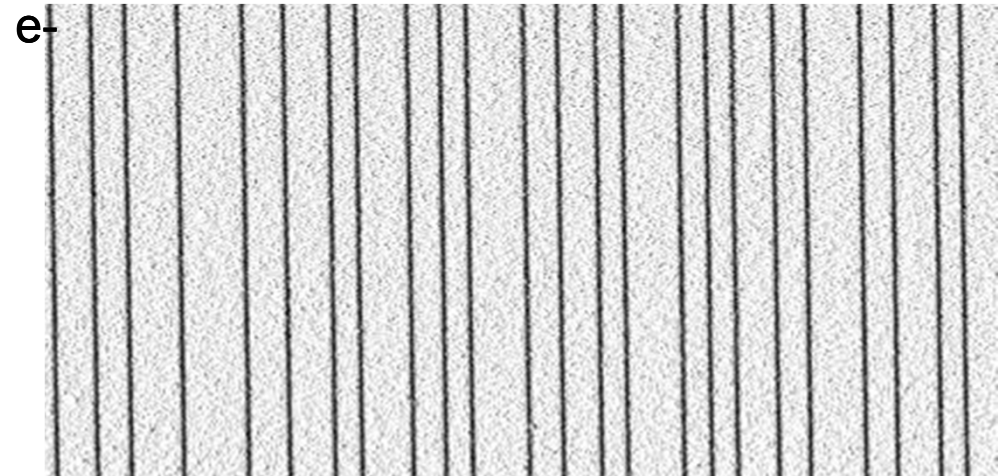
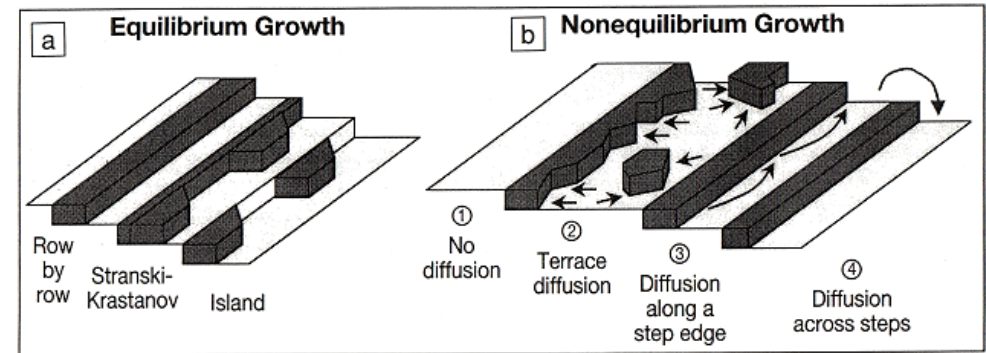
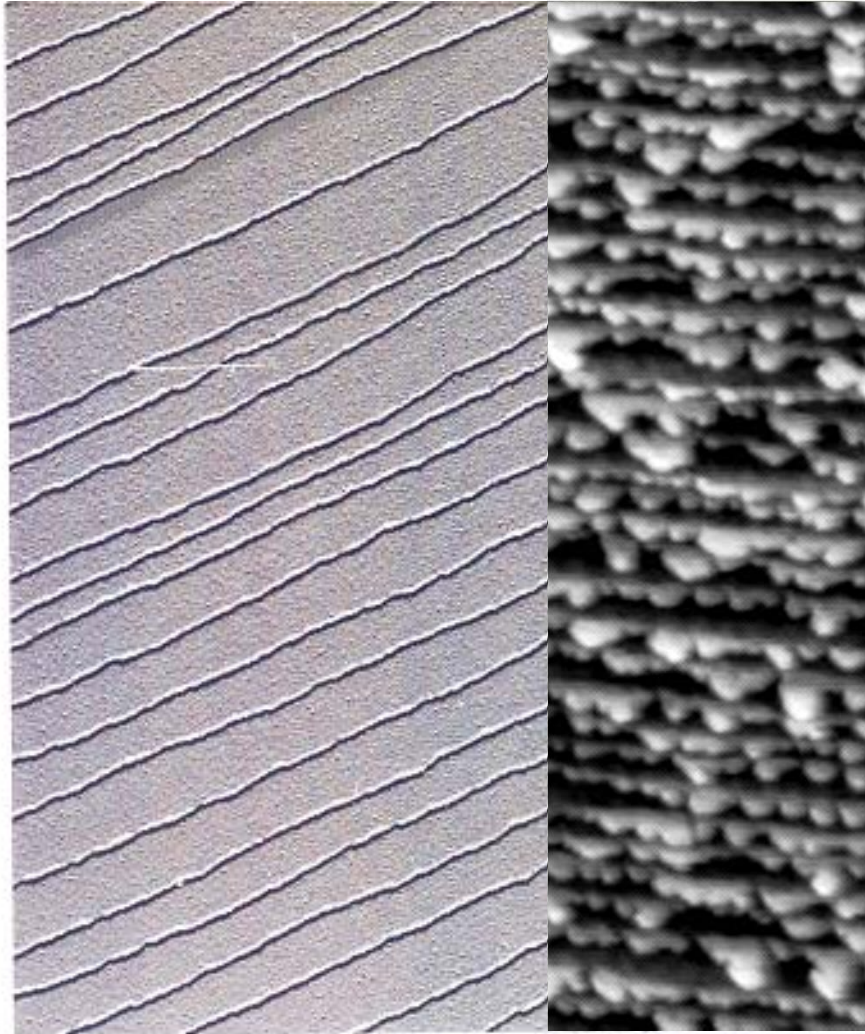
d) step flow growth ($l_T \ll l_D$)



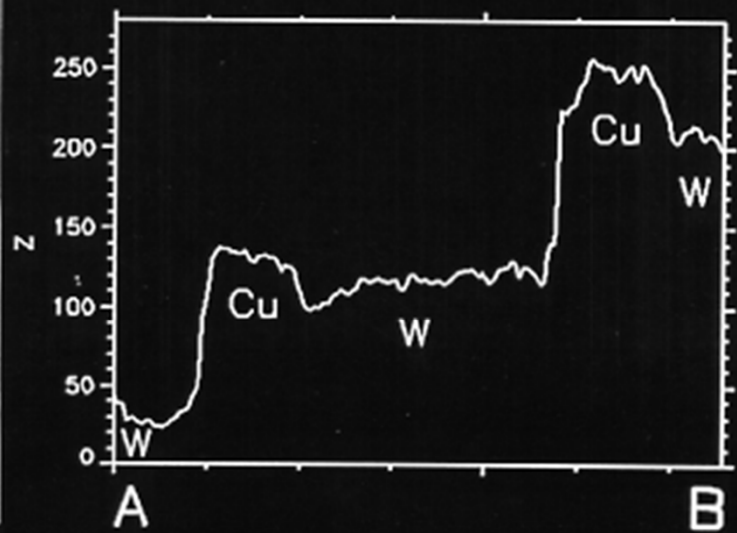
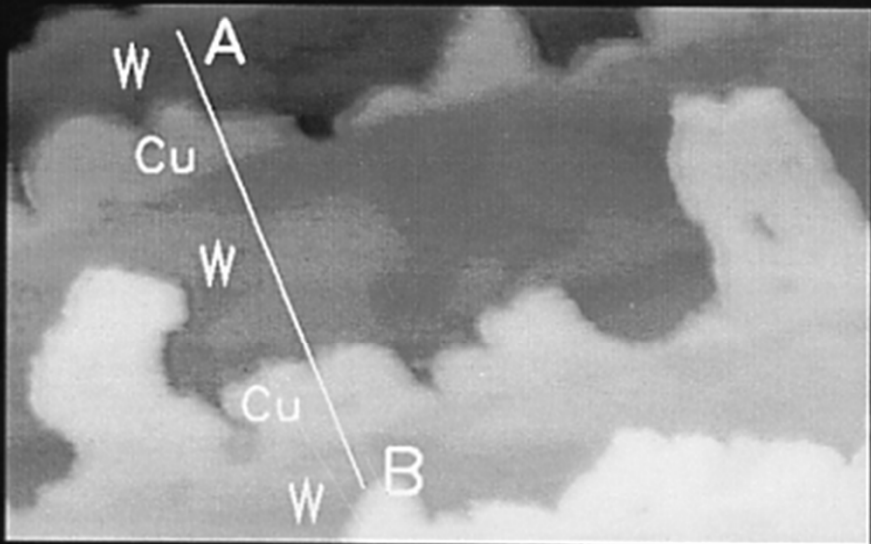
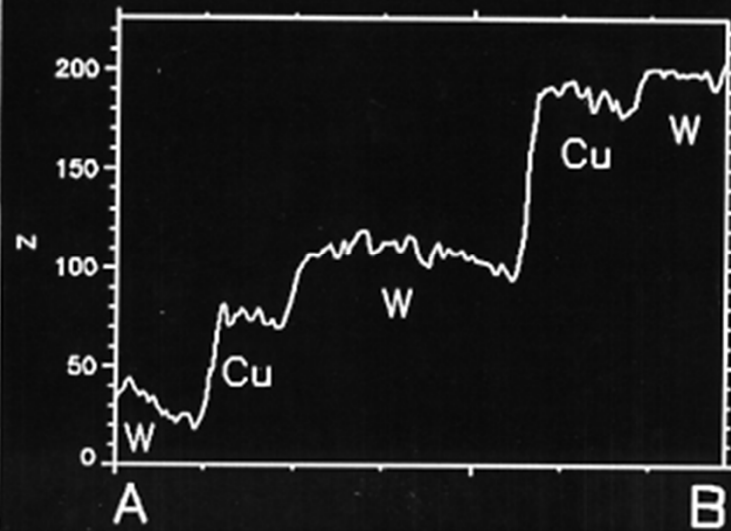
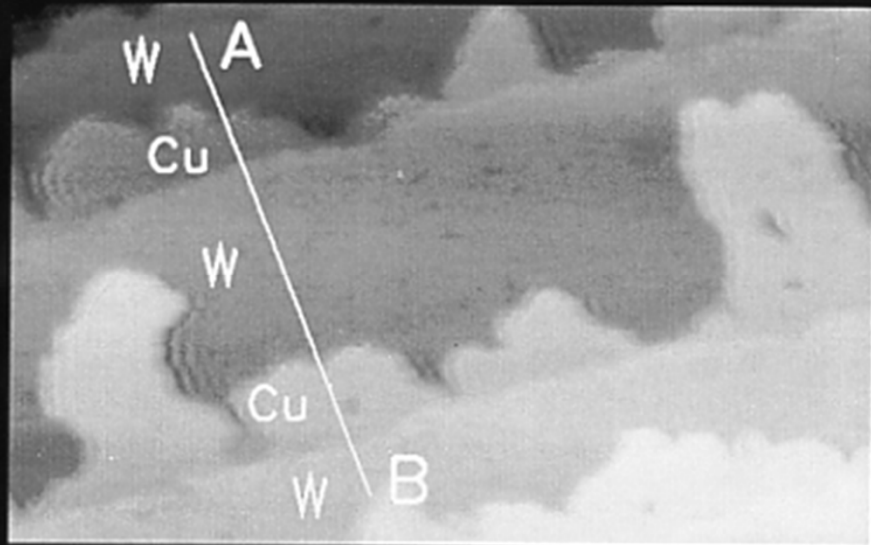
Th. Jung et al.
n **24**, 20--24 (1999).



'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires



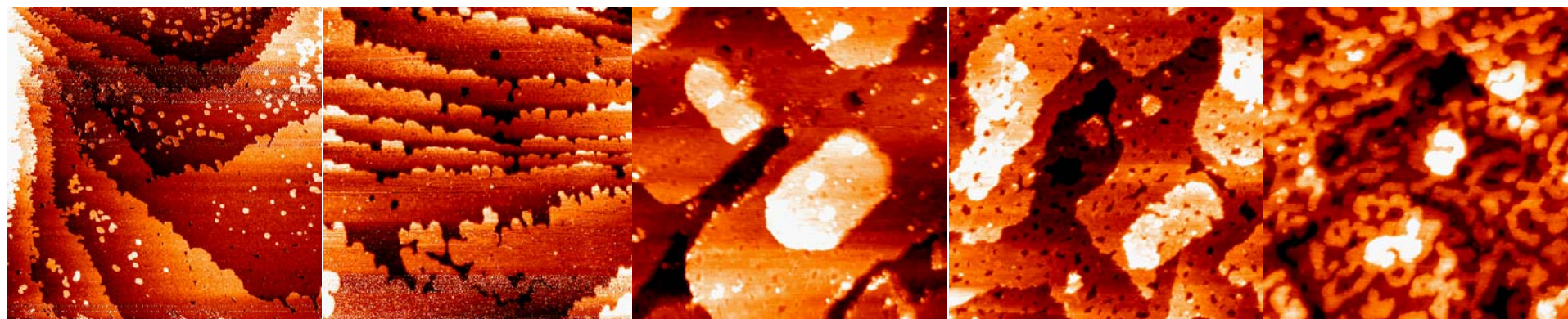
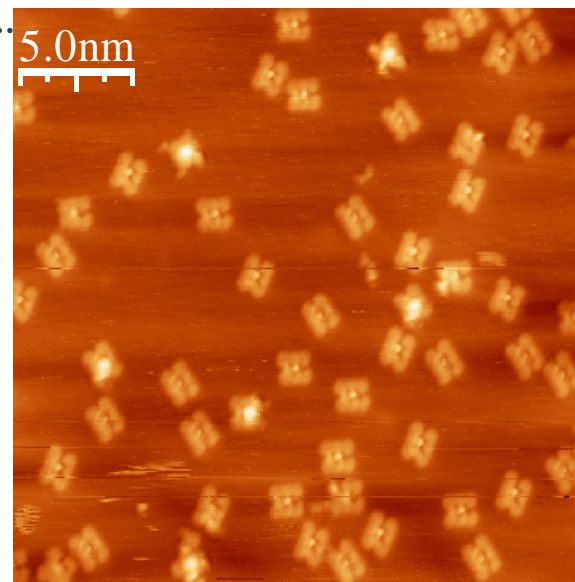
F. Himpsel, Th. Jung et al.
MRS Bulletin **24**, 20--24 (1999).



Results: STM

Sample Characterization
with RT STM

MnTPPCI on Co(0001)



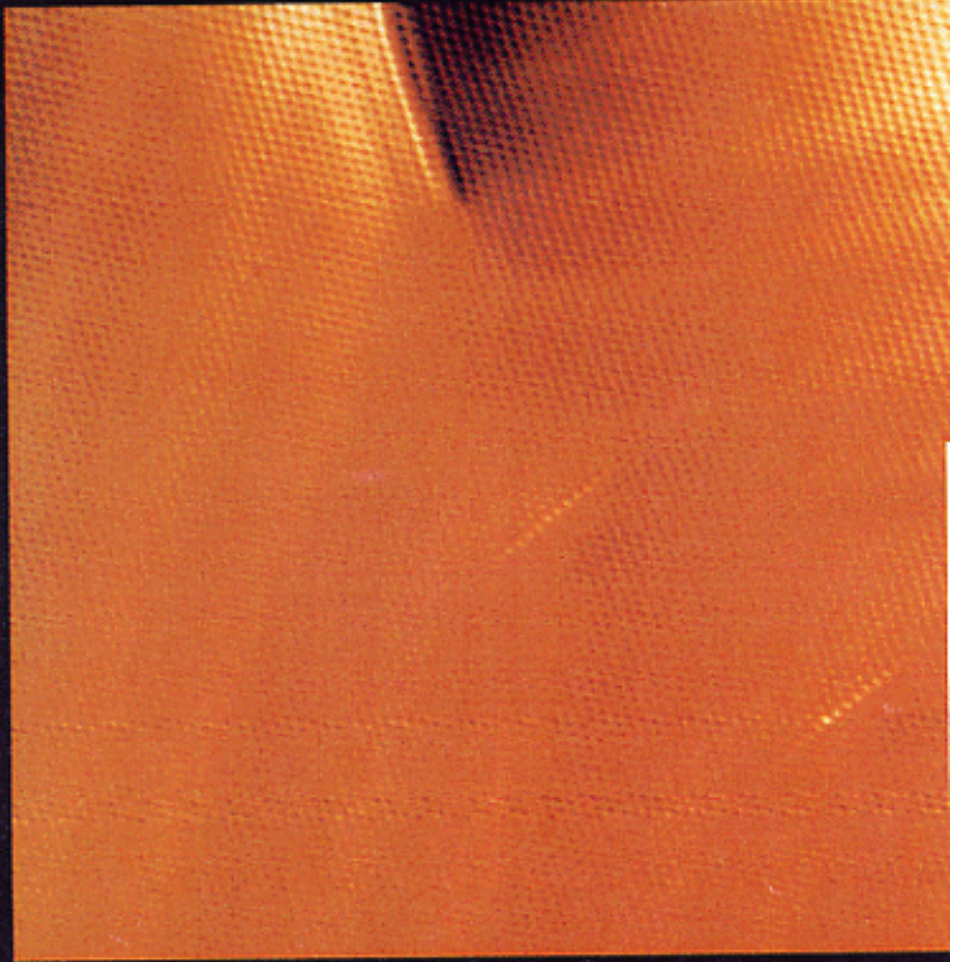
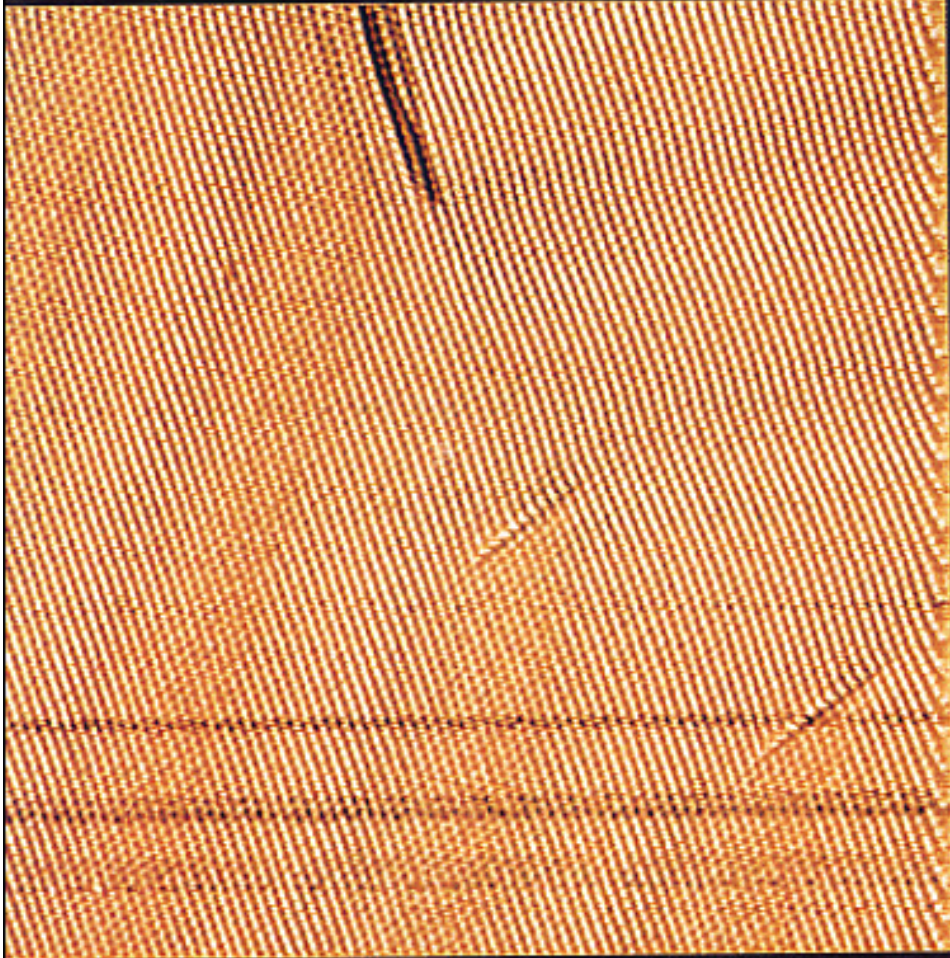
Co/Cu(100)

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

