

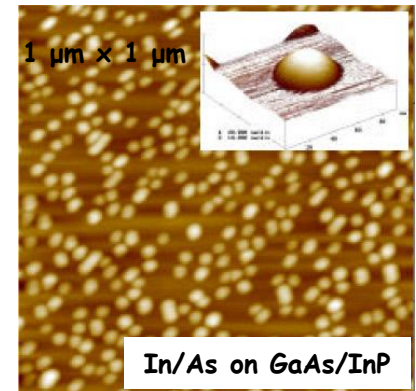
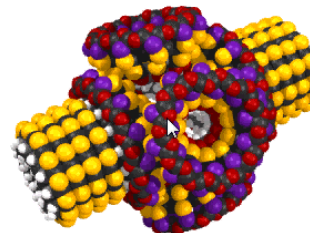
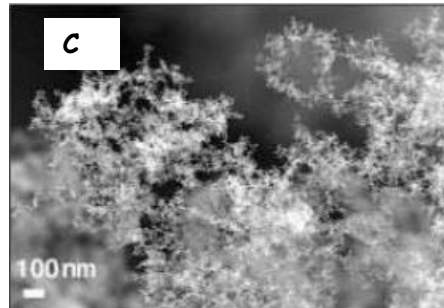
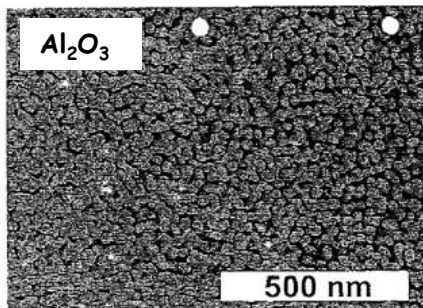
Typy nanoobjektů a jejich klasifikace

Dle normy **ISO/TS 27687** je základním parametrem pro třídění různých typů nanoobjektů počet souřadnic, ve kterých daná struktura splňuje interval rozměrů 1 – 100 nm:

- 0D nanoobjekty - vyhovují intervalu ve všech **3 souřadných osách** (nanočástice)
- 1D nanoobjekty - vyhovují intervalu ve **2 osách** (nanovlákná)
- 2D nanoobjekty - vyhovují intervalu v **1 souřadné ose** (nanodesky, nanovrstvy)

Dělení dle dalších morfologických znaků (**0D**):

- vrstvy, povlaky a objemy tvořené z **nanokrystalů**
- **porézní** (leptané) nanomateriály a **nanopěny** (*nanofoms*)
- **kvantové tečky** (*quantum dots*)
- **objemové nanomateriály** a **nanostroje** složené z makromolekul



Typy nanoobjektů a jejich klasifikace

Mezi **1D** nanoobjekty (nanovlákná) řadíme:

- **nanovlákná** (*nanofibers*) platí poměr $(x,y) : z > 1 : 3$; $x,y \in (1..100\text{nm})$
- **nanopásky** (*nanoribbons*) nanovlákná pravoúhlého tvaru, poměr rozměrů průřezu $> 2:1$
- **nanotyče** (*nanorods*) přímá plná nanovlákná
- **nanotrubice** (*nanotubes*) dutá nanovlákná
- **nanodráty** (*nanowires*) elektricky vodivá nebo polovodivá nanovlákná
- **kvantové dráty** (*quantum wires*) charakteristické vlastnosti dány kvantovým omezením
- **pilíře** (*pillars*) nanotyče nebo nanotrubice rostoucí kolmo k základně

Mezi **2D** nanoobjekty (nanodesky) řadíme:

- **vrstvy** (layers, films) - povlaky
- **deskovité nanokrystaly**
- **kvantové jámy** (quantum wells) soustava tenkých vrstev vykazující charakteristické vlastnosti závislé na rozměrech vrstev, dané kvantovým omezením
- **nanostěny** (*nanowalls*) dvourozměrné útvary rostoucí kolmo k základně
- **rovinné makromolekuly** např. grafen (jednoatomární vrstva grafitu)

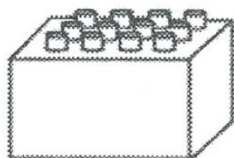
Typy nanoobjektů a jejich klasifikace

Schematické příklady některých typů nanoobjektů:

0D



nanočástice

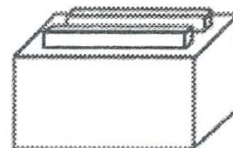


kvantové tečky

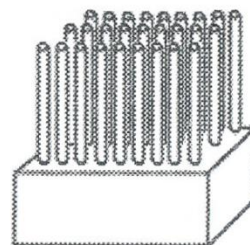
1D



nanovláčna

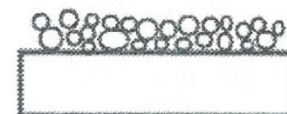


nanodráty

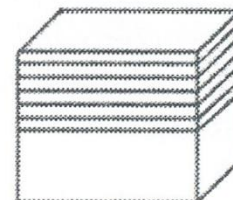


nanopilíře

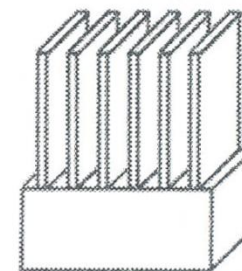
2D



nanokrystalické
vrstvy



kvantové jámy



nanodesky

(3D)



nanokrystalické
materiály



nanoporézní
materiály

Metody přípravy nanoobjektů

Přehled technik přípravy nanoobjektů metodami Top-Down a Bottom-up

fáze	metoda	kategorie	dimenze	technika	Top-down	Bottom-up
plynná	fyzikální	PVD	2	napařování, naprašování	✓	✗
				MBE, PLD	✓	✗
	chemická	CVD	2	TCVD, PACVD, ALD	✗	✓
		chem. reakce	0	spalování v plameni	✗	✓
				syntéza v plazmě, el. oblouku	✗	✓
				laser, UV, Rtg	✗	✓
kapalná	fyzikální	tažení	1	zvlákňování (HV)	✓	✗
		chem. reakce		VLS (vapour-liquid-solid)	✗	✓
		samoorganizace	2	Langmuir-Blodgettová (LB)	✗	✓
	chemická	chem. reakce	0,(1,2)	syntéza	✗	✓
				Sol-Gel procesy	✗	✓
pevná	litografie	maskové	2,(1,0)	UV-L, EUV-L, RTG-L	✓	✗
		bezmaskové	2,1,(0)	interferenční litografie (UV)	✓	✗
				focused laser beam (FLBL)	✓	✗
				E-beam lithography (EBL), FIBL, AFML	✓	✗
	fyzikální	deformace	0	ECAP, HPT, CEC,ARB	✓	✗

Depozice tenkých vrstev (2D nanoobjekty)

Schéma možných způsobů růstových mechanismů:

růstový mechanismus

homogenní

step propagation mechanism

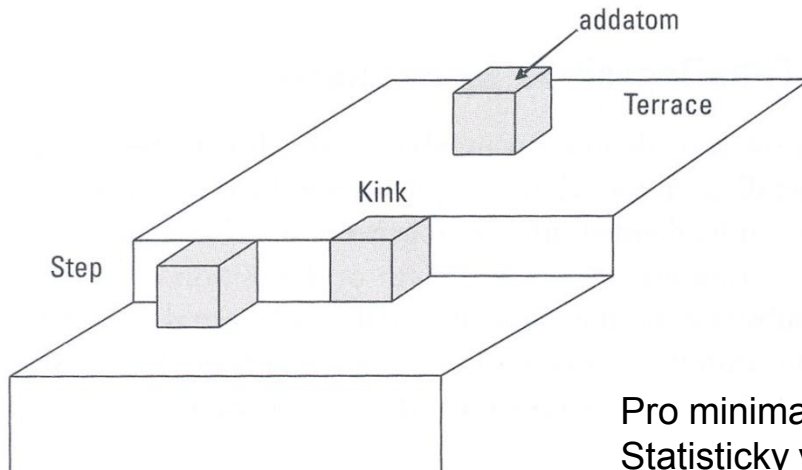
island growth

heterogenní

Frank-van der Merve model

Volmer-Weber model

Stranski-Krastanov model



Terrace – povrch se zvětší o 4 strany krychle (adatom)

Step – nárůst povrchu (energie) o 2 strany krychle

Kink – termodynamicky nejvýhodnější (povrch se nezvětší) tzv. *step propagation mechanism*

Pro minimalizaci povrchové energie je nejvýhodnější růst na (*kink*).
Statisticky však dosedne více atomů na (*terrace*) – důležitá migrace adatomů (povrchová difúze).

Schopnost povrchové difúze $\uparrow$ s $\uparrow$ T. **EPITAXNÍ RŮST!!!!**

Depozice tenkých vrstev (2D nanoobjekty)

Schéma možných způsobů růstových mechanismů:

růstový mechanismus

homogenní

step propagation mechanism

island growth

heterogenní

Frank-van der Merve model

Volmer-Weber model

Stranski-Krastanov model

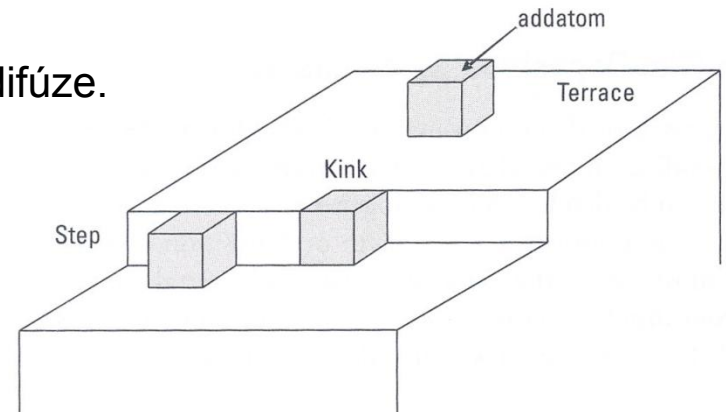
Tento mechanismus převládá při malé povrchové difúzi adatomů po povrchu substrátu. Adatomy mají malou energii nato, aby se „stihly“ přesunout do termodynamicky výhodné pozice (kink, step).

Naopak atomy na „terace“ mají tendenci se shlukovat a tvoří klastry v důsledku minimalizace povrchové energie.

Vzniklý klastr již není pohyblivý mechanismy povrchové difúze.

Podmínky: 1. ↓ teplota

2. ↑ depoziční rychlost



Depozice tenkých vrstev (2D nanoobjekty)

Schéma možných způsobů růstových mechanismů:

růstový mechanismus

homogenní

step propagation mechanism

island growth

heterogenní

Frank-van der Merve model

Volmer-Weber model

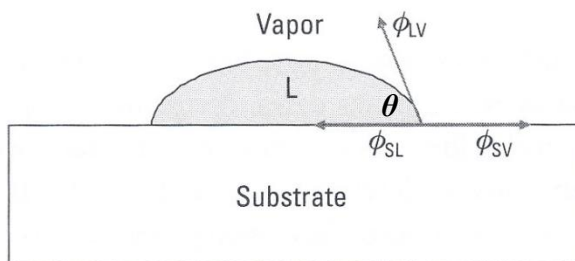
Stranski-Krastanov model

Růst deponovaného materiálu mechanismem „vrstva po vrstvě“ *layer-by-layer*

Podmínky: 1. malý rozdíl (< 15%) v mřížových parametrech substrát-deponovaný materiál

2. vliv elastické deformace je **zanedbatelný** → dominantní povrchová energie

3. deponovaný materiál dobře smáčí povrch substrátu



Youngova rovnice

$$\cos \theta = \frac{\phi_{SV} - \phi_{SL}}{\phi_{LV}}$$

$$\phi_{SL} + \phi_{LV} = \phi_{SV}$$

Kontaktní úhel 0° - kompletně smáčí

$$\phi_{SV} > \phi_{LV} + \phi_{SL}$$

Energ. výhodné LV + SL (smáčí)

$$\phi_{SL} > \phi_{SV} + \phi_{LV}$$

Energ. výhodné LV + SV (nesmáčí)

Depozice tenkých vrstev (2D nanoobjekty)

Schéma možných způsobů růstových mechanismů:

růstový mechanismus

homogenní

step propagation mechanism

island growth

heterogenní

Frank-van der Merve model

Volmer-Weber model

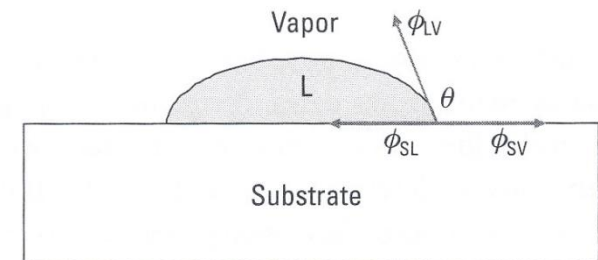
Stranski-Krastanov model

Růst deponované vrstvy probíhá mechanismem 2D izolovaných klastrů.

Podmínky: 1. povrch substrátu není zcela smáčen, malý rozdíl ($< 15\%$) v mřížových parametrech

2. platí relace $\phi_{SL} > \phi_{SV} + \phi_{LV}$

Růst vrstvy tedy probíhá tvorbou 2D izolovaných klastrů! **POZOR!!!** Neplést s režimem ostrůvkovitého růstu u homogenního mechanismu, ten je dán čistě kinetickými důvody. **Zde jiný princip!** Volmer-Weber model 2D ostrůvků u heterogenních filmů je výsledkem rovnováhy povrchové a mezifázové energie a je tedy výsledkem termodynamické rovnováhy.



Depozice tenkých vrstev (2D nanoobjekty)

Schéma možných způsobů růstových mechanismů:

růstový mechanismus

homogenní

step propagation mechanism

island growth

heterogenní

Frank-van der Merve model

Volmer-Weber model

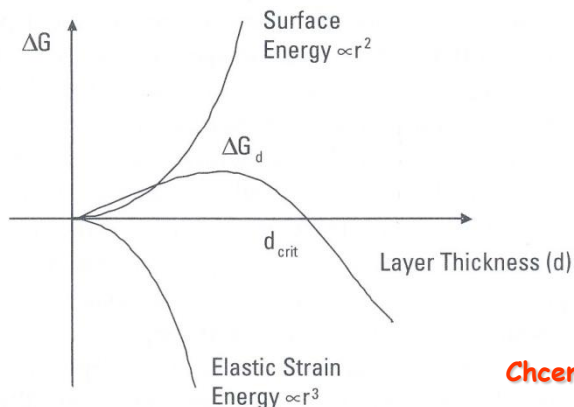
Stranski-Krastanov model

Růst deponované vrstvy probíhá mechanismem vrstva po vrstvě a následně tvorbou 2D klastrů.

Podmínky: 1. rozdílná hodnota mřížových parametrů deponované látky a substrátu

2. nutné zahrnout energii elastické deformace do celkové bilance

3. předpoklad úplného smáčení substrátu deponovanou látkou



Zpočátku probíhá růst layer-by-layer (dominantní minimalizace ϕ)

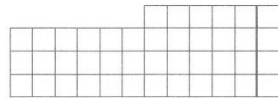
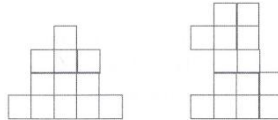
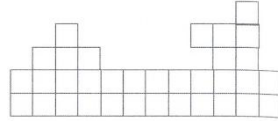
S rostoucí tloušťkou vrstvy sílí vliv rozdílnosti mřížových parametrů a projevuje se nárůst energie elastické deformace (proporcionální d^3)

Po dosažení kritické tloušťky vrstvy (d_{crit}) → růst 2D ostrůvkovité struktury

Chceme-li dosáhnout souvislé vrstvy, musíme se při depozici pohybovat v podkritické tloušťce filmu

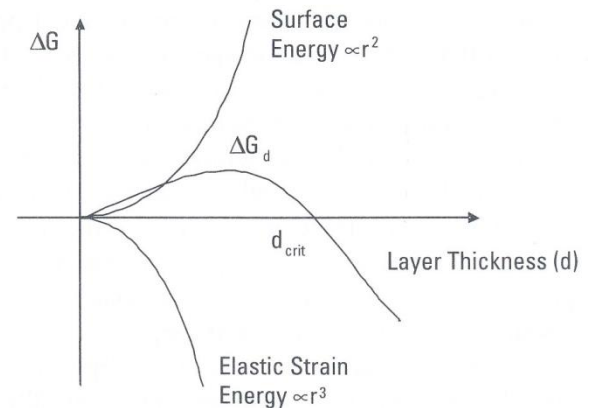
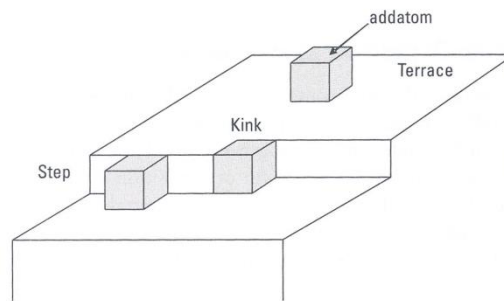
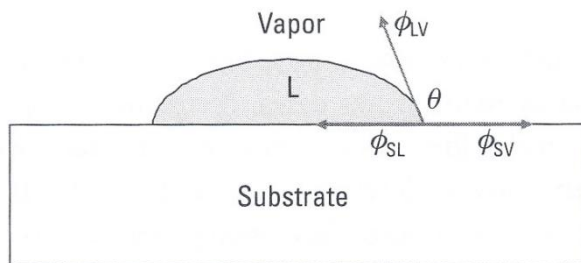
Depozice tenkých vrstev (2D nanoobjekty)

Základní charakteristiky růstových mechanismů tenkých filmů

zkratka	Typ růstového mechanismu		Shoda mřížového parametru	Růstové schéma	Energetický řídicí děj
	homogenní	heterogenní			
SP	✓	✗	ano	✗	difúze, $\uparrow T$
IG	✓	✗	ano	✗	difúze, $\downarrow T$
FvDM	✗	✓	přibližná ($> 85\%$)		min. ϕ , $\downarrow \theta$
V-W	✗	✓	přibližná ($> 85\%$)		min. ϕ , $\uparrow \theta$
S-K	✗	✓	není		min. ΔG

$$\phi_{SL} + \phi_{LV} = \phi_{SV}$$

$$\phi_{SV} > \phi_{LV} + \phi_{SL}$$



Depozice tenkých vrstev PVD procesy Napařování

Nejrozšířenější technika přípravy tenkých vrstev – hojně se využívá průmyslově.

Možno připravovat vrstvy o tloušťkách jednotek nm až μm .

Metoda založena na odpaření materiálu zdroje a kondenzaci na chladnějším substrátu. Přímočarý pohyb částic zdroje dokud nenastane srážka $\rightarrow$ koncentrace částic mezi zdrojem a substrátem musí být dostatečně malá, tedy je nutné prostor evakuovat.

Rozptýlená část atomů v důsledku srážek s reziduální atmosférou úměrná:

$$\xi = 1 - e^{-\frac{d}{l}}$$

d je vzdálenost zdroje od substrátu, l je střední volná dráha částic (atomů, molekul) vypařované látky

$$l = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi p d^2}$$

Pro střední volnou dráhu atomů platí:

k_B je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota p je zbytkový tlak plynů a $\sigma = \pi d^2$ je účinný průřez atomu (d je srážkový (kolizní) průměr)

Při depozici vrstev na rovinný substrát je nutné umístit substrát v dostatečné vzdálenosti L od odpařovaného materiálu, aby bylo dosaženo homogenní vrstvy.

Depozice tenkých vrstev PVD procesy

Napařování

$$\xi = 1 - e^{-\frac{d}{l}}$$

$$l = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi p d^2}$$

d_η = kolizní průměr z viskozity

d_B = kolizní průměr z druhého viriálového koeficientu
(odchylky tlaku od ideálního plynu)

$d_\rho = (M/\rho N_A)^{1/3}$ (odhad z hustoty kapaliny, při bodu varu nebo 20 °C)

plyn	d_η/pm	d_B/pm	d_ρ/pm	plyn	d_η/pm	d_B/pm	d_ρ/pm
He	258	256	376	CH ₄	380	382	398
Ne	279	275	303	N ₂ O	388	459	390
H ₂	297	293	361	CO ₂	390	407	360*
Ar	342	340	362	C ₂ H ₄	423	452	435
O ₂	354	358	360	SO ₂	429		418
vzduch	370		380	Cl ₂	440		422
CO	371	376	389	C ₆ H ₆	527		529
N ₂	375	370	386	CHCl ₃	543		511

*ze suchého ledu, z kapaliny při 20 °C: $d_\rho = 456 \text{ pm}$

Napařování

Hmotnost materiálu m potřebného k napaření vrstvy o tloušťce d lze určit z rovnice:

$$m = 4\pi L^2 d \rho k$$

ρ je hustota napařeného materiálu, L je vzdálenost zdroje par od substrátu a k je frekvenční faktor (typ zdroje, uspořádání komory)

$$\xi = 1 - e^{-\frac{d}{l}}$$

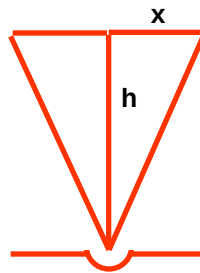
Pro hodnoty zbytkového tlaku plynu 10^{-3} Pa vychází střední volná dráha částic cca 5 m. Obvyklá vzdálenost zdroje od substrátu bývá $L \approx 0,5$ m, což je postačující.

Běžná hodnota pracovních tlaků bývá v intervalu $10^{-3} - 10^{-5}$ Pa.

Rozložení kondenzované hmoty na substrátu (homogenita vrstvy) závisí na typu zdroje par:

Bodový zdroj + rovnoběžná podložka

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}$$



Emitující ploška + rovnoběžná podložka

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^2}$$

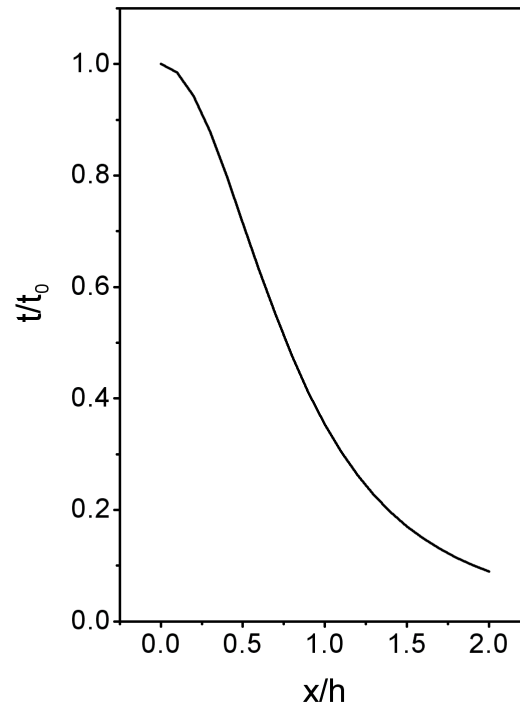
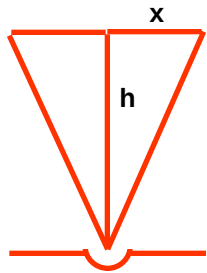
→ největší tloušťka t_0 je uprostřed, tzn. ve vzdálenosti h a do stran x ji ubývá

Napařování

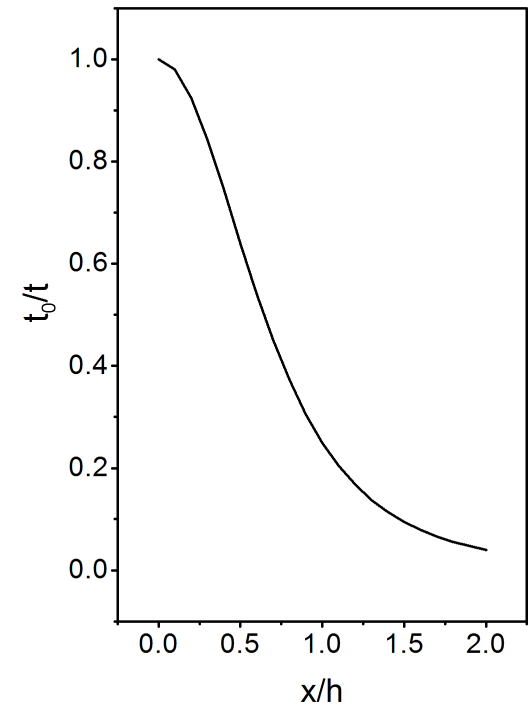
$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}$$

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^2}$$

Bodový zdroj

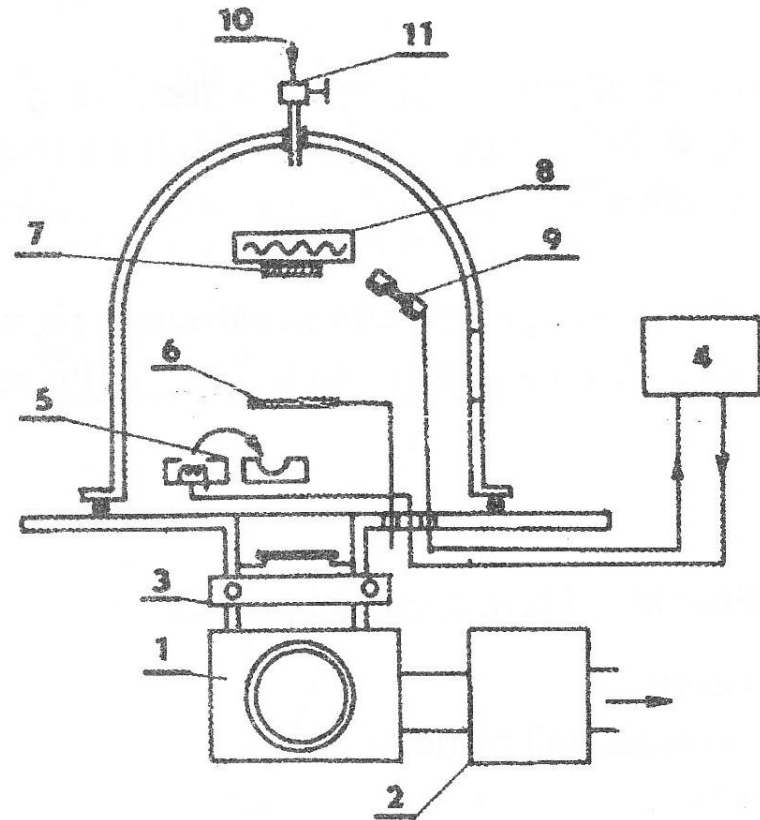


Emitující ploška



Napařování

- 1 - turbomolekulární vývěva
- 2 - rotační vývěva
- 3 - vymrazování
- 4 - regulace tloušťky a rychlosti napařování
- 5 - elektronové dělo
- 6 - clona
- 7 - podložky
- 8 - vyhřívaný držák
- 9 - krystalový měřič tloušťky
- 10 - přívod plynu
- 11 - jehlový ventil



Zdroje tepelné excitace:

- 1. Elektrický proud (odporový ohřev)
- 2. Elektronový svazek
- 3. Laserový svazek
- 4. Elektrická indukce

Napařování

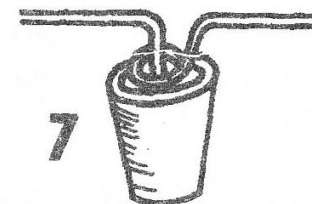
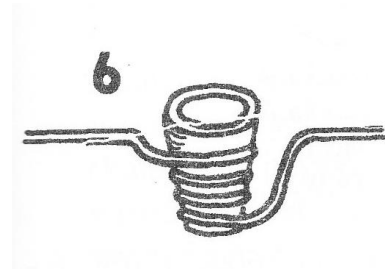
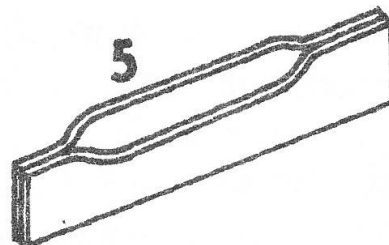
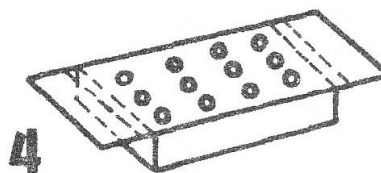
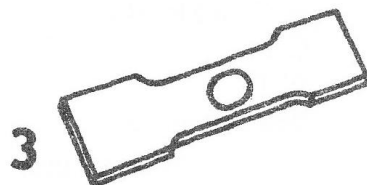
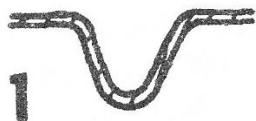
Typy odpařovadel (odpařovací lodičky)

kritická volba materiálu: co možná nejmenší chemická reakce s odpařovaným materiálem při vysoké teplotě

1 až 2...drátové lodičky

3 až 5...plechové lodičky

6 až 7...lodičky s kelímkem



Napařování

Vlastnosti odpařovaných látek a materiály pro lodičky

Materiál	Hustota (gcm ⁻³)	Bod tání (°C)	Odpařovací teplota* (°C)	Odpařovací zdroj**					
Ag	10,5	961	3	Mo,W,Ta	Zr	6,53	1860	5-6	C,E
Al	2,7	660	3-4	W,Ta	Ni-Cr	8,2	-	4-6	W,Ta
Au	19,3	1063	4	W,Mo	SiO-Cr			4-5	W
Be	1,9	1284	4	Ta,W, Mo	Al ₂ O ₃	3,6	2046	6	E
Bi	9,78	271	2	W,AO,Mo,Ta	CeO ₂	6,9	260C	5-6	W
C	1,2	3700	6	C (oblouk)	MgO	3 , 65	2640	6	E
Cr	6,8-7,1	1900	4	W	SiO ₂	2,1	1500	5-6	E
Cu	8,85-8,92		1084	4W,Ta	SiO	2,1	-	4	Mo,W,Ta
Fe	7,9	1530	4	W, AO	ThO ₂	9,69	3050	7	E
Ge	5,35	958	4	W,AO,C,E	Ta ₂ O ₅	8,7	1470	5	Ta,W,E
In	7,3	156	3	W, Mo	CdS	4,8	1750	3	W,Mo,Ta
Ni	8,85	1453	4	W,C,E	ZnS	3,9	1900	3	Mo,E
Pt	21,5	1773	5	W,C,E	CaF ₂	3,2	1360	3	Ta,W
Pb	11,3	328	4	Fe,Ni,W,Mo,AO,E	Na ₃ AlF ₆	2,9	1000	3	Mo
Se	4,5	22C	1	W,Mo	LiF	2,6	870	3	Ta
Si	2,4	1415	4	C,E	MgF ₂	2,9-3,2	1220	4	Ta,AO,W
Sn	7,28	232	3-4	Mo,AO	NaF	2,8	990	4	Mo,Ta,W
Ti	4,5	1727	5	W,C,E	PbTe	8,1	904	3	Mo,Ta,AO
Zn	7,13	420	2	W,C,Ta,Mo,AO	CdTe	6,2	1041	3	Mo,Ta
					NaCl	2,2	801	3	Ta,W,C

- 1 - 100-400°C, 2 - 400-800°C, 3 - 800-1200°C, 4 - 1200-1600°C, 5 - 1600-2100°C, 6 - 2100-2800°C, 7 - 2100°C, 7 - 2800-3500°C,

** W - wolfram, Mo - molybden, Ta - tantal, C - grafit, AO - Al₂O₃ (kelímek), E - elektronové dělo

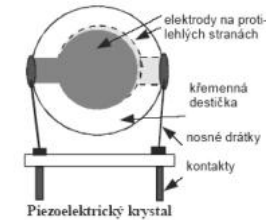
Napařování

In situ diagnostika tloušťky vrstev a rychlosti napařování

Stanovení tloušťky vrstvy je nejdůležitější informací pro kontrolovaný růst. Je možno provést následujícími způsoby:

- **Krystalová měrka**

- metoda dynamického vážení
- piezoelektrický krystal osciluje na vlastním kmitočtu, který se mění v důsledku změny hmotnosti krystalu (zanedbáváme elastické pnutí)



- **Vodivostní měrka**

- měření elektrického odporu
- problémy s velmi tenkými vrstvami (ostrůvkovitá vrstva)

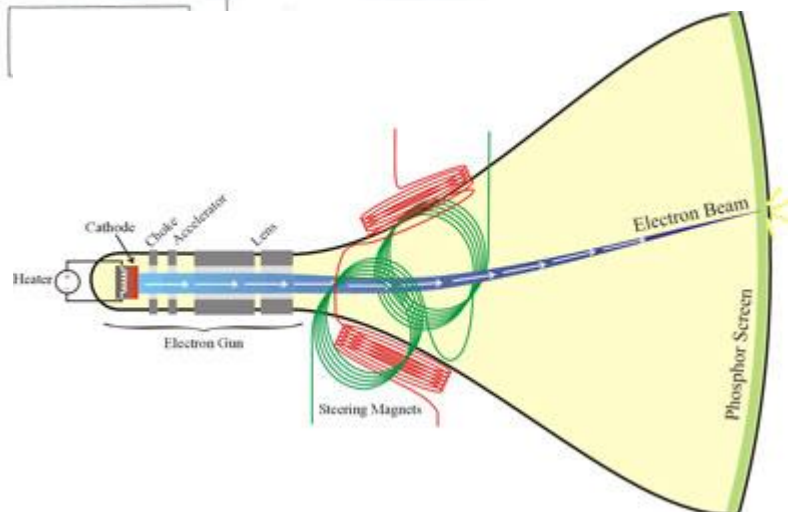
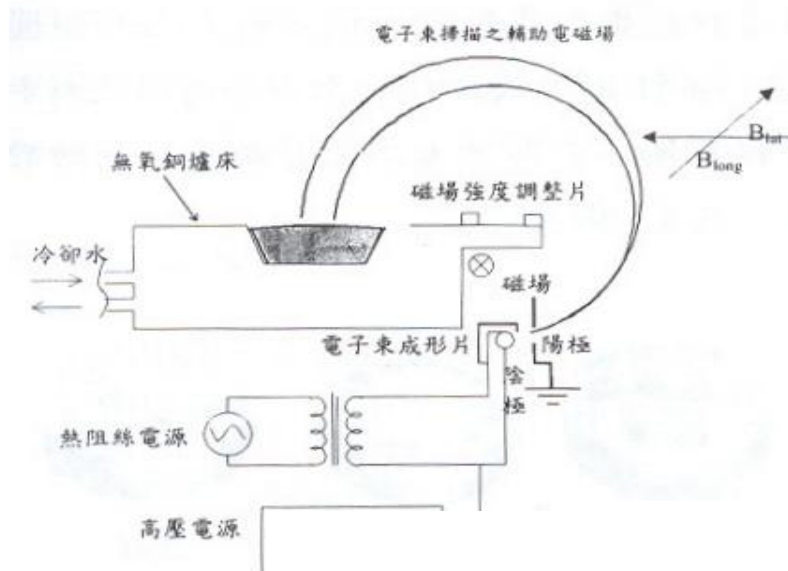
- **Ionizační měrka**

- !!!neměří přímo tloušťku vrstvy, ale proud par → rychlost vypařování
- důležitá ionizace částic
- měření iontového proudu (Ionty, na které působí vliv elektrického a magnetického pole, jsou zachytávány na anodě a vytváří tak elektrický proud, který je funkcí tlaku)

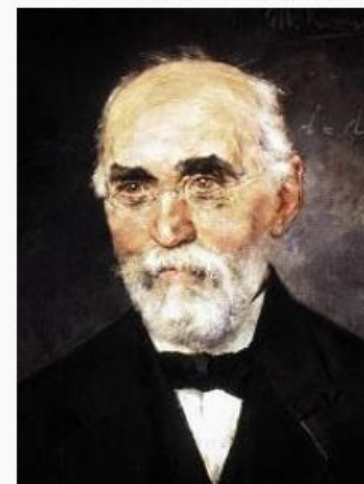


Napařování

Princip funkce elektronového děla



Hendrik Antoon Lorentz



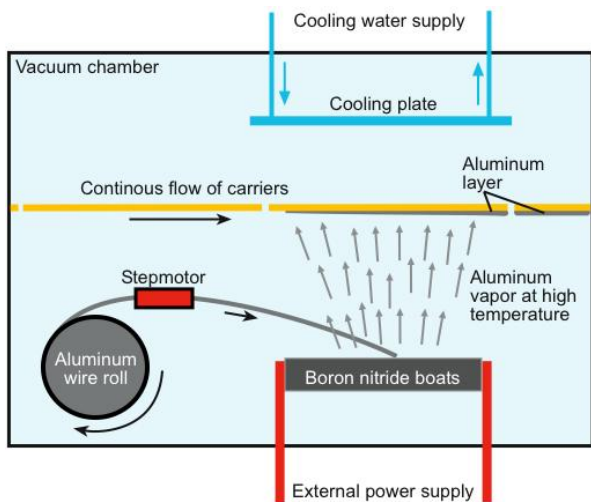
Hendrik Antoon Lorentz; autor malby: Menso Kamerlingh Onnes

Narození 18. července 1853
Arnhem, Holandsko

Úmrtí 4. února 1928
Haarlem, Holandsko

Napařování

Aparatury a průmyslová zařízení pro přípravu vrstev napařováním



Napařování

Výhody:

- relativně snadno dostupný pracovní tlak min. 10^{-3} Pa
- snadná kontrola tloušťky vrstvy (kmity piezokrystalů)
- nutnost „vyčistit vakuum“ (nižší tlaky ca 10^{-4} – 10^{-5} Pa)
- vysoké rychlosti růstu vrstvy (i 100 nm/min)
- směrovost napařování – nedochází k napařování materiálu, který „nevidí zdroj“

Nevýhody:

- ne všechny materiály jde odpařovat z odporové lodičky (el. dělo)
- velké objemy recipientů (dlouhé čerpací doby)
- směrovost napařování

Speciální napařovací metody

Některé látky

problematické pro napařování (příliš vysoký bod tání, látka se při obvyklém způsobu vypařování rozkládá)

Např. u uhlíku – vypařování v obloukovém výboji mezi dvěma grafitovými elektrodami

Metoda flash

- téměř okamžité vypaření malého množství látky, které se dostane do styku s rozžhavenou plochou vypařovadla
- metoda vhodná např. pro vícesložkové sloučeniny nebo směsi
- za určitých podmínek mohou být připraveny jako tenké vrstvy prakticky stejného složení jako výchozí materiál
- forma prášku

Exploze tenkého drátku

- modifikace metody flash
- napětí 1 až 10 kV; doba trvání impulsu řádově 10-100 ms
- teploty až desetitisíce K; také lze připravit C vrstvy



Speciální napařovací metody

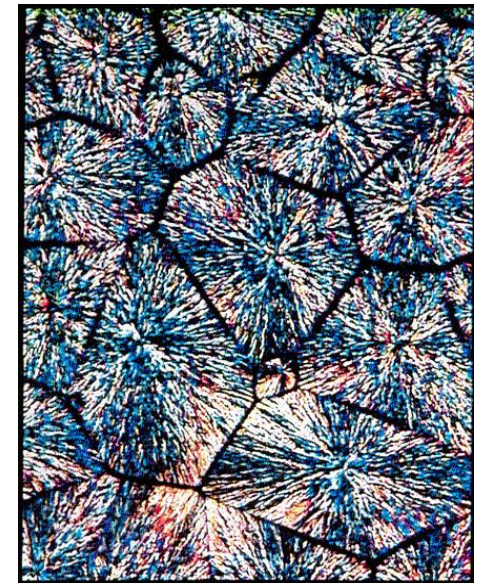
Pulzní laserová depozice (PLD)

- zdroj excitace (světelný zdroj) umístěn vně vypařovacího systému
- světlo vniká okénkem a je fokusováno na vypařovaný materiál (nejčastěji prášek)
- průnik řádově 100 nm, odpařování z povrchu
- lze dosáhnout vysoké vypařovací rychlosti (až 100 nm/s; energie 80 až 150 J, délka pulzu 2 až 4 ms)
- možno **deponovat složité organické makromolekuly**
- teplota zdroje ca 20000 K, termoionizace

Všechny tři metody (flash, exploze drátku, PLD):

- **velké odpařovací rychlosti**
- **částice mají vysokou energii**
- **částice jsou nabitě**

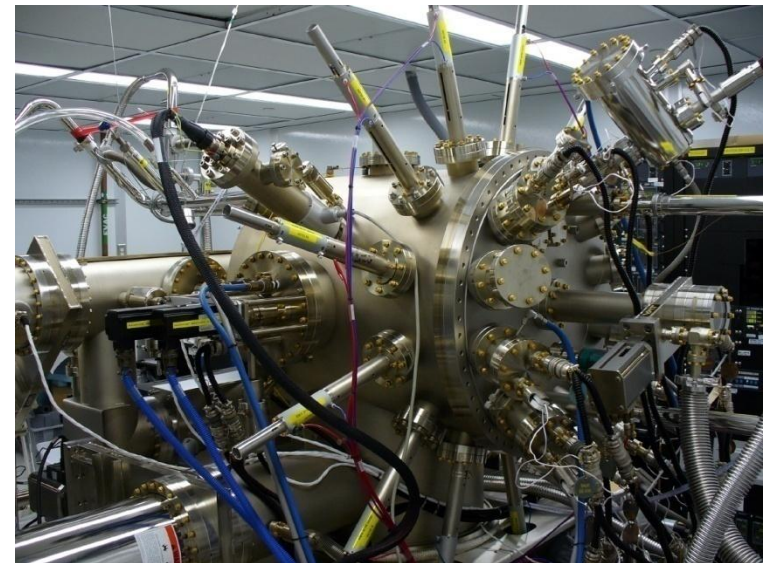
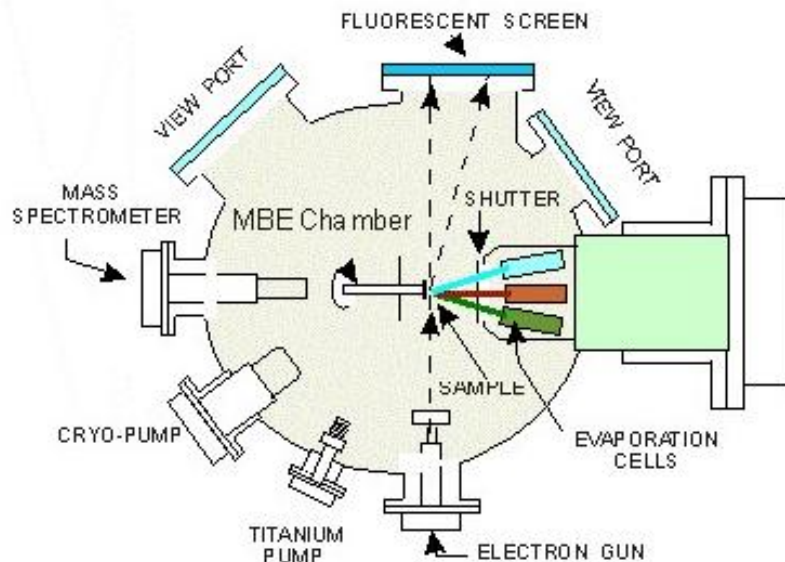
⇒ ovlivnění mechanismu vytváření tenké vrstvy, odlišné parametry od napařených vrstev běžnými metodami



Speciální napařovací metody

Epitaxe z molekulového svazku (MBE)

- sofistikovaný způsob napařování (Bell Laboratories, 60.léta 20.století)
- UHV aparatura, tlaky 10^{-8} – 10^{-9} Pa, vysoké nároky na čistotu vakua
- několik odpařovacích cel (Knudsenovy efúzní cely)
- možnost odpařovat jednotlivé prvky (Ga,As) za tvorby jejich sloučenin na podložce
- !!!striktně epitaxní růst!!!
- homogenní růstový mechanismus („step propagation“) – vysoká teplota podložky



Modely růstu napařovaných vrstev

Napařované vrstvy mohou být **amorfní**, **polykrystalické** či **monokrystalické**

Hlavními určujícími faktory jsou:

- materiál, materiál podložky (substrátu) a jeho teplota, podmínky napařování
- odplynění podložky před napařením
- energie dopadajících částic

Energie dopadajících částic

Odpařovací zdroj	Teplota zdroje	Energie (eV)
odporová lodička	2500 K	0,3
elektronový odpařovač	10000 K	1
laser	20000 K	3
explosí drátku	106 K	40
katodové naprašování		1-25

Depozice tenkých vrstev PVD procesy Naprašování

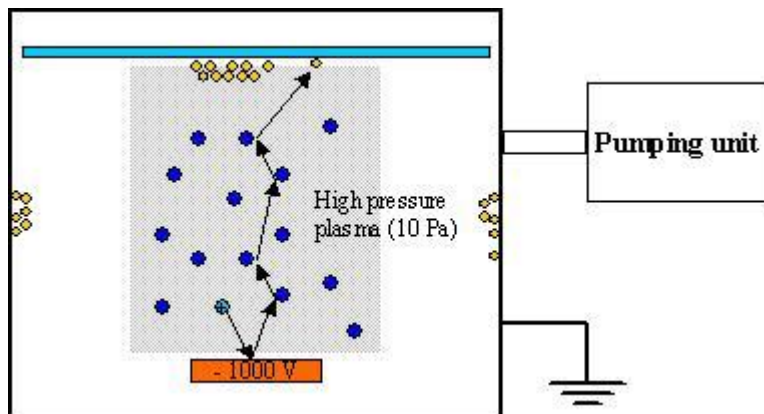
Zatímco mechanismus **napařování** využívá termální excitaci, **naprašování** je založeno na přenosu **momentu hybnosti**.

- energetické ionty (inertní plyn např. Ar) bombardují povrch terče (katoda) a předávají svoji kinetickou energii, která výrazně převyšuje vazebnou energii částic terče.
 - proces probíhá při $\uparrow$ tlaku ($10^{-1} - 10^{-3}$ Pa) než napařování v důsledku přítomnosti pracovního plynu
 - rozdílné vazebné energie $\rightarrow$ rozdílný naprašovací výtěžek γ
 - běžně Al, Cu, Ti, Ag, Au, W
 - i sloučeniny kovů TiN, TaN (s rozdílným naprašovacím výtěžkem – **NEVADÍ**)
- S ohledem na zdroj plazmy rozdělujeme 2 základní typy naprašování:

- **Dc naprašování**
 - ❖ lze provozovat v diodovém či triodovém uspořádání
- **RF naprašování** (lze naprašovat i nevodivé materiály - C, SiO₂, TiO₂)
 - + **Magnetronové varianty**

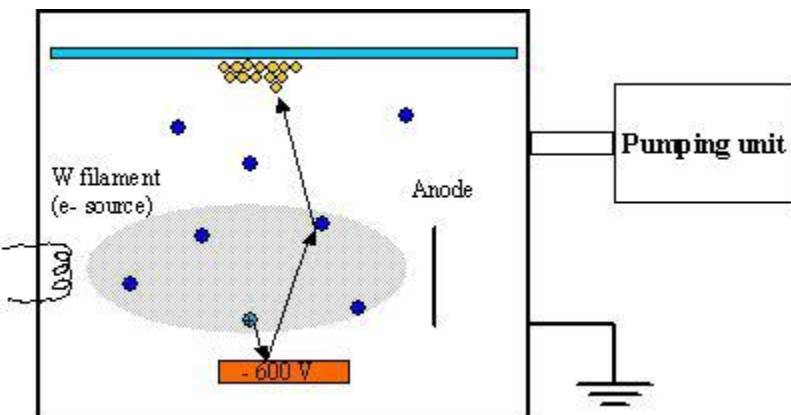
Naprašování – typy zařízení

Diodový systém



- relativně $\uparrow$ tlak pracovního plynu (4 – 15 Pa)
- ionizace Ar nárazy e^- mezi elektrodami
- $\uparrow$ tlak plynu vede k $\uparrow$ pravděpodobnosti kolize atomů
- tvorba porézních a $\downarrow$ adhezivních filmů
- malé rychlosti naprašování (kovy ca 1 mm/hod)

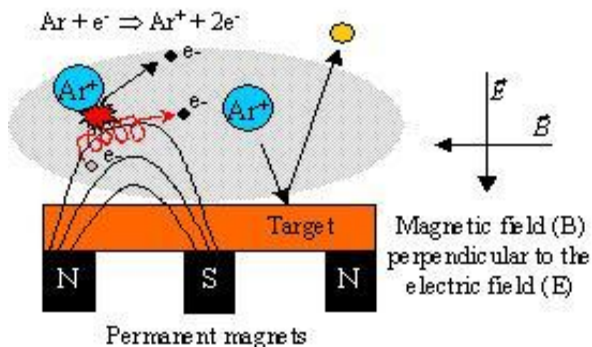
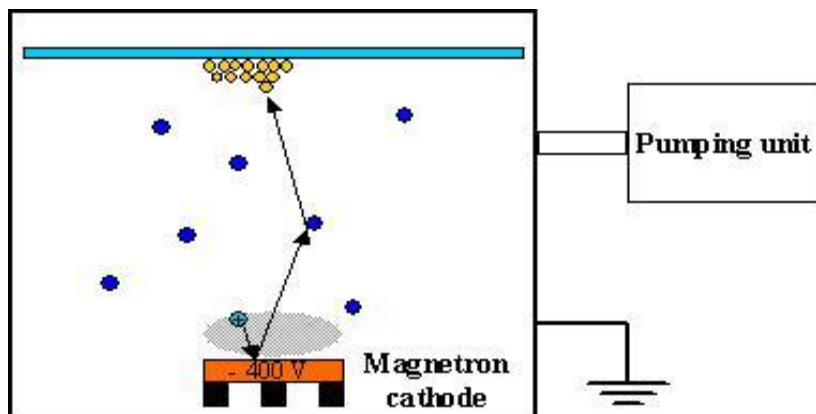
Triodový systém



- snížení pracovního tlaku (< 1 Pa)
- $\uparrow$ kvalita vrstev ($\downarrow$ porozita, $\uparrow$ adheze)
- vložena termoemisní W katoda a H_2O chlazená anoda
- $\uparrow$ elektronová hustota plazmy
- výrazně $\uparrow$ pravděpodobnost ionizace Ar a $\downarrow$ prac. tlak
- potenciál targetu reguluje iontový tok Ar

Naprašování – typy zařízení

Magnetronový systém

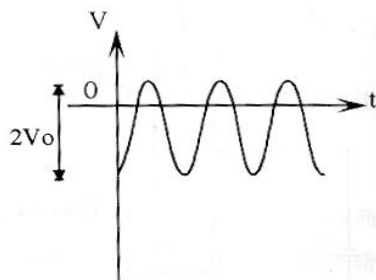
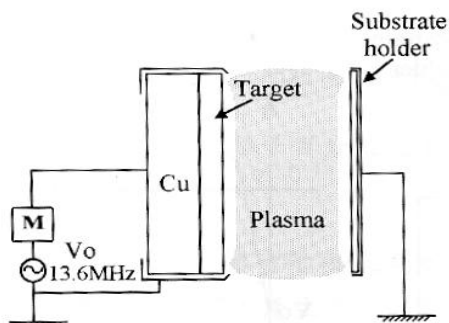


- paralelně k rovině targetu vloženo magnetické pole
- sekundární elektrony (emitovány targetem v průběhu bombardování Ar ionty) jsou zachyceny v blízkosti targetu
- nedochází k neefektivnímu rozptylu částic do krajů depoziční komory
- jeden elektron tak může způsobit několik ionizací než dojde k jeho rekombinaci
- ↑ rychlosti ionizace pracovního plynu
- významné ↑ depoziční rychlosti (ca 10 mm/hod.)
- ↓ pracovního tlaku (0.1 – 10 Pa)
- vysoce kvalitní vrstvy (↑ hustota, ↑ adheze)

❖ nerovnoměrné odprašování targetu vede k využití asi jen 30 % jeho plochy, což vede ke ↓ depoziční rychlosti s časem

Naprašování – typy zařízení

Rf systém



- systém obsahuje třetí elektrodu, jež je el. nevodivá
- mezi anodou a katodou je DC pole a vytváří se plazma jako u DC metody
- mezi katodu a izolační elektrodu přivedeno střídavé napětí v kmitočtu Rf (nejčastěji 13.56 MHz)

- povrch izolačního materiálu je v půlperiodách negativně nabit oproti plazmě a dochází k odprašování povrchu izolantu
- naprašování **vodivých i nevodivých** materiálů
- lze provozovat s magnetronem
- $\uparrow$ naprašovací rychlosti, $\downarrow$ tlak pracovního plynu
- vysoce kvalitní vrstvy (hustota, adheze)
- nejuniverzálnější metoda



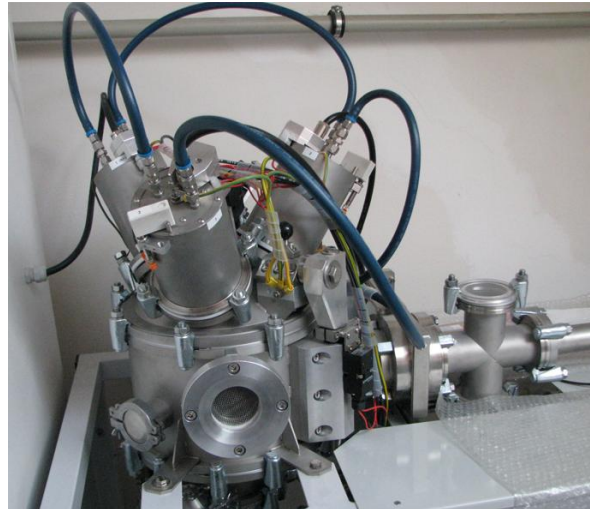
Obecné požadavky na naprašovací zařízení

- systém elektrod, který je umístěn v recipientu čerpaném vakuovou jednotkou
- zajištění dostatečné rychlosti čerpání ($\downarrow$ počáteční tlaky pro nízké ale „čisté“ vakuum)
- reprodukovatelné řízení a kontrola iontového proudu při daném a stálém tlaku pracovního plynu

Konstrukce by měla umožňovat

- velké rychlosti depozice na velkou depoziční plochu
- omezení ohřevu podložek teplotou plasmy (nutné chlazení)
- dostatečně malý pracovní tlak
- rovnoměrnost depozice (homogenní rozložení plazmového oblaku)

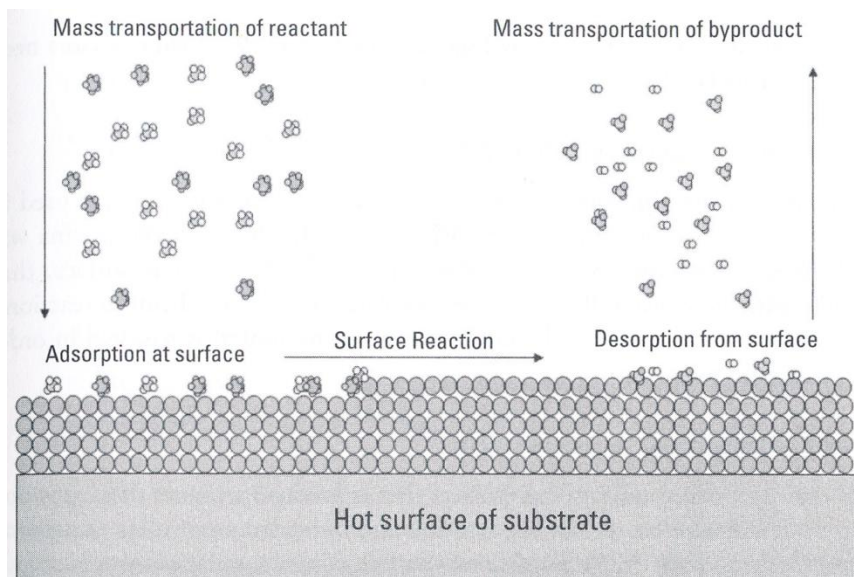
Vzhledem k principu metody dochází vždy k jevu tzv. **podprašování**. Velký rozdíl oproti napařování! I části, které přímo „nevidí“ na zdroj (katodu) jsou naprášeny materiálem terče. V důsledku rozptylu atomů srážkami s atomy a ionty pracovního plynu.



Depozice tenkých vrstev CVD procesy

Na rozdíl od PVD procesů, dochází u CVD procesů k chemické reakci na povrchu substrátu. Typický CVD proces zahrnuje tyto kroky:

- vstup reakčních plynů (prekurzorů) z plynného/kapalného zdroje k povrchu substrátu
- adsorpci reaktantů na povrch substrátu
- chemická reakce na povrchu substrátu za vzniku požadované vrstvy
- desorpce vedlejších produktů reakce z povrchu substrátu
- odstranění (vakuová pumpa) vedlejších produktů a nezreagovaných reaktantů



Typy pekurzorů

Jednoho typu (molekuly jedné látky)- pak dochází pouze k **termálnímu rozkladu prekurzoru** na zahřáté podložce.

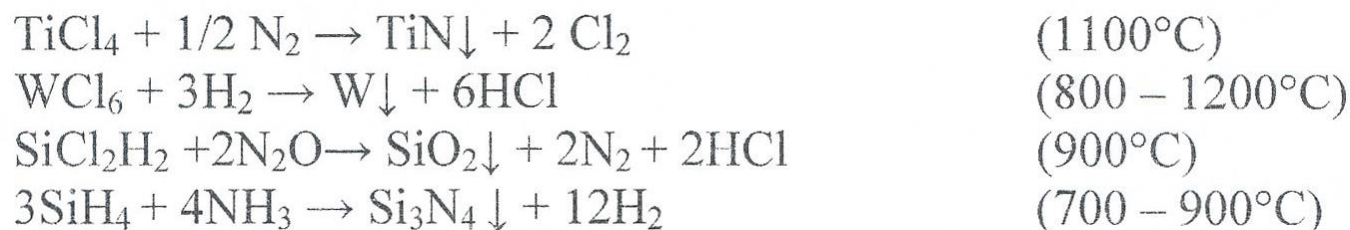
Více reaktantů - obsahují zpravidla **prekurzor a redukční činidlo**.

Depozice tenkých vrstev CVD procesy

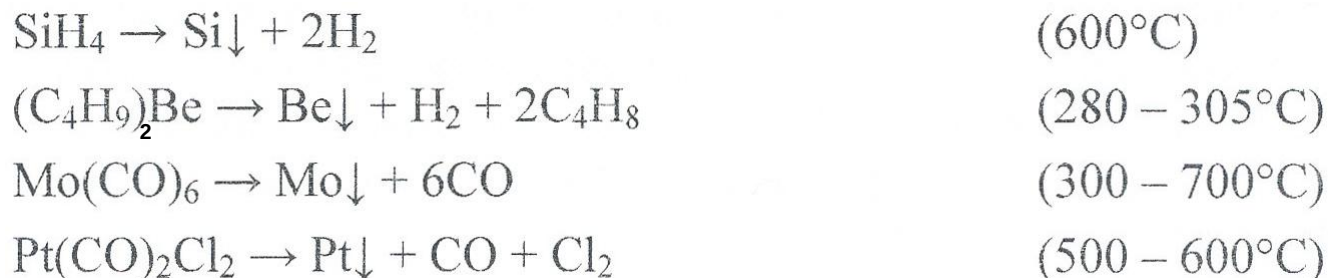
Nejběžnější metodou aktivace CVD procesu je změna teploty prekurzorů (800 – 2000 °C) – TCVD (*Thermal CVD*)

↑Teplota podložky dosažena: A) vířivými proudy (elektrickou indukcí)
C) sáláním z blízkého odporového tělesa
D) laserem

Příklady chemických reakcí prekurzorů s redukčními činidly a aktivační teploty:



Příklady termických rozkladů prekurzorů:



!!!homogenita tepelného pole v reaktoru – homogenní vrstva!!!

Depozice tenkých vrstev CVD procesy

Nevýhody TCVD

- vysoká hodnota aktivační teploty některých procesů
- dlouhodobé vystavení substrátů (podložek) ↑ teplotě (několik min)
- dostatečně tepelně odolné substráty, homogenita teplotního pole!!!
- velké zbytkové pnutí deponovaných vrstev

Pokročilé metody aktivace chemických reakcí – plazmou aktivované procesy (PACVD)

- k aktivaci dochází zahřátím, ionizací nebo disociací prekurzorů v plazmě
- značná redukce teploty podložky
- tlak plazmy (1 Pa – 1 kPa), stejnosměrné i střídavé zdroje
- vodivé i nevodivé materiály

Nevýhody PACVD

- problémy se stechiometrií deponovaných vrstev
- depozice zbytkových produktů chem. reakcí a plynů
- leptání povrchu vrstev, defekty

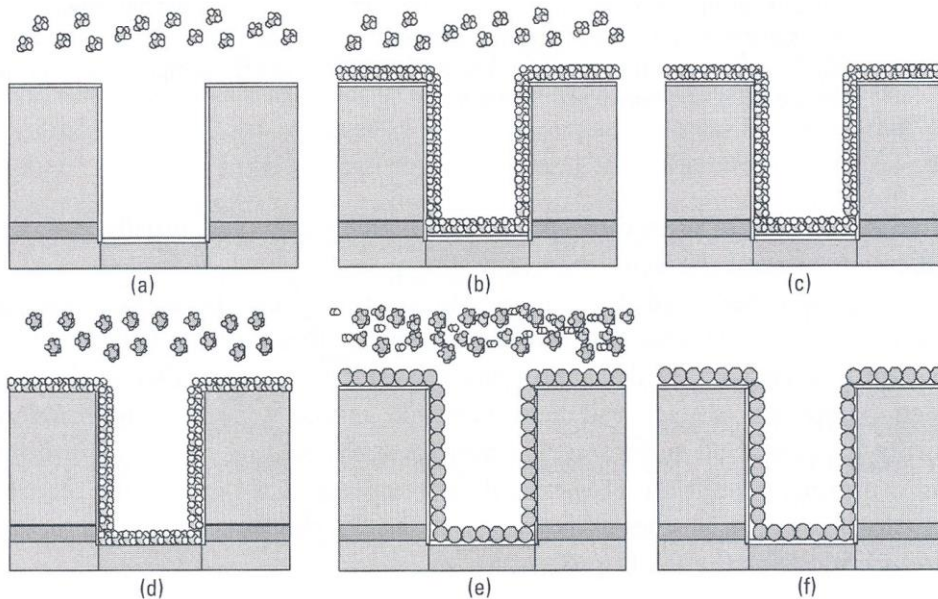
Materiál:	Depoziční teplota (°C)	
	TCVD	PACVD
Monokryst. Si	1000–1250	750
Polykryst. Si	650	200–300
SiN	900	300
SiO ₂	800–1100	300
TiC	900–1100	500
TiN	900–1100	500
WC	1000	325–525

Speciální CVD procesy - ALD

ALD (*Atomic Layer Deposition*) využívá skutečnosti že za ↓ teploty je depoziční rychlost řízena povrchovou reakcí (adsorpcí) **nezávisle na transportu** hmoty

Cyklus ALD depozice:

- a) Zavedení reaktantu 1 do reakční komory.
- b) Úplná absorpce reaktantu 1 na povrchu substrátu.
- c) Odsátí neadsorbovaného zbytku reaktantu 1.
- d) Zavedení reaktantu 2 do reakční komory.



e) reaktant 2 zreaguje s monovrstvou reaktantu 1 a vytvoří monoatomární vrstvu požadovaného filmu. Reakce je samořízena dostupností reaktantu 1.

f) odstranění zbytku reaktantu 2 a vedlejších produktů reakce

g) opakování kroků a) – f) do dosažení požadované tloušťky vrstvy

Příprava vrstev samoorganizací

Procesy samoorganizace (samosestavování) jsou základem vzniku a růstu všech biologických organizmů.

- důležitá přítomnost protichůdných silových účinků jednotlivých složek materiálu (částí molekul)
- **hydrofilní - hydrofóbní** interakce, kapilární, VdW či Coulombické síly, vodíkové můstky
- vznikají uspořádané struktury v široké velikostní škále (atomy, molekuly)
- nutné zajistit dostatečnou pohyblivost jednotlivých složek (kapalné roztoky, rovinné povrchy)
- cíleně se samoorganizace využívá při tvorbě monomolekulárních či vícevrstevných organických s.

Výhody procesů samoorganizace

- jednoduchost realizace a rychlost procesu
- velké množství vytvořeného materiálu ↓ výrobní náklady

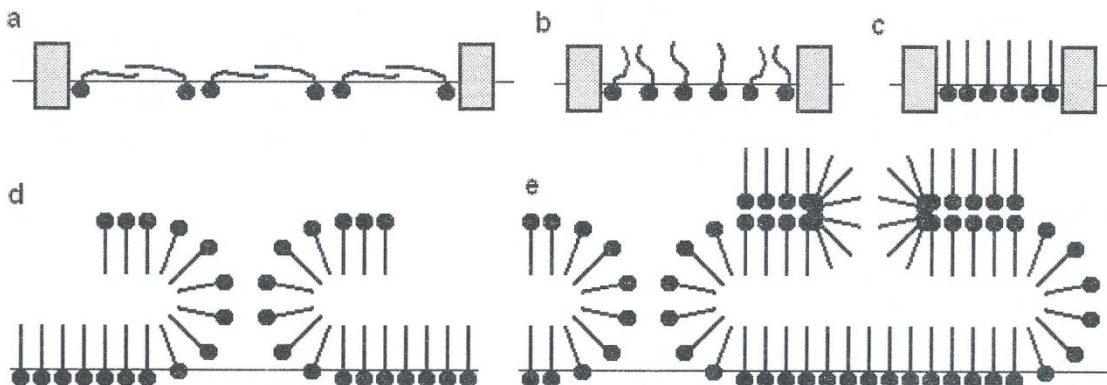
LB filmy (*filmy Langmuira-Blodgettové*)

- temperovaná teflonová vana s dvěma pevnými a dvěma posuvnými bočnicemi
- uvnitř kapalina na kterou se kápne roztok molekul deponované vrstvy
- molekuly zaujmají na povrchu kapaliny monomolekulární vrstvu

Příprava vrstev samoorganizací

LB filmy – schéma přípravy

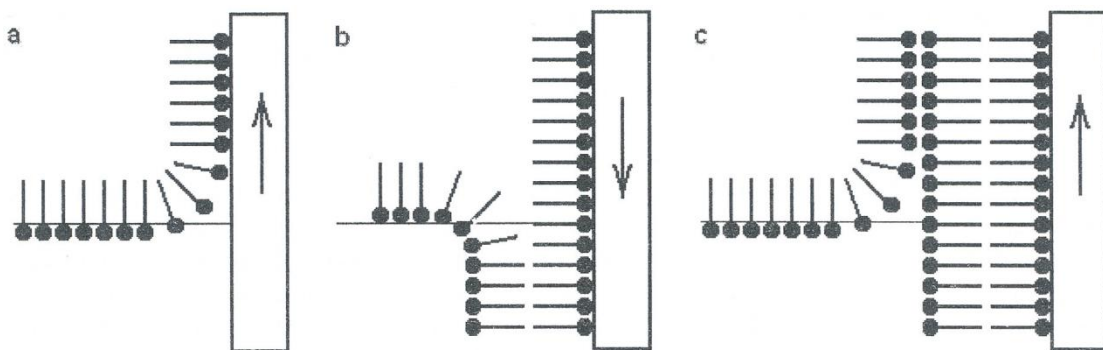
1. Krok – organizace amfifilních molekul



- a) „plynná“ fáze vrstvy
- b) „kapalná“ fáze vrstvy
- c) „pevná“ fáze vrstvy
- d) počátek kolapsu monomolekulární vrstvy
- e) kolaps vrstvy a vznik různých typů vícevrstevných micel

- Kontrola procesu měřením povrchového napětí mezi kapalinou a vrstvou
- při $\uparrow$ stlačení vrstvy dojde k odtržení hydrofilního zakotvení vrstvy molekul
- následné přeuspořádání do vícevrstevných lamelárních struktur

2. Krok – nanášení vrstev



- a) nanášení 1. vrstvy na hydrofilní substrát
- b) nanášení 2. vrstvy na hydrofóbní substrát
- c) Nanášení další vrstvy při vynořování

Příprava vrstev samoorganizací

LB filmy – nevýhody

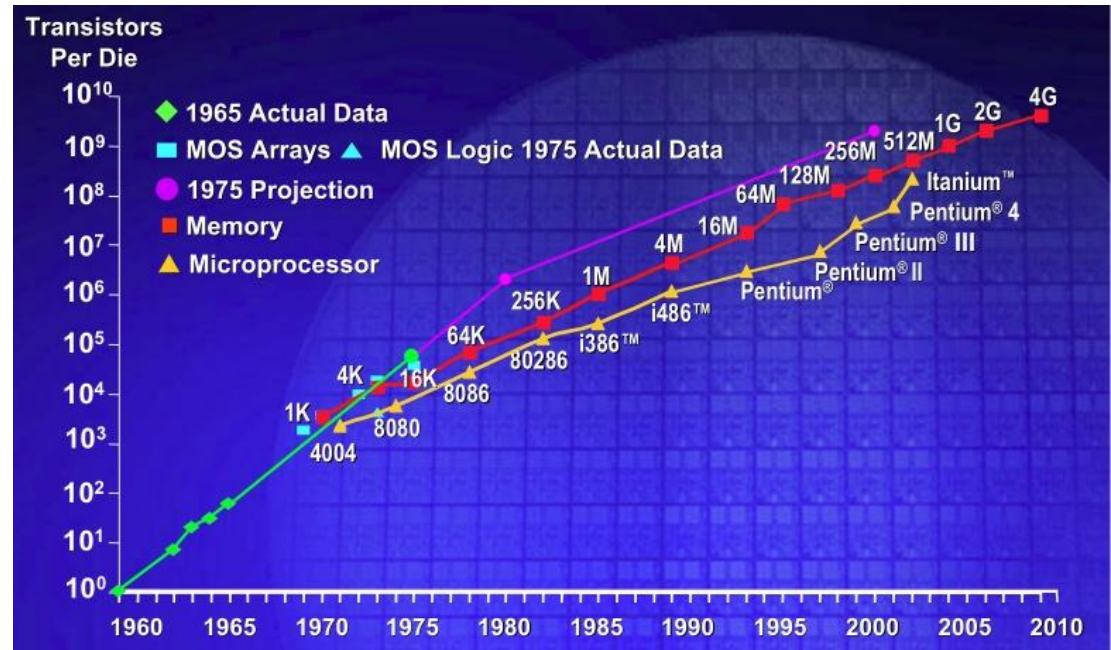
- problémy se stabilitou vrstev
- slabá fyzikální interakce (Van der Waalsovy síly)
- lze překonat tvorbou filmů z materiálů schopných polymerace
- CHEMISORPCE – zakončení organických molekul se přímo naváže na chemicky reaktivní substrát

Elektronika - Vývoj integrace tranzistorů

What Is Moore's Law?

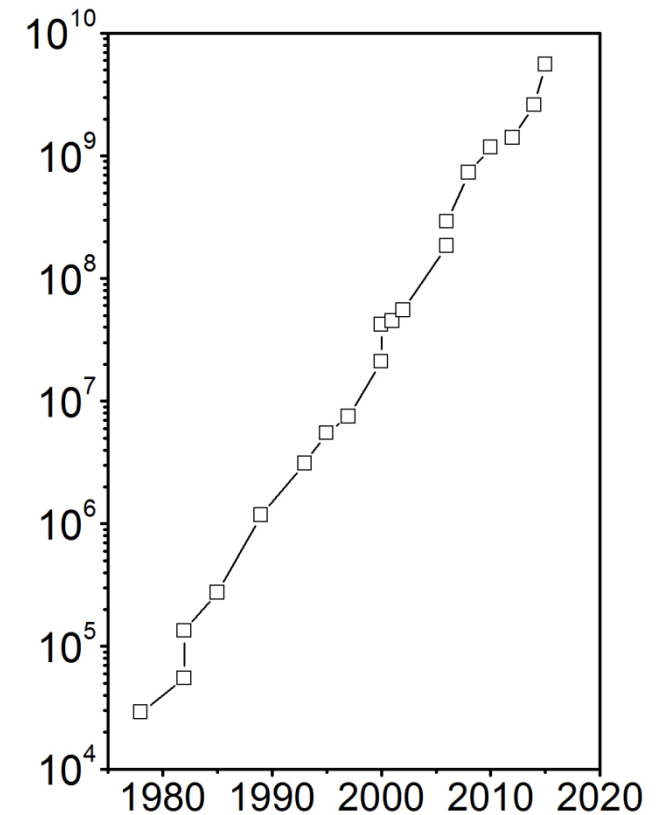
"The number of transistors incorporated in a chip will approximately double every 24 months."

—Gordon Moore, Intel Co-Founder



Moore's Law

Rok	Model	Počet tranzistorů
1978	8086	29 000
1982	80186	55 000
1982	80286	134 000
1985	80386	275 000
1989	80486	1 180 235
1993	Pentium	3 100 000
1995	Pentium Pro	5 500 000
1997	Pentium II (Klamath/Deschutes)	7 500 000
2000	Pentium III (Coppermine)	21 000 000
2000	Pentium 4 (Willamette)	42 000 000
2001	Pentium III (Tualatin)	45 000 000
2002	Pentium 4 (Northwood)	55 000 000
2006	Pentium 4 (Cedar Mill)	184 000 000
2006	Core 2 Duo (Conroe)	291 000 000
2008	Core i7 (Bloomfield)	731 000 000
2010	Core i7 (Gulftown)	1 170 000 000
2012	Core i7 (Ivy Bridge)	1 400 000 000
2014	Core i7 (Haswell-E)	2 600 000 000
2014	Xeon (Haswell-E5)	5 560 000 000



Litografické techniky 2D nanoobjektů

CVD, PVD a jiné speciální techniky → tenké 2D vrstvy s tloušťkou od jednotek nm

!!!Příčný rozměr těchto struktur není ničím omezen!!!

Litografické techniky – technologie přípravy příčně strukturovaných tenkých vrstev

- z řeckého *lithos* (kámen) a *grapho* (psát)
- vytváření vzorů odstraňováním původního materiálu
- kombinace lokálního odstranění materiálu a tak globální či lokální depozice vrstev
- lze připravit složité, ve **3 souřadnicích** strukturované systémy
- hlavní uplatnění – elektronika (čipy počítačů, paměti)

litografie

využívající masku

- kontaktní
- proximitní
- projekční

bezmasková (přímé psaní motivů)

- laser
- UV a Rtg záření
- svazky částic (elektrony, ionty)

Maskové litografické techniky - fotolitografie

1. Výroba stínové masky (ca 100nm tlustá Cr vrstva na průhledné podložce)
2. Dle požadované přesnosti se volí způsob přípravy
 - fotografický proces, laserové vypalování
 - přímým zápisem metodou elektronové či iontové litografie
3. Nanesení vrstvy fotocitlivého materiálu (fotorezistu) na substrát
 - pozitivní → ozářené části fotorezistu jsou při vyvolání odstraněny (častější)
 - negativní → vyvoláním odstraněny neozářené části fotorezistu
 - spin coating (0.5 – 3 μm) ~ rychlost rotace, viskozita
4. „Soft Bake“ proces mírného vypékání (5 – 30 min, 60 – 100°C)
5. Vyvolání fotorezistu (proces principiálně stejný jako u fotografií)
6. „Hard bake“ vypékání (20 – 30 min, 120 – 180°C) ↑ adheze
7. Depozice tenké vrstvy
8. Substrát připraven na proces leptání (**vývoj fotorezistu**)
9. Pro vytvoření složité vícevrstvé struktury je nutné celý proces opakovat
10. Odstranění veškerého polymerního rezistu (1-methyl-2-pyrrolidone)

Rozlišení dosahované fotolitografickou technikou omezeno difrakčními jevy

Teoretické rozlišení závisí na vlnové délce expozičního záření a uspořádání fotolitografického procesu

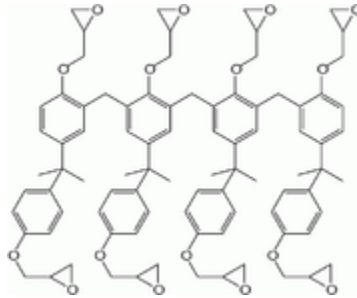
Maskové litografické techniky - fotolitografie

Materiály pro mikrotechnologie– fotorezisty

materiály citlivé na některé druhy elektromagnetického záření

Pozitivní rezisty – exponované části se odleptají (ozářením dochází k porušení vazeb polymerních řetězců) » některé polymery na bázi DNQ-Novolak či polyimidové

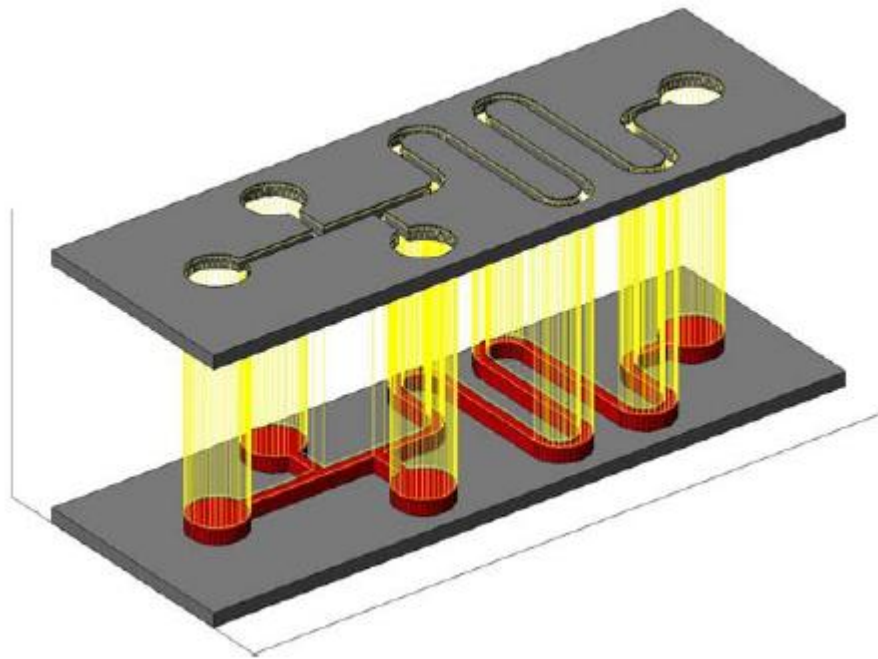
Negativní rezisty – exponované části zůstávají (fotochemickou reakcí dochází k zesíťování a vytvrzení) » rezisty na bázi epoxidů, SU-8, některé polyimidové



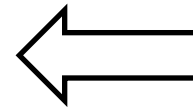
U některých rezistů může též během záření dojít ke změně polarity jeho komponent:

hydrofilní molekuly $\longleftrightarrow$ hydrofobní molekuly

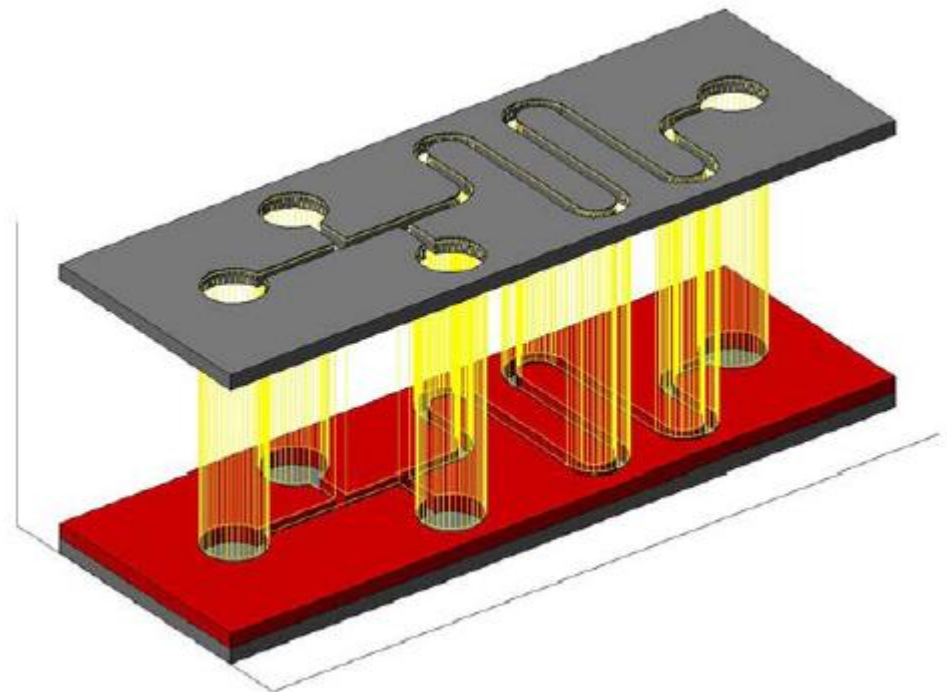
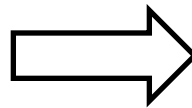
Maskové litografické techniky - fotolitografie



Negativní fotorezist
(např. SU8)



Pozitivní fotorezist
(např. FOTURAN)



Maskové litografické techniky - fotolitografie

Fotolitografie

- » klíčový proces při vytváření mikrostruktur
- » přenesení dané struktury na povrch strukturovaného substrátu

Princip

- » selektivní ozáření fotorezistu naneseného na povrch substrátu
- » následné odstranění a odleptání exponovaných (PR), nebo neexponovaných (NR) částí fotorezistu

Zařízení

- » yellow room
- » zařízení na nanášení tenkých vrstev fotorezistu na substrát (spin coater)
- » zařízení na vyrovnání masek (mask aligner)
- » chemický mokrý pracovní stůl
- » pec
- » cena 250 000 euro (ručně ovládané)
až 850 000 euro (plně automatizované)



yellow room

Maskové litografické techniky - fotolitografie

Fotolitografie – hlavní kroky

- 1. čištění substrátu** – odstranit veškeré nečistoty z povrchu substrátu (RCA proces – tři po sobě jdoucí kroky chemického čištění)
- 2. nanesení rezistu** – nanesení fotosenzitivního polymeru na substrát (spin coater)
- 3. expozice** – vlastní ozáření fotosenzitivního polymeru přes masku s požadovaným vzorem
- 4. vývoj fotorezistu** – odstranění nebo odleptání (chemické = odleptání, fyzikální = vypařování, použití plasmy)



zařízení na čištění substrátu



zařízení na vývoj fotorezistu



zařízení na nanášení vrstev fotorezistu



zařízení na seřizování masek (mask aligner)

Maskové litografické techniky - fotolitografie

Čištění substrátu – RCA proces

1. Odstranění organických nečistot a pevných částic RCA-1

5 dílů deionizované vody

1 díl čpavkové vody (29 wt.% NH_3 ve vodě)

1 díl koncentrovaného H_2O_2 (30% H_2O_2)

Proces probíhá při teplotě 75 – 80°C po dobu 10min. Odstranění organických residuí a adsorbovaných částic v důsledku změny Zeta potenciálu povrchu substrátu a jejich odpuzení. Tvorba tenké vrstvičky oxidu křemičitého ($\sim 10\text{\AA}$).

2. Odstranění oxidické vrstvy RCA-2

zředěný roztok HF v poměru 1:50 ve vodě

ponoření na 15s, teplota 25°C

3. Iontové čištění RCA-3

6 dílů deionizované vody

1 díl vodného roztoku HCl (37 wt.% HCl)

1 díl koncentrovaného H_2O_2 (30% H_2O_2)

Tabulka 1: Čistící roztoky

Označení	Složení roztoku	Poměry	Popis
RCA-1	$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 5	Odstranění organických látek
RCA-2	$\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$	1 : 50	Odstranění oxidů a iontových zbytků
RCA-3	$\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 6	Odstranění kovových zbytků

Proces probíhá při teplotě 75 – 80°C po dobu 10min. V tomto kroku jsou odstraněna poslední stopová množství kovových (ionty) kontaminantů, která mohla být zanesena v kroku 1.

Maskové litografické techniky - fotolitografie

Čisté prostory



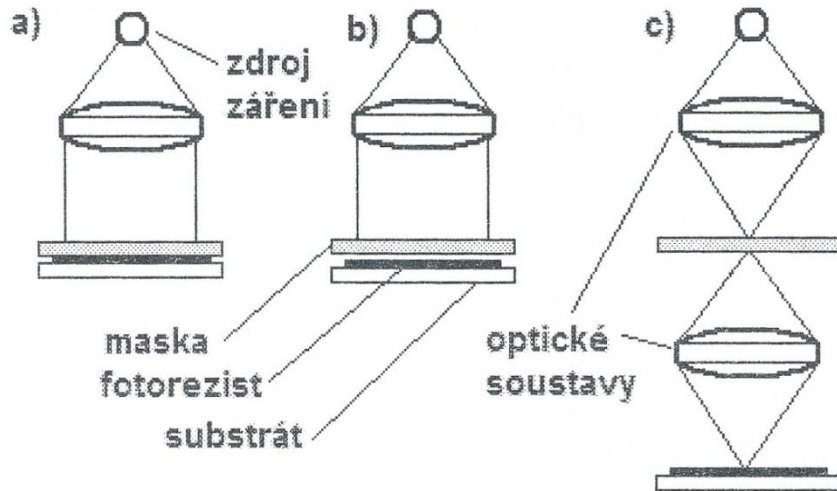
HEPA filtrace – High Efficiency Particle Filters

ISO klasifikace čistých prostor podle počtu částic dané velikosti v kubickém metru

Classification	$\geq 0.1 \mu\text{m}$	$\geq 0.2 \mu\text{m}$	$\geq 0.3 \mu\text{m}$	$\geq 0.5 \mu\text{m}$	$\geq 1 \mu\text{m}$	$\geq 5 \mu\text{m}$
ISO Class 1	10	2				
ISO Class 2	100	24	10	4		
ISO Class 3	1000	237	102	35	8	
ISO Class 4	10000	2370	1020	352	83	
ISO Class 5	100000	23700	10200	3520	832	29
ISO Class 6	1000000	237000	102000	35200	8320	293
ISO Class 7				352000	83200	2930
ISO Class 8				3520000	832000	29300
ISO Class 9				35200000	8320000	293000

Maskové litografické techniky - fotolitografie

Schematické znázornění uspořádání fotolitografického procesu



- a) Kontaktní uspořádání
- b) Proximitní uspořádání
- c) Projekční uspořádání

Kontaktní uspořádání

- ✓ dosahuje teoreticky nejvyšší možné rozlišení

$$R \approx 3\sqrt{d\lambda}$$

d ...tloušťka fotorezistu

λ ...vlnová délka použitého záření

- ✓ nejjednodušší

- ✗ Možnost poškození masky kontaminacemi a nerovnostmi povrchu

Maskové litografické techniky - fotolitografie

Proximitní uspořádání

- ✓ použitelné pro opakované použití masek
- ✓ vzdálenost masky od fotorezistu ca 1 μm
- ✗ Řádově o 10 % nižší rozlišení v porovnání s kontaktním uspořádáním

$$R \approx 3\sqrt{(d + s)\lambda}$$

d ...tloušťka fotorezistu

λ ...vlnová délka použitého záření

s ...vzdálenost masky od fotorezistu

Projekční uspořádání

- ✓ komerčně nejpoužívanější
- ✓ maska a fotocitlivá vrstva mohou být v libovolné vzdálenosti
- ✓ nedochází k poškození masky ani substrátu
- ✓ zobrazení masky na fotorezist → extrémně korigované optické soustavy
- ✗ Rozlišení je menší než v předchozích případech

$$R \approx k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

$$h = k_2 \frac{\lambda}{NA^2}$$

NA ...numerická apertura projekčního objektivu

λ ...vlnová délka použitého záření

$k_1 k_2$...konstanty (fotorezist, technologie zprac)

Maskové litografické techniky - fotolitografie

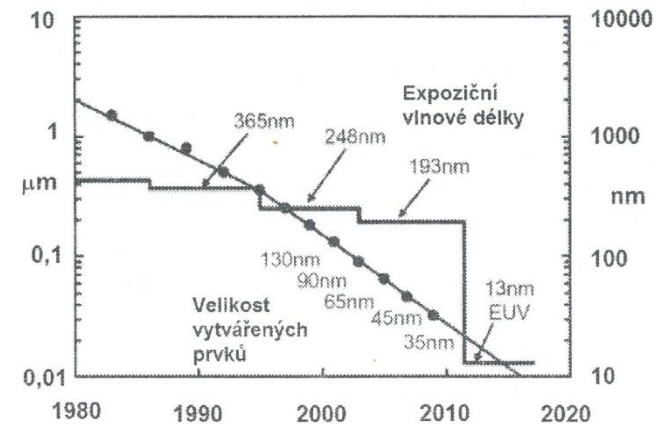
Projekční uspořádání

Způsoby dosažení vyššího rozlišení v projekční fotolitografii

1) snižování vlnové délky expozičního záření

Samsung (EUV,2012) výroba čipů s rozlišením 22 nm

- teoretický limit 1,2 nm
- problémy s absorpcí materiálů v UV oblasti
- MO/Si optika, multivrstvy, 30 % absorpce



2) zvyšování hodnot numerické apertury použitých objektivů

☒ výrazně ↓ hloubku ostrosti

☒ pro hodnoty $NA > 0.5$ klesá hloubka ostrosti dle rovnice

$$h = k_3 \frac{\lambda}{2(1 - \sqrt{1 - NA^2})}$$

✓ ještě vyšších hodnot $NA > 1$ lze dosáhnout expozicí v imerzních kapalinách

☒ ↑ nároky na sesazení, nečistoty a bubliny v imerzní kapalině

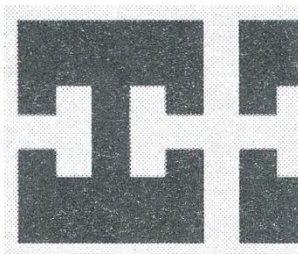
Maskové litografické techniky - fotolitografie

Projekční uspořádání

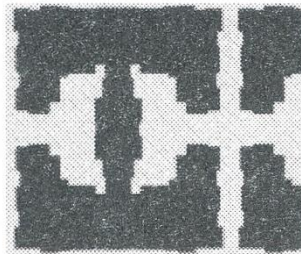
Překročení teoretické hranice rozlišení $\lambda/2$ daného difrakčními jevy $\rightarrow$ kombinace imerzní fotolitografie + korigované masky (eliminující difrakční a interferenční jevy)

OPCM (*Optical Proximity Correction Mask*)

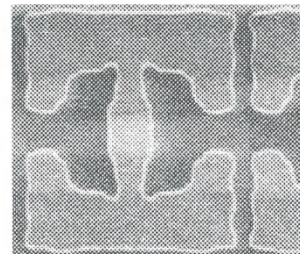
✓ příprava masky požadovaného tvaru s numericky generovaným tvarem kompenzujícím difrakční jevy na hranách



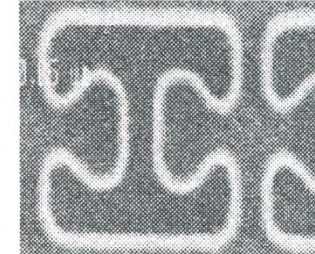
žádaná struktura



úprava masky



skutečná maska

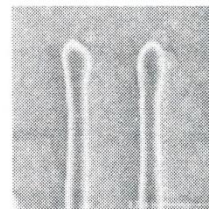
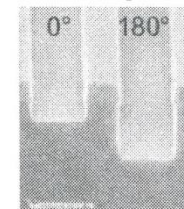
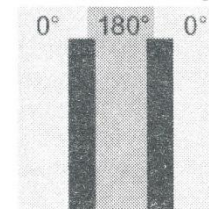
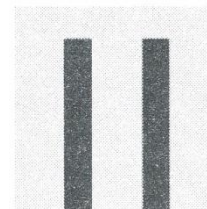


vytvořená struktura

APSM (*Amplitude-Phase Shift Mask*)

✓ záření procházející okolo stínové struktury fázově posunuto o hodnotu π ($\pi/3$, $2/3\pi$)

✗ Vysoká cena (10x vyšší než u běžných masek)



Kombinované technologie - LIGA

LIGA (Lithographie, Galvanoformung und Abformung)

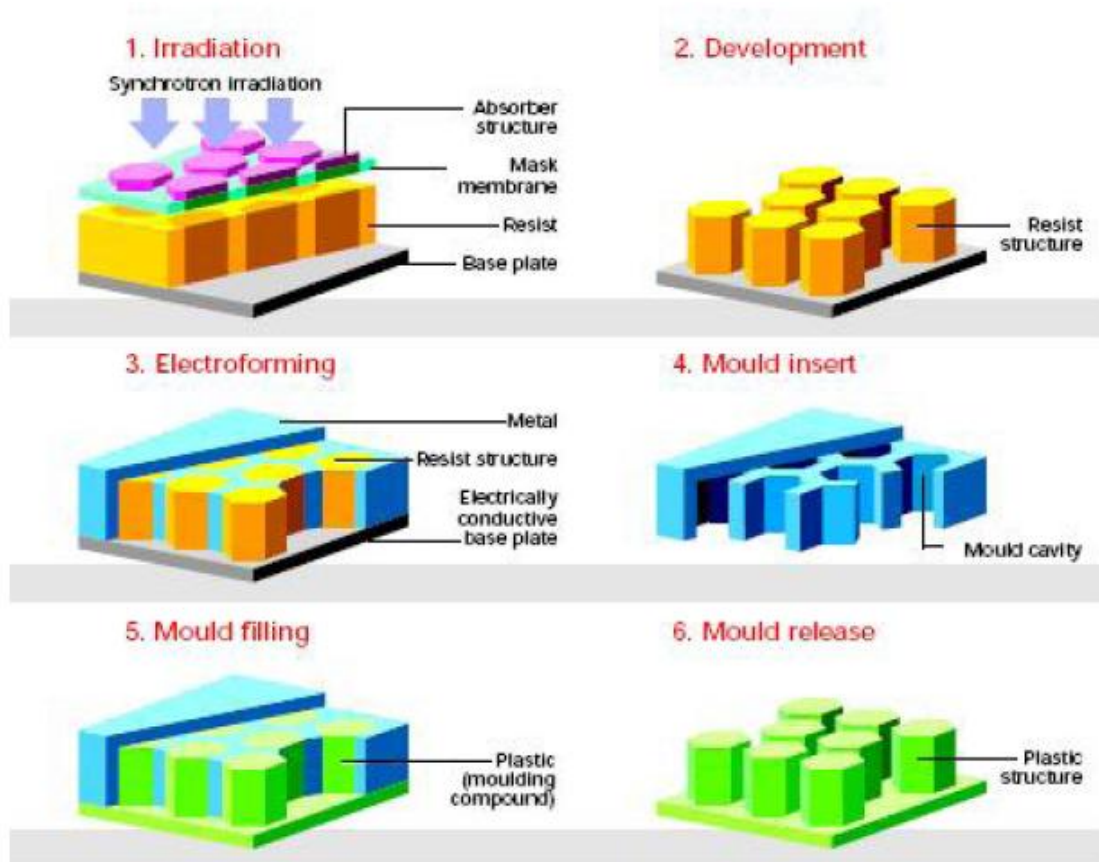
Ještě menší details je možné vytvářet s použitím záření o tak krátkých vlnách, že vliv difrakce na tvar vytvářené struktury je minimální.

Kombinace několika dílčích technologických procesů:

» **LI** = Litographie
(litografie)

» **G** = Galvanoformung
(pokovování)

» **A** = Abformung
otisk (replikace mikrostruktur v polymerech pomocí kovové matrice)



Kombinované technologie - LIGA

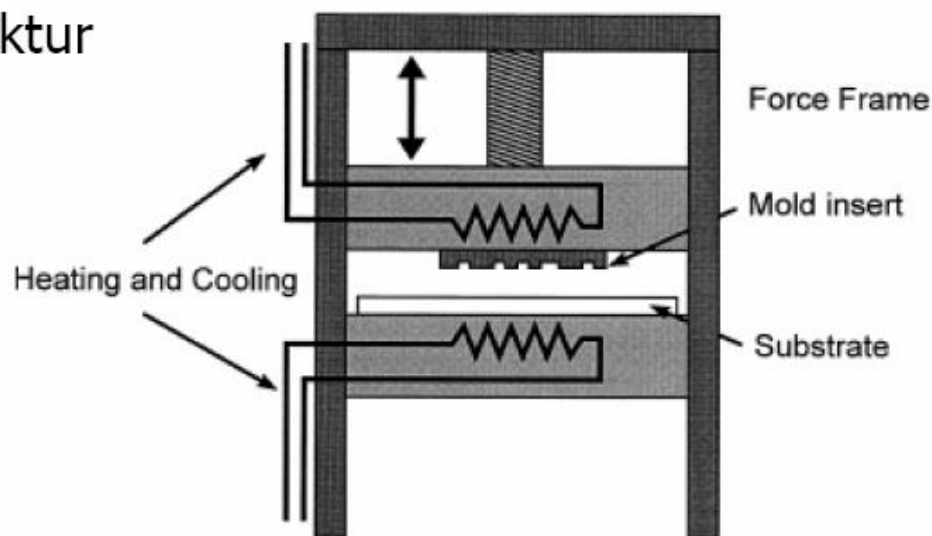
- ✓ Fotolitografická metoda využívající Rtg záření
- ✓ Pro tvorbu velmi hlubokých struktur s poměrem hloubky až 100:1
- ✓ Využívána pro tvorbu MEMSů
- ✓ Po klasické fotolitografické expozici je na substrát deponována tenká vrstva kovu (Cr)
- ✗ maska ne sklo + Cr ale SiN + Au (10 – 20 μm)
- ✗ Nelze dosahovat struktur s rozlišením $\downarrow$ 200 nm
- ✗ Nutnost kolineárního svazku Rtg paprsků - synchrotron
- ✓ **Významná metoda pro výrobu ramének a hrotů pro AFM a STM mikroskopii**
- ✓ Poslední fáze – replikace mikrostruktur
 - **Vtlačování za tepla** (*Hot Embossing*)
 - **Vstřikování** (Injection molding)



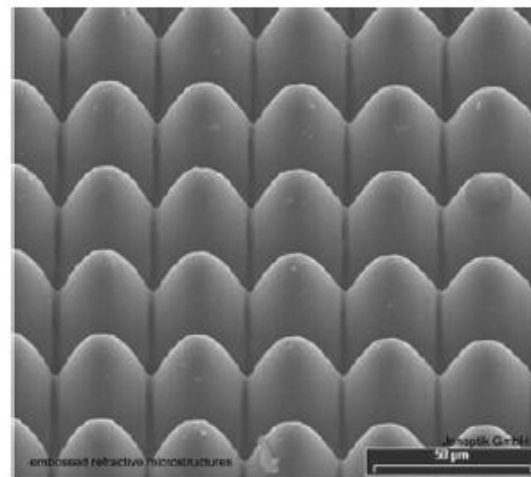
Vtlačování za tepla (Hot Embossing)

technika pro replikaci mikrostruktur

- » forma je obtisknuta do filmu termoplastu
- » jak nástroj, tak vrstva termoplastu jsou předem zahřáty těsně nad skelný přechod termoplastu



zařízení pro hot embossing

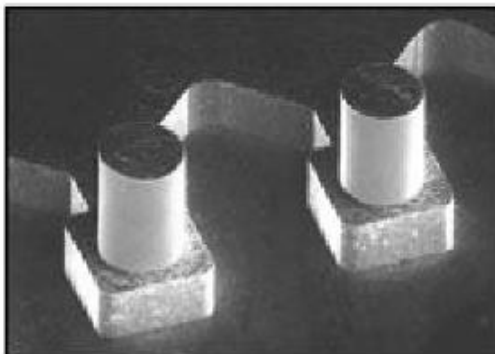
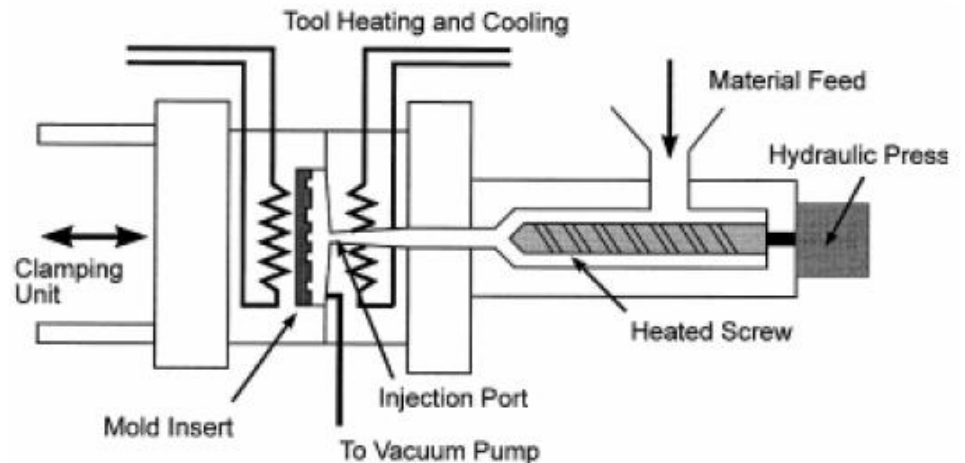


refrakční mřížka vyrobená vtlačováním

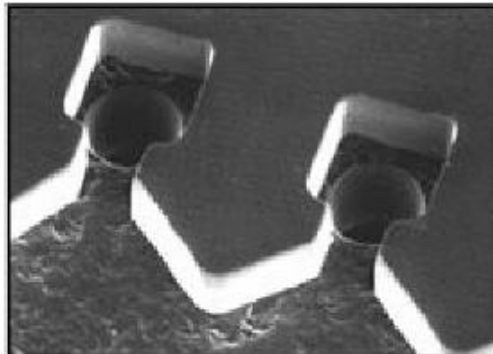
Vstřikování (Injection Molding)

replikační technika výroby mikrosystémů (princip stejný jako při výrobě plastů v makrosvětě)

- » do uzavřené formy (vakuum) je vstříknut polymer (PMMA, PVC)
- » speciální řízení teplotního režimu
- » požadavek na vysokou čistotu provozu
- » nízké náklady na replikaci mikrostruktur



forma



produkt



zařízení pro injection molding

Nanoobtisková litografie

TNIL (*Thermoplastic Nanoimprint Lithography*)

» obdoba „*Hot Embossing*“ v nm měřítku

» matrice masky s 3D nanostrukturou položena na substrát s tenkou vrstvou termoplastu

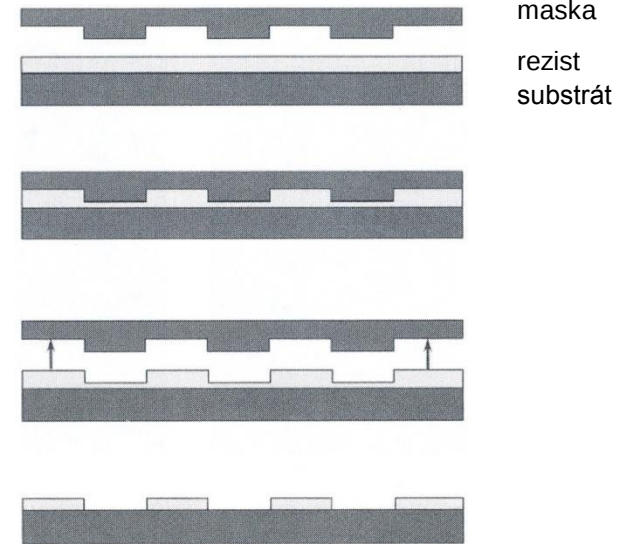
» zatížení odpovídajícím tlakem

» zahřátí systému nad teplotu T_g polymerní vrstvy → přenesení nanostruktury

» ochlazení pod T_g , oddělení masky od substrátu

» přenesení tvaru masky obvykle dokončeno anizotropním leptáním

» Problematika přípravy „forem“ s nm rozměry



Nanoobtisková litografie

PNIL (*Photo Nanoimprint Lithography*)

» obdoba „*Hot Embossing*“ v nm měřítku

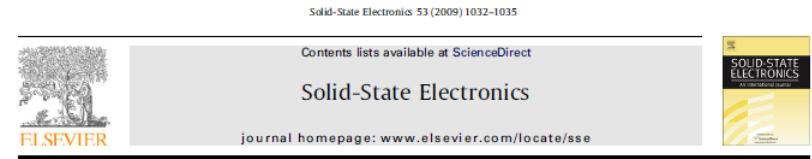
» matrice masky s 3D nanostrukturou položena kapalný fotopolymer na substrátu

» vytvrzení UV zářením

» přenesení tvaru masky obvykle dokončeno anizotropním leptáním HF

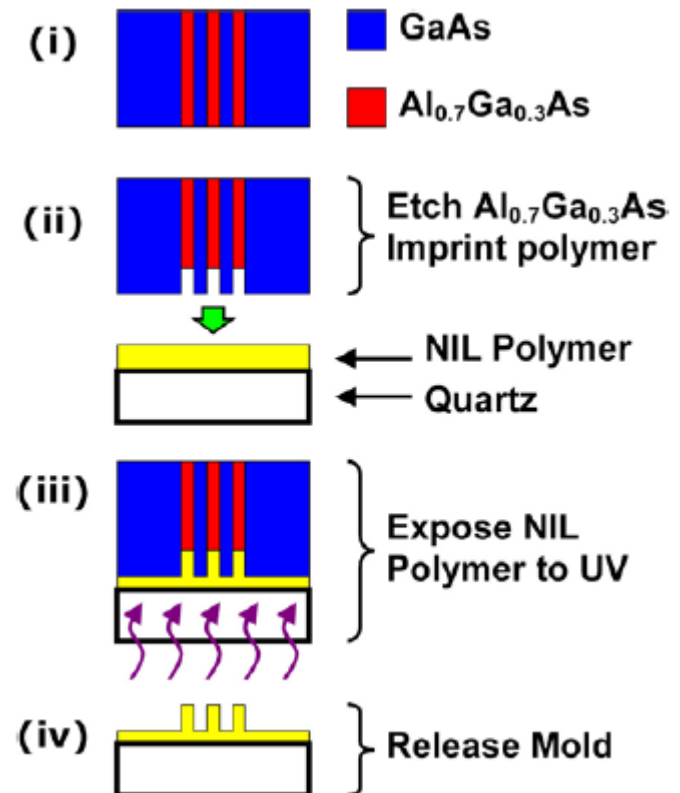
» Problematika přípravy „forem“ s nm rozměry

- (i) MBE depozice supermřížky GaAs/AlGaAs
- (ii) selektivní leptání AlGaAs + otisk formy
- (iii) expozice UV zářením
- (iv) odstranění formy



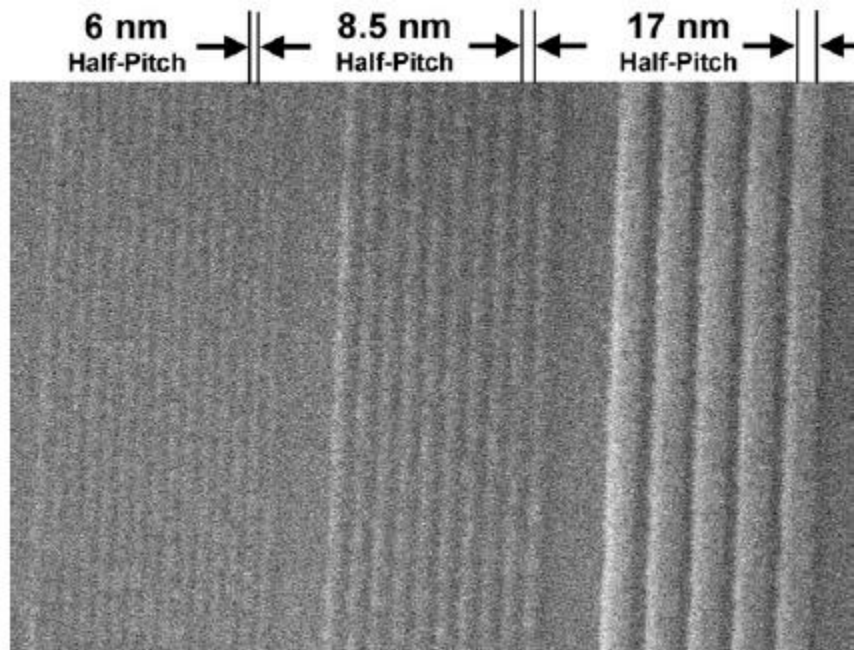
Selective wet etching of $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ layer in concentrated HCl solution for peeling off GaAs microtips

Xiaojuan Sun ^{a,b,*}, Lizhong Hu ^b, Hang Song ^a, Zhiming Li ^a, Dabing Li ^a, Hong Jiang ^a, Guoqing Miao ^a



Nanoobtisková litografie

Příklady struktur připravených PNIL technologií



Bezmaskové litografické techniky

- ✓ Nepotřebují pro přenos struktury masku
- ✓ Úspora vzhledem k pořizovací ceně masky (řádově 100 000 USD)
- ✓ Odpadají problémy s interferencí na hranách masky
- ✗ Malá průchodnost výroby (dlouho to trvá)
- ✓ Využití většinou na malosériové produkce (výroby přesných litografických masek)

Interferenční laserová litografie (ILL)

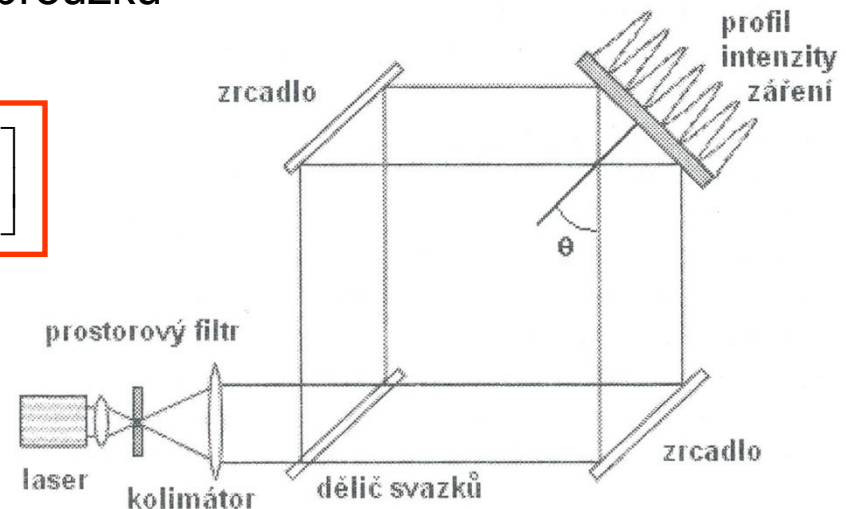
- » nejjednodušší bezmasková litografická metoda
- » vytvořen rastr rovnoběžných interferenčních proužků

Intenzita:

$$I(x) = 2|I_0|^2 \left[1 + \sigma_{pol} \cos\left(\frac{4\pi n}{\lambda} x \sin \theta \right) \right]$$

Rozteč:

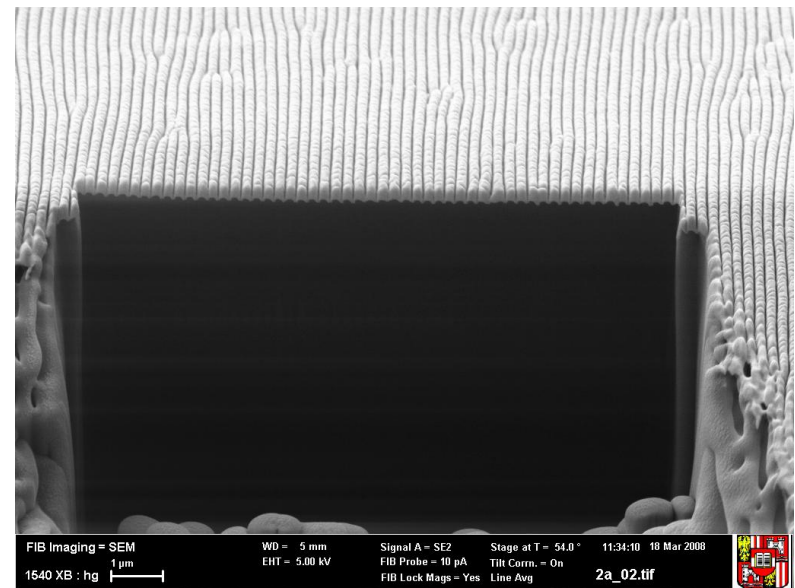
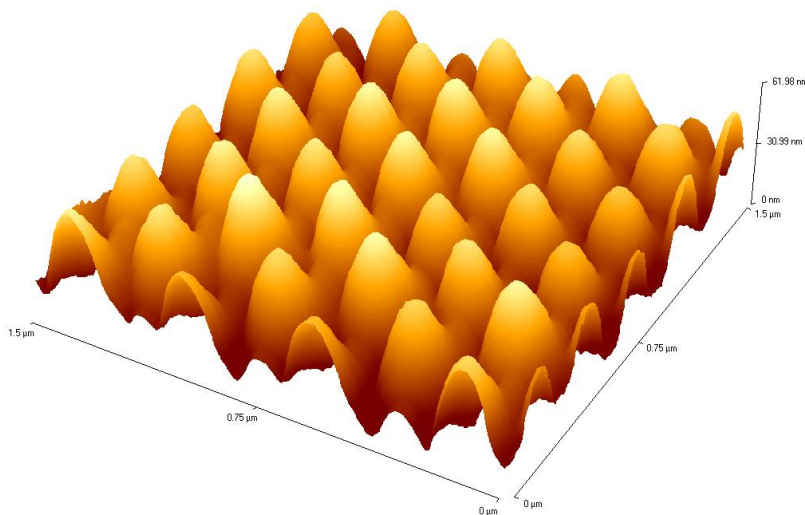
$$e = \frac{\lambda}{2n} \sin \theta$$



Bezmaskové litografické techniky

Interferenční laserová litografie (ILL)

- » po dvojí expozici substrátu s otočením o úhel 90° - tvorba fotonických struktur
- » omezení šířky interferenčních proužků $\rightarrow \frac{\lambda}{2}$
- » použití imerzní kapaliny
- » využití nelineární charakteristiky fotocitlivosti fotorezistu $\rightarrow$ prahová hodnota ozáření rezistu pro expozici $\rightarrow$ při $\downarrow$ expoziční dávce $\rightarrow$ fotoreakce v oblasti interferenčních maxim
- » imerzní techniky + intenzita ozáření $\rightarrow$ struktury s pološířkou 30 nm ($\lambda = 193$ nm)



Bezmaskové litografické techniky

- » Interferenční litografie – **omezená variabilita tvořených struktur**
- » litografie fokusovaným svazkem (FBL – *Focused Beam Lithography*)
- » dostupnost prostorových modulátorů záření (SLM – Spatial Light Modulator)
 - mikrozrcátkové mikroeletromechanické systémy DMD (*Digital Micromirror Device*)
 - mikromřížkové systémy GVL (*Grating Light Valve*)
 - fázové modulátory z tekutých krystalů LCD-PM (*Liquid Crystal Phase Modulator*)
- » velmi rychle mění směr i intenzitu laserového svazku → výrazně ↑ efektivitu procesu

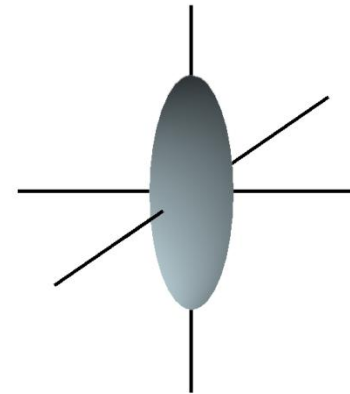
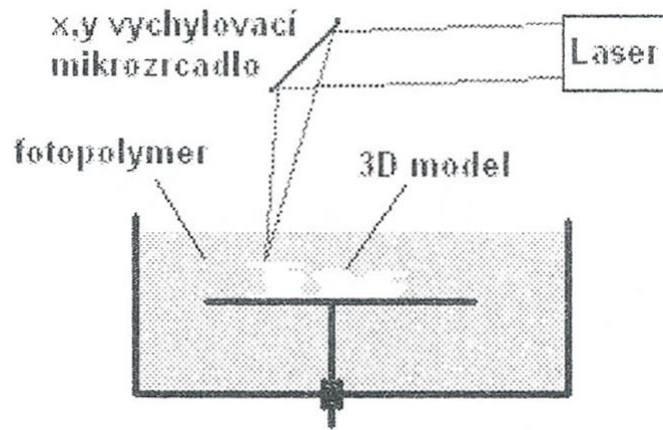
Litografie fokusovaným laserovým svazkem (FLBL)

- » konfokální zobrazení svazku do obrazové roviny
- » eliminace vyšších difrakčních řádů → prostorový filtr ($\sim \frac{\lambda}{2}$)
- » dva základní účinky laserového záření
 - **fotchemicky aktivované reakce**
 - **tepelné účinky absorbované energie dopadajícího záření**

Litografie fokusovaným laserovým svazkem

Fotochemicky aktivované reakce

- » klasická expozice fotorezistu
- » imerzní kapalina, nelineární expoziční charakteristika ($\sim 30 \text{ nm}$)
- » **Rapid Prototyping Stereolithography** (špatné rozlišení $\sim 50 - 150 \mu\text{m}$)

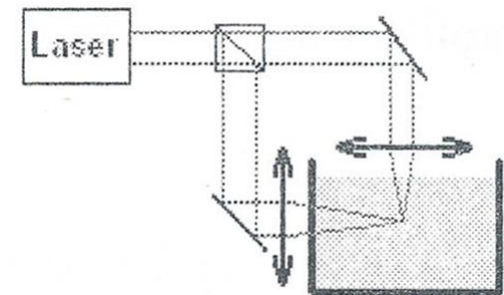
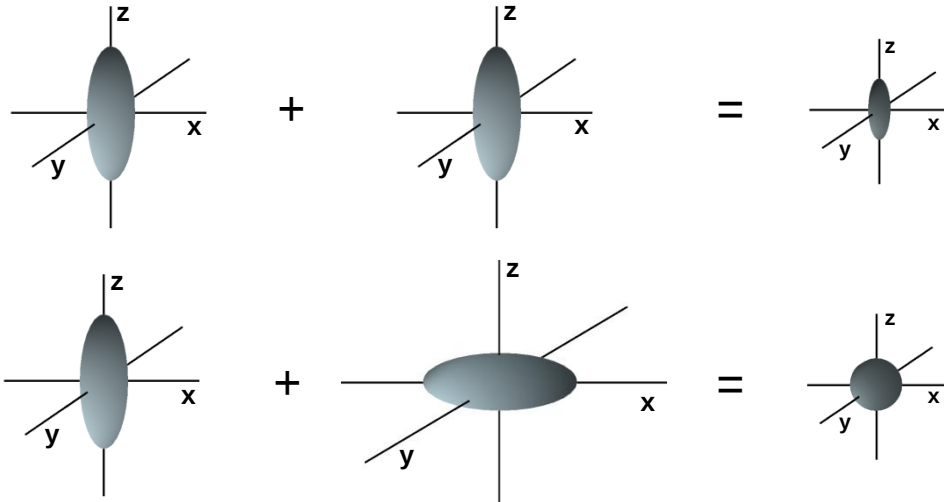


- » konfokální (KM) uspořádání není vhodné
- » tvar fokusu KM obvykle protáhlý rotační elipsoid ve směru optické osy

Litografie fokusovaným laserovým svazkem

Fotochemicky aktivované reakce

- » využití vyšších mikroskopických technik → eliminace disperze fokusu svazku
- » výrazné $\uparrow$ rozlišení
- » **Vícefotonová litografie MFL** (*Multi-photon Lithography*)

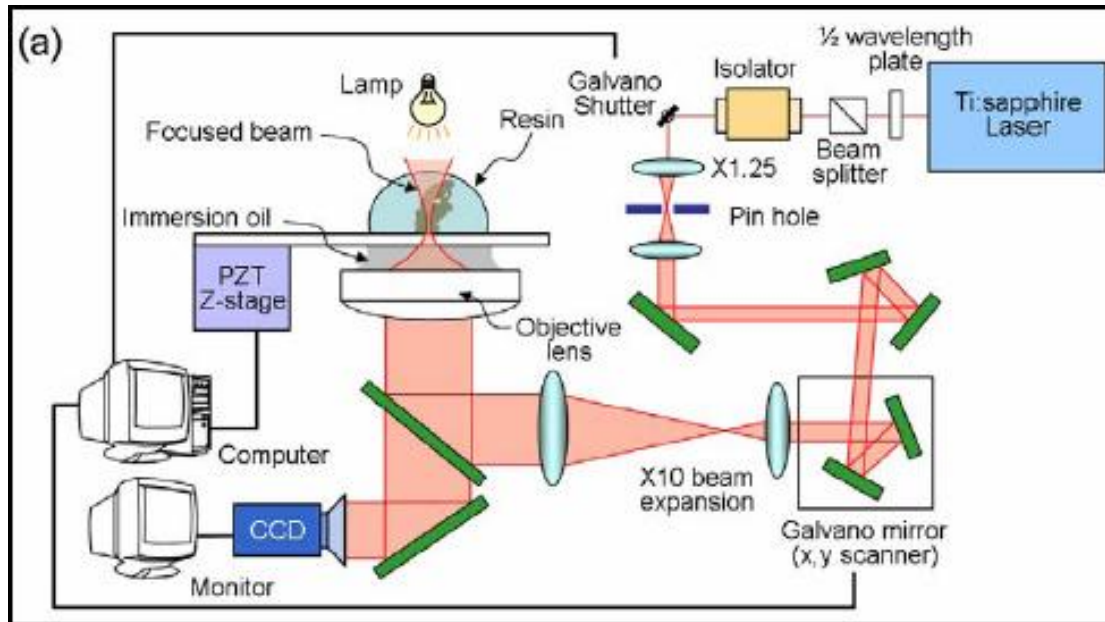


- » použity 2 svazky pod úhlem 90°
- » struktury s rozlišením 60 – 70 nm
- » **Vícefotonová litografie MFL** (*Multi-photon Lithography*)

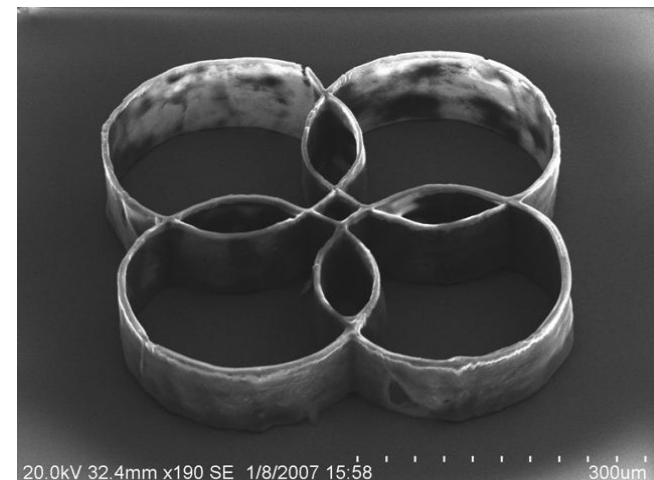
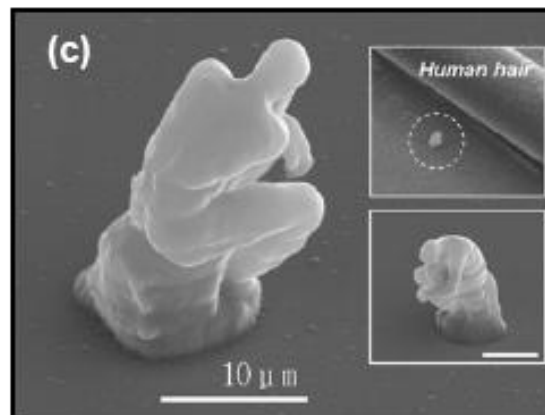
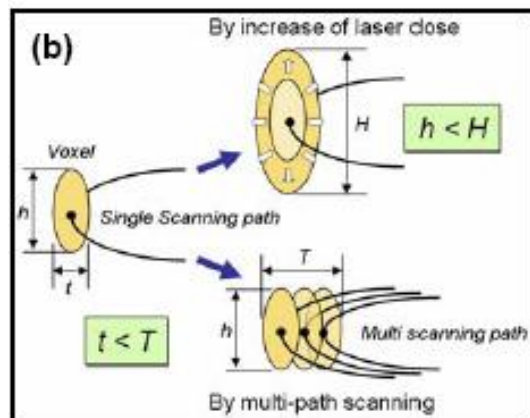
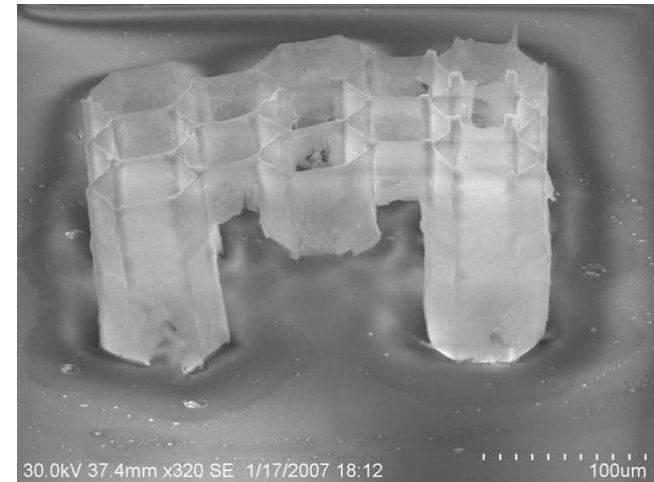
Litografie fokusovaným laserovým svazkem

Fotochemicky aktivované reakce

Stereolitografie



MFL



Litografie fokusovaným laserovým svazkem

tepelné účinky absorbované energie dopadajícího záření

» absorpce dopadajícího záření (I_0) materiálem:

$$I(z) = I_0(1 - R)e^{-\alpha z}$$

Lambert Beerův zákon

R ...komplexní odrazivost povrchu substrátu

α ...součinitel absorpce

» hodnoty součinitele absorpce α pro různé materiály:

Dielektrika:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

k ...koeficient absorpce (imaginární část indexu lomu substrátu)

ω ...frekvence dopadajícího záření

μ ...magnetická susceptibilita substrátu

Kovy:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\omega\mu\sigma}{2}}$$

σ ...elektrická vodivost substrátu

λ ...vlnová délka dopadajícího záření

» hloubka průniku dopadajícího záření:

$$L_z = \frac{1}{\alpha}$$

• vzdálenost od povrchu z , ve které dojde vlivem absorpce materiálu k poklesu intenzity na hodnotu $1/e$

Litografie fokusovaným laserovým svazkem

tepelné účinky absorbované energie dopadajícího záření

» Laserové obrábění – složitý dynamický jev, kromě absorpce se uplatňuje i proces vedení tepla:

Fourier-Kirchhoffova rovnice

Změna teploty daná konvektivním přenosem (přítok, odtok)

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial \tau} + \rho c_p \vec{v} \cdot \nabla T = \lambda \nabla \cdot \nabla T + 2\mu \vec{d} \otimes \vec{d} - \dot{Q}$$

Konduktivní (molekulární) přívod tepla

Vnitřní zdroj

Změna teploty v čase (rychlost akumulace)

Hloubka difúze teploty:

$$L_T = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{c_p \rho} \tau}$$

» Ozáření substrátu v čase konstantním pulzem záření o délce τ

» λ - součinitel tepelné vodivosti substrátu

» ρ - hustota materiálu substrátu

» c_p – měrná tepelná kapacita

Litografie fokusovaným laserovým svazkem

tepelné účinky absorbované energie dopadajícího záření

- » makroskopické měřítko → jevy spojené s vedením tepla velmi pomalé
- » mikro- a nano-obrábění → dosahováno ↑ teplotních gradientů → velmi rychlé šíření teplotních změn na malých vzdálenostech
- » rozšíření odpařené popř. tepelně ovlivněné oblasti mimo rozsah exponované plochy
- » pro minimalizaci detailů nutné $L_z > L_T$

$$L_T = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{c_p \rho}} \tau$$

$$L_z = \frac{1}{\alpha}$$

- » využití laserů s velmi krátkou dobo pulzu τ
- » pro materiály s ↓ λ (keramika, sklo, polymery) → délky pulzů $1_{\text{tky}} - 10_{\text{tky}} \text{ ns}$
- » pro tepelně vodivé materiály (kovy) $\tau \sim 10_{\text{tky}} \text{ ps} - 100_{\text{ky}} \text{ fs}$

Litografie fokusovaným laserovým svazkem

tepelné účinky absorbované energie dopadajícího záření

» prahová hustota laserového toku Φ^{trh} → ablace (překonání teploty odpaření materiálu)

» pro nárůst teploty v místě ozáření substrátu platí:

izolant: $L_Z \gg L_T$

$$\Delta T(t) \approx \frac{I_0(1-R)}{c_p \sqrt{\pi}} \cdot 2 \sqrt{\frac{\lambda}{c_p \rho}} t$$

vodič: $L_Z \ll L_T$

$$\Delta T(t) \approx \frac{I_0(1-R)\alpha}{c_p} \frac{\lambda}{c_p \rho} t$$

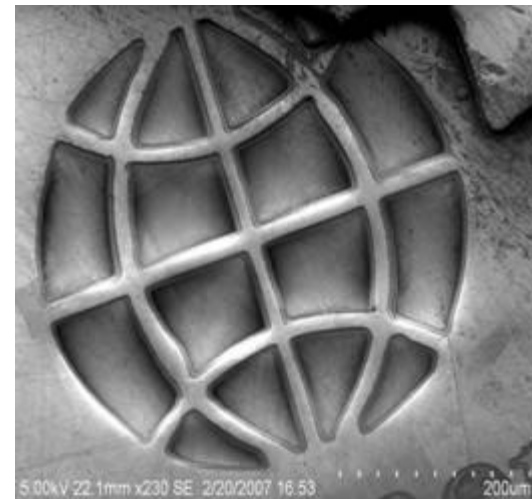
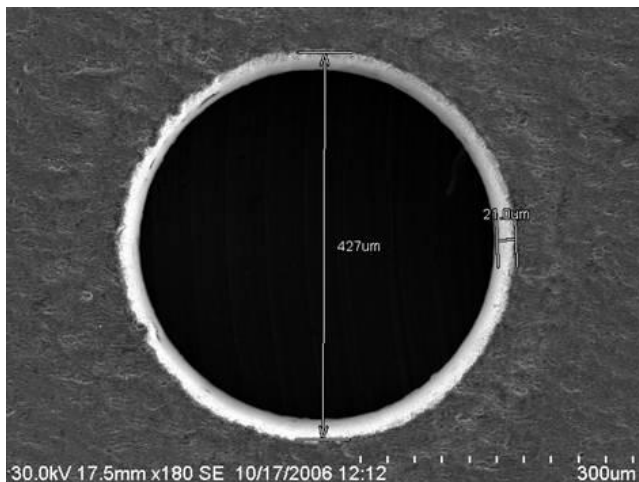
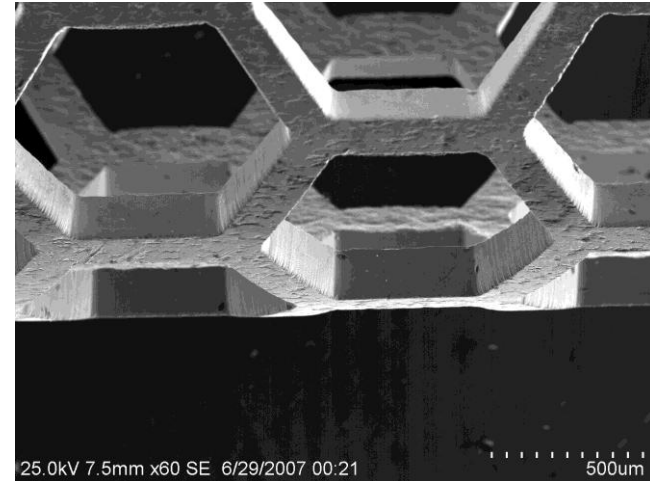
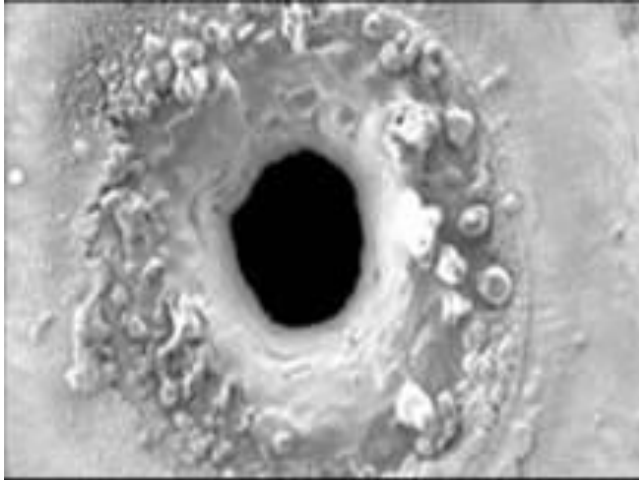
» hodnoty Φ^{trh} → f(vlnové délky, typu materiálu), v intervalu (0.01-10) mJ.cm⁻²

» využití nelineárních absorpčních vlastností + krátké pulzy ($\tau < 300$ fs) + $\Phi \sim \Phi^{\text{thr}}$

» detaily s rozměry 10 nm

Litografie fokusovaným laserovým svazkem

tepelné účinky absorbované energie dopadajícího záření



Litografie fokusevaným svazkem

- » stejně jako v případě mikroskopických technik → limitující je vlnová délka záření
- » pro ↑ rozlišení se využívají „těžší“ částice než fotony (elektrony, ionty)
- » odpovídající λ je řádově menší než vlnová délka UV záření

Elektronová litografie

- » **EBL** (*Electron Beam Lithography*)
- » konstrukce litografu podobná jako u SEM
- » urychlovací napětí elektronů ca 10 – 100 kV + systém clon pro tvarování expozice

Příklady nejpoužívanějších typů rezistů pro elektronovou litografii

Označení	Složení	Rozlišení (nm)	Citlivost ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Typ rezistu
PMMA	polymethylmetakrylát	10	100	pozitivní
EBR-9	jiný typ akrylátového polymeru	200	10	pozitivní
PBS	Polybutene-1-sulphone	250	1	pozitivní
ZEP	kopolymer chlorometylakrylátu a methylstyrenu	10	30	pozitivní
COP	Epoxidový kopolymer glycidyl metakrylátu a etyl akrylátu	1000	0,3	negativní
SAL - 606	Tříkomponentní rezist	100	8,4	negativní

Litografie fokusem svazkem

Elektronová litografie

» se zvyšujícím se rozlišením klesá hodnota proudu el. svazku k 10^{-9} A → nižší citlivost rezistu

» dlouhé expoziční časy

» el. Litografie **není konkurenceschopná** s optickými maskovými litografiemi!!!

» používá se v laboratořích nebo tam, kde je potřeba vysoké rozlišení

» speciální mikroelektronické masky

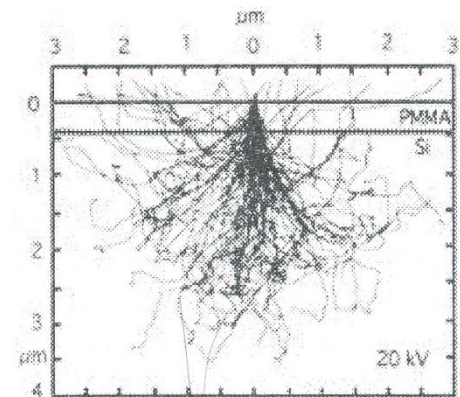
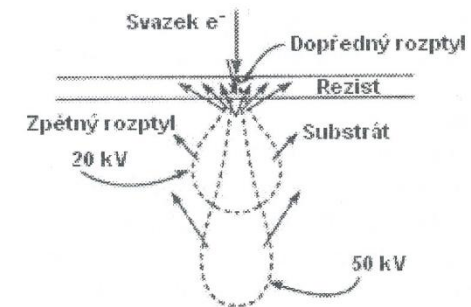
☒ Nevýhodou proximitní efekt (PE)

- dopředný a zpětný rozptyl el.
- generace sekundárních el. v materiálu

☒ PE zvětšuje velikost exponované oblasti ~ 10 nm

✓ Dosažitelná velikost ohniska el. svazku < 1 nm

✓ Možno použít pro expozici rezistu nebo pro přímé obrábění materiálu (vypalování, řezání) rozlišení ~ 1 μm ($\uparrow$ proudy ca mA → zvětšení ohniska)

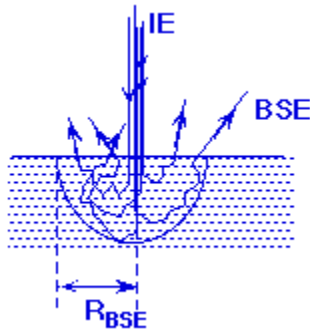


Litografie fokusevaným svazkem

Elektronová litografie

» dopředný **x** zpětný rozptyl elektronů

- interakce elektron – elektron (typicky malouhlový rozptyl)
- interakce elektron – jádra prvků (velkouhlový elastický rozptyl)
- zpětně roztýlené el. Tvoří hemisféru o přibližném poloměru:



$$R_{BSE} = \frac{0,007 A E_0^{1,67}}{Z^{0,9} \rho}$$

A – atomová hmotnost prvku (g/mol)

Z – atomové číslo

E₀ – energie elektronového svazku (keV)

ρ - hustota materiálu (g.cm⁻³)

Litografie fokusovaným iontovým svazkem

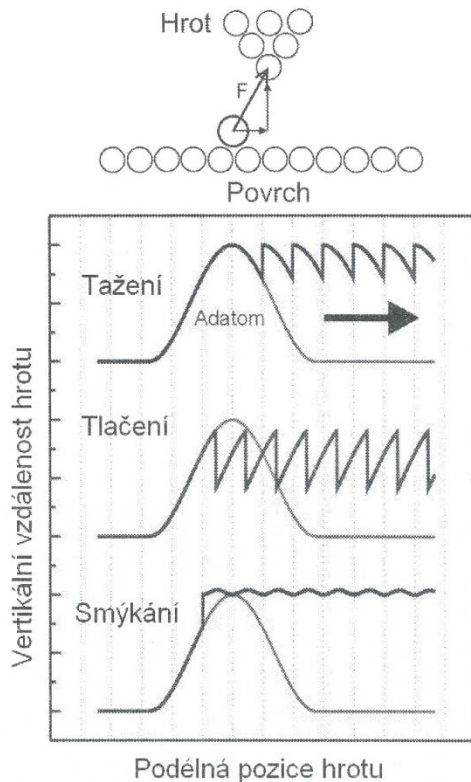
» *Focused Ion-Beam Lithography (FIB)*

- » výrazně omezuje proximitní efekt
- » konstrukce litografu identická s EBL → místo el. zdrojem ionty
- » ostrý žhavený hrot s tekutým kovem (Ga)
- » ionizace ~ 10tky kV, urychlení, vstup do litografu přes extraktor
- » virtuální velikost zdroje iontů ca 50 nm
- ✓ Další zmenšení stopy iontového svazku → plynový zdroj iontů (H_2 , He)
 - » elektrony z ostrého hrotu ionizují plyn → urychlení el. polem → průchod extraktorem
 - » virtuální velikost zdroje iontů $< 0,1$ nm
 - » svazek fokusován systémem elektromagnetických čoček na substrát s fotorezistem
 - » PMMA, běžně 20 – 30 nm, výjimečně < 10 nm
 - » použitelné i přímému obrábění s rozlišením < 50 nm

Sondové litografické techniky

AFM / STM litografie

- » pohyb hrotu ovlivňuje měřený vzorek
- » r.1999 první manipulace jednotlivými atomy po povrchu vzorku (bezkontaktní mód)
- » **tlačení**, **tažení** nebo **smýkání** adsorbovaných atomů po povrchu předchozí at. vrstvy



- » lze realizovat chemické reakce na jediné molekule
- » přiblížení reaktantů + aplikace malého el. pole → překonání chemického potenciálu reakce

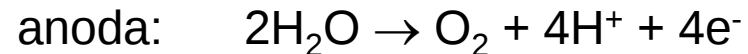
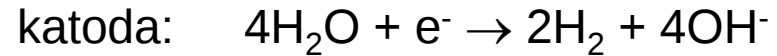
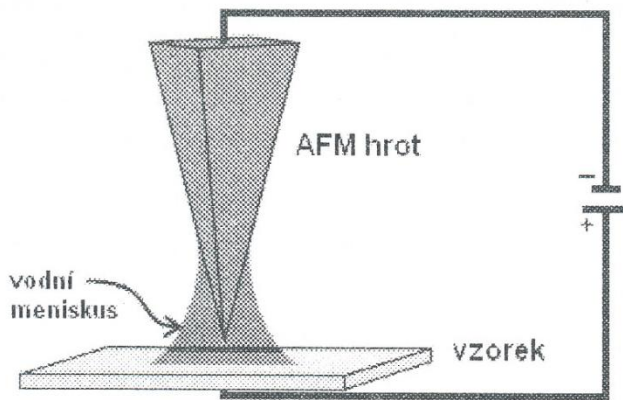
☒ Tyto techniky vyžadují ↓ T a UHV

- » použitelné i k přímému obrábění materiálu (diamant)
- » **lokální oxidace povrchu vzorku (LON)**
 - elektricky vodivý AFM hrot v kontaktním módu
 - aplikací elektrického pole dojde k elektrochemické reakci
 - oxidace/redukce → dle volby směru průchodu proudu

Sondové litografické techniky

AFM / STM litografie

» lokální oxidace povrchu vzorku



» schopnost AFM hrotu vázat na sebe polohu menisku kapalin → nanášení materiálu

» AFM hrot působí jako pero **Dip Pen Lithography** (DPL)

✓ Podmínkou dobrá přilnavost nanášeného materiálu k **hrotu** i **povrchu substrátu**

✓ Tyto vrstvy lze lokálně funkcionalizovat → nanášení organických či anorg. látek

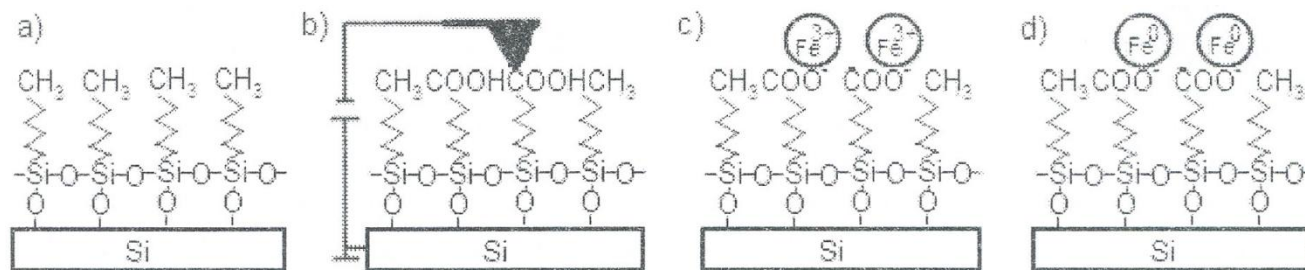
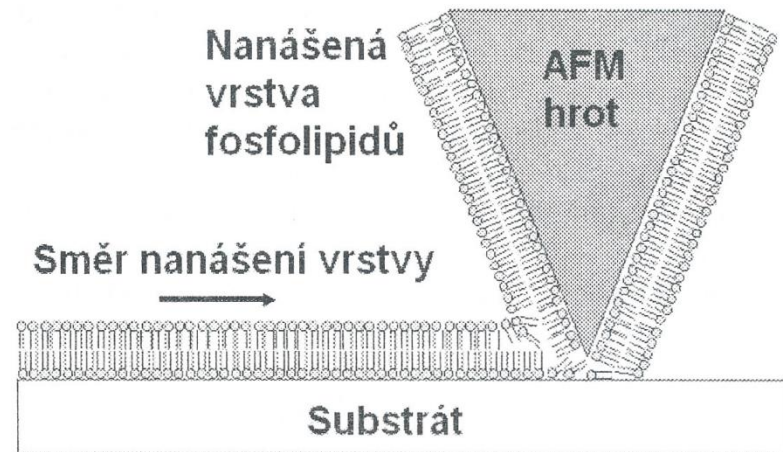
✗ Malé rychlosti nanášení při ↑ dosahovaných rozlišeníh (~ 14 nm)

✓ Řada paralelně pracujících hrotů (10tky tisíc) → zvětšení plochy

Sondové litografické techniky

AFM / STM litografie

» *Dip Pen Lithography* (DPL)



Příklad tvorby nanočástic Fe na lokálně modifikované organické vrstvě *n*-Octadecyltrihydroxysilanu (OTS): a → b lokální oxidace organické vrstvy, b → c nanosení iontů Fe^{II} - 10 minut v lázni Fe^{II} acetátu, c → d stabilizace Fe nanočástic 10 minutovou oxidací v parách hydrazinu, upraveno dle (Hoeppener, Schubert, 2005).

Techniky přípravy 0D nanoobjektů

„Mokrý“ metody – chemická syntéza

» historicky nejstarší metoda (*Bottom-up*)

» příprava koloidních nanočástic

- vodná směs roztoků kyselina chlorozlatitá (HAuCl_4) + uhličitan sodný (Na_2CO_3) + didydrogenfosforan sodný (NaH_2PO_2) v dietyléteru $\rightarrow$ 1h (70°C) $\rightarrow$ koloidní částice Au (velikost 2-5 nm)

- elektrolytické rozpouštění Ag (99.99 %) v $\text{H}_2\text{O}^{\text{dest}}$ ($U = 30 \text{ V}$, $T = \text{RT}$) $\rightarrow$ tvorba koloidního stříbra

» chemické metody přípravy nanočástic založeny na oxidačně-redukčních chemických reakcích ve fázích (g), (l), (s)

» Syntéza v plynné fázi (**Gas Phase Synthesis**)

» Tvorba koloidních roztoků (**Sol-Gel Processing**)

» Charakter a vznik nanočástic ovlivněn rozdílem energetických potenciálů roztoku a vznikající nové fáze materiálu

Techniky přípravy 0D nanoobjektů

„Mokrý“ metody – chemická syntéza

✓ Pro homogenní nukleaci (vznik zárodků nové fáze bez přítomnosti cizí látky) je počet vzniklých klastrů nové fáze o i částicích dán náhodným spojením jednotlivých zárodků srážkami – lze popsat Boltzmanovým zákonem

$$n_i = n_1 e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$

n_i ...počet vzniklých klastrů obsahujících i zárodků

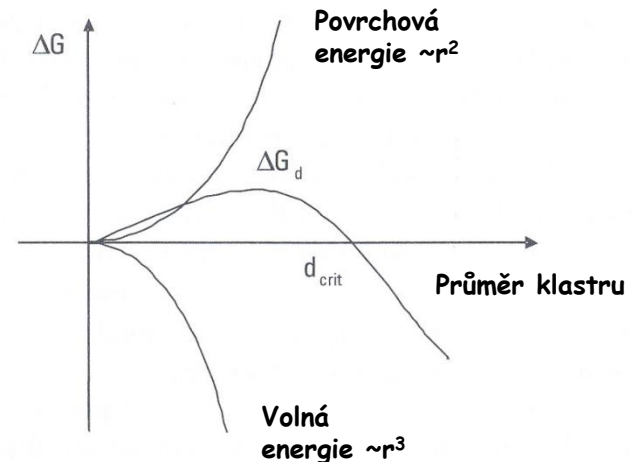
n_1 ...celkový počet zárodků v objemu

ΔG ...volná energie roztoku

k ...Boltzmanova konstanta

T ...termodynamická teplota

✓ Při představě vzniklého klastru ve tvaru koule → změna volné energie při změně fáze dána rozdílem změny volné energie původního objemu molekul a energie nutné pro vznik povrchu nové fáze



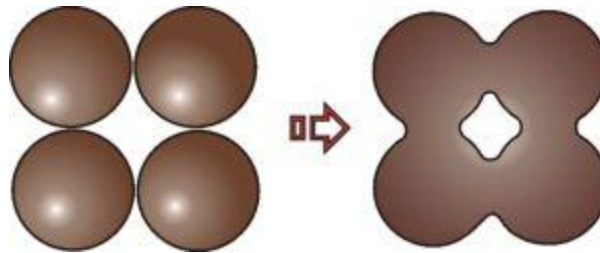
Techniky přípravy 0D nanoobjektů

„Mokrý“ metody – chemická syntéza

☒ Pokud zárodečný klastr svojí velikostí a tedy uvolněnou energií překročí potenciálovou bariéru → záporný gradient celkové volné energie povede k růstu klastru až do makroskopických rozměrů.

- nutnost stabilizace velikosti nanočástic
- zabránění jejich dalšímu růstu, aglomeraci či sintrování

Sintrování - koalescence tuhých částic, ke které dochází při teplotách nižších než teplota tání, ale dostatečně vysokých na to, aby mohla probíhat difúze mezi částicemi.



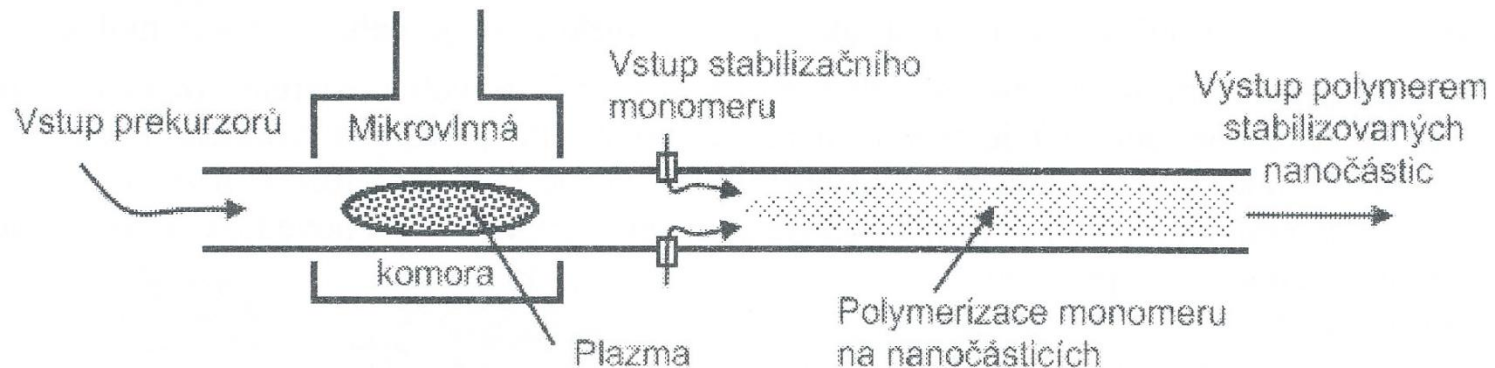
☒ Široké rozpětí (distribuce) velikostí vznikajících klastrů

Syntéza v plynné fázi (Gas Phase Synthesis)

- ✓ Zúžení disperze vznikajících částic změnou termodynamických parametrů reakce
- ✓ Vznikající aerosol lze rychle zchladit/ohřát průchodem přes velké gradienty teploty
- ✓ Omezení doby nukleace, růstu částic → malé tvarové i velikostní odchylky

Techniky syntézy nanočástic v (g)

- spalování v plameni
- v plazmě, elektrickém oblouku
- pyrolýza, chemická kondenzace z plynné fáze
- ozáření (laserem, UV, rentgenovým zářením)

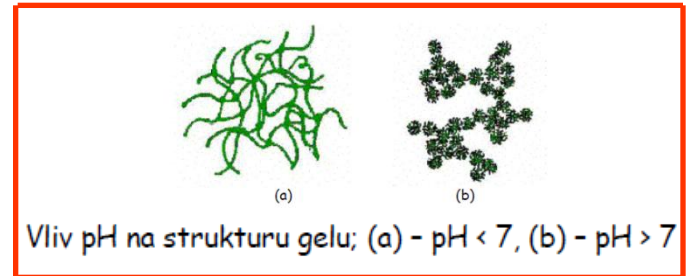


Příklad tvorby a stabilizace nanočástic využitím plazmou asistované syntézy v plynné fázi s mikrovlnným ohřevem a polymerní stabilizací nanočástic

Tvorba koloidních roztoků - Sol-gel metody

- » příprava amorfních, amorfně-krytalických nebo krytalických materiálů
- » společným znakem homogenizace výchozích složek ve formě roztoku
- » při přechodu ze stavu *sol* do stavu *gel* zůstává zachována homogenita složek!!!
- » Sol je tvořen pevnými částicemi s rozměry v řádu desítek až stovek nm, často se jedná o kovové soli suspendované v kapalně fázi

- alkoxidy kovů typu $M(OR)_n$ – Ti, Al, B
- alkoxyasilany (TEOS, TMOS), T-n-B-o-Ti



→ hydrolyzou a polykondenzací alkoxidů vznikne *gel* → *xerogel* (*aerogel*)

- materiály připraveny ze solu SiO_2 , příp. jiných oxidů

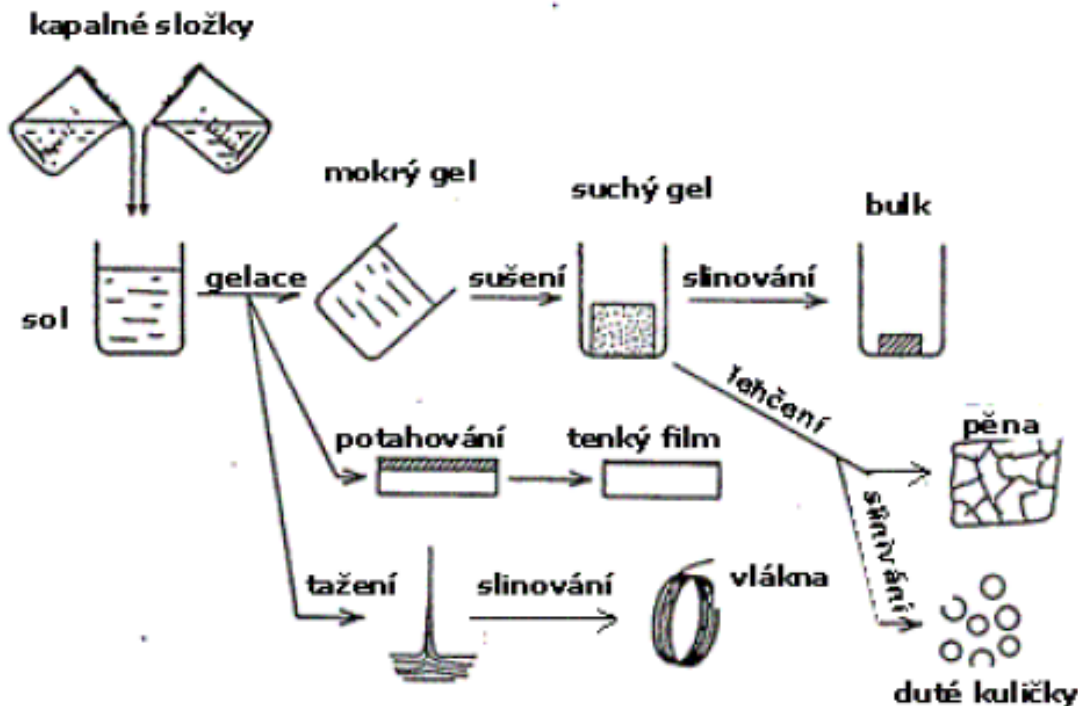
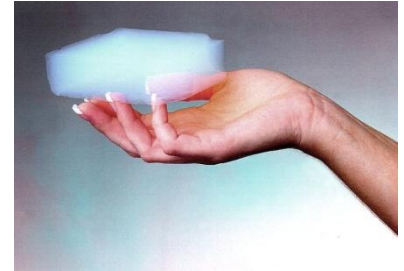
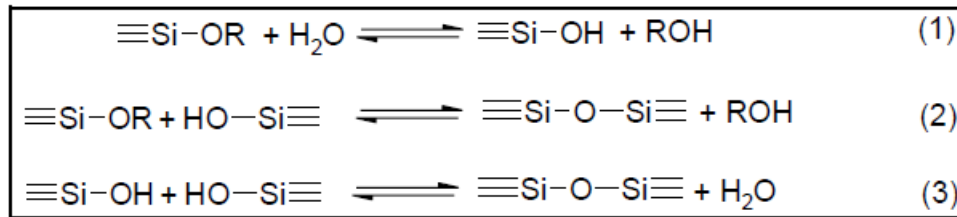
→ *gel* se vytváří spojením jednotlivých částic *solu* destabilizací → změnou pH

→ Příkladem *solu* SiO_2 je např. TOSIL (slabě alkalický koloidní roztok v H_2O)

- » přechod roztok → sol → gel, příp. sol → gel je rozhodující částí procesu a má velký vliv na konečné vlastnosti produktu.
- » rozhodující faktory: T, doba reakce, pH roztoku, poměr prekurzor/stabilizátor/rozp.

Tvorba koloidních roztoků - Sol-gel metody

Nejdůležitějšími typy reakcí v průběhu přeměny roztoku na gel jsou hydrolýza alkoxyilanů (1), kondenzace alkoholů (2) a vody (3):



Vnitřní struktura aerogelu se skládá z křemičitých dutých koulí o velikosti řádově **několika nanometrů**. Díky jejich uspořádání a tvaru má materiál obrovský vnitřní povrch (1 g až 1000 m²), tudíž je ideální pro absorpci. Hustota aerogelu je pouze 3mg.cm⁻³. V Lawrence Livermore National Laboratory se vědcům podařilo dosáhnout hustoty dokonce jen 1,9 mg.cm⁻³. Aerogel je tak pevná látka s nejnížší známou hustotou. Snese až 2000× větší zatížení než je jeho vlastní hmotnost.

Tvorba koloidních roztoků

Stabilizace koloidních roztoků

- **elektrostatická stabilizace (ES)**

- » využívá odpuzivých sil působících mezi povrchy stejně nabitých částic

- ✓ Nejjednodušší

- ✗ Roztok se nenachází v energeticky nejvýhodnějším stavu (metastabilní stav)

- ✗ Při změně koagulační účinnosti elektrolytu → destrukce systému

- **stérická stabilizace (SS)**

- » fyzikální příp. chemická adsorpce organických molekul s ↑ rozpustností v roztoku na povrchu lyofóbní (v roztoku nerozpustné) částice

- » přes silně adsorbované molekuly nemůže probíhat další růst částice (molekuly)

- ✓ Nejčastěji využívaná metoda

- ✓ Výhodou SS oproti ES je lepší stabilita a invariance vůči změně elektrolytu roztoku

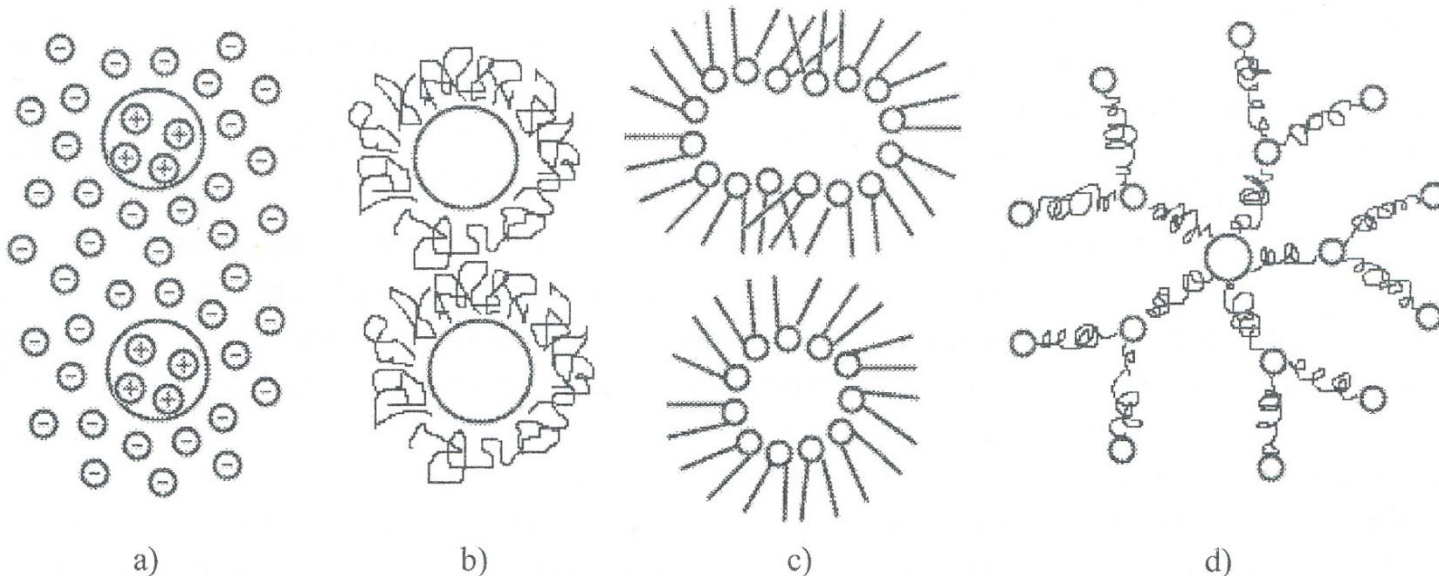
- ✓ Vratný typ stabilizace → změnou parametrů lze obal částice zcela nebo částečně rozrušit → cílené chem. reakce nanočástic

Tvorba koloidních roztoků - Sol-gel metody

Stabilizace koloidních roztoků

- **smíšená stérisko-elektrická stabilizace (SES)**

- » stérická stabilizace částice a koloidního surfaktantu, které mohou nést el. náboj
- » stabilizační účinky dány velikostí a znaménkem nábojů obou částí lyofóbní mycely



Příklady stabilizace nanočástic: a) elektrostatické stabilizace b) stérická stabilizace c) micela tvořená polárním surfaktantem oddělující polární a nepolární roztok d) nanočástice stabilizovaná a funkcionalizovaná polymerním dendrimerem.

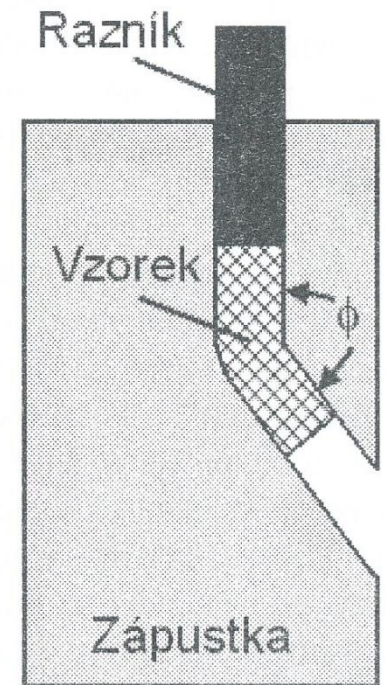
Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

- » objemové polykrystalické materiály složené z nanokrystalů
- » využití především fyzikálních metod *Top-down* procesů
- » zpracování hrubozrnné vnitřní struktury (μm) původního materiálu → nanokrystaly
- » realizováno **extrémní plastickou deformací**
- » ↑ hustota dislokací uvnitř materiálu → rozlámání velkých zrn původního materiálu
- » potřeba značná ekvivalentní deformace materiálu $\varepsilon_{\text{VM}} = 6 - 10$ i větší
- » **požadavky** - tváření za ↓ T, aplikace stříhového namáhání – zabránění vzniku trhlin ve vzorku
 - kanálové úhlové protlačování (*Equal Channel Angular Pressing/Extrusion*) **ECAP/ECAE**
 - vysokotlaký krut (*High Pressure Torsion* **HPT**)
 - protlačování s krutem (*Torsion Extrusion* **TE**)
 - cyklické protlačování a stlačování (*Cyclic Extrusion-Compression* **CEC**)
 - opakované zvlňování a rovnání (*Repetitive Corrugation and Straightening* **RCS**)
 - kumulativní válcování (*Accumulative Roll Bonding* **ARB**)

Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Kanálové úhlové protlačování – *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)

- » první metoda použitá pro tvorbu materiálů s podmikrometrovými rozměry zrn
- » Principem metody je protlačování vzorku materiálu za $\downarrow T$ skrz zápusťku s kanály svírajícími úhel ϕ
- » vysoké přetvoření materiálu vzorku stříhovou deformací
- » $\phi \sim 90^\circ$, hodnota vložené deformace $\varepsilon_{VM} = 1$ v jednom cyklu
- » k rozrušení původních zrn nutno opakovat 6x – 10x
- » otáčení vzorku kolem osy – homogenizace směrů stříhového namáhání
- » extrémní namáhání zápusťky $\rightarrow$ tlaky $\sim$ GPa
- ✓ Rozměry zrn ca 300 – 400 nm
- ✓ Nejperspektivnější metoda tvorby velkoobjemových materiálů s nanokrystalickou strukturou (Top-Down)

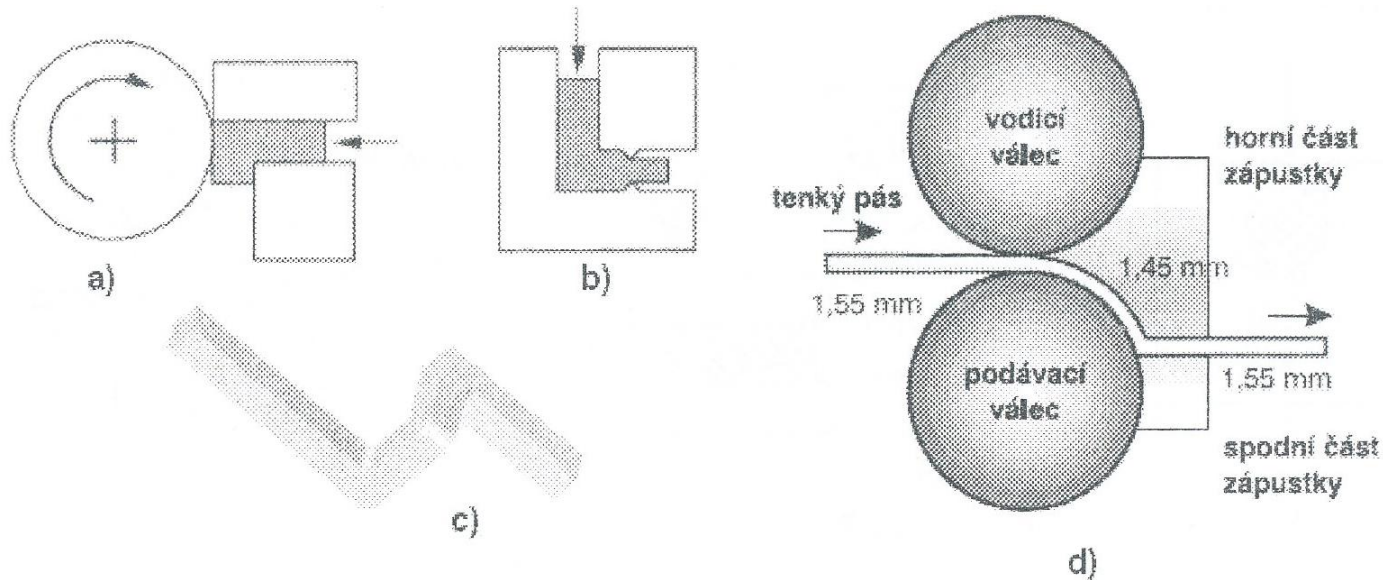


Princip metody ECAP.

Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Kanálové úhlové protlačování – *Equal Chanel Angular Pressing* (ECAP)

» Příklady modifikací metody ECAP

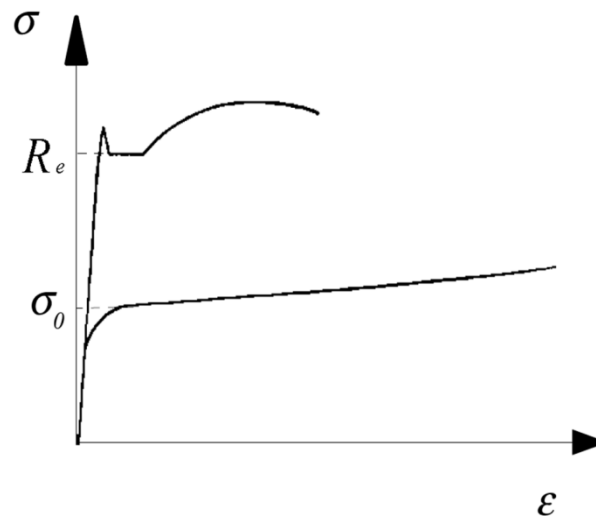


Příklady modifikací metody ECAP: a) rotující nebo pohyblivé stěny zápusky (Stecher, Thomson 2003) b) zúžený kanál (Markušev et al. 2000) c) kanál s více záhyby (Rokosowski et al. 2005) d) příklad technologie ECAP upravené pro kontinuální tváření (Lee et al. 2002) © 2002, Elsevier.

Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Kanálové úhlové protlačování – *Equal Channel Angular Pressing (ECAP)*

Trvalá deformace polykystalů začíná při vyšším napětí než u monokystalů, tj. hodnota meze kluzu R_e , odpovídající začátku plastické deformace u tahové zkoušky, je mnohem vyšší než kritické skluzové napětí s_0 monokystalu. Podobně je tomu s mezí pevnosti.



Experimenty ukazují, že velikost napětí při jistém stupni deformace závisí na velikosti zrna.

Hodnota meze kluzu R_e je tím větší, čím je průměrná velikost zrna d menší.

Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Kanálové úhlové protlačování – *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)

Hall-Petchův vztah pro velikost meze kluzu R_e v závislosti na velikosti zrna

$$R_e = \sigma_0 + k \cdot d^{1/2}$$

- kde σ_0 je kritické skluzové napětí monokrystalu a parametr k může být funkcí teploty, rychlosti deformace a strukturních parametrů materiálu.
- Deformace polykrystalů s **velkým zrnem** je obvykle dána hlavně deformací uvnitř zrn, na rozdíl od deformace polykrystalů s **malými zrny**, která se téměř nedeformují a „**kloužou**“ po sobě.

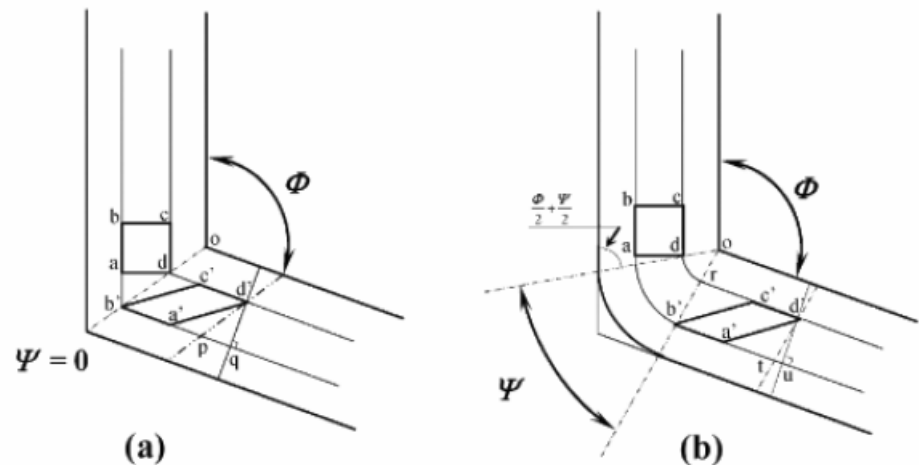
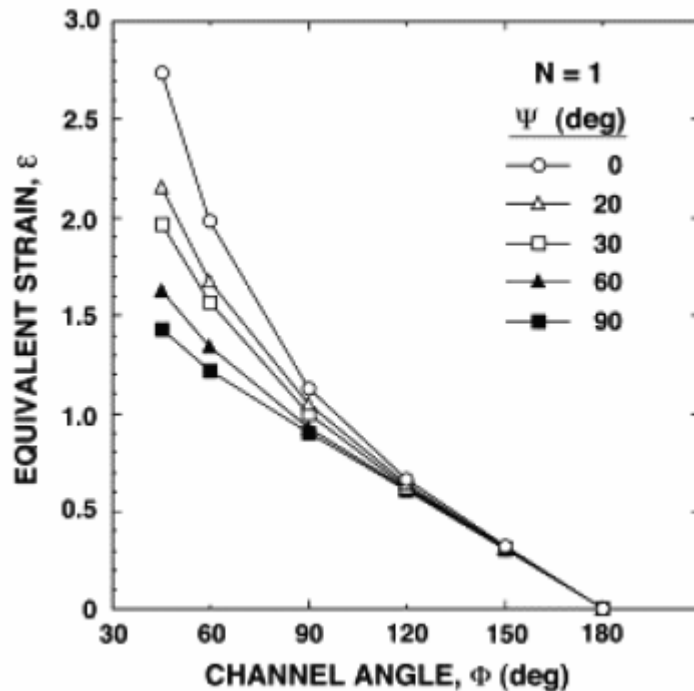
Definice objemových ultra jemnozrnných (bulk UFG – ultrafine grained) materiálů:

- Malá velikost zrn (< 100 nm)
- Homogenní rovnoosá mikrostruktura
- Velký podíl vysokoúhlových hranic zrn
- Vyšší pevnost materiálu
- Izotropní vlastnosti
- Potenciálně superplastický materiál

Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Kanálové úhlové protlačování – *Equal Chanel Angular Pressing* (ECAP)

Ekvivalentní vložené napětí:

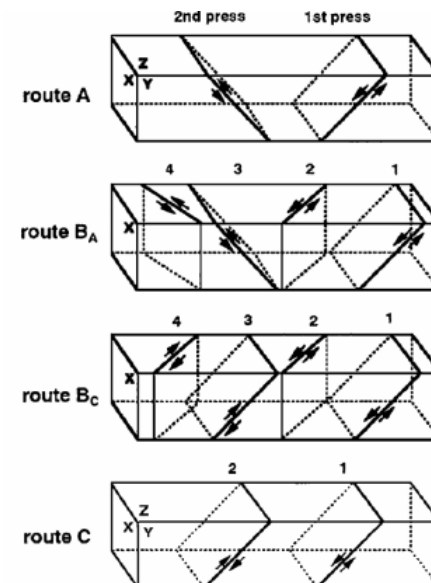
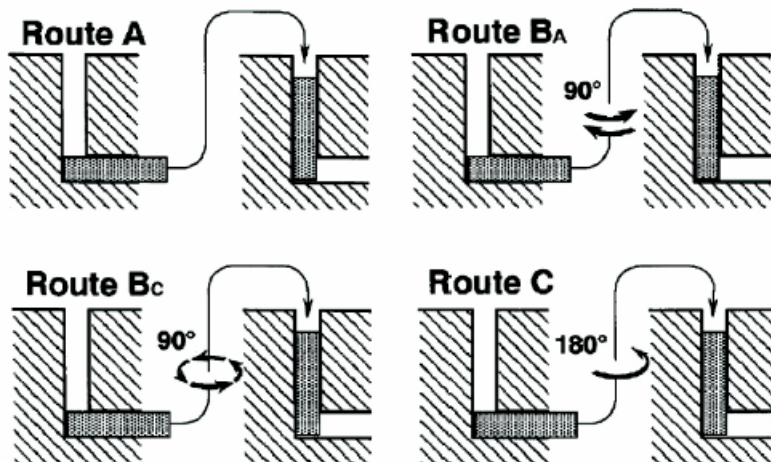


Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Kanálové úhlové protlačování – *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)

- ✓ Stejný průřez vzorku před a po protlačení → proces lze opakovat → vložení větší deformace → větší dosažitelná pevnost materiálu
- ✓ Poměrně jednoduchý proces a jednoduchá konstrukce matrice
- ✗ Pro relativně úzkou skupinu měkkých materiálů (Al, Mg, Cu, apod., případně jejich slitiny)
- ✗ Omezená velikost vzorků, průřez omezen ~ 10 x 10 mm, délka ~ 120 mm

Různé otočení vzorků mezi jednotlivými průchody → aktivace různých skluzových pásů

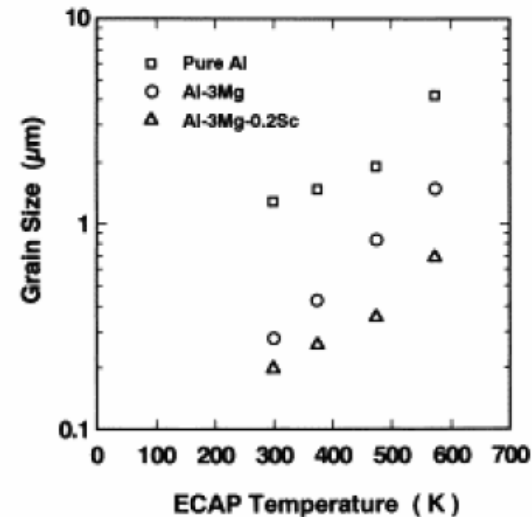


Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

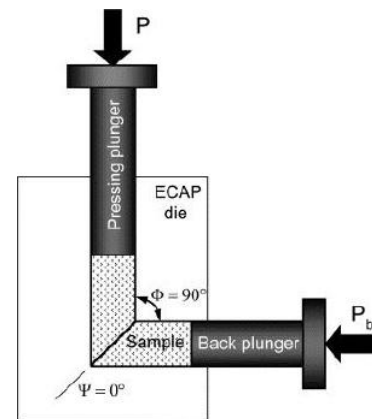
Kanálové úhlové protlačování – *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)

Parametry protlačování

➤ $S \uparrow$ **teplotou** $\uparrow$ velikost zrna,
při nízkých však vznikají trhliny



➤ **Zpětný tlak** redukuje vznik **trhlin**,
zlepšuje **mikrostrukturu** materiálu



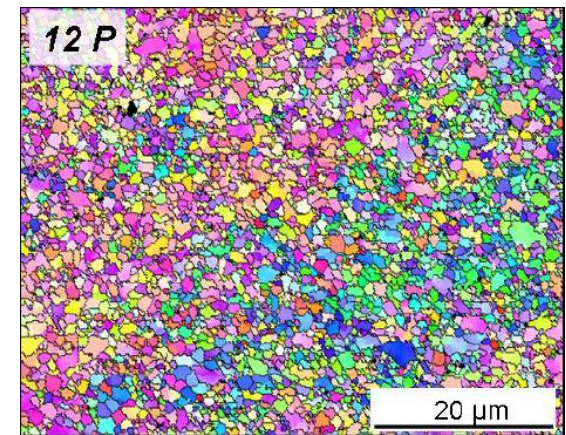
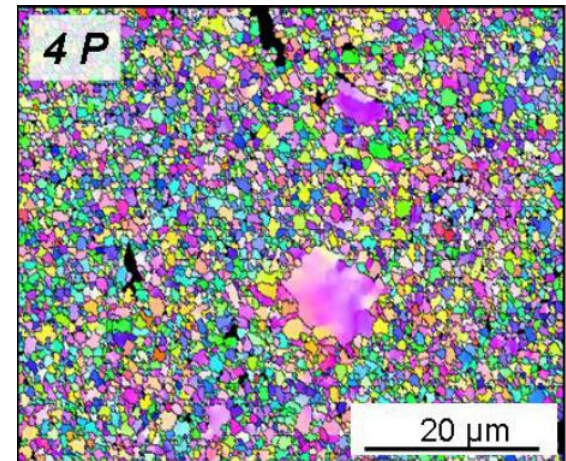
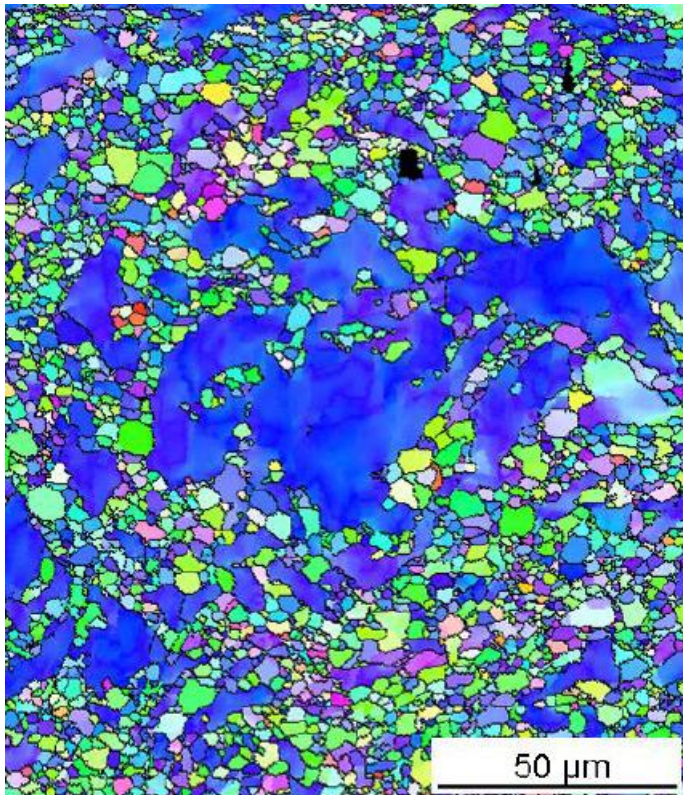
Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Kanálové úhlové protlačování – *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)

Vlastnosti materiálu

➤ EBSD Electron Backscattered Diffraction (před x po)

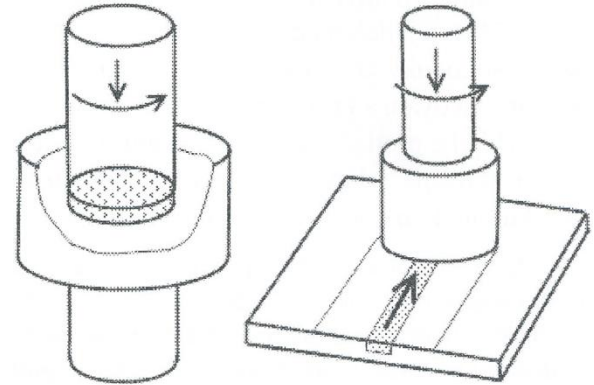
Slitina Mg-3Al-Zn



Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Vysokotlaký krut – *High Pressure torsion* (HPT)

- » jediná metoda dosahující rozměry zrn < 100 nm v celém objemu vzorku
- » umístění tenkého vzorku materiálu mezi pevnou a rotující kovadlinu, vnášející do vzorku stříhovou deformaci
- » tlakové zatížení v řádech 1-10 GPa
- » vložená deformace $\varepsilon_{VM} \sim 20$ / otáčka
- » obvykle se aplikuje 10-100 otáček
- ☒ Malá průchodnost – laboratorní prostředí



Princip metody HPT – vlevo a FSP – vpravo

Friction Stir Processing (FSP)

- » modifikace metody **HPT** pro kontinuální režim
- » vytváření masivních povrchových vrstev
- » tření mezi povrchem vzorku a posunujícím se rotujícím nástrojem
- » rotačně-třecí ohřev + rychlé zchlazení
- » tloušťka modifikované vrstvy 1-10 μm , velikost zrn 100 - 500 nm

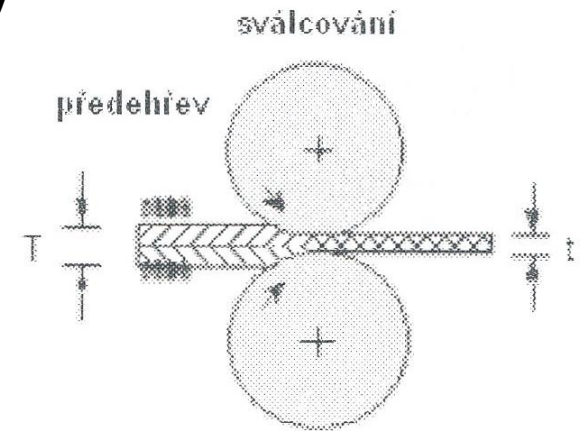
Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Protlačování s krutem – *Torsion Extrusion* (TE)

- » kombinace metod kanálového protlačování a vysokotlakého krutu (ECAP/HPT)
- » vzorek protlačován zápusťkou s kanálem pravoúhlého řezu, který je podél své osy zkroucen
- » vložená deformace $\varepsilon_{VM} = 1 - 1,5$ na jeden průchod kanálem
- ❌ !!! Velikost stříhové deformace není v průřezu vzorku rozložena rovnoměrně!!!

Kumulativní válcování – *Accumulative Roll Bonding* (ARB)

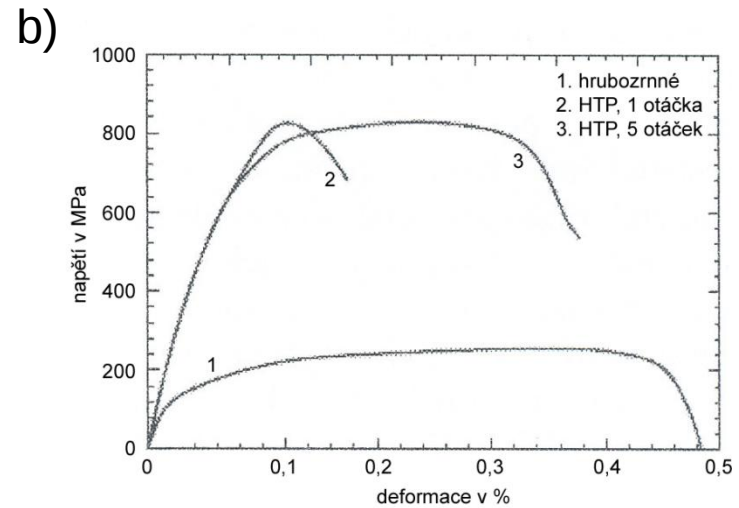
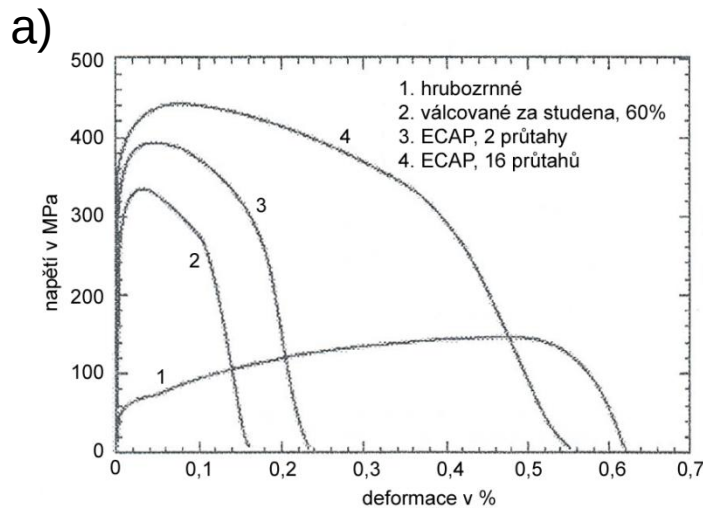
- » vychází z historického postupu zpracování oceli (Damascenská ocel)
- » 2 plechy jsou k sobě sválcovány na 50% původní tloušťky
- » následuje přeložení a opětovné sválcování
- » vložená deformace $\varepsilon_{VM} = 0,8$ na jeden průchod
- » obvykle 5 – 10 průchodů
- ✅ Zjemnění zrna materiálu na hodnoty 50 - 320 nm
- ❌ Velký rozptyl velikosti zrn



Příprava nanokrystalických materiálů (0D)

Aplikace nanokrystalických materiálů

- » vysokopevnostní konstrukční materiály
- » strojírenství, stavebnictví, elektrotechnika
- » ↑ mechanických vlastností → několikanásobné zvýšení pevnosti, superplasticita



Srovnání tahových zkoušek materiálů a) Cu při 20°C, b) Ti při 250°C

Techniky přípravy 1D nanoobjektů

Elektrozvlákňovací metody – *Electrospinning/Electrospraying*

- » nanovlákná s $\varnothing$ 10tek nm– 1tek μm
- » nejčastěji polymery, ale i keramika, kovy, kompozity
- » produktem zvlákňování → netkané nanotextilie
- » obrovský poměr aktivní S/V při ↓ hmotnosti (obvykle 0,5 – 5 g.m⁻²)
- » bariérové vlastnosti (tepelná a zvuková izolace), nanosíta

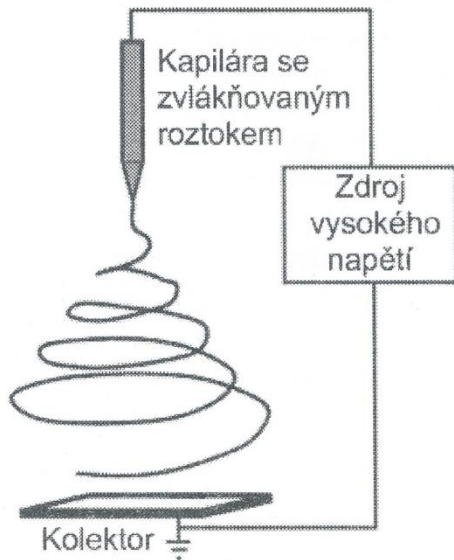


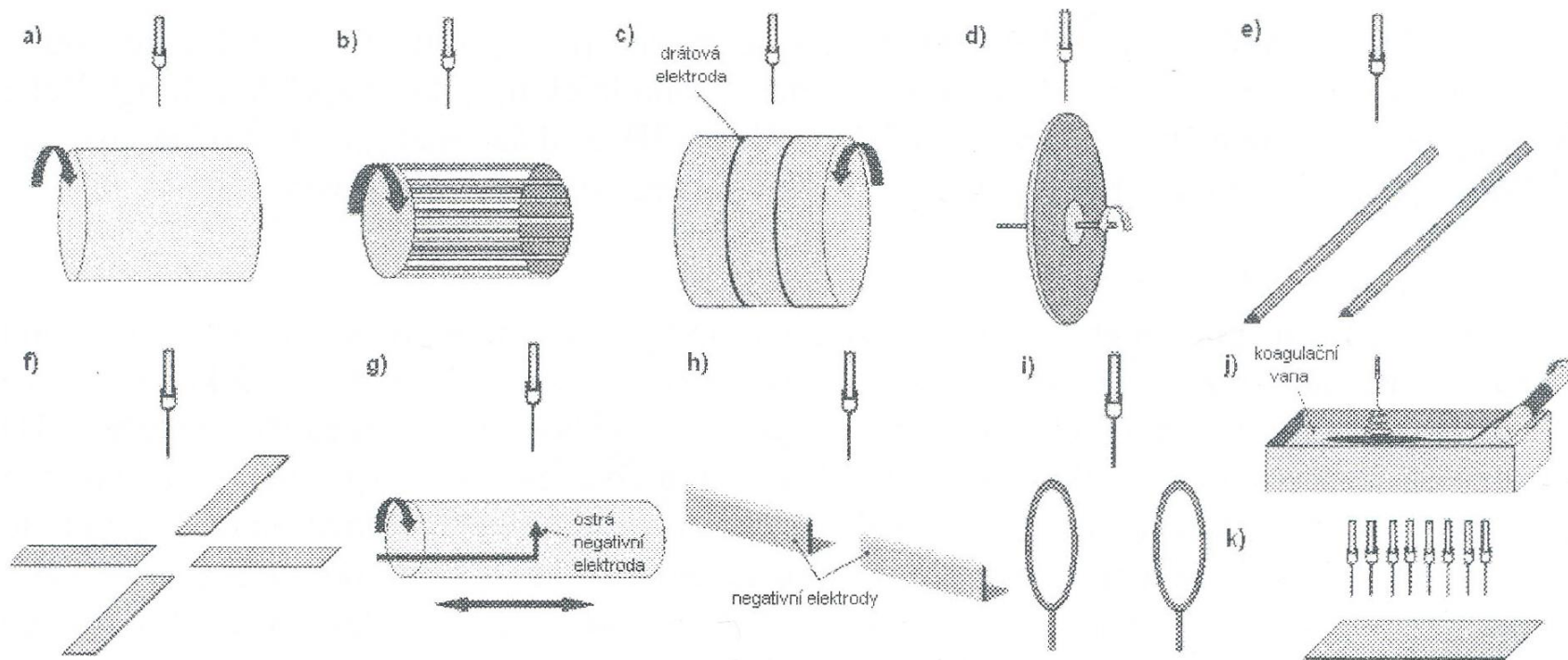
Schéma základního principu elektrozvlákňování.

- » roztok nebo tavenina ve vodivé kapiláře
- » vysoké napětí mezi roztokem a sběrnou elektrodou
- » ~ 10 kV
- » překonání povrchového napětí roztoku/taveniny v kapiláře elektrostatickými silami → vytržení vláken
- » bariérové vlastnosti (tepelná a zvuková izolace), nanosíta
- » viskozita, el. vodivost roztoku, aplikované napětí, vzdálenost elektrod, složení atmosféry

Techniky přípravy 1D nanoobjektů

Elektrozvlákňovací metody – *Electrospinning/Electrospraying*

» Modifikace pro ↑ produktivity procesu příp. pro kontrolu orientace nanovláken

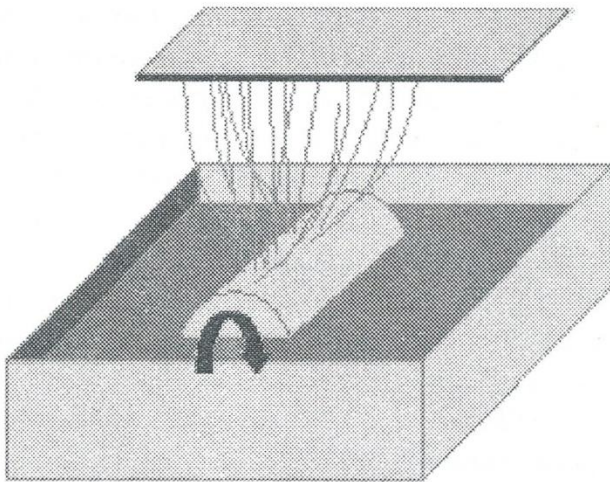


Příklady modifikací zvlákňovacího procesu: a) Navíjecí metoda pro velké plochy; b, c, g) Navíjecí metoda pro velké plochy vysoce orientovaných vláken; e, f, h) Modifikace tvorby vysoce orientovaných nebo uspořádaných nanozvlákňovaných materiálů; i) Modifikace pro tvorbu skládané příze; j) Modifikace tvorby velmi dlouhých kontinuálních vláken; k) Vícetřysková modifikace pro míchání vláken a vytváření 3D struktur z více materiálů. (Teo, Ramakrishna, 2006)

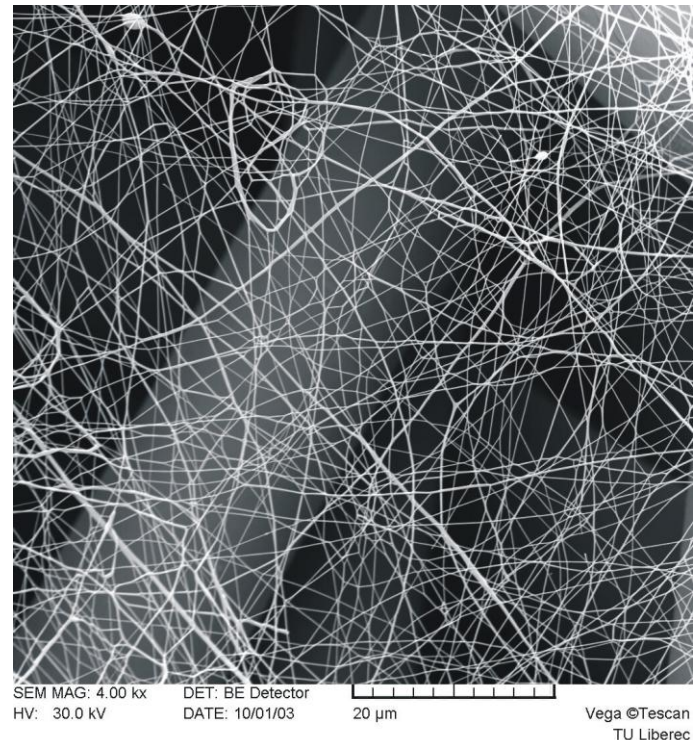
Techniky přípravy 1D nanoobjektů

Elektrozvlákňovací metody – *Electrospinning/Electrospraying*

- » TUL 2003, prof. Jirásek – technologie NanoSpider®
- » objem produkce ↑ na hodnotu 3000m²/den, rozměr vláken 200 - 500 nm
- » bez použití tenké kapiláry jako zdroje nanovlákn
- » laboratorně lze metodu použít k produkci nanovláken s rozměry 20 – 500 nm



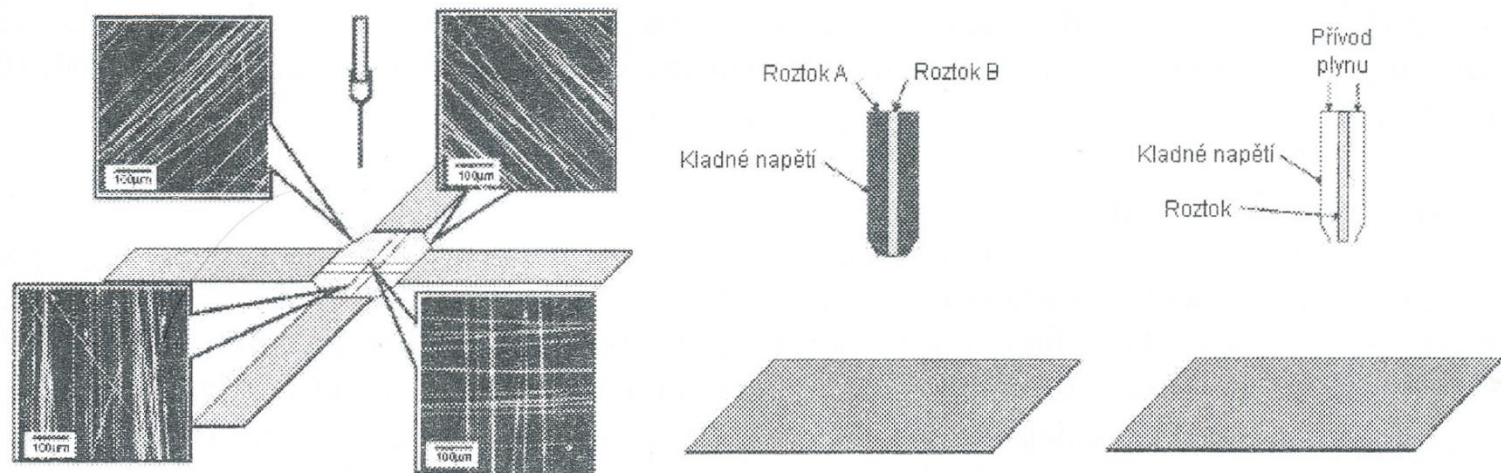
Modifikace metody zvlákňování
vyvinuté na TUL v Liberci.



Techniky přípravy 1D nanoobjektů

Současná depozice nanovláken různého složení

- » modifikace procesu s více kapilárami (dvojkapilárové a koaxiální uspořádání trysek)
- » homogenní směsi nanovláken různých materiálů
- » směsi s materiály, které běžně zvlákňovat nelze
- » tvorba nanovláken s velmi hladkým povrchem (viz obr. vpravo)
- » možnost řízeného uspořádání nanovláken (křížové uspořádání elektrod)



Příklad řízení uspořádání nanovláken – vlevo a koaxiální modifikace pro zvlákňování vícevrstvých vláken – uprostřed a vláken s hladkým povrchem – vpravo. (Teo, Ramakrishna, 2006)

Techniky přípravy 1D nanoobjektů

Metoda Vapour-liquid-Solid

- » metoda krystalizace nanodrátů a nanotyčí (*whiskers*)
- » technologie využívající důsledků Kelvinovy rovnice

$$RT \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = V_m \gamma \kappa$$

$$RT \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = V_m \gamma \frac{2}{R}$$

- p_r^s ...tlak nasycené páry nad zakřiveným rozhraním
- p_∞^s ...tlak nasycené páry nad rovinným povrchem
- V_m ...molární objem kapalně popř. pevné látky
- γ ...povrchová energie
- κ ...střední křivost ($1/R_1 + 1/R_2$ – R_1, R_2 hlavní poloměry křivosti)

- » nad zakřiveným povrchem **exponenciálně narůstá tlak par**
- » **katalyzátorem** velmi malá kapička kovu (Au, eutektický roztok deponovaného kovu)
- » díky $\uparrow$ tlaku par nad jejím povrchem se v ní snadno rozpouští (g) fáze deponovaného materiálu
- » použitím eutektického roztoku $\rightarrow$ maximální $\downarrow$ teploty potřebné k depozici

Techniky přípravy 1D nanoobjektů

Metoda Vapour-liquid-solid

- » tvorba nanokrystalů řady materiálů
- » depozice pouze v místech nanesení katalyzátoru
- » proces říditelný změnou parciálního tlaku deponovaného materiálu
- » ↓ parciálního tlaku → zpomalení růstu a zúžení profilu rostoucího krystalu
- » změna složení par → vznik páskovaných krystalů s podélně proměnným složením

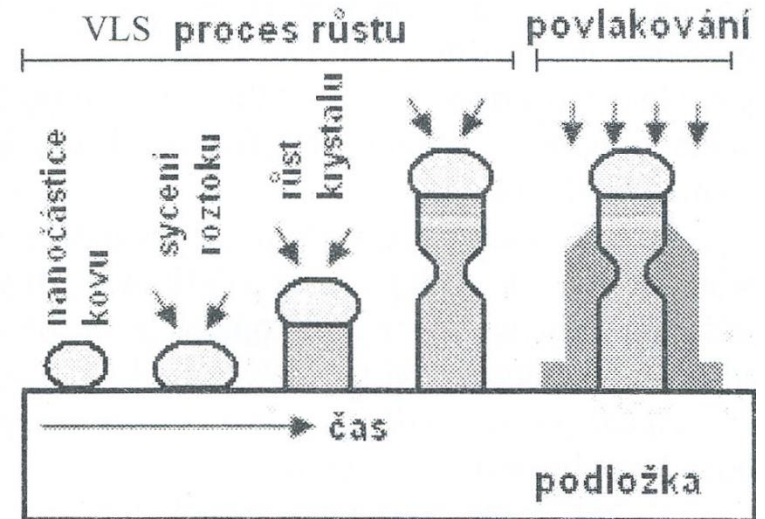
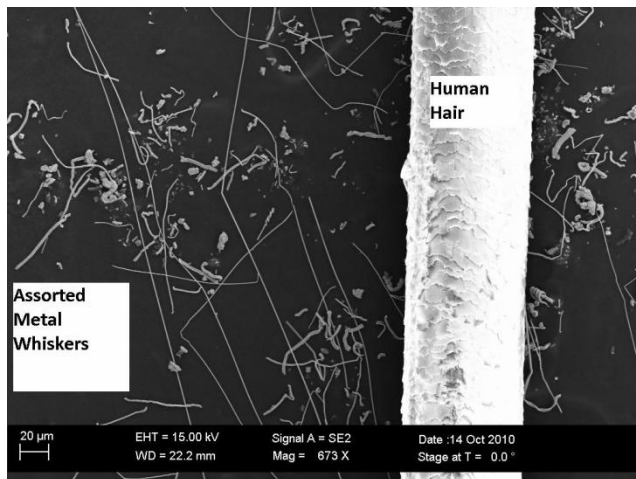


Schéma technologie VLS růstu 1D nanotyčí.