

Depozice ultratenkých vrstev metodou Langmuira a Blodgettové, koloidní litografie

Petr Slaviček

Leden 2022

Abstrakt

V této práci jsme se věnovali ultratenkým vrstvám a jejich depozici metodou Langmuira a Blodgettové. Teoretická část obsahuje popis této metody a fyzikální principy, které jsou s ní spojeny. Dále je v ní popsáno, jak lze těchto vrstev využít pro výrobu plazmonických nanostruktur. V praktické části jsme na základě zjištěných informací připravili nejprve vrstvy palmitové kyseliny. Následně pak byly vytvořeny vrstvy silikonových nanokuliček a bylo zjištěno, že takto připravená vrstva může dosáhnout parametrů požadovaných pro použití v koloidní litografii.

Klíčová slova : Monovrstva, SiO₂ nano- a mikro-částice, metoda Langmuira a Blodgettové, koloidní litografie, nanostruktura, AFM, optická mikroskopie, Brewsterova mikroskopie



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra inženýrství pevných látek

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

| | |
|--|---|
| <i>Student:</i> | Petr Slavíček |
| <i>Studijní program:</i> | Aplikace přírodních věd |
| <i>Obor:</i> | Inženýrství pevných látek |
| <i>Akademický rok:</i> | 2021/2022 |
| <i>Název práce:</i> <i>(česky)</i> | Depozice ultratenkých vrstev metodou Langmuira a Blodgettové |
| <i>Název práce:</i> <i>(anglicky)</i> | Deposition of Ultra-Thin Films by Langmuir-Blodgett Method |

Pokyny pro vypracování:

Technika Langmuira a Blodgettové (LB) umožňuje přípravu ultratenkých vrstev a multivrstevných souborů s přesně definovanou posloupností vrstev. Na KIPL FJFI ČVUT v Praze jsou instalovány dva LB systémy, Lauda FW-2 a KSV-NIMA; druhý z nich je vybaven Brewsterovým mikroskopem pro in-situ analýzu připravovaných filmů. Cílem bakalářského projektu je kontrolovaná příprava a charakterizace LB monovrstev složených z nanokuliček různé velikosti na vybraných substrátech. Připravené vrstvy budou charakterizovány metodami optické mikroskopie a mikroskopie skenovací sondou, případně dalšími vhodnými metodami (např. SEM) a dále využity pro přípravu plasmonických nanočástic metodami koloidní litografie.

Při řešení postupujte podle následujících bodů.

I. Rešeršní/teoretická část

- 1) Popis principu a instrumentace metody LB.
- 2) Princip optické mikroskopie, Brewsterovy reflexní mikroskopie a mikroskopie skenovací sondou.
- 3) Metoda koloidní litografie – princip, varianty.

II. Experimentální část

- 1) Seznámení se s instrumentací LB depozičního systému.
- 2) Příprava testovacích LB vrstev jednoduchých organických kyselin.
- 3) Příprava LB vrstev nanokuliček zvolených rozměrů a složení.
- 4) Charakterizace připravených vrstev.
- 5) Diskuze dosažených výsledků.

Doporučená literatura:

- [1] S.A. Hussain, D. Bhattacharjee: Langmuir-Blodgett films and molecular electronics. Modern Physics Letters B, Vol. 23, No. 27 (2009) 1-15.
doi:10.1142/S0217984909021508
- [2] K. Ariga: Don't Forget Langmuir-Blodgett Films 2020: Interfacial Nanoarchitectonics with Molecules, Materials, and Living Objects. Langmuir, published online.
doi:10.1021/acs.langmuir.0c01044
- [3] P. Béréšová: Preparation and characterization of plasmonic nanostructures. Master Thesis, FNSPE CTU in Prague, Prague 2020.
- [4] K. Li, et al.: Self-similar chain of nanospheres as an efficient nanolens, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 227402. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.227402
- [5] H. Fredriksson, et al.: Hole-Mask Colloidal Lithography. Adv. Mater. 19 (2007) 4297-4302. doi:10.1002/adma.200700680

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc., Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze.

Datum zadání bakalářské práce: 21. 10. 2021

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



.....
garant



.....
vedoucí katedry



.....
děkan

V Praze dne 21. 10. 2021

Poděkování

Zde bych chtěl poděkovat Doc. Ing. Ladislavu Kalvodovi, CSc. za odborné vedení práce, za čas, který mi věnoval při konzultacích a při práci v laboratoři, za jeho cenné rady a připomínky, za motivaci a podporu při psaní práce.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Říčany 31. července 2023

Petr Slavíček

Obsah

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Rešeršní část | 1 |
| 1.1 | Vrstvy Langmuir-Blodgettové a jejich depozice | 1 |
| 1.1.1 | Povrchové napětí | 1 |
| 1.1.2 | Hydrofilie a hydrofobie | 2 |
| 1.1.3 | Nanášení na subfázi | 3 |
| 1.1.4 | Depozice vrstvy Langmuira-Blodgettové | 4 |
| 1.1.5 | Vrstvy vyšších monokarboxylových kyselin | 5 |
| 1.1.6 | Vrstvy sférických nanočástic | 6 |
| 1.2 | Principy vybraných metod mikroskopie | 8 |
| 1.2.1 | Optická mikroskopie | 8 |
| 1.2.2 | Mikroskopie skenovací sondou | 9 |
| 1.2.3 | Brewsterova mikroskopie | 10 |
| 1.3 | Plazmonické nanostruktury | 11 |
| 1.3.1 | Plazmony | 11 |
| 1.3.2 | Nanostruktury | 12 |
| 1.3.3 | Koloidní litografie a její metody | 13 |
| 1.3.4 | Metoda masky | 14 |
| 1.3.5 | Metoda obětní vrstvy | 15 |
| 2 | Experimentální část | 16 |
| 2.1 | Depozice molekul kyseliny palmitové | 16 |
| 2.2 | Depozice sférických nanočástic | 18 |
| 3 | Diskuse dosažených výsledků | 28 |
| | Reference | 30 |

Úvod

Ultratenkými vrstvami rozumíme nanostruktury s tloušťkou v řádu jednotek až stovek nanometrů. Tyto vrstvy se využívají k modifikaci povrchů jiných materiálů, takzvaných substrátů. Proces, při němž se vrstva nanáší na substrát se nazývá depozice. Způsobů depozice ultratenkých vrstev je několik, my se budeme věnovat metodě pojmenované po Irvingu Langmuirovi a Katherine Blodgettové, kteří ji v první polovině dvacátého století rozvinuli.

Jedná se o metodu, při níž se nanáší molekuly na povrch subfáze, poté se molekuly mechanicky stlačí k sobě, čímž se vytvoří souvislá vrstva, která se poté ze subfáze přenesse na substrát. Tento proces se může se stejným substrátem opakovat vícekrát, což umožňuje přípravu vícevrstvých souborů s přesně definovanou posloupností složek.

Způsoby využití vrstvy připravené touto metodou se odvíjí zejména od toho, z čeho je daná vrstva vytvořena. Jedno z témat této práce je koloidní litografie, která využívá monovrstvy tvořené sférickými molekulami. Vrstva zde slouží jako maska, která částečně zastiňuje povrch substrátu. Přes masku se napařuje nanovrstva jiného materiálu. Na substrátu se pak v nezastíněných oblastech vytvoří nanostruktury, jejichž tvar lze vlastnostmi masky a způsobem nanášení kontrolovat s velmi vysokou přesností.

Cílem teoretické části je přiblížit metodu Langmuir-Blodgettové, popsat, jak lze touto metodou vytvořit masku pro koloidní litografii, dále pak popsat metody koloidní litografie a nakonec popsat, jak fungují hlavní metody mikroskopie vhodné k dokumentaci kvality vrstev a nanostruktur.

Cílem praktické části bude vytvořit několik vrstev sférických silikonových molekul, charakterizovat je, popřípadě zhodnotit jejich kvalitu a použít je pro výrobu plasmonických nanostruktur metodou koloidní litografie.

1 Rešeršní část

1.1 Vrstvy Langmuir-Blodgettové a jejich depozice

1.1.1 Povrchové napětí

Jak již bylo řečeno, při depozici metodou Langmuire Blodgettové se molekuly nejprve nanášejí na povrch subfáze, nejčastěji vody. Nabízí se otázka, zda je opravdu výhodné používat jako subfázi vodu, nebo zda lze najít kapalinu, která je z nějakého důvodu výhodnější. Vhodná kapalina by měla být dobře dostupná, manipulace s ní by měla být co nejsnadnější, neměla by chemicky reagovat s tím, co na její povrch nanášíme a měla by být v kapalném skupenství při pokojové teplotě a atmosferickém tlaku. Tyto podmínky voda bez problému splňuje. Důležité však je, aby kapalina udržela deponované molekuly na své hladině, jinak by samozřejmě depozice nebyla možná. V případě vody často postačí ke splnění této podmínky Archimedův zákon, například při depozici molekul vyšších monokarboxylových kyselin, typicky kyseliny palmitové ($\rho = 853 \text{ kg/m}^3$) a stearové ($\rho = 941 \text{ kg/m}^3$), které se na hladině udržejí díky tomu, že mají nižší hustotu, než voda. Pokud se ale chceme pokoušet o depozici molekul s větší hustotou, než je hustota subfáze, nastává problém. Potřebujeme, aby subfáze měla dodatečnou vlastnost, která pomůže molekuly udržet na jejím povrchu. Touto vlastností je povrchové napětí.

Každá kapalina má přirozenou tendenci zaujmout stav s nejmenším možným povrchem. Když na kapalinu nebude působit žádná síla, bude mít kulový tvar. Pokud například vylijeme rtuť na nějakou rovnou a pevnou podložku, okamžitě zaujme tvar malých kuliček. Povrchové napětí popisuje intenzitu tohoto jevu. Měří se v jednotkách N/m , či J/m^2 a značíme jej řeckým písmenem σ . Je důsledkem přitažlivých interakcí mezi molekulami kapaliny. Molekuly blízko povrchu kapaliny jsou podrobeny největšímu silovému působení, v důsledku toho se na povrchu kapaliny vytvoří pomyslná blána, na jejíž porušení musíme vynaložit určité množství energie úměrné velikosti povrchového napětí a povrchu oblasti, ve které chceme tuto pružnou vrstvu porušit.

Příkladem je známý pokus, při kterém opatrně umístíme jehlu na šití na hladinu vody, tak aby byla vodorovně orientována. Ta díky povrchovému napětí zůstane plavat na vodní hladině, ačkoli má větší hustotu, než voda. Jehla nemá dostatek kinetické energie k překonání povrchového napětí kapaliny, takže zůstává na její hladině. Její kinetická energie se blíží nule a samotná potenciální energie není dostatečně veliká. Efekt povrchového napětí je navíc umocněn tím, že na větší plochu působí síla tahu kapaliny vlivem rozdílu hydrostatického tlaku pod a nad jehlou. Na povrch kapaliny je tedy

možné z hlediska mechaniky pohlízet jako na potenciálovou bariéru, jejíž velikost se odvíjí od velikosti povrchového napětí. Lze tedy říci, že čím větší má kapalina povrchové napětí, tím větší je její schopnost udržet objekty na své hladině.

Povrchové napětí různých kapalin se liší, jak je uvedeno v Tabulce 1.1. Voda má vysoké povrchové napětí ve srovnání s jinými běžně dostupnými kapalinami, protože přitažlivé interakce mezi molekulami jsou zesíleny přítomností vodíkových můstků. To nám umožňuje na její hladinu deponovat molekuly s výrazně vyšší hustotou. Pokud bychom se rozhodli deponovat molekuly, které se na hladině vody neudrží, jako alternativa by mohla být například rtuť nebo galium, ale to by proces značně zkomplikovalo. Naštěstí to není náš případ, voda pro naše účely postačí (ale musí být vysoce čistá, přítomnost nečistot snižuje povrchové napětí vody), a proto budeme hovořit pouze o depozici na vodní hladinu.

| Kapalina | $\sigma [10^{-3} N/m]$ |
|----------|------------------------|
| Voda | 72,75 |
| Rtuť | 476 |
| Galium | 724 |
| Ethanol | 22,55 |
| Aceton | 22,3 |
| Benzen | 28,9 |

Vraťme se nyní k pokusu s jehlou. Na něm lze ukázat, že objekty s vyšší hustotou, než je hustota vody, musíme na hladinu nanášet tak, aby se v procesu neponořily. Toho můžeme docílit technikou depozice, existuje ale jeden fyzikální jev, který může práci v tomto ohledu značně znesnadnit.

1.1.2 Hydrofilie a hydrofobie

Důležité je, jak deponované molekuly interagují s vodou. Mohou molekuly vody přitahovat (v případě hydrofilních molekul), nebo s nimi neinteragovat (v případě molekul hydrofobních).

Hydrofilie je způsobená tím, že se mezi danou molekulou (nebo její částí) a mezi molekulami vody tvoří vodíkové vazby. Vodíkovou vazbu tvoří na jedné straně skupina vodík + silně elektronegativní prvek (například kyslík nebo dusík) a na druhé straně atom s volným elektronovým párem (například opět kyslík, fluor nebo dusík). V organických sloučeninách s vodou typicky pozitivně interaguje hydroxylová a karboxylová skupina. Hydrofobní molekula naopak vodíkové můstky netvoří a v důsledku povrchového napětí se její interakce s vodou navenek jeví jako odpudivá.

Při depozici má hydrofilní molekula (nebo její část) tendenci na sebe nabalovat molekuly vody, deformovat tak vodní hladinu a v důsledku tak snižovat efekt povrchového napětí. Ve zkratce, taková molekula se snadněji ponoří. Povrchové napětí vody lze tedy při depozici plně využít jen tehdy, pokud je míra hydrofilie deponovaných molekul dostatečně nízká. Pro depozici nano- a mikro-kuliček SiO₂ je povrchové napětí vody klíčové, je tedy nutné je chemicky hydrofobizovat. Popis hydrofobizace SiO₂ mikro-kuliček testovaných v této práci je uveden v Experimentální části.

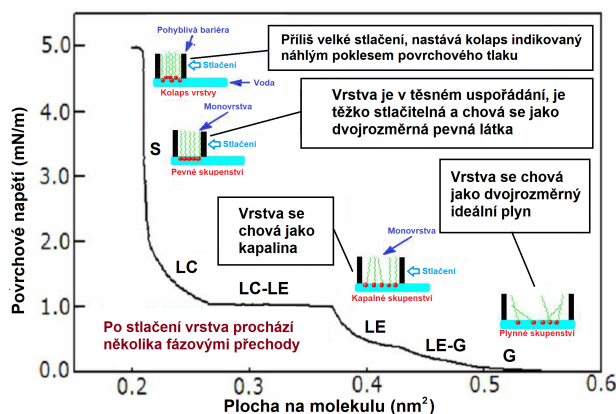
1.1.3 Nanášení na subfázi

K depozici metodou Langmuira a Blodgettové slouží takzvaná LB vana obsahující zvolenou subfázi. Vana je vybavena pohyblivými bariérami, kterými lze zmenšovat povrch subfáze a tím omezovat prostor, který má plovoucí vrstva k dispozici. Aby se vytvořila Langmuirova vrstva, jsou vybrané molekuly nejprve rozpuštěny v těkavém organickém rozpouštědle (například chloroformu, hexanu, toluenu, nebo xylenu), které se v subfázi nerozpouští, ani s ní chemicky nereaguje. Zředěný roztok se poté mikrolitrovou injekční stříkačkou či pipetou nanese na subfázi. Rozpouštědlo se vypaří a molekuly se rozprostřou po povrchu subfáze.

LB vana umožňuje sledovat povrchový tlak π , což je míra snížení povrchového napětí oproti napětí čisté vody. K tomuto měření sloužila v našem případě LB vana KSV NIMA Wilhelmyho destička, což je malý kousek hydrofilního materiálu umístěný na rozhraní vody a vzduchu, který je připevněný k rameni elektronické mikrováhy propojené s počítačem. Síla potřebná k vyvážení destičky ponořené ve vodě je pak přímo úměrná povrchovému napětí. Dále se dá povrchové napětí měřit přímo, v rovině filmu, pomocí plovoucí bariéry připojené k elektrické mikrováze.

Způsobů monitorování stavu plovoucí monovrstvy je několik. Popis izotermou (Obr. 1) spočívá v měření povrchového tlaku π jako funkce plochy na molekulu A v monovrstvě za konstantní teploty. Tato funkce poskytuje užitečné informace o monovrstvě a snadno se měří. Pokud se povrchový tlak zvyšuje, monovrstvy se chovají podobně jako trojrozměrné látky při změně tlaku, přechází mezi různými fázemi. Pokud je plocha na molekulu dostatečně velká, plovoucí vrstva je v dvourozměrné plynné fázi, kde molekuly povrchově aktivní látky neinteragují. Stlačením monovrstvy pomocí bariér začne tlak pozvolna stoupat, čímž dojde k přechodu na expandovanou kapalnou fázi. Při dalším stlačení začne tlak stoupat strměji, což značí, že expandovaná kapalná fáze přechází na dvourozměrnou kondenzovanou fázi nebo na posloupnost kondenzovaných fází. Tento přechod je analogický k přechodu od trojrozměrné kapalně fáze k trojrozměrné pevné fázi. Kondenzované fáze

mají strukturní koherenci spíše krátkého dosahu a nazývají se kapalné kondenzované fáze. Při dalším zvyšování povrchového tlaku nakonec dojde ke zhroucení nebo vyboulení monovrstvy, přičemž už nemusí mít tloušťku jedné molekuly. To se vyznačuje náhlým poklesem povrchového tlaku při dalším snižování povrchu.[6]



Obrázek 1: Izotermický popis vrstvy vyšší monokarboxylové kyseliny, převzato z [6] a upraveno

1.1.4 Depozice vrstvy Langmuira-Blodgettové

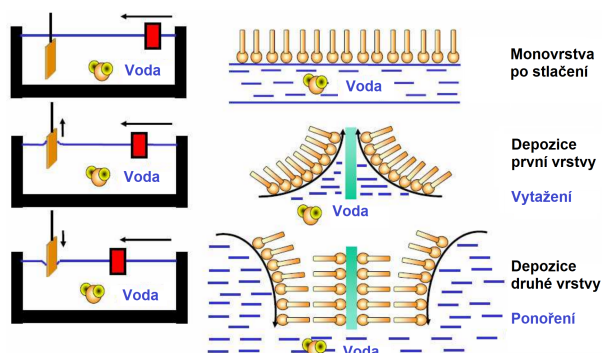
Termín LB vrstva tradičně označuje vrstvu, která byla vytvořena na hladině kapaliny a poté přenesena na substrát. Substrátem může být v podstatě cokoliv, nejběžnější volbou je však sklo, dále pak křemík, slída, křemen atd. Existuje několik způsobů přenosu z vody na substrát, nejčastěji se využívá vertikální přenos. Horizontální přenos na pevný podklad, nazývaný Langmuir-Shafferova depozice, je však také možný.

Depozice Langmuir-Blodgettových vrstev spočívá v ponoření vertikálně orientovaného pevného substrátu skrze monovrstvu a následném vytahování. Bariéry udržují v monovrstvě konstantní povrchový tlak a vrstva se tak mechanicky přenesla na povrch substrátu. Při procesu je důležité udržovat konstantní rychlost, kterou se substrát protahuje skrz monovrstvu, typicky 1-5 mm/min. Povrchový tlak je zvolen tak, aby byla látka, kterou je vrstva tvořena, v pevném skupenství, ale teoreticky je možný přenos za jakéhokoli tlaku. [6]

1.1.5 Vrstvy vyšších monokarboxylových kyselin

Vrstvy vyšších monokarboxylových kyselin, jinak také vrstvy vyšších mastných kyselin, jsou pro nás důležité například z historického hlediska, jde totiž o vrstvy, se kterými Irving Langmuir původně experimentoval. Tyto vrstvy jsou také nejlépe zdokumentovaným typem a jejich příprava je rychlá a nenáročná. Proto se často využívají k testování funkčnosti měřících zařízení v LB vanách. Molekula vyšší mastné kyseliny se skládá z uhlovodíkového řetězce (ocásku) a COOH skupiny (hlavičky), která je hydrofilní částí molekuly. Zbytek molekuly je hydrofobní. Molekuly, které obsahují hydrofilní a hydrofobní části, se nazývají amfifilní. Langmuir zjistil, že délka řetězce nemá vliv na to, jakou plochu molekula zabírá, protože se molekuly po stlačení vrstvy zorientují vertikálně, s hydrofilní hlavičkou u vodní hladiny.

Převod vrstvy ze subfáze na substrát (který v tomto případě musí být potažen vrstvou hydrofilního či hydrofobního materiálu) probíhá na základě hydrofobní interakce mezi uhlovodíkovým řetízkiem a substrátem, nebo interakce mezi hlavičkou a hydrofilním povrchem substrátu. Nanesením vrstvy se povrch hydrofilního substrátu změni na hydrofilní a opačně. Následným vynořením či ponořením substrátu se nanese další vrstva molekul, které jsou tentokrát opačně orientované (oproti molekulám v předchozí vrstvě jsou tyto otočené o 180°). Proces lze opakovat, dokud není dosaženo požadovaného počtu vrstev (obr. 2).[6]



Obrázek 2: Schéma depozice prvních dvou vrstev, převzato z [6] a upraveno

Vrstvy vyšších monokarboxylových kyselin jsou také typické svou charakteristickou izotermou. Kvůli tyčinkovitému tvaru molekul dochází při stlačování k interakcím mezi uhlovodíkovými řetízky na poměrně dlouhou vzdálenost, na grafech jsou obvykle k rozeznání velmi výrazné fázové přechody, zejména mezi kapalným a pevným skupenstvím (viz. obr. 1). Tento přechod je vlastně změna orientace molekul z vodorovné na vertikální.

1.1.6 Vrstvy sférických nanočástic

Pro koloidní litografii se používají sférické nanočástice. Na rozdíl molekul vyšších mastných kyselin jsou tyto částice relativně mohutné a těžké, což může způsobovat problémy s jejich nanesením na substrát a udržení na vodní hladině. Aby se tento problém vyřešil, částice musí být chemicky hydrofobizovány, což zvýší efekt povrchového napětí. Navíc se často používají aditiva, jako jsou tenzidy, která zabraňují shlukování částic na vodním povrchu. Dalším problémem může být náchylnost nanočástic k oxidaci a degradaci na vzduchu, což může ovlivnit jejich strukturu a vlastnosti. Proto se často používají speciální ochranné plyny, jako je dusík, aby se zabránilo kontaktu částic s kyslíkem ve vzduchu.

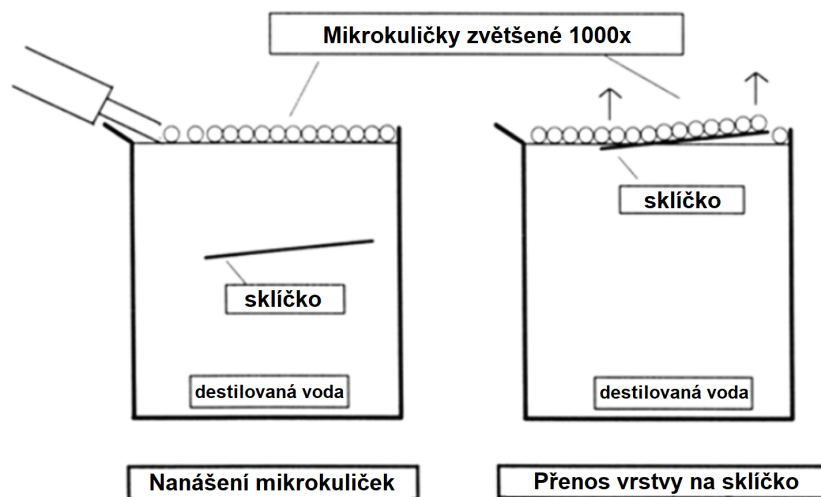
V článku [5] se diskutuje tvorba vrstvy z polystyrenových nanokuliček, které je třeba nanášet na subfázi pomocí mikrolitrové stříkačky pod úhlem 30° vzhledem k vodní hladině, aby se minimalizovaly turbulence ve vodě způsobené nanášením (obr. 3). Nanášení musí být provedeno pomalu, aby měla vrstva dostatek času na to, aby se rozprostřela po povrchu subfáze a systém se zrelaxoval, a aby nedocházelo k přílišnému zvírání vody. To je důležité, protože hustota těchto molekul je již přibližně $\rho = 1\text{g/cm}^3$, což znamená, že mají podobnou hustotu jako voda a nesmí se při nanášení na subfázi potopit pod hladinu.

Pokud deponovanou vrstvu sférických molekul dostatečně stlačíme, molekuly zaujmou těsné uspořádání přirovnatelné ke dvojrozměrnému krystalu s hexagonální mřížkou. Při stlačování má vrstva tendenci vytvářet malé pravidelné bloky podobné plošným poruchám v krystalech (obr. 4), což lze interpretovat v analogii s termodynamikou jako tendenci látek zaujmout stav s co nejvyšší entropií. Pro využití vrstvy pro koloidní litografii je nutné, aby tyto oblasti byly co největší, v ideálním případě se spojily v jednu (což je ale vzhledem k množství molekul prakticky nemožné). LB vana umožňuje během stlačování nechat bariéry lehce oscilovat a tím periodicky zvyšovat a snižovat tlak ve vrstvě. To vrstvě dodá energii potřebnou ke snížení entropie a přinutí ji tak vytvořit větší oblasti se stejným uspořádáním molekul.

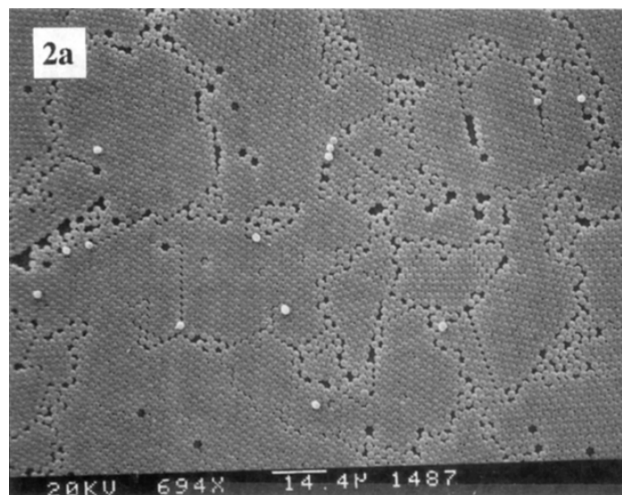
Na obrázku 5 lze vidět, jak vypadá pod elektronovým mikroskopem oblast, kde jsou molekuly velmi těsně uspořádané. Všimněte si mezer mezi molekulami ve tvaru konvexních trojúhelníků, které vytváří pravidelný obrazec. Ty pro nás budou důležité v kapitole o koloidní litografii.

Ve článku [5] je rovněž zmíněn jiný způsob přenosu vrstvy na substrát, totiž že se ve vrstvě vytvoří mezera, již se do vody ponoří sklíčko. To je pak ještě přečištěno štětečkem, který je do vody ponořen tou samou mezerou. Sklíčko je dále posunuto v téměř horizontálním směru do místa pod hustě uspořádanými molekulami polystyrenu a vytaženo vzhůru, přičemž vrstva se

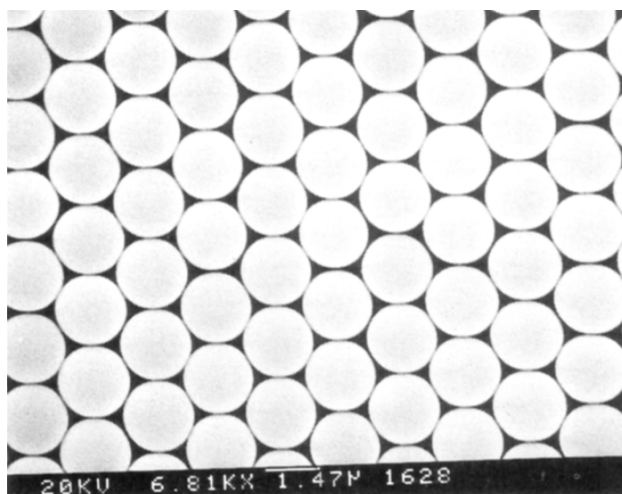
zachytí na sklíčku (obr. 3).



Obrázek 3: Nanášení sférických molekul na subfázi, následný přenos monovrstvy na substrát, převzato z [5] a upraveno



Obrázek 4: Vrstva polystyrenových kuliček s průměrem $1,78 \mu\text{m}$ pod elektronovým mikroskopem, převzato z [5]



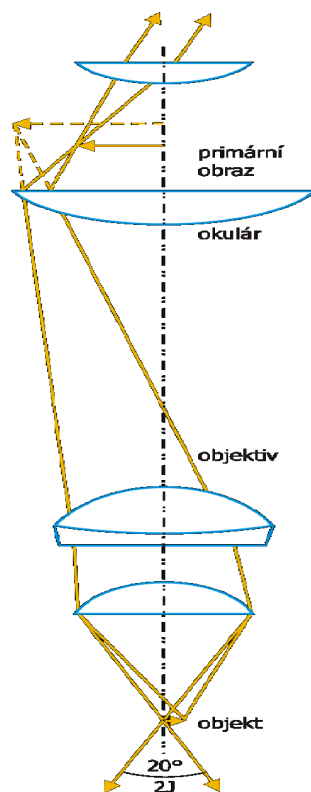
Obrázek 5: Detail oblasti s hustě uspořádanými sférickými molekulami pod elektronovým mikroskopem, převzato z [5]

1.2 Principy vybraných metod mikroskopie

Lidským okem jsou monovrstvy při dobrém světle viditelné, nedokážeme však rozlišit jednotlivé částice, tedy nedokážeme určit například kvalitu jejich rozmístění. K určování kvality vrstev a obecně k jejich dokumentaci se tedy používají mikroskopy s dostatečným rozlišením.

1.2.1 Optická mikroskopie

Optické mikroskopy mají rozlišovací schopnost přibližně $0,25\mu m$, což je tisíckrát lepší než rozlišovací schopnost lidského oka. Světelný mikroskop se skládá ze tří spojných optických soustav: osvětlovací soustavy (kondenzoru), objektivu a okuláru. Osvětlovací soustava slouží k osvětlení preparátu, obvykle proti směru pozorování. Preparát, který je tímto způsobem prosvětlován, musí být částečně průhledný (což monovrstvy jsou). Objektiv je soustava čoček s velmi krátkou ohniskovou vzdáleností, které dohromady fungují jako spojná čočka a zobrazují tak předmět převrácený, skutečný a zvětšený. Výsledný obraz se promítá mezi ohnisko okuláru a okulár. Okuláry jsou také tvořeny soustavou čoček, které fungují jako čočka spojná. V tomto případě plní funkci lupy, která vytváří zdánlivý, přímý a zvětšený obraz.[9] Schéma optického mikroskopu je na obrázku 6.



Obrázek 6: schéma optického mikroskopu, převzato z [9]

1.2.2 Mikroskopie skenovací sondou

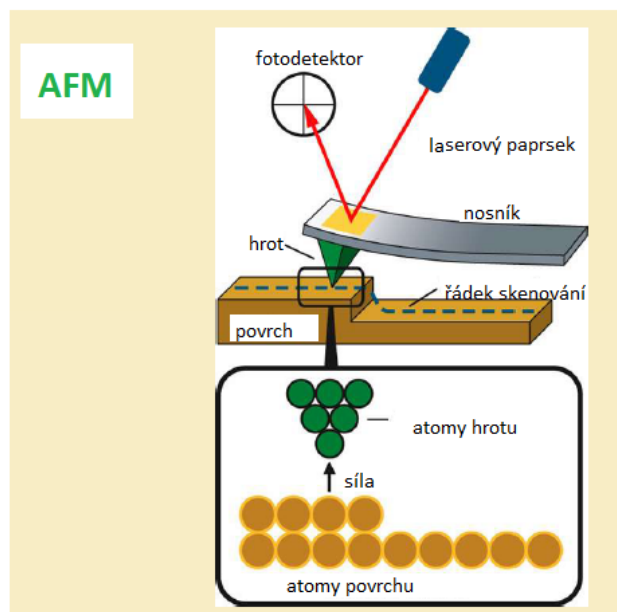
Nejčastější variantou mikroskopie skenovací sondou je metoda AFM (obr. 7). Při této metodě se získává obraz pomocí sondy pohybující se v těsné blízkosti povrchu vzorku. Obraz se získává pohybem sondy řádek po řádku, výsledný obraz je pak sestaven počítačem. Rozlišení této metody závisí na velikosti sondy, obvykle se pohybuje v řádu nanometrů, lze tak rozlišit jednotlivé atomy. V závislosti na vlastnostech sondy lze pak detekovat různé vlastnosti povrchu.

Sonda je velmi ostrý hrot upevněný na ohebném nosníku, který se v důsledku působících sil ohýbá. Detekce ohybu nosníku se provádí nejčastěji pomocí laseru. Laserový paprsek dopadá na nosník, od něj se odráží a následně dopadá na fotodetektor. Podle místa dopadu paprsku na fotodetektor se pak určí, nakolik je nosník ohnutý. Mikroskopie skenovací sondou může být buď kontaktní, nebo polokontaktní. [10]

V kontaktním módu nosník udržuje hrot v neustálém kontaktu se vzorkem, proto na hrot působí pouze odpuzivé elastické síly. Pro tento případ

existují dvě různé varianty. Při metodě konstantní síly nosník udržuje sílu, kterou hrot působí na vzorek, konstantní. Topografie pak odpovídá míře vychýlení hrotu. Při metodě konstantní vzdálenosti nosník udržuje vzdálenost hrotu od vzorku konstantní. Topografie odpovídá síle působící na nosník. [1] V poloontaktním módu je hrot poháněn střídavým proudem aby oscilloval na své charakteristické frekvenci. Hrot je v kontaktu se vzorkem pouze v minimech své amplitudy. Tato metoda je ze zjevných důvodů někdy také nazývána metodou poklepu. Míra kmitání je v řádu několika nanometrů, což znamená, že hrot kmitá mezi oblastmi přitažlivých a odpuzivých Van der Waalových sil. Změny amplitudy kmitání jsou sledovány a kompenzace pohonu nosníku odpovídají topografii vzorku.

AFM, které máme k dispozici v laboratoři je vybaveno hrotem pojmenovaném po japonském vědci jménem Akiyama: Akiyama probe. Jeho odlišností oproti jiným hrotům je absence optické detekce. Využívá piezoelektrických vlastností křemene, z něhož je zhotovena ladící vidlice, k rozvibrování hrotu na jeho rezonanční frekvenci. Síly, které působí na hrot při jeho kontaktu s povrchem tuto frekvenci mění. Tato změna frekvence je poté detekována.

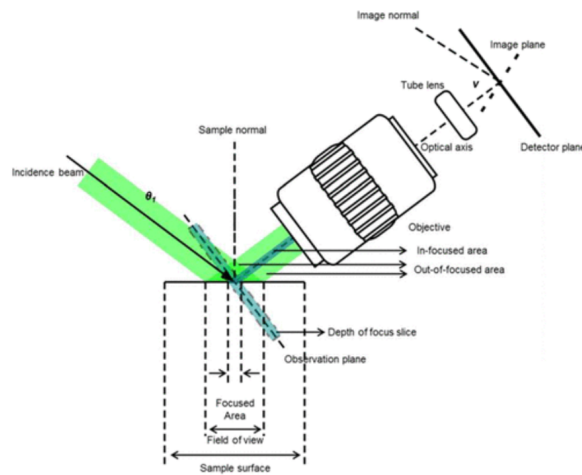


Obrázek 7: Schéma popisující metodu AFM, převzato z [10]

1.2.3 Brewsterova mikroskopie

Brewsterův mikroskop (obrázek 8) se nejčastěji využívá pro studium monovrstev na pevném, či kapalném podkladu. Princip Brewsterova mikroskopu je

založen na známé skutečnosti, že u čistého Fresnelova rozhraní se odrazivost složky lineárně polarizovaného světla s elektrickým polem v rovině odrazu stává nulovou při Brewsterově úhlu. Když je tedy povrch např. čisté vody, což je téměř čisté Fresnelovo rozhraní, osvětlen pod Brewsterovým úhlem monochromatickým p-polarizovaným světlem, odrazivost může být až 10^{-7} , tj. bude vypadat tmavě. Odrazivost není přesně nulová kvůli určité drsnosti povrchu způsobené kapilárními vlnami. Přítomnost velmi malého množství materiálu na vodní hladině ovlivní Brewsterův stav, takže (ve většině případů) se odrazivost zvýší. Oblasti lišící se hustotou nebo orientací molekul na povrchu se proto projeví díky svému optickému kontrastu.



Obrázek 8: Schéma Brewsterovy mikroskopie, převzato z [8]

Samotný Brewsterův mikroskop se skládá z malého diodového laseru, jehož paprsek prochází polarizátorem a poté osvětlí na povrchu oblast o velikosti asi 2mm^2 . Odražené světlo prochází objektivem (který lze zvolit podle požadovaného rozsahu zvětšení) a nakonec je detekován kamerou. Rozlišení je obvykle několik mikrometrů. Světelný zdroj i zobrazovací optika jsou obvykle připevněny k ramenům, která mohou být otáčena kolem odrazového bodu, takže úhel dopadu může být nastaven na Brewsterův úhel použitého substrátu. [7]

1.3 Plazmonické nanostruktury

1.3.1 Plazmony

Plazmon je kvantová částice, která reprezentuje vibrace elektronového plynu, respektive oscilace nábojové hustoty. Podobně jako fonon, který reprezentuje

vibrace krystalové mřížky, je plazmon kvazičástice, tedy kvantově mechanický koncept sloužící k usnadnění popisu fyziky pevných látek. Plazmony hrají velkou roli v optických vlastnostech kovů a polovodičů. Řídí se disperzní relací $c^2k^2 = \omega^2 - \omega_p^2$, kde ω_p značí plazmovou frekvenci. [1] Světlo s frekvencí nižší, než plazmová frekvence, je materiálem odraženo, jelikož elektrony v materiálu stíní elektrické pole světla. Světlo o frekvencích nad plazmovou frekvencí je materiálem přenášeno, neboť elektrony v materiálu nemohou reagovat dostatečně rychle, aby ho stínily. Například u většiny kovů je plazmová frekvence v ultrafialové oblasti, díky čemuž jsou kovy reflexní ve viditelné oblasti.

Speciálním případem jsou povrchové plazmony - kolektivní oscilace elektronů podél rozhraní mezi vodičem a dielektrikem. Povrchové plazmony jsou charakterizovány evanescentními vlnami šířícími se kolmo k povrchu. Právě tyto plazmony hrají velkou roli ve využití plazmonických nanostruktur.

1.3.2 Nanostruktury

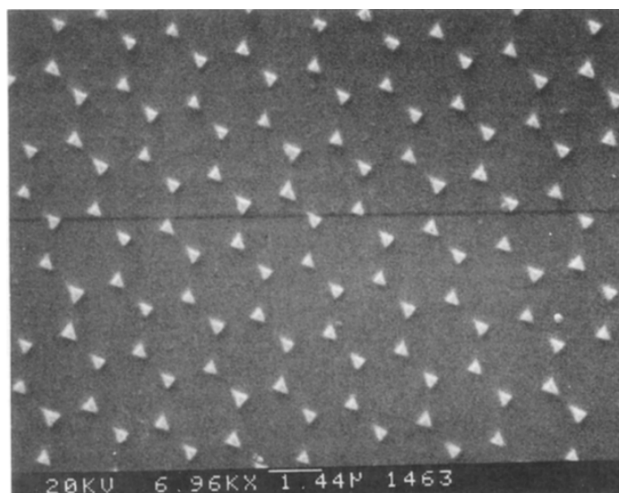
Nanostruktury obecně označují struktury menší než 100 nanometrů. Díky jejich velkému poměru povrchu vůči objemu mají zvětšenou chemickou reaktivitu a stabilitu, zvýšenou mechanickou pevnost atd. Z těchto důvodů si nanočástice získaly velkou oblibu v oblasti nanotechnologií a mají široké uplatnění například v elektrochemii, fotochemii a biomedicině.

Obecně se nanočástice dělí na organické, anorganické a uhlíkové. Pro nás budou důležité pouze anorganické nanostruktury (zejména zlaté) o velikosti 1 - 8 mikrometrů. Nanostruktury ze zlata se těší velké oblibě díky jejich nízké toxicitě, vysoké biokompatibilitě a jejich optickým, chemickým a elektronickým vlastnostem. Tyto nanostruktury se rovněž vyznačují povrchovou plazmonovou rezonancí, což je jev, ke kterému dochází, když jsou elektrony v tenké kovové vrstvě excitovány světlem o specifické vlnové délce, které je nasměrováno na vrstvu pod určitým úhlem. Elektrony se poté začnou pohybovat rovnoběžně s povrchem vrstvy. Odtud plyne souhrnný název: plazmonické nanostruktury.

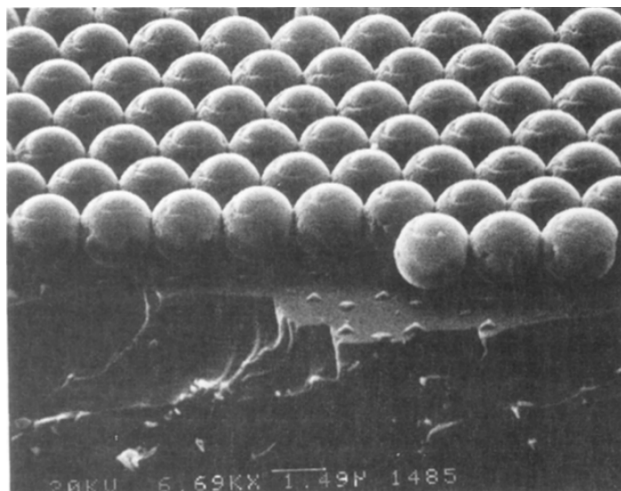
Plazmonické kovové nanostruktury se tedy vyznačují plazmonovou oscilací elektronů ve vodivostním pásu v reakci na vnější záření. Dochází zde tedy k velmi specifické interakci mezi světlem a hmotou. Tyto nanostruktury mají několik využití, za zmínku stojí například jejich schopnost moderovat chemické reakce a katalyzovat biochemické děje, nebo schopnost sloužit jako biosenzory.

1.3.3 Koloidní litografie a její metody

Koloidní litografie je metoda využívající objekty o velikosti $1 - 100\mu m$ (takzvané koloidy) sférického tvaru jako masku pro tvorbu nanostruktur různých využití, tedy i plazmonických nanostruktur. Doposud bylo rozvinuto několik poměrně elegantních postupů vedoucích k vytvoření rozsáhlých polí nanostruktur (až několik cm^2). Často používaná metoda je NSL metoda (nanosphere lithography), která využívá dvojrozměrné krystaly sférických molekul jako masku zakrývající povrch substrátu. Skrze masku, podobně jako přes šablonu, se poté substrát iontově naleptává, nebo se na něj přes masku napařuje vrstva atomů (platina, zlato, zinek a jiné). (obr. 9 a 10)



Obrázek 9: Zinkové nanostruktury po odstranění masky, úhel pozorování 90° , převzato z [5]



Obrázek 10: Substrát s maskou a patrnými nanostrukturami sulfidu zinečnatého v místě, kde se koloidní molekuly odtrhnuly od substrátu, úhel pozorování 30° , převzato z [5]

Během procesu napařování mohou být podmínky upravovány. Může být postupně měněn úhel napařování atomů, může dojít k záměně materiálu, který napařujeme. Napařováním může rovněž docházet k postupnému zmenšování otvorů mezi těsně uspořádanými koloidními kuličkami, což způsobí, že budou mít nanostruktury špičatý tvar.

Velikost a distribuce nanostruktur je určena vlastnostmi masky, tedy velikostí kuliček a těsností jejich uspořádání. Pokud kuličky nejsou v nejtěsnějším uspořádání, jde o takzvanou řídkou litografii (sparse colloidal lithography - SCL metoda), výsledkem je, že nanostruktury splynou do větších celků ve tvaru prstenců, půlměsíců a disků s velikosti okolo $20\mu m$, které zabírají 10-50% plochy substrátu. V případě NSL metody zabírají nanostruktury méně než 5% plochy v případě koloidů s průměrem větším než $100\mu m$ a až 10% pro menší koloidy.

SCL metodu lze ještě zdokonalit tak, že se pod masku přidává ještě obětní vrstva, která po provedení leptání či napařování slouží k odstranění masky (hole colloidal lithography - HCL metoda). [2]

1.3.4 Metoda masky

Metoda masky je jedna z nejjednodušších metod výroby plazmonických nanostruktur. Tato metoda využívá polystyrenové nebo skleněné nanokuličky homogenně rozmístěné na vrstvě zlata, zinku nebo platiny. Nanokuličky slouží jako maska pro vrstvu pro argonové leptání. Pod nimi se při leptání v zastí-

něných místech vytvoří kruhové, nebo eliptické disky - v závislosti na úhlu leptání. Kuličky se následně odstraňují několika metodami, polystyrenové nejčastěji ultrazvukovou lázní v acetonu, skleněné pak s použitím lepicí pásky.

1.3.5 Metoda obětní vrstvy

Metoda obětní vrstvy je podobná metodě masky, od níž se odlišuje přítomností pomocné vrstvy. Jako materiál pro výrobu obětní vrstvy může posloužit například polymethylmetakrylát nebo jiný syntetický polymer s podobnými vlastnostmi, při přípravě polymerní vrstvy se používá metoda rotačního nanášení (spin coating). Proces je náročnější a vyžaduje lepší laboratorní vybavení, může být ovšem modifikován, díky čemuž jej lze využít k výrobě velké škály různých nanostruktur.

Nanokuličky jsou v tomto případě jako maska homogenně rozmístěny po pomocné vrstvě a přes ně se napařuje zlato. Pod mezerami mezi nanokuličkami vzniká vrstva zlata. Masku, na které se rovněž vytvořila zlatá vrstva, je poté odstraněna. Výsledkem je vrstva zlata s pravidelně rozmístěnými kruhovými otvory. Povrch je poté vystaven suchému leptání, které naruší vrstvu polymeru v oblastech, které nejsou chráněny vrstvou zlata. Potom se napaří další vrstva zlata, která částečně zaplní otvory v pomocné polymerové vrstvě. V posledním kroce se odstraní pomocná vrstva a na povrchu zbydou kruhové či eliptické disky ze zlata.

Změnami úhlu napařování můžeme docílit toho, že některé disky budou blíže k sobě - vytvoří se skupiny po dvou nebo po třech. Pokud bude navíc druhé napařování dostatečně dlouhé, otvory v pomocné vrstvě se začnou postupně zmenšovat a v místech, kde původně vznikly disky, nyní vzniknou kužely. Pokud tyto dvě modifikace zkombinujeme, vzniknou dvojice, nebo trojice nanostruktur s různými rozměry. [1]

2 Experimentální část

Cílem experimentální části práce bylo naučit se pomocí LB metody vytvářet vrstvy pro koloidní litografii. Než jsme však přistoupili k tvorbě vrstev ze silikonových sférických nanočástic, bylo třeba si osvojit práci s LB vanou a měřicími zařízeními, jimiž je vybavena. K tomu posloužil experiment, při kterém jsme se pokusili o depozici vrstvy tvořené molekulami vyšší mono-karboxylové kyseliny.

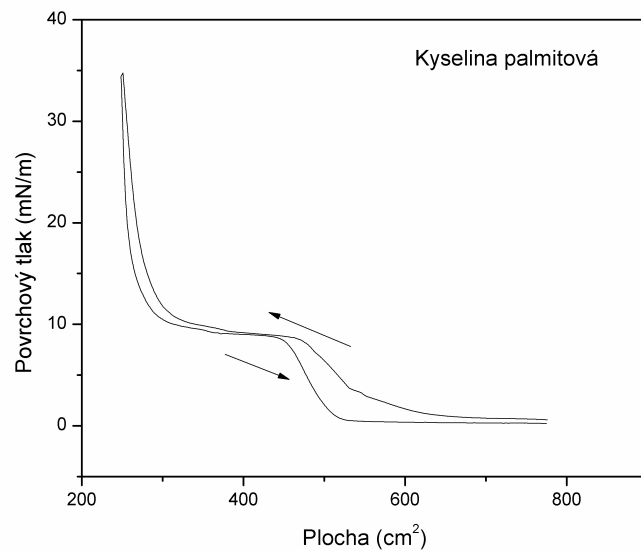
2.1 Depozice molekul kyseliny palmitové

Byly provedeny dva experimenty, v obou případech se jednalo o depozici molekul palmitové kyseliny na povrch vody.

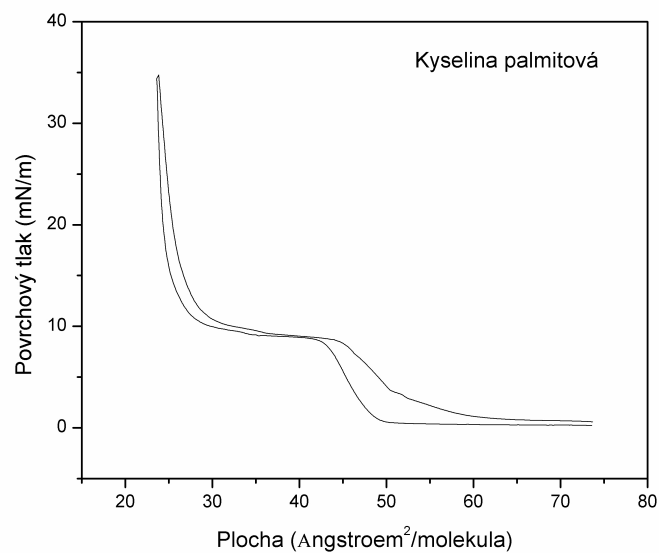
V prvním experimentu bylo hlavním cílem pouze se naučit, jak se s LB vanou pracuje a jak se vana nastavuje pro správný průběh experimentu, popřípadě jaká data o experimentu LB vana poskytuje a co z nich lze vyčíst. Nejprve jsme připravili subfázi. V destilované vodě jsme rozpustili síran měďnatý, který při depozici sloužil ke stabilizaci vrstvy. Subfázi jsme poté nalili do LB vany. Poté jsme, pomocí pipety, na subfázi položili několik kapek roztoku kyseliny palmitové v xylenu o koncentraci 25mMol/l v celkovém objemu $7\mu\text{l}$ a nechali systém přibližně deset minut relaxovat.

Následně jsme začali vrstvu stlačovat. Izoterma se zprvu vyvíjela lineárně, tento průběh postupně přecházel v exponenciálu. Nakonec došlo ke kolapsu vrstvy a exponenciální růst postupně přešel v logaritmický. Očekávali jsme, že budou na grafu rozlišitelné fázové přechody, to se však při tomto experimentu nestalo. Patrně to bylo z důvodu, že byla vrstva stlačována příliš rychle a nestíhala relaxovat, fázové přechody byly tedy příliš rozmazané a splynuly se zbytkem grafu.

Ve druhém případě bylo cílem provést experiment, jehož výsledkem bude izotermický popis procesu stlačování vrstvy. Druhý experiment byl proveden stejným postupem, jako ten předchozí. Experimenty se lišily prakticky jen dobou, po kterou jsme vrstvu nechali po rozmístění na subfázi relaxovat a výrazně nižší rychlostí stlačování vrstvy. Fázové přechody byly v tomto případě výraznější. Na obrázku 11 a 12 je naměřená izoterma.



Obrázek 11: Závislost povrchového tlaku na ploše, kterou měla vrstva k dispozici



Obrázek 12: Závislost povrchového tlaku na ploše na molekulu

Dále se během tohoto druhého experimentu podařilo správně nastavit a zaostřit Brewsterův mikroskop, jímž je vana vybavena, což bylo pro další experimenty velice užitečné. Nutno však poznamenat, že jsme Brewsterovým mikroskopem nedokázali exaktně popsat kvalitu plovoucí vrstvy. Z obrazu, jenž mikroskop poskytuje, lze přibližně vyčíst, do jaké míry je vrstva stlačena. Je-li stlačena málo, mikroskopem lze pozorovat diskrétní objekty, což jsou patrně větší uskupení molekul obklopená prázdnou subfází. Velikost těchto objektů během stlačování vrstvy roste a jejich barevný kontrast s okolím klesá. Jakmile je vrstva stlačena, obraz se jeví jako homogenní a monochromatický. Po kolapsu vrstvy lze mikroskopem opět pozorovat nehomogenitu, tentokrát jde však zřejmě o místa, ve kterých došlo ke zhroucení vrstvy.

Po stlačení vrstvy jsme se mohli pokusit ještě o převedení vrstvy na pevný substrát a o charakterizaci vzorku. Nakonec jsme však učinili rozhodnutí v experimentu nepokračovat.

2.2 Depozice sférických nanočástic

Dále jsme se tedy věnovali stěžejní části této práce, tedy výrobě vrstvy ze sférických silikonových nanočástic, která bude svými vlastnostmi vhodná pro koloidní litografii. V ideálním případě se mělo jednat o monovrstvu hexagonálně uspořádaných nanokuliček s co největšími pravidelnými doménami (obr. 4).

Měli jsme k dispozici několik vodných roztoků silikonových nanokuliček, lišících se svými rozměry a povrchem. Jednalo se o částice o průměrech $0.1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$ a $1\mu\text{m}$, které měly na povrchu hydroxylové, nebo karboxylové skupiny.

Nejprve jsme se pokusili o depozici nanokuliček s průměrem $1\mu\text{m}$. Do LB vany jsme nalili destilovanou vodu a na její hladinu jsme pipetou opatrně položili několik kapek roztoku a systém nechali několik minut relaxovat. Poté jsme vrstvu začali stlačovat, přičemž v tomto experimentu jsme bariéry nechali lehce oscilovat. Po chvíli jsme však zjistili, že při stlačování nevzrůstá povrchový tlak. Nabízelo se jediné vysvětlení, to jest, že se deponované částice neudržely na hladině a my jsme stlačovali pouze prázdnou subfázi. Rozhodli jsme se tedy tuto teorii ověřit, pokusili jsme se nanočástice deponovat do kádinky, za níž jsme umístili tmavou destičku pro lepší kontrast. Pouhým okem bylo možno pozorovat proud částic klesajících ke dnu kádinky, na vodní hladině se jich udrželo minimum. Od této chvíle jsme takto testovali roztoky před každým experimentem, čímž se podařilo předejít dalším neúspěchům tohoto typu.

Nyní tedy bylo třeba zjistit důvod, proč se částice potopily. Nejprve jsme se pokusili částice deponovat do kádinky šetrněji - zakřivenou mikrolitrovou

stříkačkou umístěnou tak, že byl její konec téměř rovnoběžný s vodní hladinou. To způsobilo, že byly částice deponovány pomaleji a jejich dopad na hladinu nebyl tak prudký, navzdory tomu se však nadále potápěly. To znamenalo, že částice v tomto stavu vůbec nebylo možno pro depozici využít.

Museli jsme tedy částice hydrofobizovat a následně je převést z vodného roztoku do xylenového. Rozhodli jsme se však tentokrát nejprve stanovit objem roztoku, který obsahuje množství nanokuliček schopné pokrýt povrch LB vany. Nechť a je šířka vany, b maximální vzájemná vzdálenost bariér a b_0 je jejich minimální vzdálenost. Je třeba pokrýt plochu s rozměry přibližně

$$S = \frac{a(b + b_0)}{2}$$

(aritmetický průměr maximálního a minimálního povrchu, který bude mít v závislosti na poloze bariér vrstva k dispozici), kde toto číslo je ještě třeba přenásobit číslem C , což je koeficient zaplněnosti při nejtěsnějším (hexagonálním) uspořádání. Pokud jsou rozměry kuliček zanedbatelné vůči rozměrům plochy, potom toto číslo konverguje k $\frac{\pi}{\sqrt{12}} \approx 0,91$. [3] Nechť d je průměr kuliček. Potom počet kuliček potřebný k pokrytí plochy S je

$$n = \frac{4SC}{\pi d^2}.$$

Nechť ρ_a je hmotnostní koncentrace roztoku nanokuliček a nechť ρ je hustota kuliček. Pak objem roztoku obsahující n kuliček je

$$V = \frac{\pi d^3 n \rho}{6 \rho_a}.$$

Celkem pak

$$V = \frac{4\pi d^3 SC \rho}{6\pi \rho_a d^2} = \frac{2dSC\rho}{3\rho_a} = \frac{da(b + b_0)C\rho}{3\rho_a}.$$

Poté, jak již bylo řečeno, jsme částice hydrofobizovali a následně je z vodného roztoku převedli do xylenového. Zvolili jsme roztok nanokuliček s karboxylovými skupinami na povrchu, opět s průměrem $1\mu m$ a koncentrací $50\mu g/ml$.

Tento roztok jsme ve zkumavce smíchali s roztokem dimethyldichorsilanu (DMDCS) v chloroformu a nechali několik dní protřepávat. Naše představa byla, že DMDCS bude reagovat s COOH skupinami na povrchu kuliček a hydrofobní část této molekuly pak způsobí celkovou hydrofobii nanočástic. Po dostatečném protřepání byl roztok ponechán v klidu a došlo k oddělení vodné a organické fáze. Hydrofobizované kuličky sedimentovaly na dno zkumavky a voda se oddělila od chloroformu vlivem jejich rozdílných hustot. Vodu (která tedy tvořila vrchní část roztoku) jsme pipetou odsáli, aby se chloroform mohl

odpařit. Jakmile k tomu došlo, ve zkumavce se nacházely pouze hydrofobizované kuličky, ke kterým jsme poté přidali xylen v takovém množství, aby byla koncentrace byla 25mg/ml . Tento roztok jsme poté použili k tvorbě další vrstvy.

Při testu v kádince se ukázalo, že hydrofobizace kuliček proběhla úspěšně. Částic, které klesly pod vodní kladinu, bylo naprosté minimum. Zaznamenali jsme ovšem, že v místech, kam jsme položili jednotlivé kapky roztoku, se vytvářela jakási olejnatá skvrna. Její přítomnost jsme ještě v tento moment nedokázali vysvětlit - považovali jsme ji za směs nanokuliček a doposud neodpařeného xylenu.

Roztok jsme tedy, jako v předešlém případě, umístili pipetou na vodní subfázi připravenou v LB vaně, počkali přibližně dvacet minut, aby se xylen mohl odpařit a vrstvu jsme stlačili. V tomto případě jsme již pozorovali nárůst povrchového tlaku. Izoterma zde měla v podstatě lineární průběh. Jakmile jsme začali na průběhu izotermy pozorovat kolaps vrstvy (pokles v první derivaci funkce), stlačování jsme zastavili a vrstvu nanесли na substrát, což byla obdélníková křemíková destička s plochou přibližně 3cm^2 . Destička byla kolmo k hladině vody pomalu ponořena a následně vytažena ven ze subfáze, přičemž bariéry udržovaly ve vrstvě konstantní tlak, což mělo napomoci k lepšímu přechodu vrstvy ze subfáze na substrát. Vzorek vypadal na první pohled slibně, na křemíkové destičce se uchytila vrstva reflektující světlo tak, že vytvářela patrný duhový odlesk viditelný pouhým okem.

Zbývalo vzorek otestovat. S pomocí AFM bylo vytvořeno několik snímků z různých míst vrstvy, sken byl prováděn metodou poklepu (viz kapitola o mikroskopii skenovací sondou), k našemu zklamání však všechny dopadly podivně. Na žádném z nich nebyl vidět povrch vrstvy. Všechny skeny naznačovaly, že se hrot chová, jako kdyby vůbec s pevným povrchem nebyl v kontaktu. Spíše to vypadalo, že se hrot brodí v jakési kapalině kmitá naprosto chaoticky.

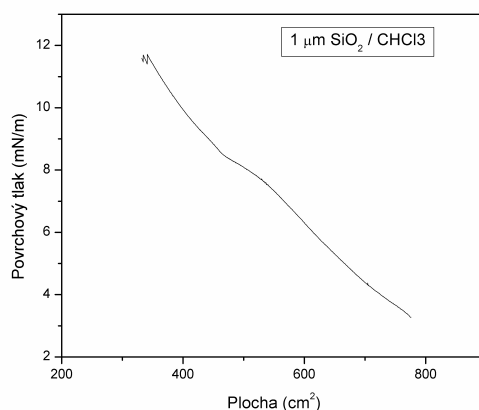
Nakonec byl vytvořen snímek hranice vrstvy, který její kapalný charakter potvrdil. Při pohybu hrotu z čistého křemíku směrem k vrstvě nenastala žádná změna, sonda na prázdném křemíku správně zaznamenávala rovný povrch a při kontaktu s vrstvou začala opět měřit naprostý chaos. Při pohybu opačným směrem však hrot chaoticky kmital i hluboko v místech, kde původně měřil čistý povrch. To znamenalo, že se v průběhu měření na hrot nějaká složka vrstvy nalepila, což ovlivnilo výsledek dalšího měření. Po nějaké chvíli se hrot patrně nečistot zbavil, jelikož opět začal správně skenovat povrch čistého křemíku. V tomto sledu se dále situace periodicky opakovala.

Co zapříčinilo tento nezdar jsme zjistili až zpětně rozbořen jednotlivých kroků. Náповědou nám byly ony zmíněné olejové skvrny, které se při testu roztoku objevily na hladině vody v kádince. DMDCS totiž zjevně reago-

val nejen s COOH skupinami na povrchu nanočástic, ale také s molekulami vody. Při této reakci vznikly patrně oligomerní siloxanové $-[Si - O - Si]_n-$ řetězce, které ve formě olejovité příměsi zaplnily prostor mezi nanokuličkami a působily zde tak jako nečistota, která nakonec vrstvu znehodnotila.

Bylo tedy nutné se vrátit na úplný začátek a upravit proces hydrofobizace kuliček tak, abychom si byli jisti, že při něm nevzniká vedlejší produkt, který by negativně ovlivňoval výsledek. Pro druhý způsob hydrofobizace jsme zvolili nanokuličky s OH skupinami na povrchu, opět s průměrem $1\mu m$. Jejich vodný roztok o koncentraci $50mg/l$ jsme smíchali se $4ml$ isopropyl alkoholu, $5ml$ chloroformu a $2,5ml$ trimetylchlorsilanu, při smíchání lze pozorovat mírnou exotermickou reakci. Ponechali jsme tři dny protřepávat a potom 12 hodin odsadit kvůli pročištění. Čirou kapalinu z vrchu jsme odsáli a objem roztoku doplnili na $2ml$ chloroformem.

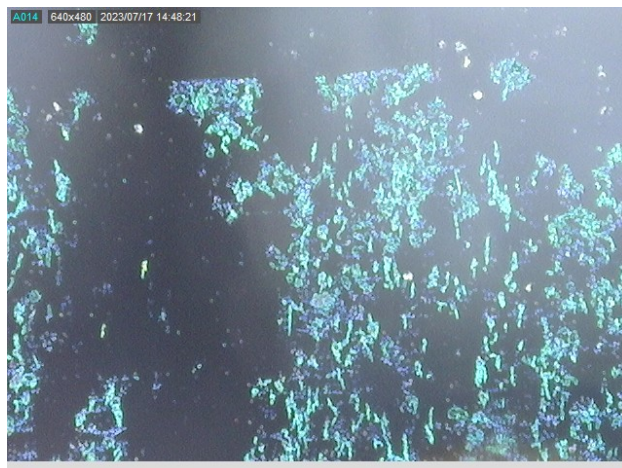
Při testu v kádince se potvrdilo, že hydrofobizace nanokuliček proběhla úspěšně, navíc jsme tentokrát nepozorovali přítomnost žádné nežádoucí složky. Roztok byl tedy připraven pro depozici. Opět jsme na povrch destilované vody v LB vaně rozmístili několik kapek roztoku o objemu, který jsme určili dříve naznačeným výpočtem. Počkali jsme přibližně dvacet minut, aby se mohl chlorofotm odpařit a nanočástice se mohly rozprostřít po povrchu subfáze. Poté jsme vrstvu začali stlačovat, opět metodou oscilujících bariér. Na obrázku 13 je naměřená izoterma. Experiment byl tentokrát nastaven tak, aby bylo stlačování zastaveno v moment, kdy rozdíl tlaku ve vrstvě po a před stlačením bude $8mN/m$, jelikož jsme odhadovali, že pod větším tlakem vrstva začíná kolabovat. Opět jsme vrstvu přenesli na křemíkovou destičku stejně, jako v předchozím experimentu.



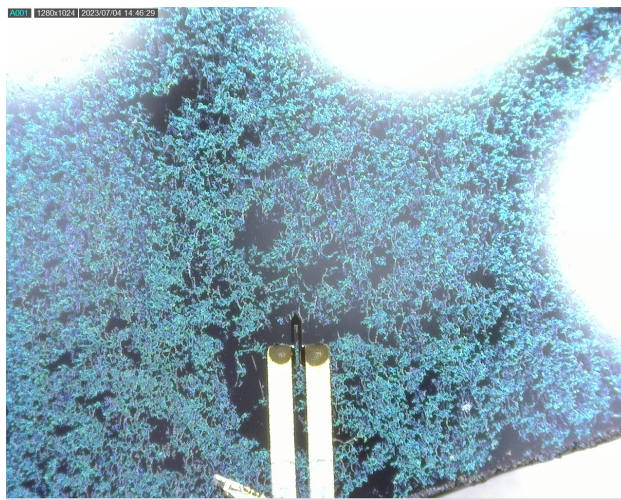
Obrázek 13: Závislost povrchového tlaku na ploše

Poté jsme vrstvu opět stlačovali, dokud tlak nevzrostl o dalších $16mN/m$. Ve vrstvě byl tedy tlak roven trojnásobku tlaku, při němž vrstva patrně začíná kolabovat. Vrstva byla opět přenesena na křemíkovou destičku. Tento druhý vzorek měl sloužit pro srovnání, chtěli jsme vidět rozdíl mezi skenem monovrstvy a skenem nanočástic uspořádaných ve více vrstvách, abychom si byli jisti, že jsme schopni tyto dva případy od sebe odlišit. Tyto dva vzorky jsme opět skenovali s pomocí AFM.

Nyní je vhodné zmínit, že AFM, který máme k dispozici, je vybaven kamerou, kterou lze zaostřit na část vrstvy, což usnadňuje výběr místa, které bychom chtěli skenovat. Na obrázku 14 je pohled touto kamerou na vzorek vytvořený za tlaku, který jsme považovali za ideální, na obrázku 15 pohled na vzorek vytvořený za tlaku, pod nímž vrstva měla již kolabovat, objekt na obrázku 15 vespuďu uprostřed je hrot AFM.

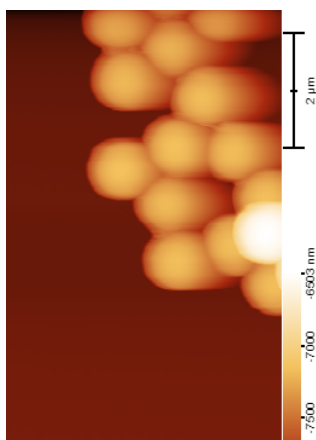


Obrázek 14: Vzorek vrstvy pod nižším tlakem



Obrázek 15: Vzorek vrstvy pod vyšším tlakem

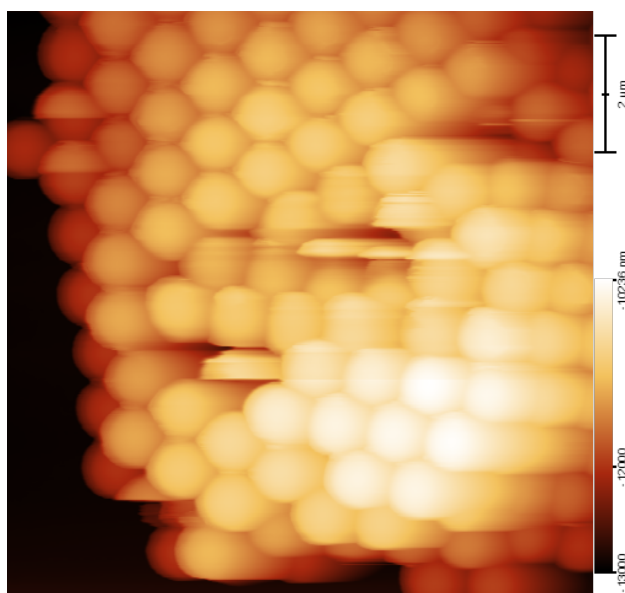
Na první pohled lze pozorovat, že v případě prvního vzorku se nepodařilo zajistit tak dobrý přenos vrstvy ze subfáze na substrát. Ve druhém případě se vrstvu podařilo přenést lépe, i přesto lze však na sklíčku pozorovat prázdné (černé) oblasti. Místa, kde se vrstva nachází, lze na obou vzorcích rozdělit do kategorií podle barev, přes tmavě fialovou, modrou, světle modrou a tyrkysovou až po lehce nazelenalou, více patrné na obrázku 15. Abychom barevné odlišnosti jednotlivých oblastí vysvětlili, udělali jsme jeden či více skenů každé z nich. Začali jsme druhým vzorkem, jelikož jsme zde přirozeně předpokládali větší pestrost, co se týče charakteru jednotlivých oblastí. V tmavě fialových a modrých oblastech jsme nacházeli pouze řídce rozmístěné nanokuličky, popřípadě jejich drobná, nepříliš uspořádaná uskupení čítající řádově jednotky až desítky částic. Na obrázku 16 lze jedno takové uspořádání pozorovat, sytě hnědá část je potom čistý křemík.



Obrázek 16: Sken řídké zaplněné oblasti

Všimněte si bíle zbarvené nanokuličky v pravé části skenu uprostřed, která zjevně leží na několika jiných částicích. Tento, i několik dalších skenů, které jsme provedli v těchto řídké zaplněných oblastech tedy ukazuje, že ani zde se nemusí jednat o monovrstvu, ale o vícevrstvé uspořádání vzniklé kolapsem vrstvy při stlačování.

Oblasti světle modré barvy byly, podle očekávání, hustěji zaplněné. Sken jednoho takového místa je na obrázku 17.



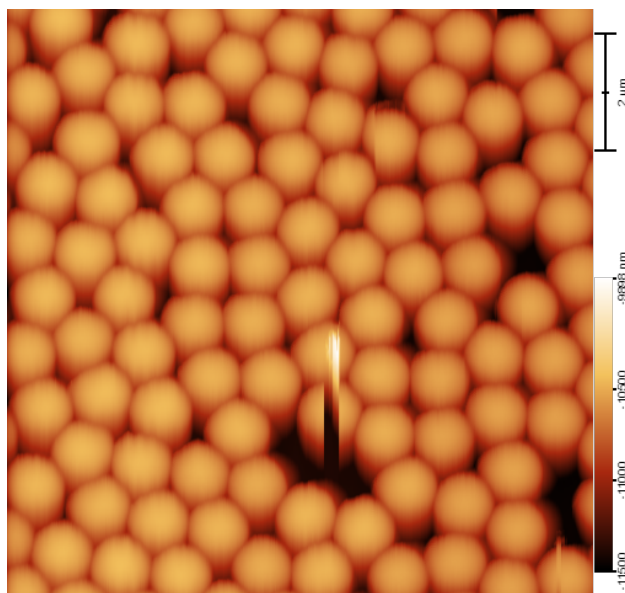
Obrázek 17: Sken hustě zaplněné oblasti

Nelze si nevšimnout, že v takto zaplněné oblasti již nanokuličky vytvořily

hexagonální mřížku. Nabízí se tedy závěr, že zde lze naši práci prohlásit za úspěšnou, jelikož vytvoření hexagonální vrstvy bylo naším hlavním cílem. Všimněme si však gradientu zbarvení jednotlivých částic. Černá barva zde reprezentuje čistý křemík. Barevný rozdíl čistého křemíku a bíle zbarvených částic v pravém dolním kvadrantu skenu značí vertikální rozdíl $3\mu\text{m}$. Připomeňme si, že průměr jedné kuličky činí jeden $1\mu\text{m}$. To znamená, že se zřejmě jedná o třívrstvé uspořádání, pro koloidní litografii samozřejmě nepoužitelné. Dále by bylo vhodné poukázat na několik viditelně rozmazaných nanokuliček. Pro toto rozmazání jsme nenašli jiné vysvětlení, než to, že hrot AFM může během měření částicemi hýbat. Předpokládáme však, že pokud budou tyto částice v pravidelném hexagonálním uspořádání, pak budou pevně zaklíněny mezi částicemi sousedními a hrot jimi již nebude moci pohnout. V případě částic na hranici vrstvy již však toto nelze zaručit.

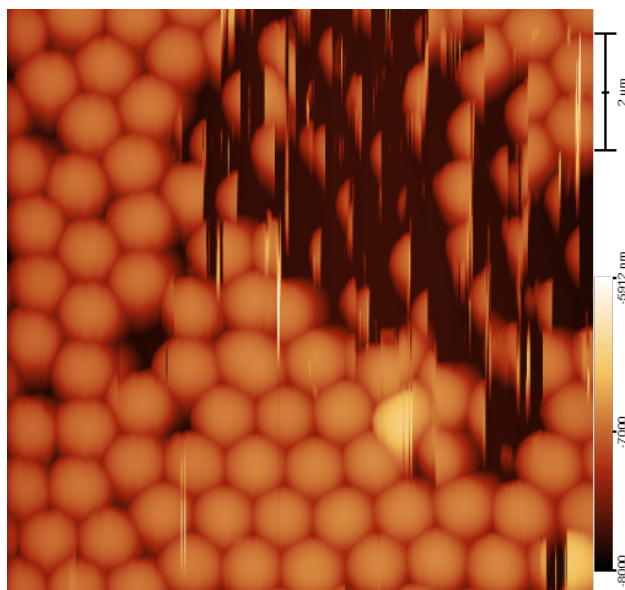
Dále jsme se pokusili udělat i skeny z tyrkysových a nazelenalých oblastí. Zde se však, zřejmě vinou příliš vysokých skoků v tloušťce vrstvy, nepodařilo kvalitní sken vůbec pořídit. Lze však usoudit, že by na něm bylo možno pozorovat vrstvy o ještě větší tloušťce, než v předešlém případě.

Nyní jsme tedy přikročili ke skenování vzorku nezkolabované vrstvy. Vzhledem k omezenému množství částic, které se na křemíkové destičce zachytily (viz obr. 14), jsme neměli příliš vysoká očekávání, co se kvality vrstvy týče. Jako v případě předchozího vzorku jsme začali skenovat oblast s tmavě fialovým zbarvením. Tento sken lze vidět na obrázku 18.

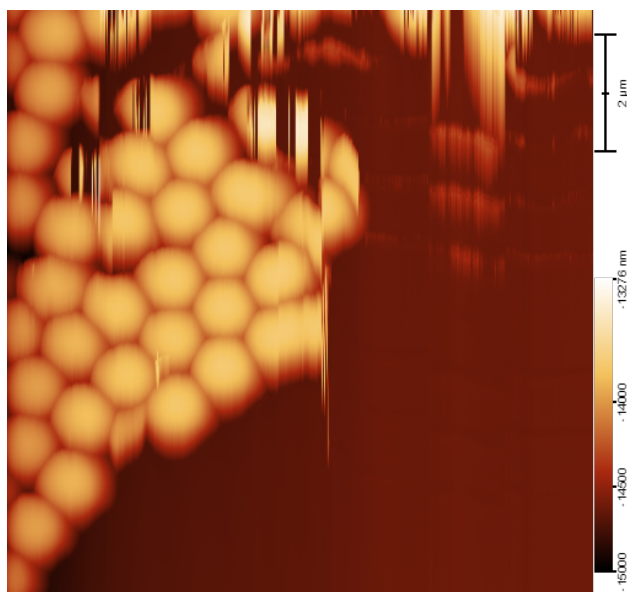


Obrázek 18: Nepravidelně uspořádaná monovrstva

Zde se zcela evidentně jedná o monovrstvu, ne však pravidelně uspořádanou (tedy s výjimkou levého dolního rohu, kde přibližně dvacet částic lze považovat za hexagonálně uspořádané). Z toho lze usoudit, že $8mN$ je pravděpodobně blízko ideálního tlaku, při němž je monovrstva již v hustém uspořádání, ale nekolabuje při něm. Skeny z dalších oblastí (obrázky 19 a 20) tomu víceméně odpovídají.



Obrázek 19: Hexagonálně uspořádaná monovrstva



Obrázek 20: Hranice monovrstvy

Na obrázku 19 lze již pozorovat poměrně velkou oblast, ve které se kuličky uspořádaly hexagonálně. Velká část skenu je však rozmazaná, otázkou je, zda v rozmazané části byly kuličky pouze řídce rozmístěny a hrot AFM tak jimi mohl pohnout, nebo zda se jedná o jakousi systematickou chybu. Podobně je tomu i na obrázku 20, zde se však jedná o hranici vrstvy, kde jsme skutečně pohyb částic v důsledku měření očekávali. Další skeny tohoto vzorku již neukázaly nic nového, pravidelně uspořádané oblasti čítaly řádově maximálně desítky částic a rozměry těch největších nepřesahovaly $100\mu m^2$, což je rozsah skenů, které jsme prováděli.

3 Diskuse dosažených výsledků

Jak je detailně popsáno v teoretické části práce, proces, při němž vytváříme vrstvu a hodnotíme její vlastnosti, má čtyři části. Nejprve se nanočástice připraví pro depozici, hydrofobizují se, převedou do vhodného rozpouštědla. Potom se částice vloží do LB vany a vrstva je stlačena. Dále je vrstva přenesena na křemíkovou destičku a nakonec je skenována AFM.

V případě chemické přípravy nanočástic jsme dosáhli uspokojivých výsledků. Nalezli jsme způsob jak nanočástice hydrofobizovat tak, aby se udržely na vodní hladině a zároveň při hydrofobizaci nebyla do roztoku zanesena nečistota znehodnocující vrstvu. V této první části procesu existuje prostor pro další bádání. Funkcionalizace nanočástic totiž může nejen zapříčinit to, jak interagují s vodou, ale i to, jak interagují mezi sebou. Budou-li se mezi sebou odpuzovat, mohlo by to způsobit, že vrstva nebude mít takovou tendenci agregovat a tvořit vícevrstvá uskupení. Budou-li se nanočástice naopak přitahovat, mohly by vytvořit hexagonální uspořádání i v moment, kdy ještě nebude vrstva úplně stlačena, může to ale způsobit, že bude vrstva kolabovat při nižším tlaku a bude v tomto smyslu křehčí. Obě uvedené možnosti budeme testovat v dalším výzkumu.

Při stlačování vrstvy v LB vaně existuje široká škála parametrů, které se dají měnit a upravovat podle potřeby. Roztok částic můžeme nanášet mikrolitrovou stříkačkou namísto pipety, můžeme dát částicím více času, aby se rozprostřely po povrchu LB vany. Je možné dále upravovat rychlost bariér a celkově způsob stlačování, například stlačování během procesu jednou, či vícekrát pozastavit, aby opět měla vrstva dostatek času relaxovat, případně proložit proces lineárního stlačování úseky s oscilující bariérou. Také bude ještě třeba ověřit, zda je skutečně ideální rozdíl tlaku před stlačením a po něm $8mN/m$, nebo zda je možno s vyšším rozdílem tlaků docílit lepšího uspořádání vrstvy. Po stlačení lze také bariéry nechat oscilovat na místě, což může napomoci k přeuspořádání molekul. K prozkoumání všech těchto možností je však potřeba vyrobit další roztoky, z nich vytvořit další vrstvy a provést skeny vzorků, k čemuž ovšem potřebujeme více času.

Co se týče přenášení vrstvy ze subfáze na substrát, i zde jsou způsoby, které bude dále třeba vyzkoušet a zdokonalit. Metoda, při níž do subfáze ponořujeme křemíkovou destičku a poté jí vytahujeme, přinesla ne příliš uspokojivé výsledky, zejména v případě prvního vzorku. Opět existuje triviální možnost celý přenos zpomalit, aby při přenosu vrstvy z vodní hladiny na substrát při nastaveném konstantním tlaku stačila vrstva na hladině vody relaxovat a vyrovnávat tak úbytek plochy. Další možností je úplně změnit metodu přenosu. Můžeme se například pokusit destičkou část vrstvy podebrat a následně vyzdvihnout destičku i s částí vrstvy ze subfáze a porovnat

množství nanesené vrstvy z dosavadními výsledky. I toto je tedy cesta, kterou se chystáme v rámci dalšího výzkumu vydat.

Nakonec je zde otázka, zda je třeba měnit i způsob AFM skenování vrstvy z důvodu nekvality některých snímků. Toto rozhodnutí bude učiněno, jakmile zjistíme, z jakého důvodu se některé části vrstvy nedaří správně skenovat. Pokud je rozmazání skutečně způsobeno tím, že hrot AFM posouvá částicemi, které nejsou zaklíněny mezi částicemi sousedními, pak k tomuto rozmazání dochází pouze v místech, kde vrstva není hexagonálně uspořádána a tato místa nebudeme pro koloidní litografii využívat. V tomto případě by neměla změna způsobu skenování praktický význam.

Když porovnáme naše výsledky s článkem [6], v případě tvorby vrstvy kyseliny palmitové a měření izotermického průběhu se naše výsledky shodovaly s tím, co jsme na základě článku očekávali. Patrně se tak stalo proto, že je tento proces velmi dobře zdokumentovaný a mnohokrát vyzkoušený, nebylo zde příliš prostoru pro chyby a přesně jsme věděli, co v každém kroku dělat.

To se ovšem nedá říci o depozici vrstev nanokuliček. Ve článku [4], jehož výsledek jsme chtěli replikovat, je jednak tento proces popsán poměrně obecně, nezachází do přílišných detailů. Dále parametry částic, které byly použity v tomto článku, se liší od parametrů částic, které jsme použili my. Jedním z důvodů je jiný způsob hydrofobizace a jiná použitá aparatura. Rozměry částic rovněž hrají obrovskou roli, naše měly třikrát větší průměr. Z toho důvodu nemohl článek sloužit jako exaktní návod, ale spíše jako referenční materiál. Některé parametry, například povrchový tlak, při kterém vrstva nanokuliček kolabuje, jsme museli experimentálně určit sami. I přesto však izoterma, kterou jsme naměřili, přibližně odpovídala té ze článku. Zde však podobnosti končí, jelikož po nanesení na substrát naše vrstva zdaleka nedosahovala takových kvalit. Mohlo to být způsobeno tím, že zmíněný tlak, při kterém vrstva kolabuje, námi zatím nebyl stanoven zcela přesně, nebo tím, že musíme ještě zdokonalit či pozměnit metodu přenosu vrstvy na substrát.

Za úspěch však lze považovat to, že se nám podařilo prakticky od nuly vytvořit metodiku vedoucí k vyrobění monovrstvy částic, které byly pravidelně uspořádané - byť na krátkou vzdálenost. Navíc, jak již bylo řečeno, máme nyní dobrou představu o tom, jaké změny v procesu výroby provést, abychom dosáhli uspokojivějších výsledků.

Reference

- [1] P. Berěšová. „Preparation and characterization of plasmonic nanostructures“. Diploma thesis, Czech technical University in Prague, FNSPE, Prague 2020.
- [2] H. Fredriksson et al. „Hole–Mask Colloidal Lithography“. *Advanced materials* **19** (23) (2007), s. 4297–4302. DOI: 10.1002/adma.200700680.
- [3] H. C. Chang a L. C. Wang. „A simple proof of Thue’s theorem on circle packing“. *arXiv preprint arXiv:1009.4322* (2010).
- [4] J. H. Kim et al. „Hexagonally Close Packed Langmuir-Blodgett Films from Monodispersed Silica Nanoparticles“. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **9** (12) (2009), s. 7007–7011. DOI: 10.1166/jnn.2009.1607.
- [5] F. Lenzmann et al. „Thin-Film Micropatterning Using Polymer Microspheres“. *Chemistry of Materials* **6** (2) (1994), s. 156–159. DOI: 10.1021/cm00038a010.
- [6] Hussain S. A a D Bhattacharjee. „Langmuir Blodgett films and molecular electronics“. *Modern Physics Letters B* **23** (27) (2011), s. 4–8. DOI: 10.1142/S0217984909021508.
- [7] M. A. Cohen Stuart et al. „Design and Testing of a Low-Cost and Compact Brewster Angle Microscope“. *Langmuir* **12** (11) (1996), s. 2863–2865. DOI: 10.1021/la9507592.
- [8] Z. Sun, D. Zheng a S. Baldelli. „Distortion Correction for a Brewster Angle Microscope Using an Optical Grating“. *Analytical Chemistry* **89** (4) (2017), s. 2186–2190. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b04738.
- [9] 1. lékařská fakulta a Univerzita Karlova. *Mikroskopické metody Optická mikroskopie*. 2019. URL: https://www.wikiskripta.eu/w/Mikroskopick%C3%A9_metody (cit. 15. 11. 2022).
- [10] 1. lékařská fakulta a Univerzita Karlova. *Mikroskopie skenovací sondou*. 2017. URL: https://www.wikiskripta.eu/w/Mikroskopie_skenovac%C3%AD_sondou (cit. 16. 11. 2022).