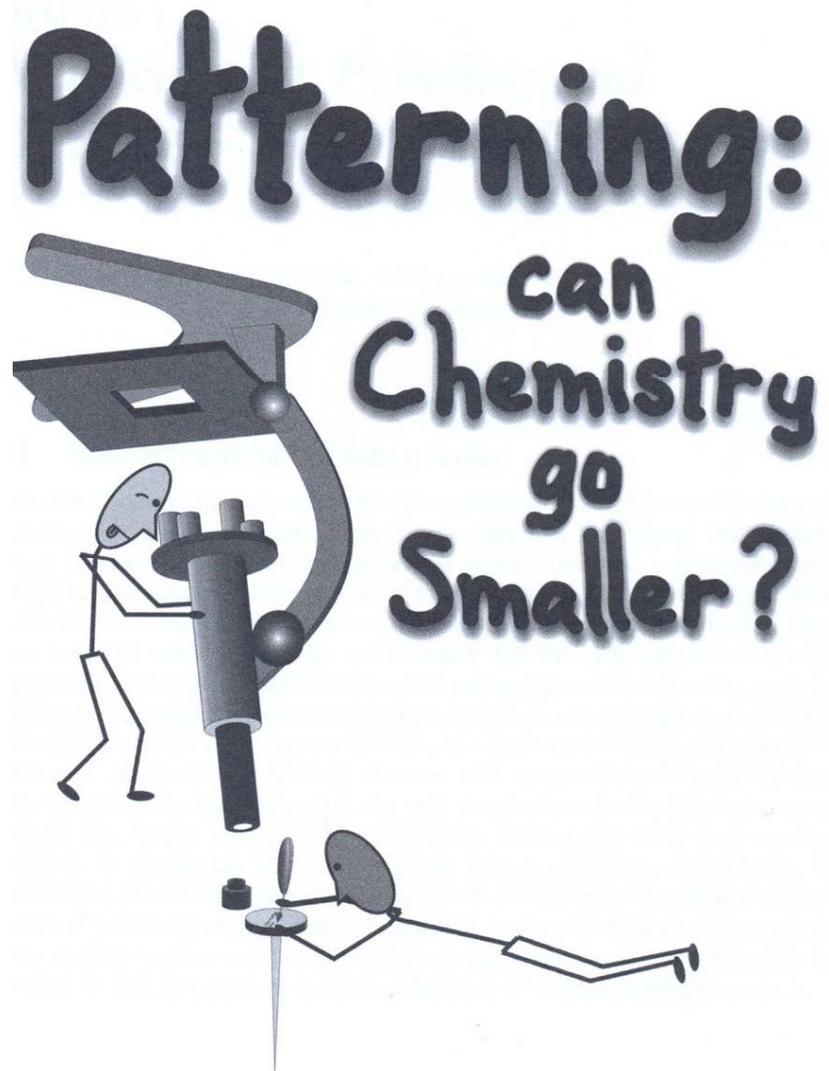
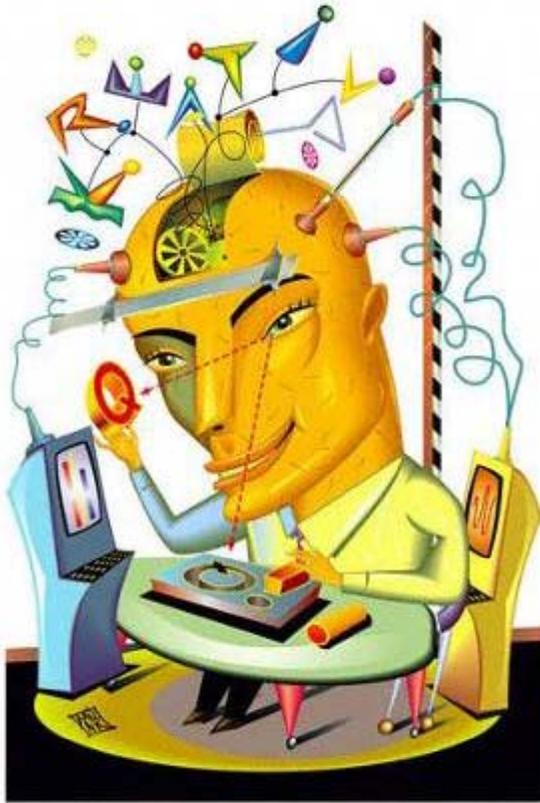


- суб-100нм литография,
- взаимодействие зонда с поверхностью,
- искусственное создание дефектов на поверхности,
- Dip Pen нанолитография,
- нанолитография с молекулярным распознаванием,
- ДНК, вирусы и другие биообъекты для нанолитографии,
- использование СЗМ для нанолитографии,
- экзотические методы нанолитографии



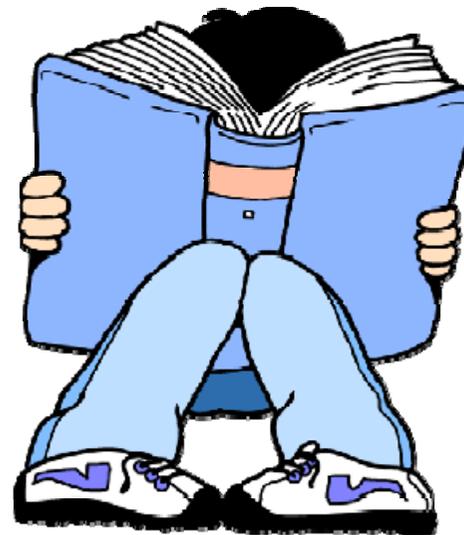
# Три стратегии анализа



**Физик: измерить и смоделировать**



**Химик: увидеть и понять**



**Биолог: найти в справочнике**

# Разрешение контактной микропечати

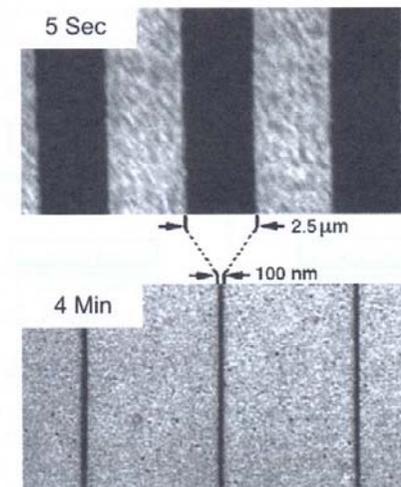
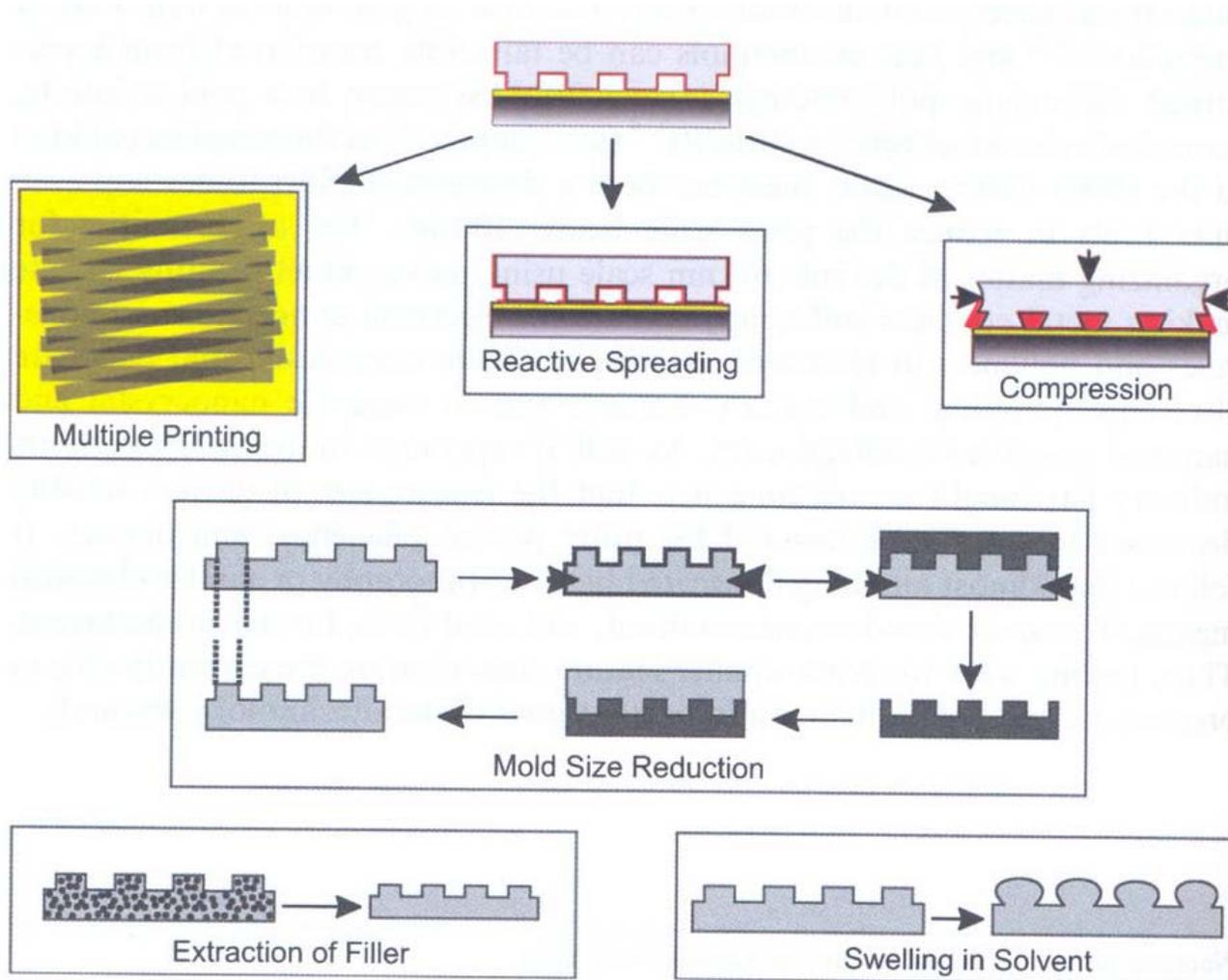
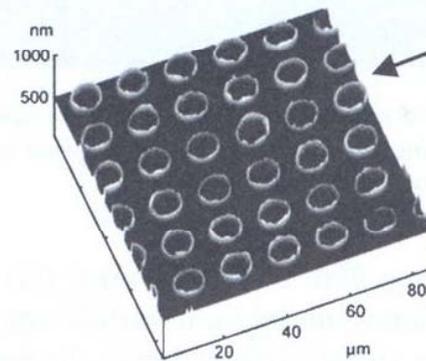
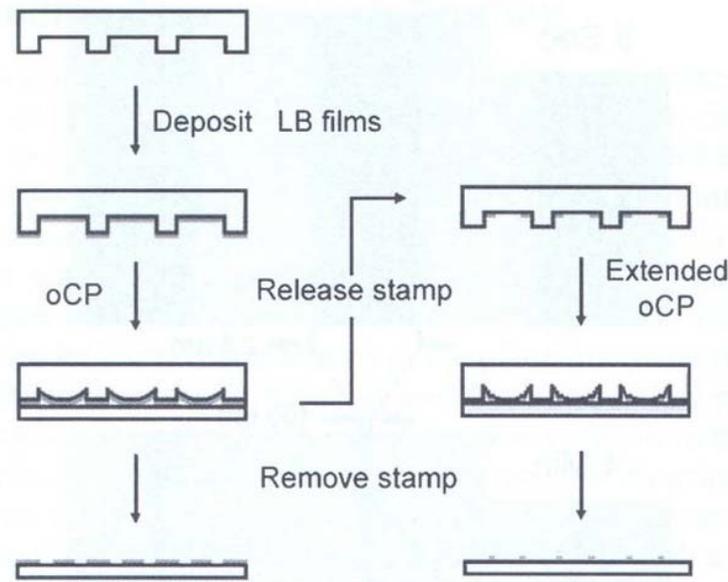


Figure 1. Patterns printed on gold, reduced in size by leaving the stamp on the substrate and allowing the ink to diffuse for a given amount of time.

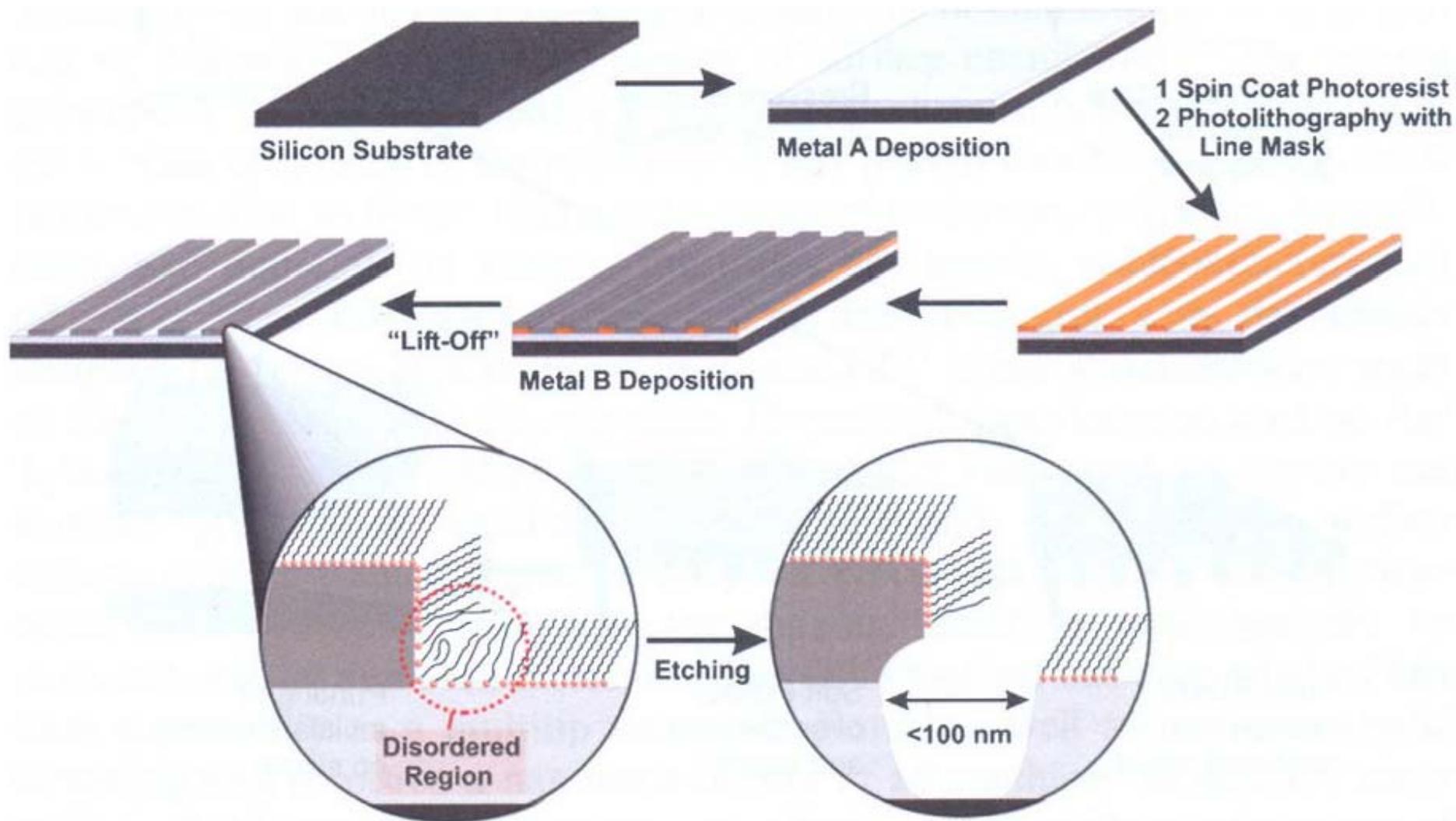
*Summary of a few of the methods available to reduce the feature size in microcontact printing.*

# Микропечать «с усилием»



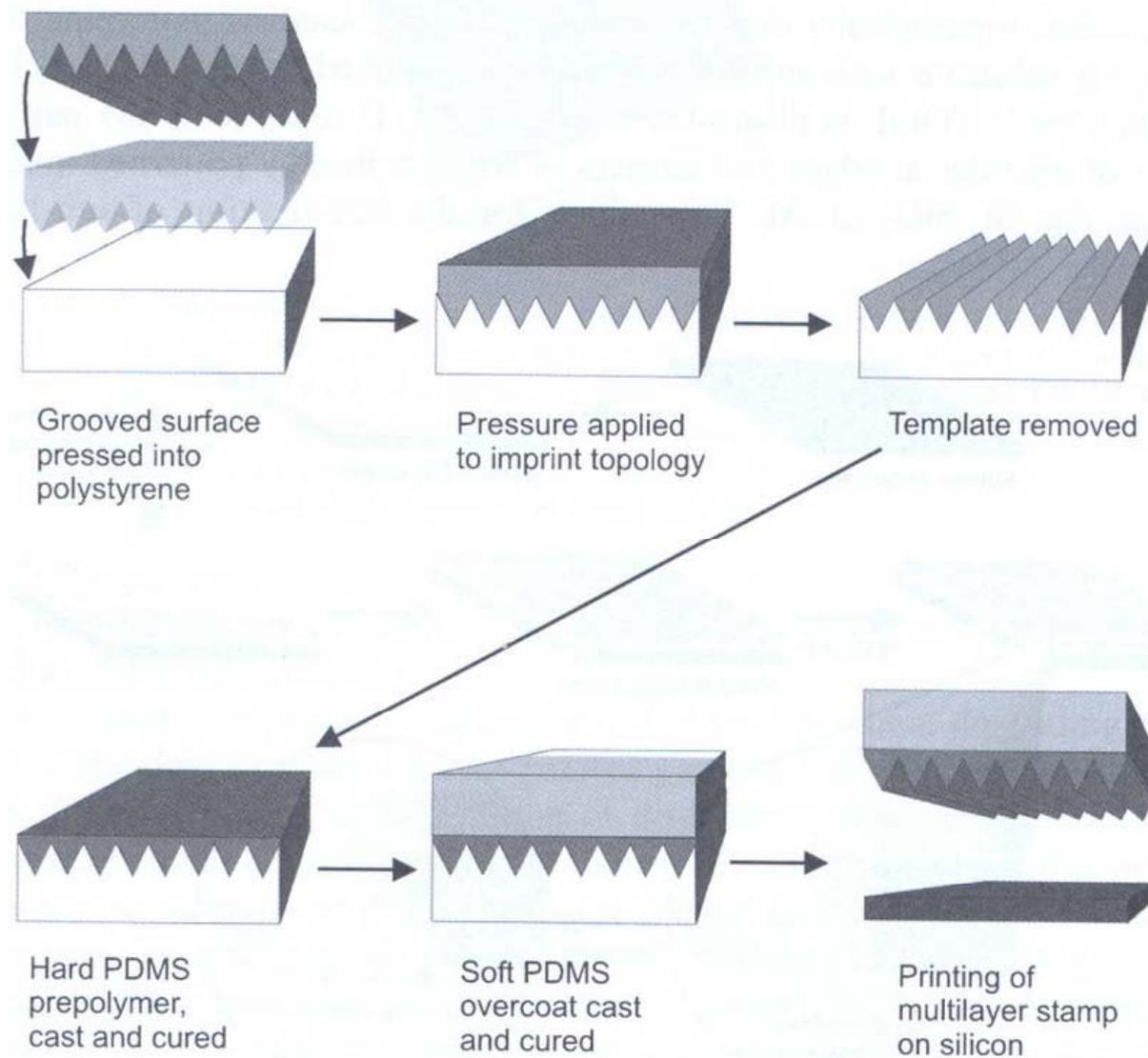
*Overpressure microcontact printing. Applying an overpressure during microcontact printing can cause the upper regions of the stamp to contact the substrate. If a PDMS stamp is coated with nanocrystals using the Langmuir–Blodgett technique this can result in nanodisks, left, or nanorings, right, the latter shown in an AFM image at the bottom.*

# Травление, контролируемое топологией



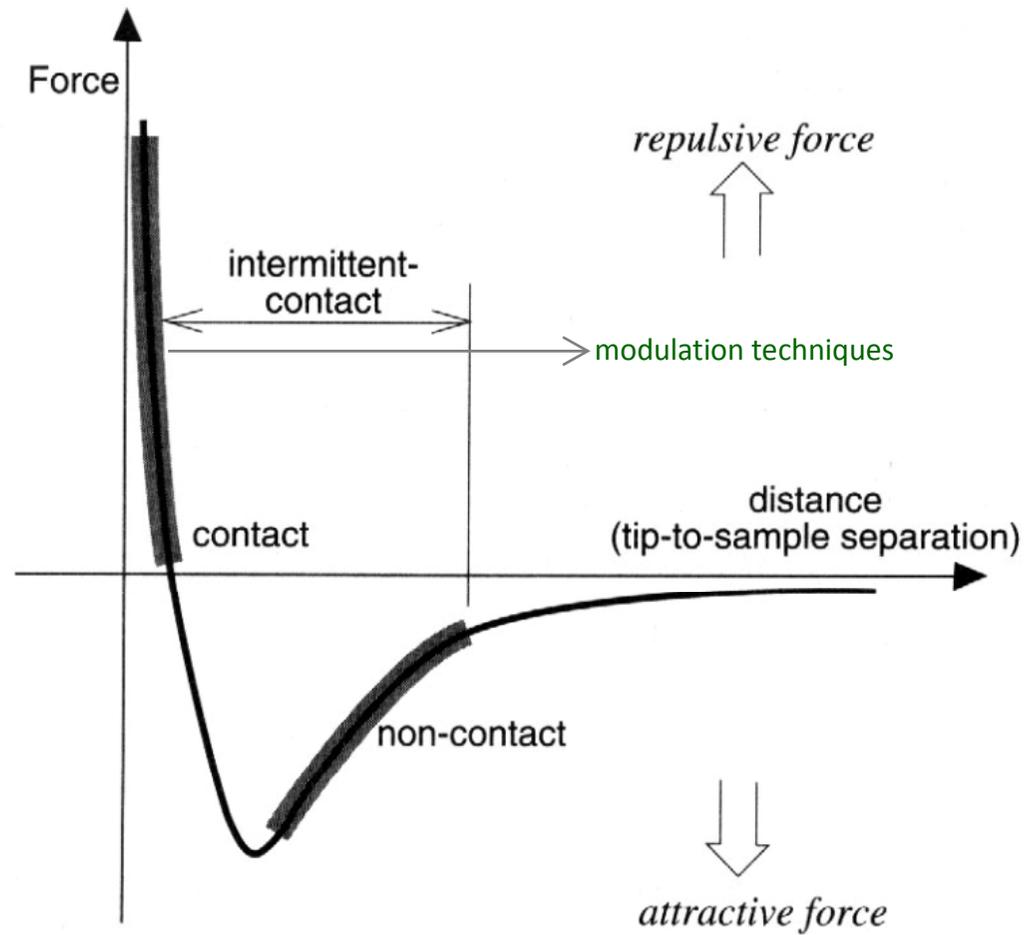
*Topologically directed etching.*

# «Острые и твердые» микрошаблоны



*Procedure for fabricating "sharp and hard" PDMS stamps for nanocontact printing.*

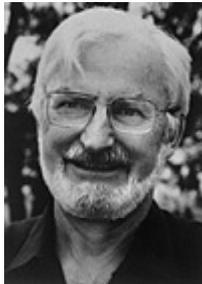
# АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ



# Сканирующая туннельная микроскопия

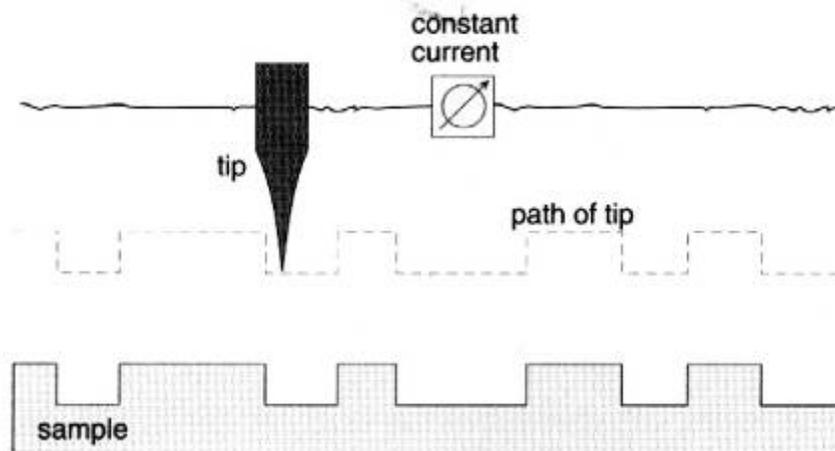
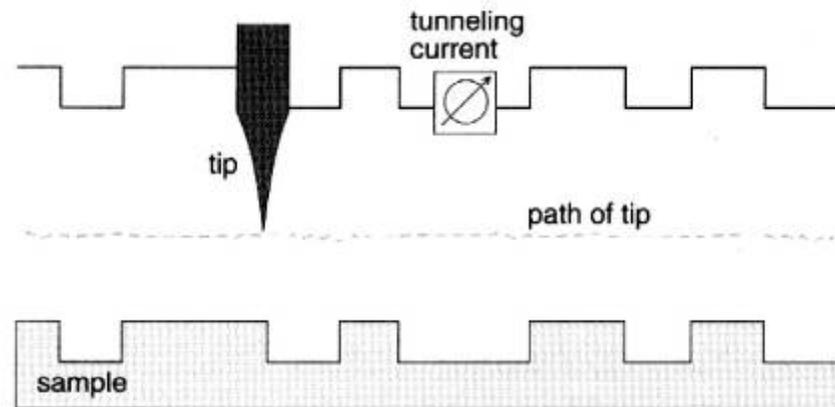
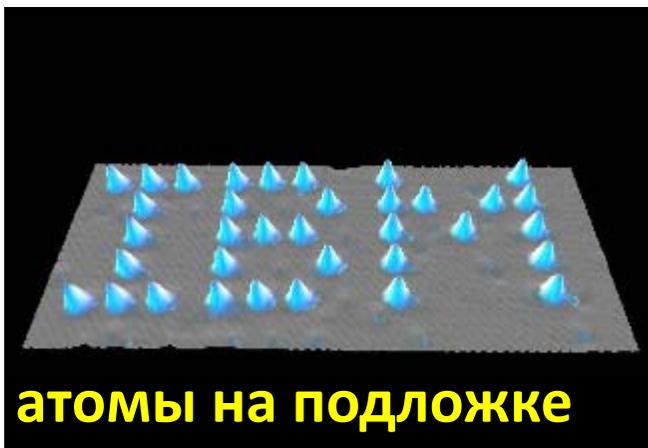


Gerd Binnig

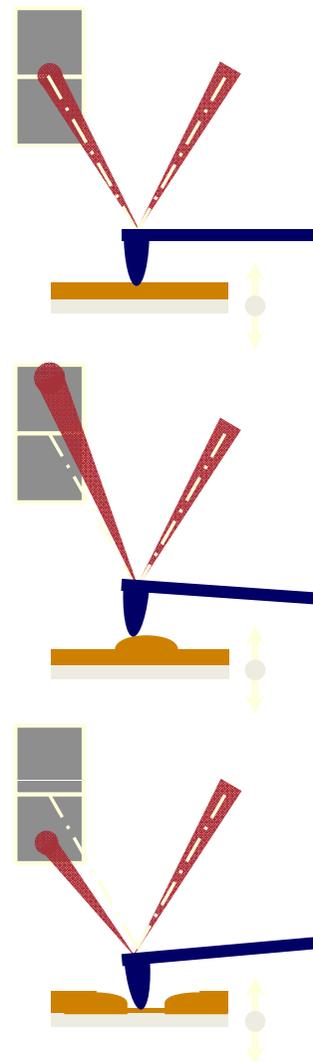
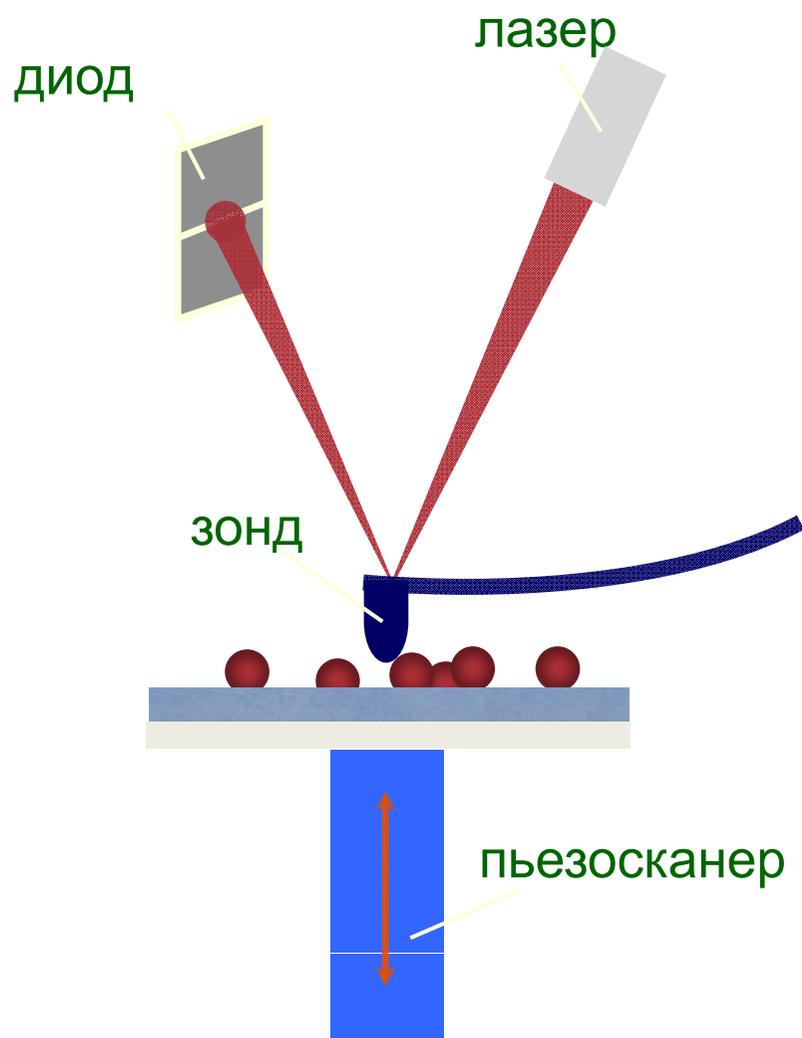


Heinrich Rohrer

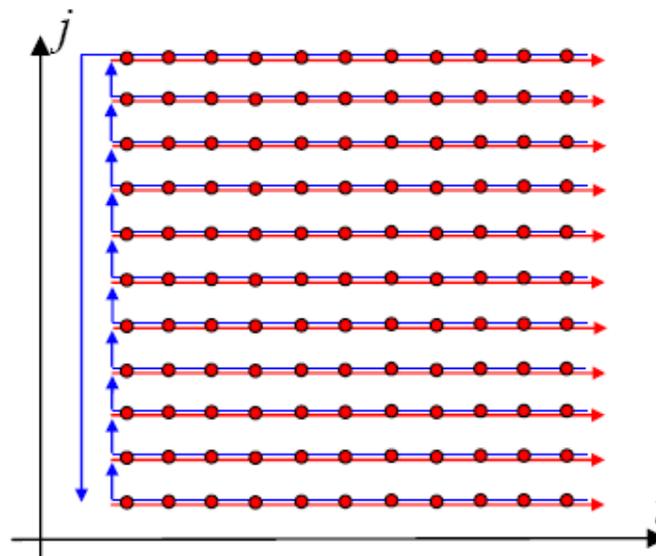
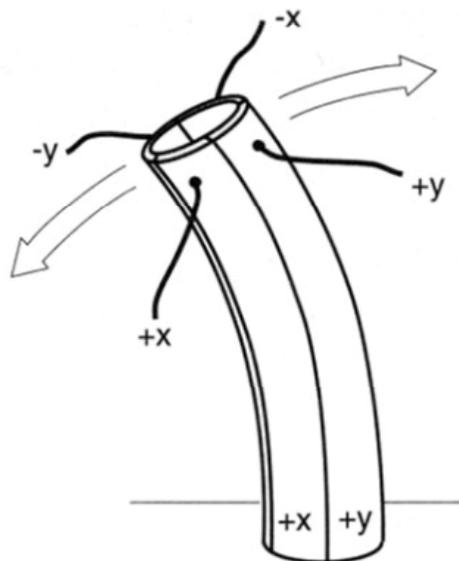
1981 создание первого СТМ, получение атомарного разрешения (IBM, Цюрих) - 1986 (Нобелевская премия)



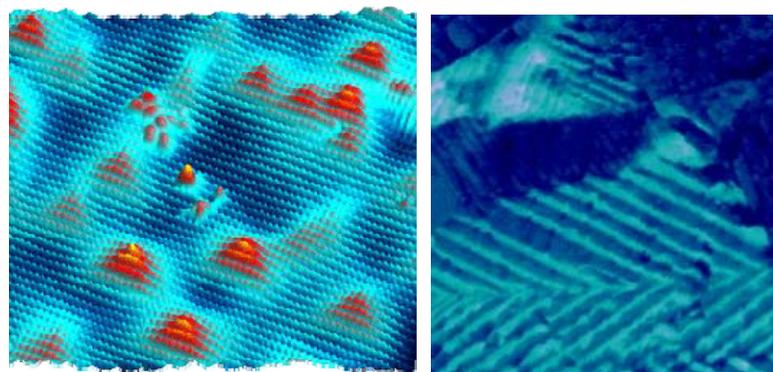
# Атомно-Силовая Микроскопия



# Сканирующая Зондовая Микроскопия

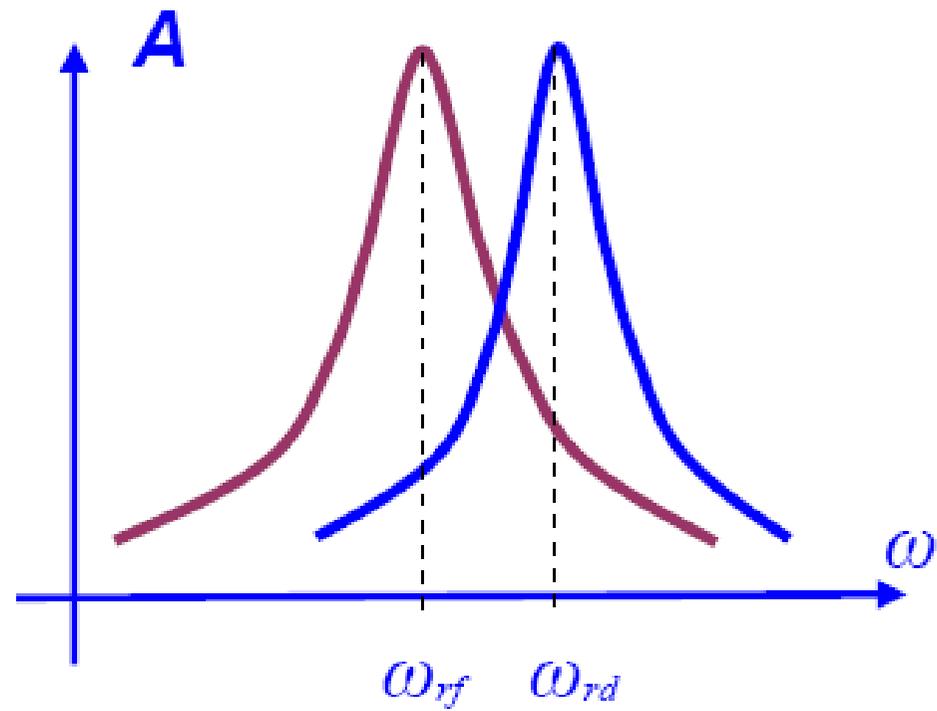
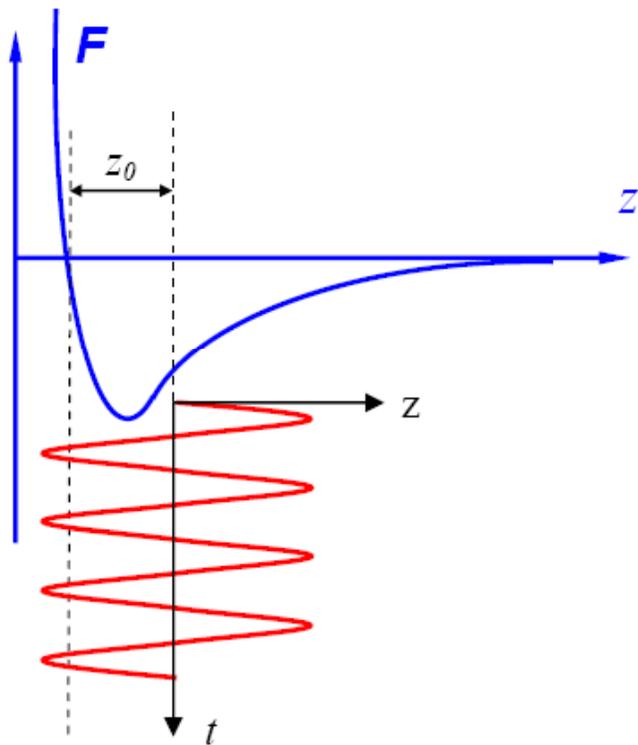


3D и 2D визуализация

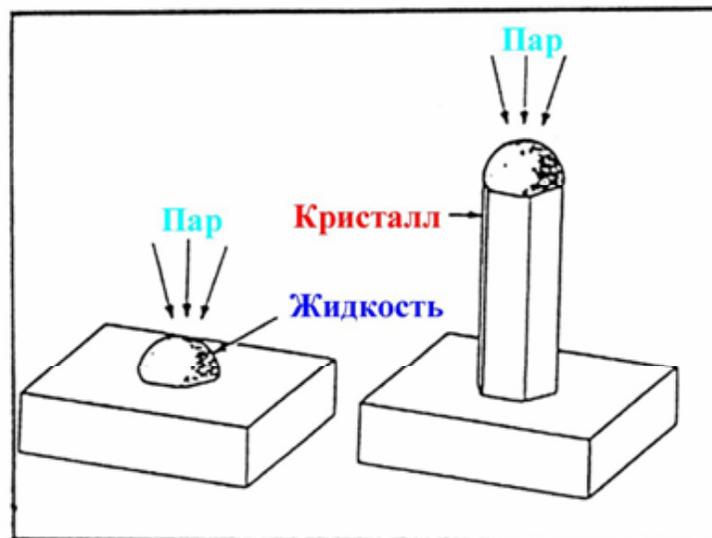
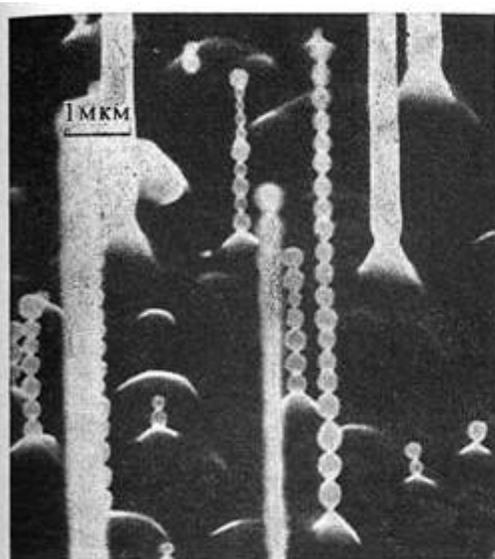


# Атомно-Силовая Микроскопия

tapping mode™ и безконтактные режимы

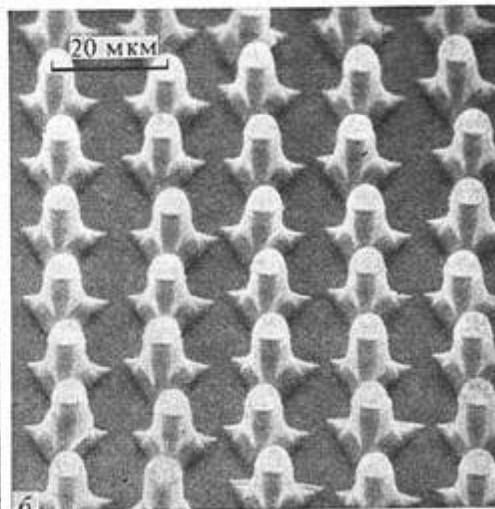
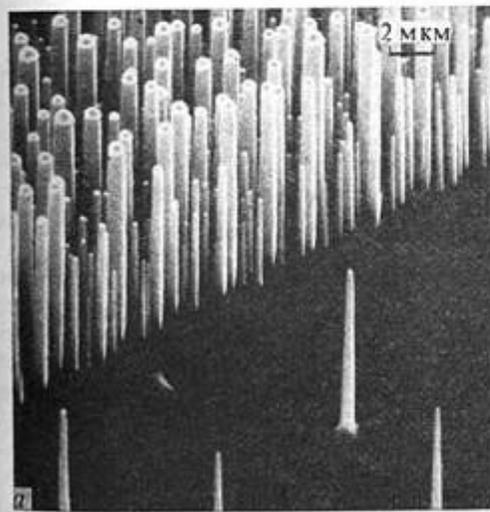


# Рост вискеров (Si/Au, ...)

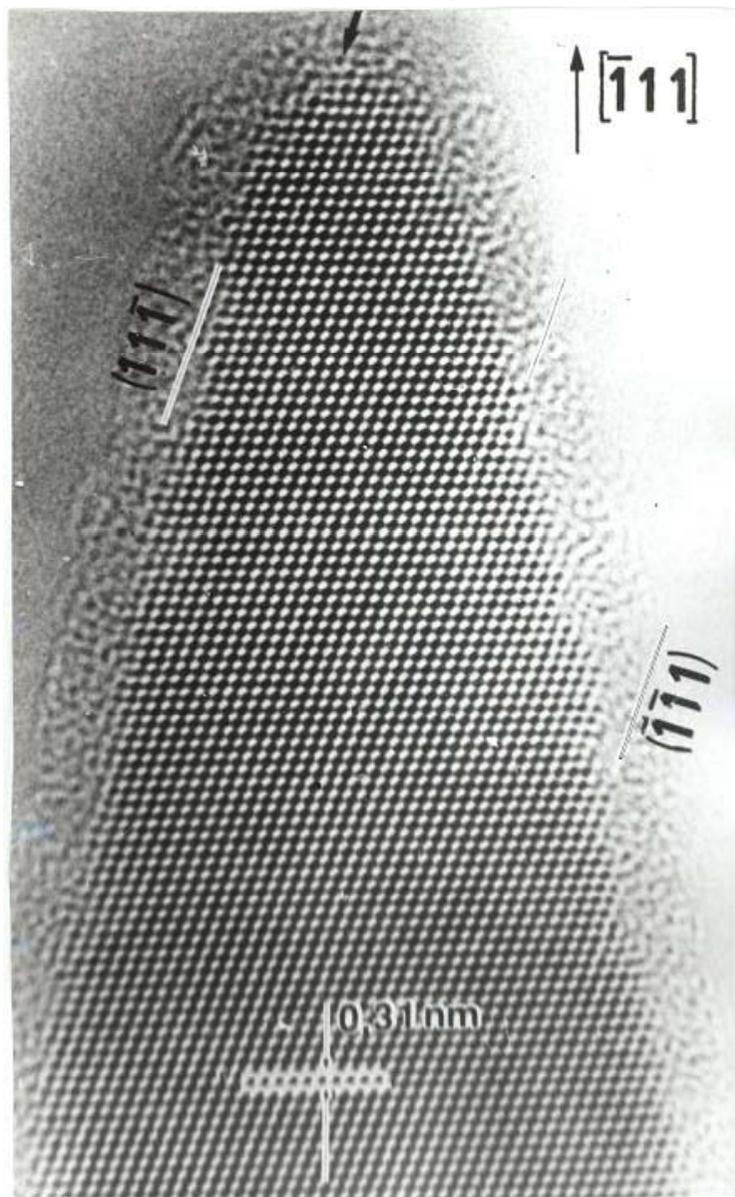


Механизм "Пар-Жидкость-Кристалл":

1. капля должна быть жидкой при данных  $T$  и  $C_{р.в.}$
2. капля должна смачивать подложку
3. вещество капли не должно в больших концентрациях захватываться кристаллом
4. вещество не должно реагировать с газовой фазой, но должно растворять компоненты для роста кристалла

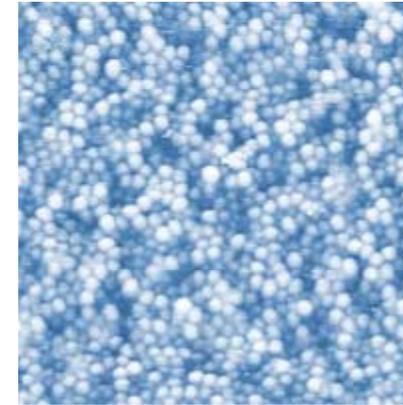
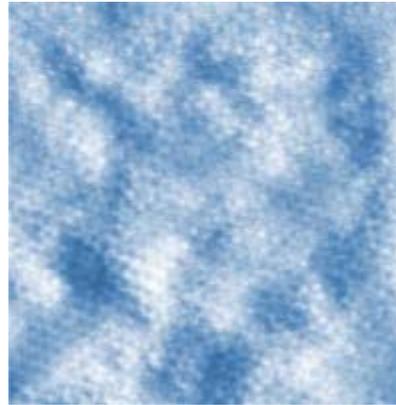
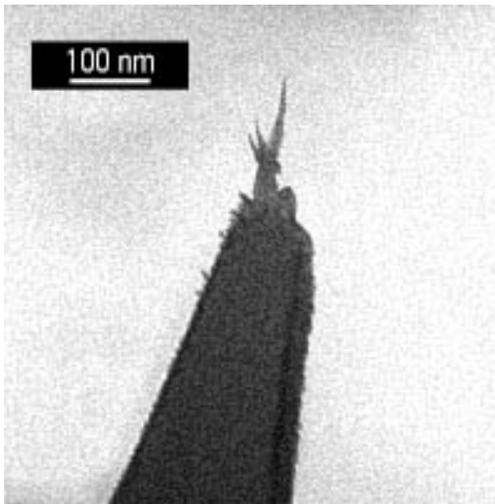
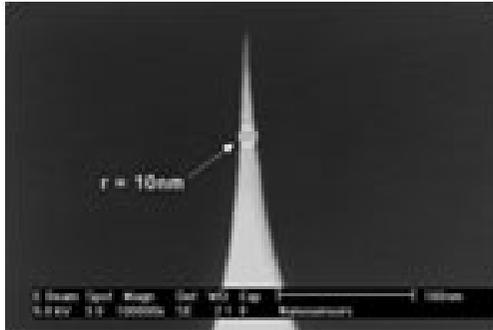


2051 20KV X10,000 1µm WD39

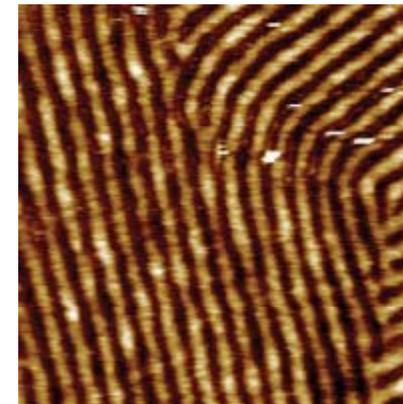
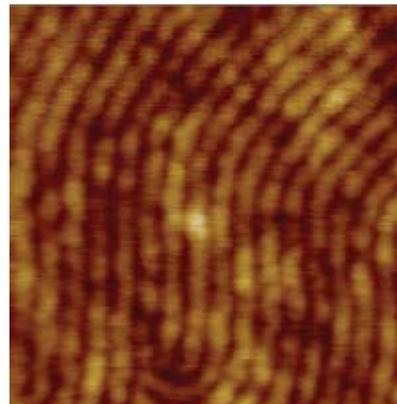




# АСМ Зонды высокого разрешения



дендримеры



жидкие кристаллы



**(NT-MDT, Россия 2005)**

## Сканирующий Зондовый Микроскоп NT- MDT NTEGRA Aura

Универсальный СЗМ комплекс, сочетающий в себе возможности сканирующего туннельного и атомно-силового микроскопа. Позволяет производить исследования как топологии поверхности, так и электрофизических свойств наночастиц и материалов.

**Режимы работы:** СТМ/ АСМ (контактная + полуконтактная + бесконтактная) / Латерально-Силовая Микроскопия / Отображение Фазы / Модуляция Силы / Отображение Адгезионных Сил / МСМ/ ЭСМ/ Сканирующая Емкостная Микроскопия/ Метод Зонда Кельвина / Отображение Сопротивления Растекания / Литография: АСМ (Силовая и Токовая), СТМ

**Атмосфера:** съемка на воздухе или в вакууме до  $10^{-2}$  Торр

**Температура съемки:** от комнатной до  $150^{\circ}\text{C}$

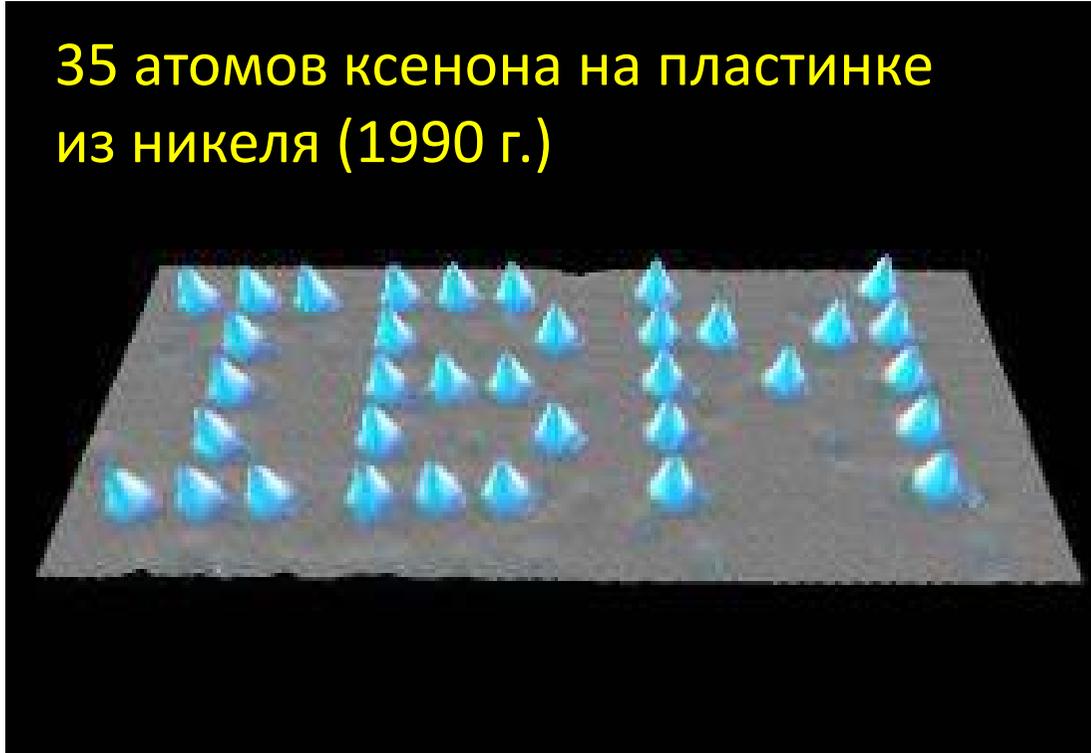
**Внешнее магнитное поле:** до 0.2 Тл

**Максимальное поле сканирования:**  $110 \times 110$  мкм

**Минимальные достижимые шумы:** менее 1 Å

# Нужно ли механическое оперирование отдельными нанообъектами?

35 атомов ксенона на пластинке из никеля (1990 г.)



Поатомная сборка:  
АСМ+220В+много лет +\$

Сканирующая зондовая микроскопия

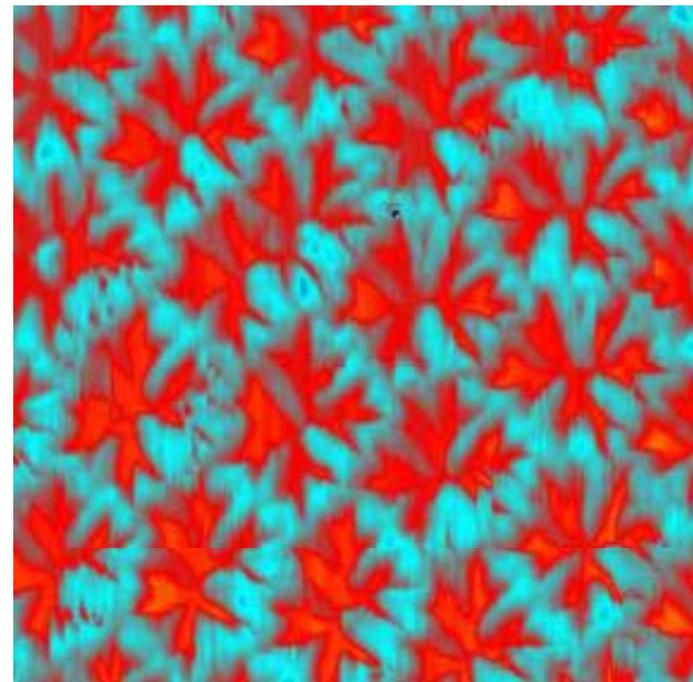
Искусственная сборка на молекулярном уровне

практически невозможна

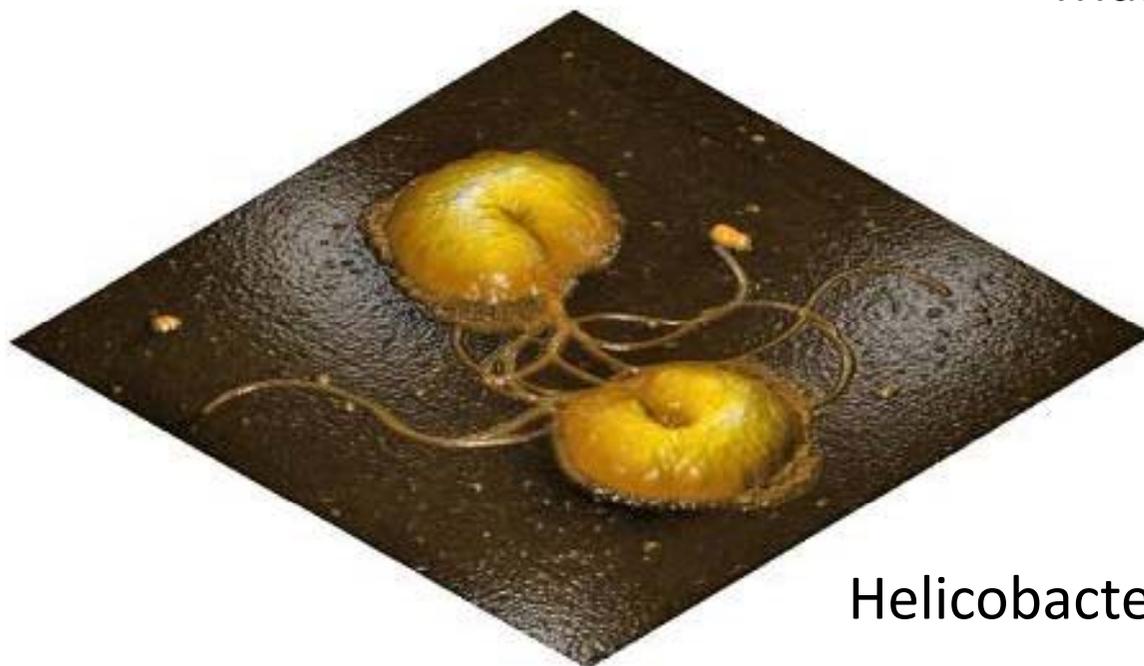
Лучший вариант: самосборка и самоорганизация!



Кремний



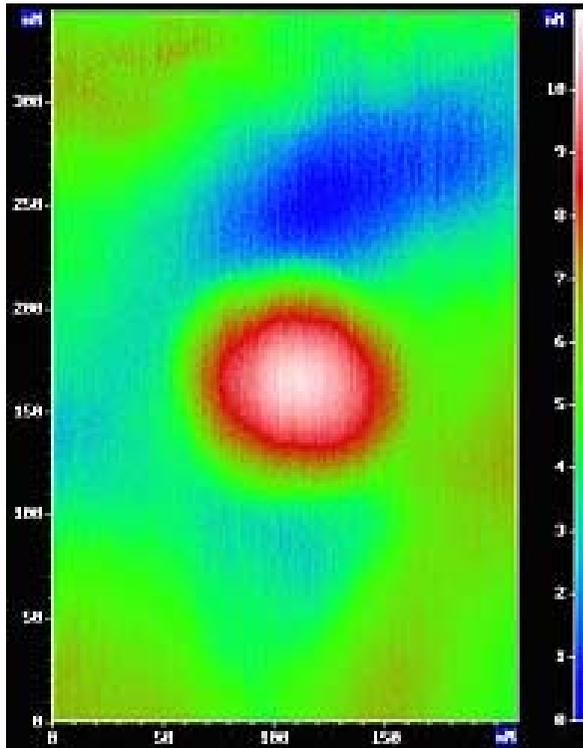
Магнитная пленка  
наночастица



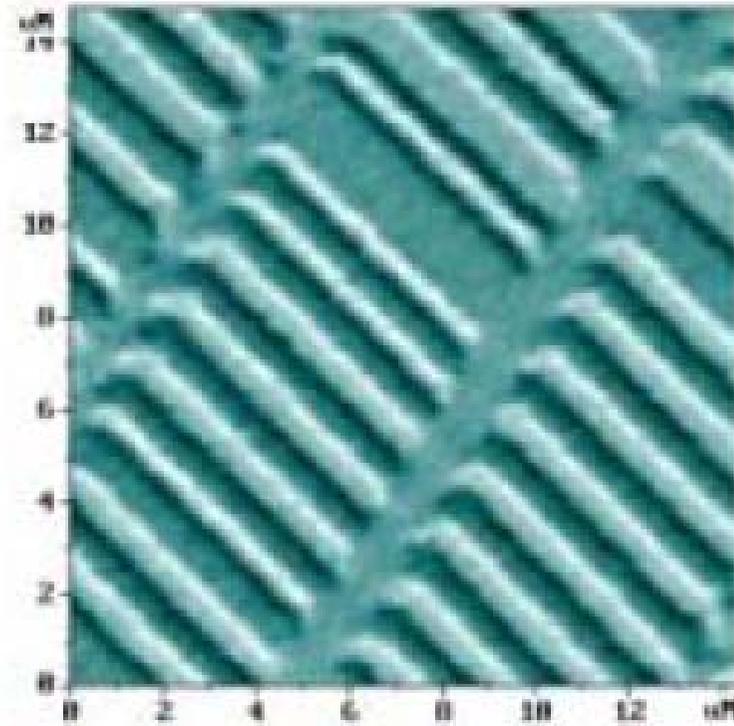
*Helicobacter pylori*

# Магнитные АСМ Зонды

Co-Cr покрытие  
300 – 400 Oe



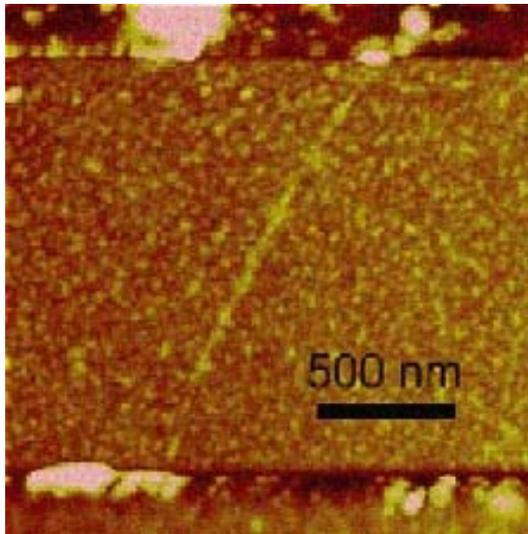
Co наночастица



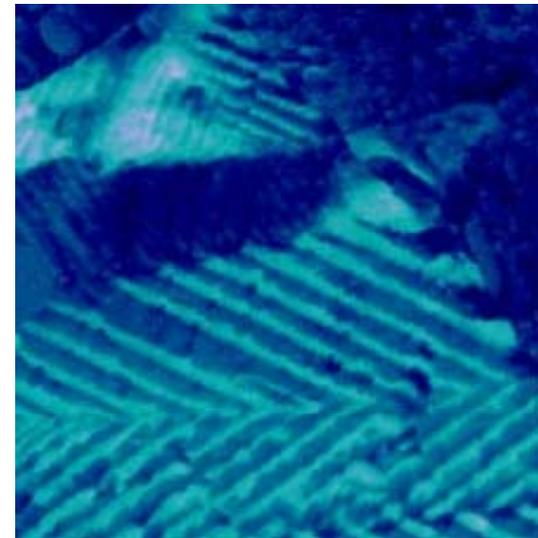
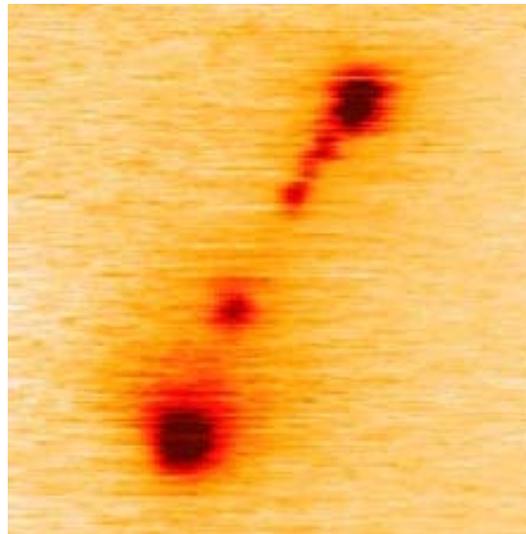
поверхность жесткого диска

# Проводящие АСМ Зонды

Ti-Pt, Pt, Cr-Au, PtIr покрытия  
зонды из высоколегированного кремния

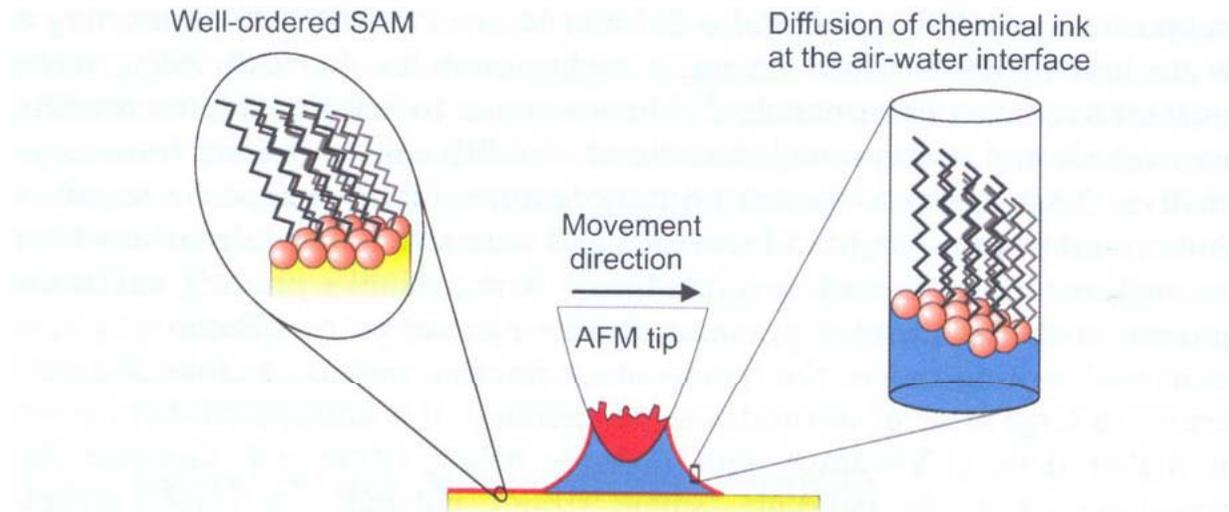


SWNT



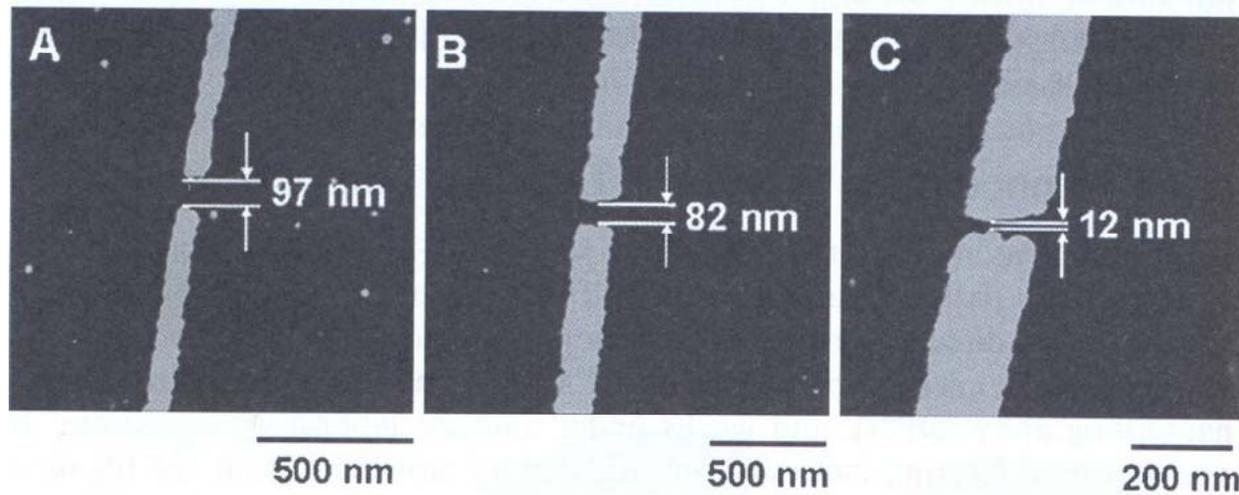
BaTiO<sub>3</sub>

# Принцип Dip-реп-нанолитографии



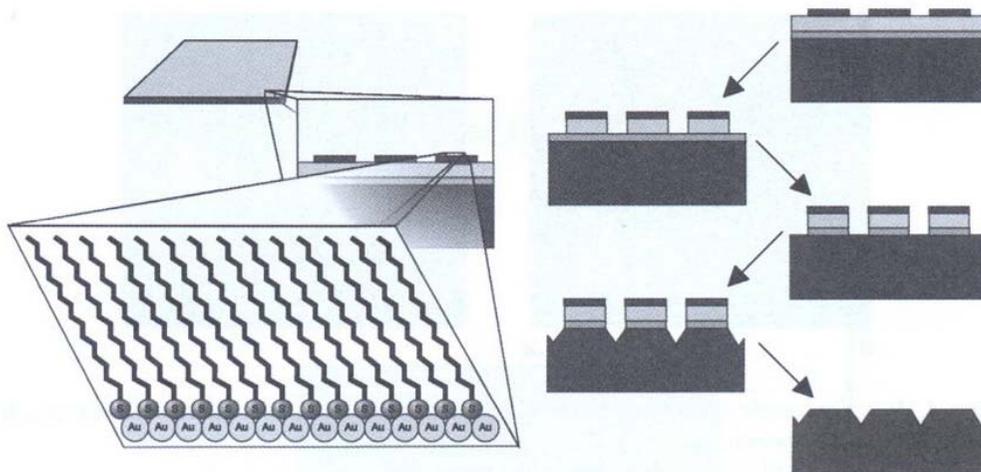
*Principle behind DPN.*

**Перенос монослоя с нанокapлей**



*Nanolines with nanogaps made by DPN.*

# Использование кремниевых подложек

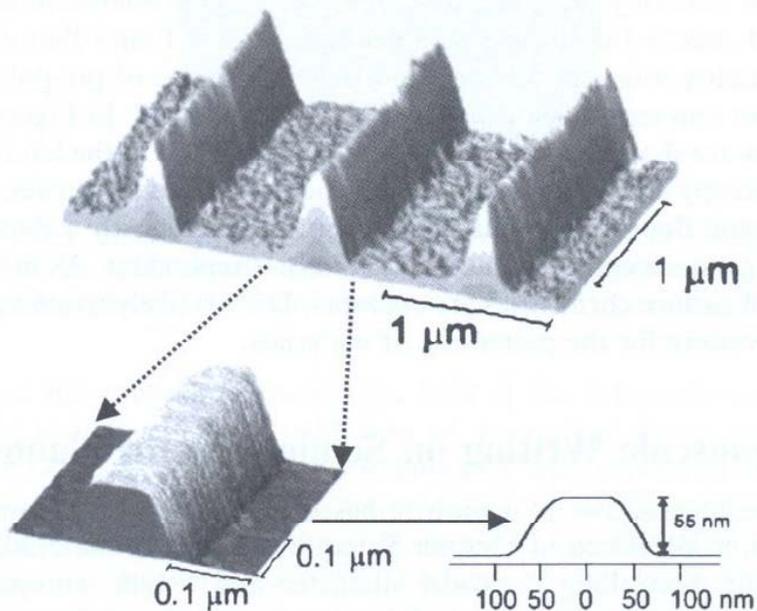


Травление золота цианидами

Вытравливание  $\text{SiO}_2$  / Ti HF

Анизотропное травление кремния щелочью в спирте

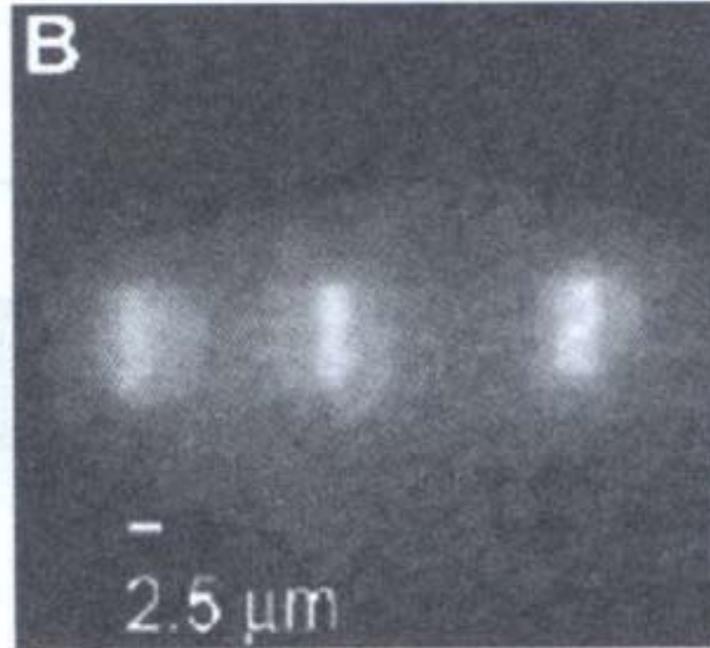
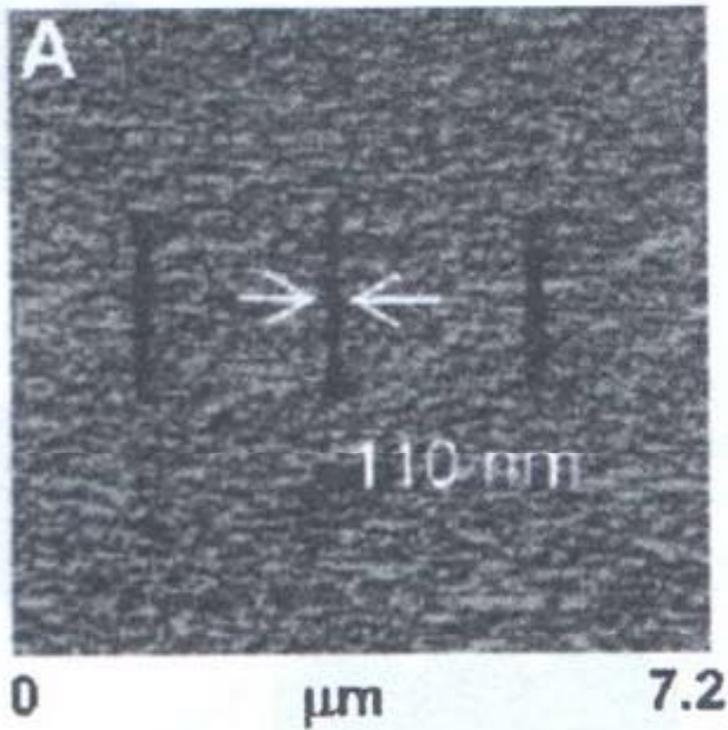
*Schematic of the nanoscale anisotropic etching of silicon.*



Экспериментальный образец

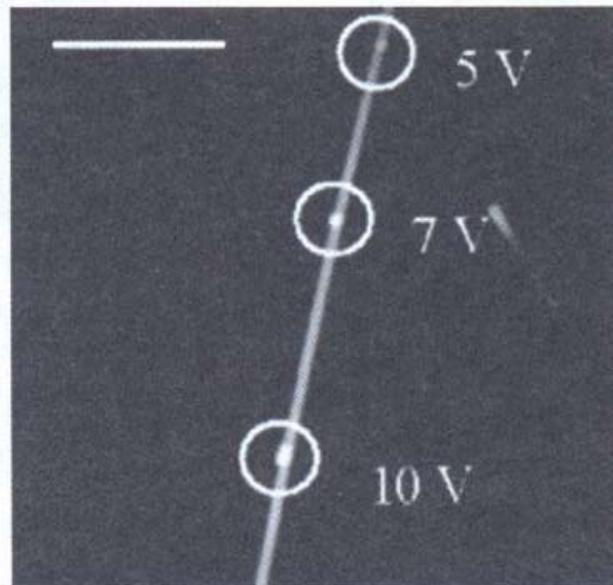
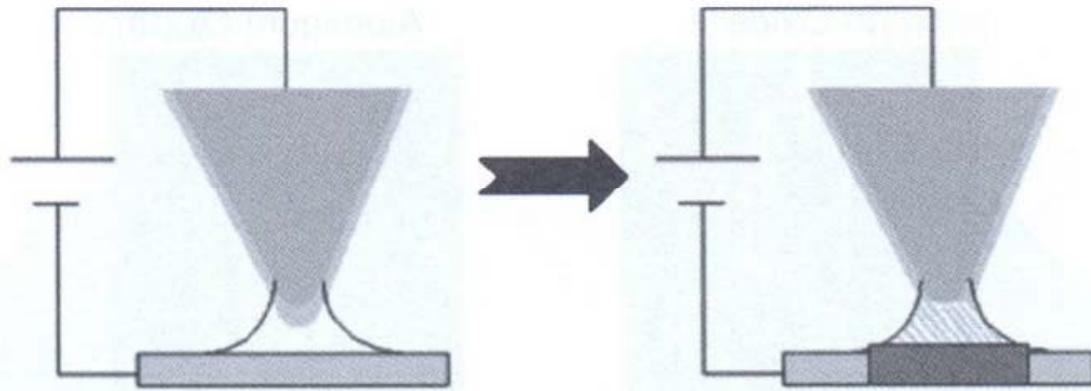
*DPN generated nanometer lines in silicon.*

# СЗМ – «перо»



*Nanoscale lines written on glass visualized by lateral force microscopy, left, and fluorescence, right.*

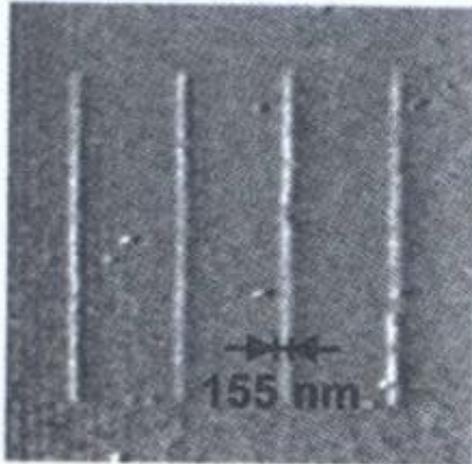
# Модификация наноструктур



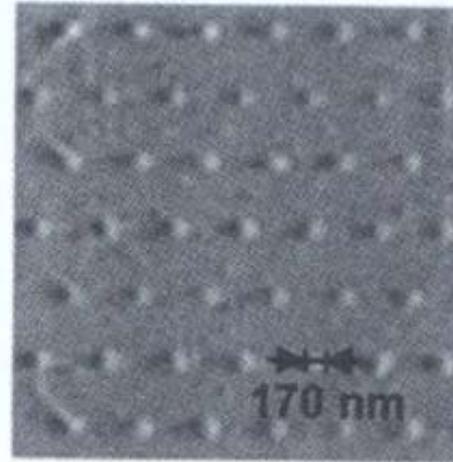
*DPN can be used to locally modify a nanowire, with the voltage-dependence of this modification shown in the AFM image at the bottom.*

# «Нанопечать» оксидами из гелей

Tin Oxide

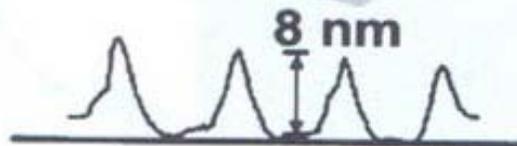


Aluminum Oxide

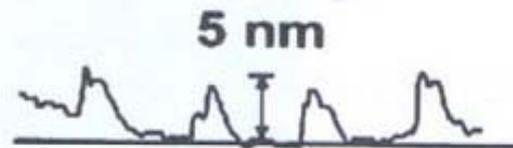
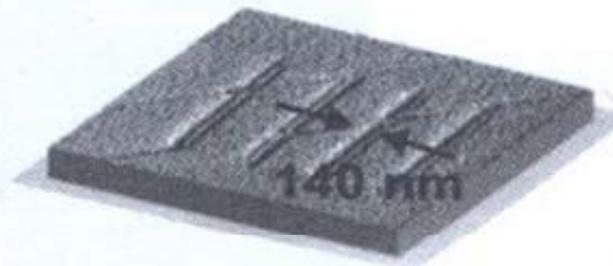


Гелеобразующие агенты - блоксополимеры

Silicon Oxide - Initial

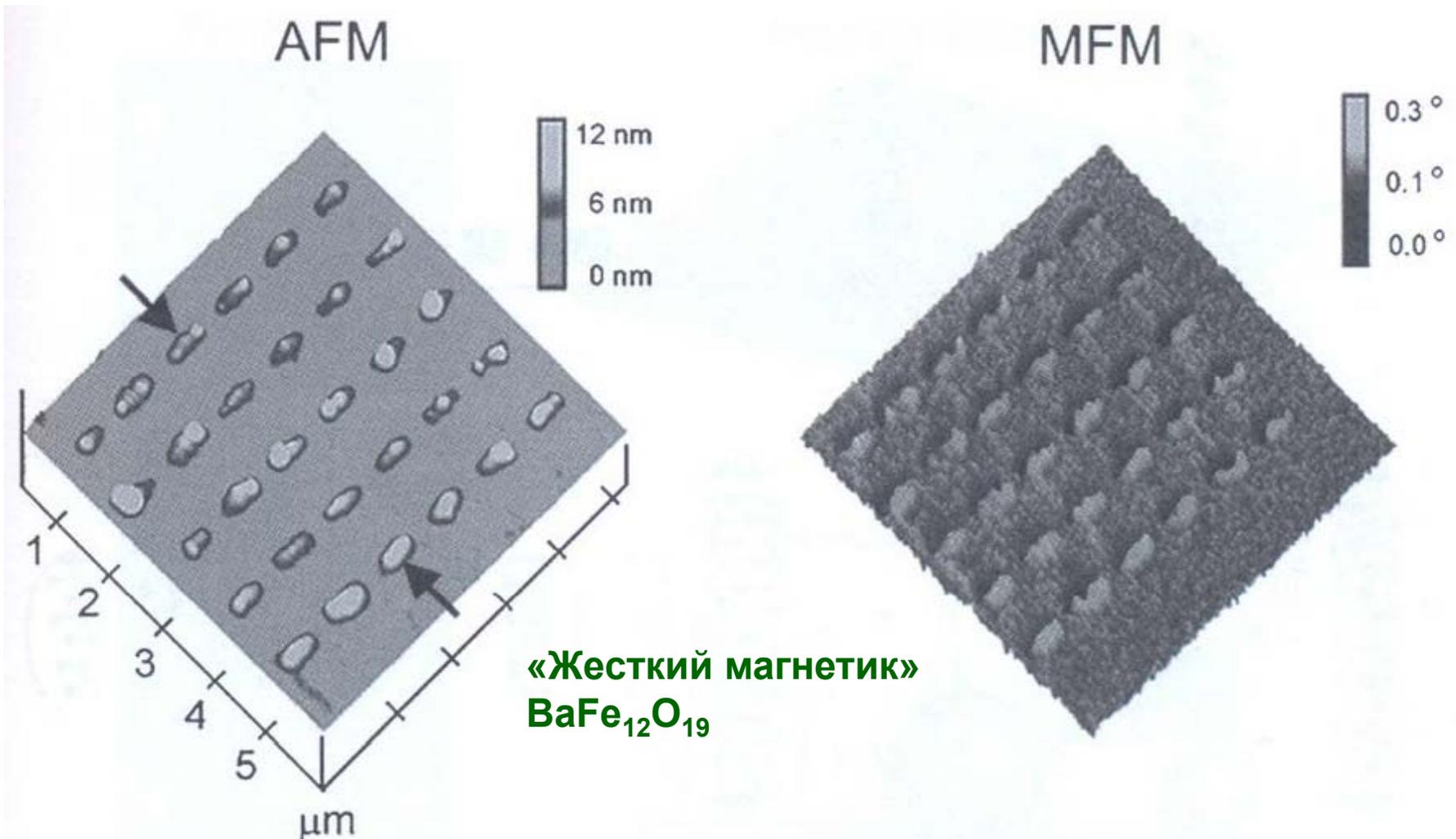


Silicon Oxide - Heated



*AFM topographic images of DPN printed tin dioxide, aluminum sesquioxide and silicon dioxide both as deposited and after thermal treatment*

# Магнитные структуры



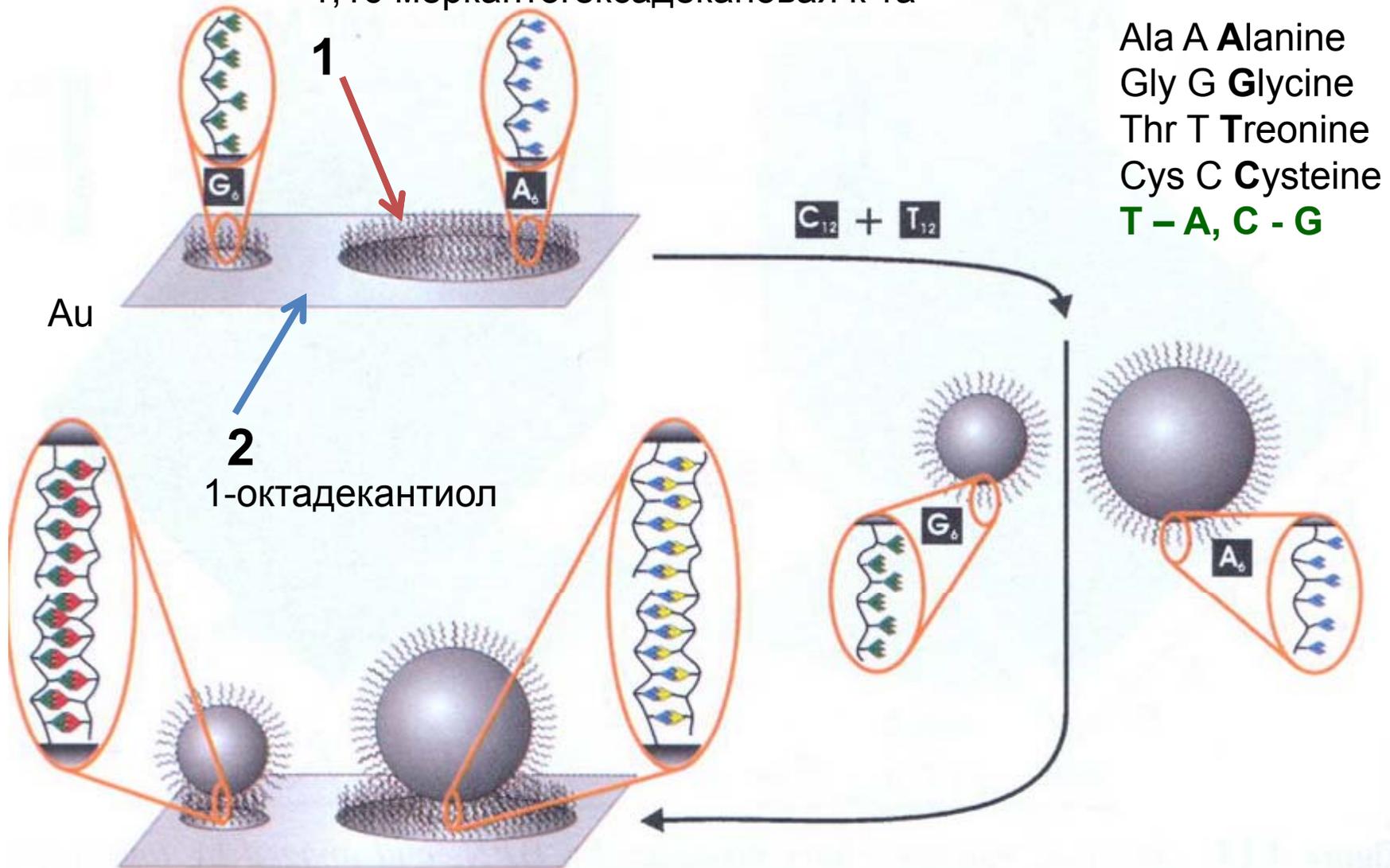
«Жесткий магнетик»  
 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Печать золь – гелем 12:1 нитрата железа и  $\text{BaCO}_3$  (с этиленгликолем)

*Array of magnetic bars produced by DPN, and imaged by topographical AFM and MFM confirming the presence of the nanobars and their magnetic properties.*

# Использование ДНК

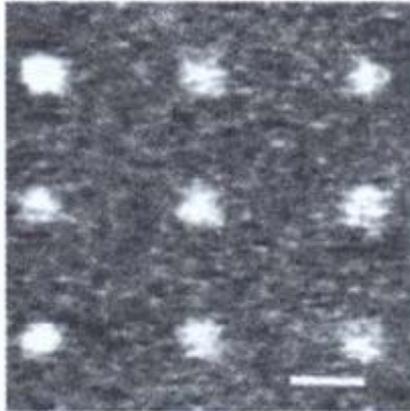
аминогруппа 1,16 меркаптогексадекановая к-та



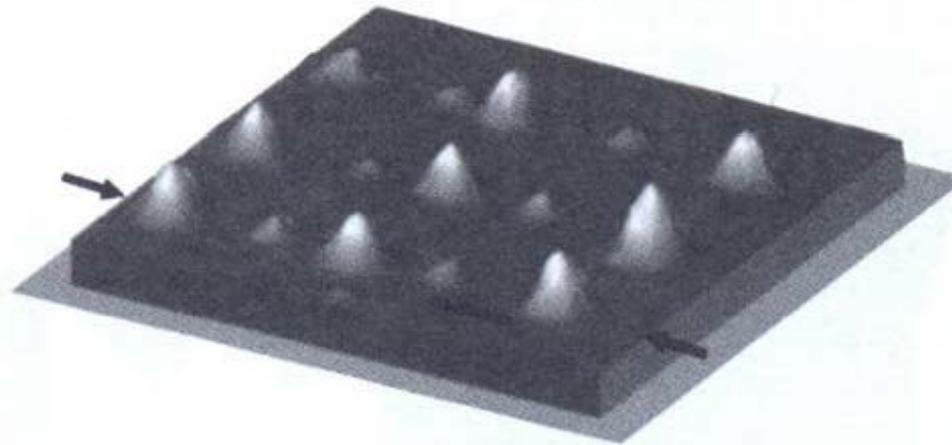
*A strategy for the orthogonal assembly of DNA-functionalized nanoparticle building blocks on DPN generated patterns.*

# Пошаговая сборка

First Pattern

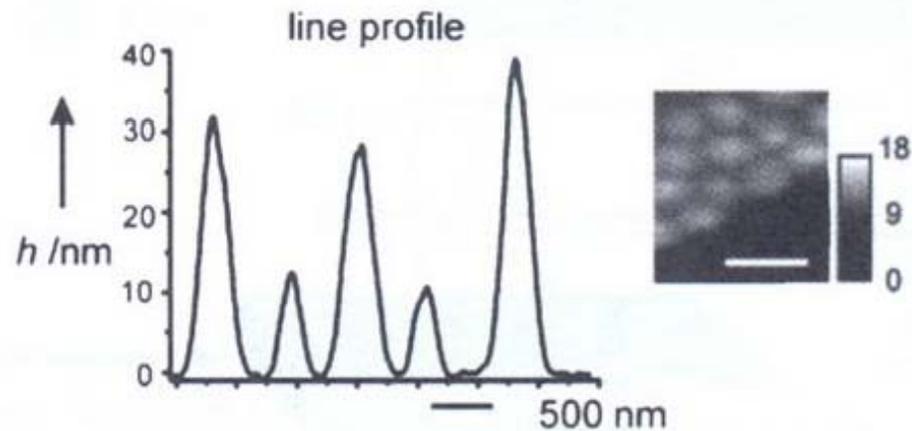
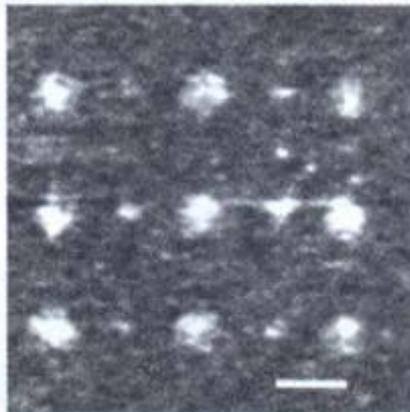


Adsorbed Microspheres



**«ВЫЛАВЛИВАНИЕ» наночастиц с комплиментарными аминокислотами**

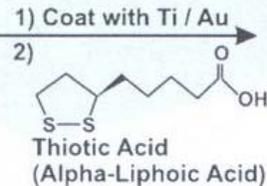
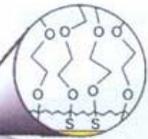
Second Pattern



*AFM images of the different steps in the orthogonal assembly process. A first pattern is drawn, followed by a second, after which labeled microspheres can be adsorbed selectively onto either pattern.*

# Использование белковых структур

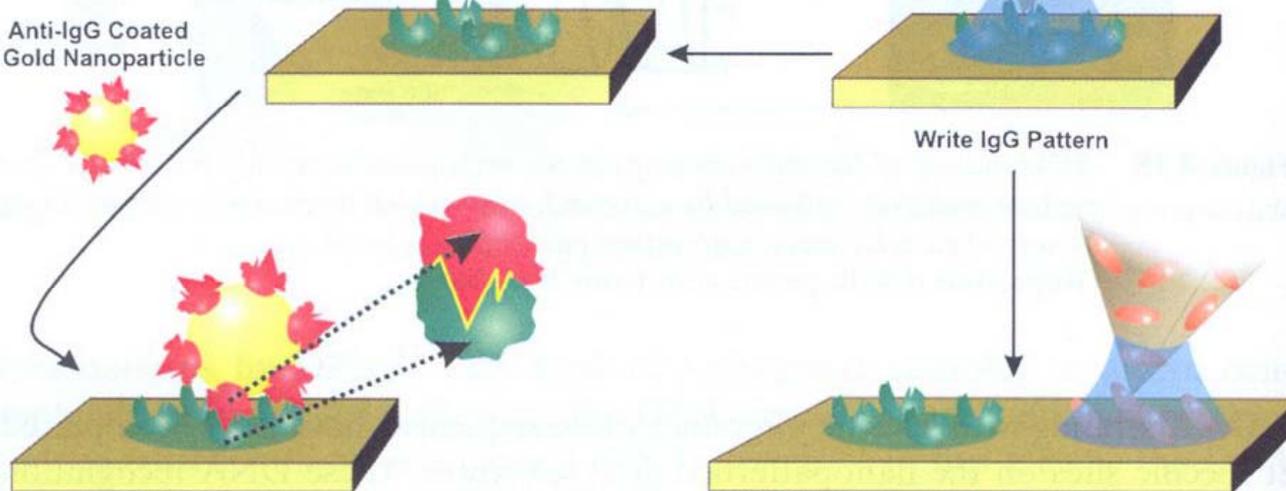
Полиэтиленгликоль



Сульфосоединение

Иммуноглобулин

Anti-IgG Coated  
Gold Nanoparticle



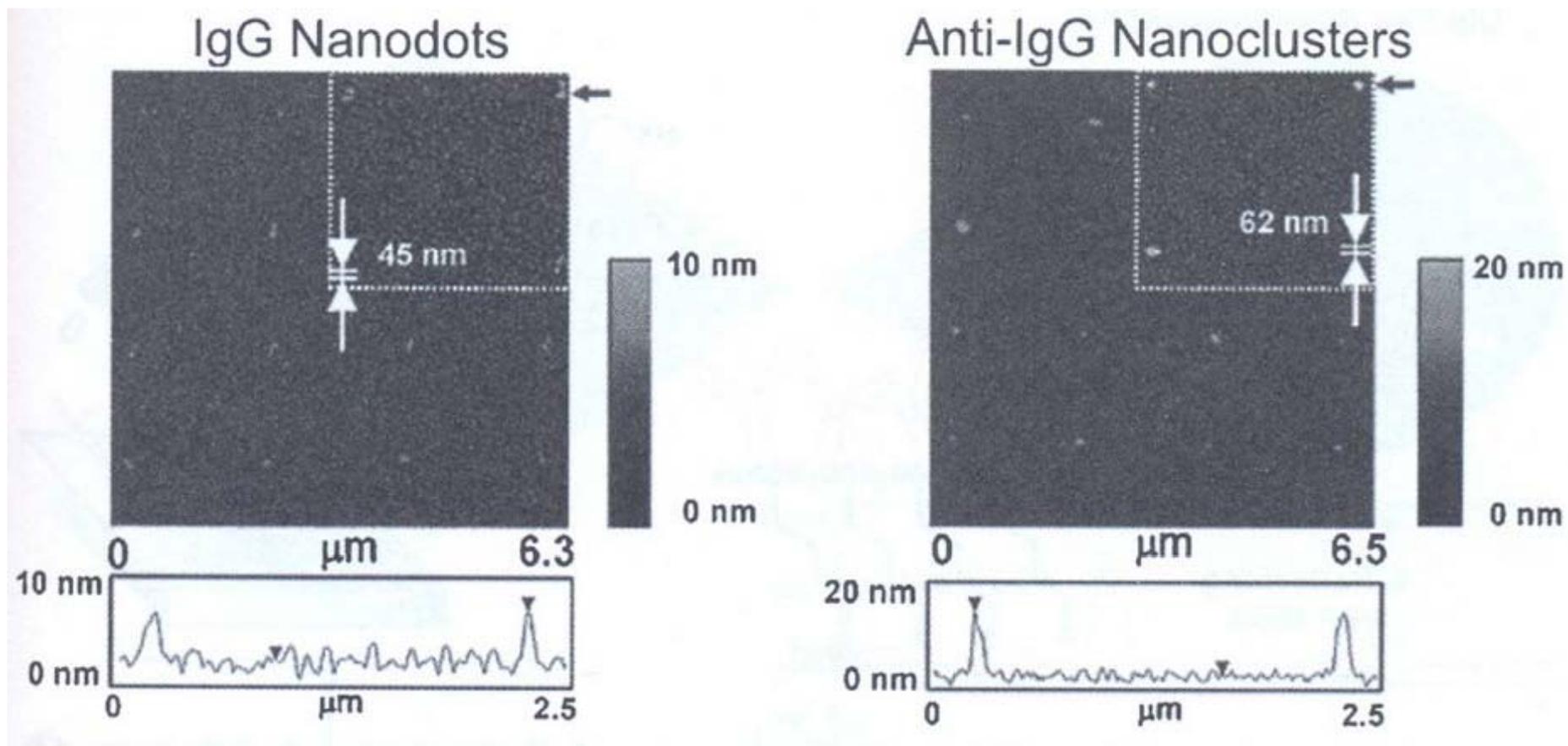
Adsoption of Gold Particle  
Through Biorecognition

Write Lysozyme Pattern

Лизоцим

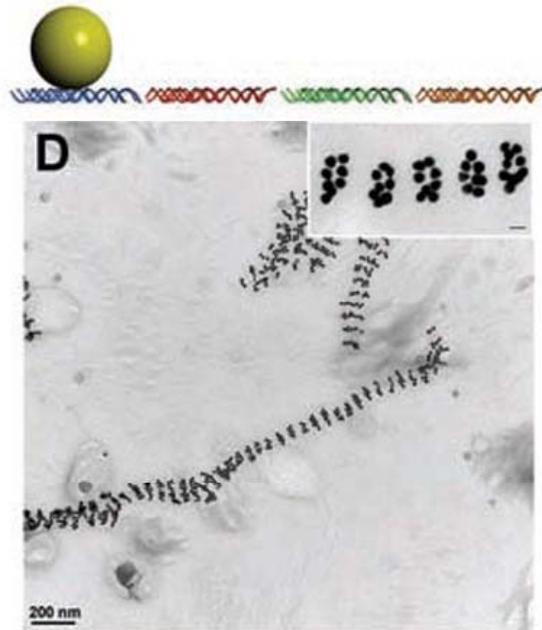
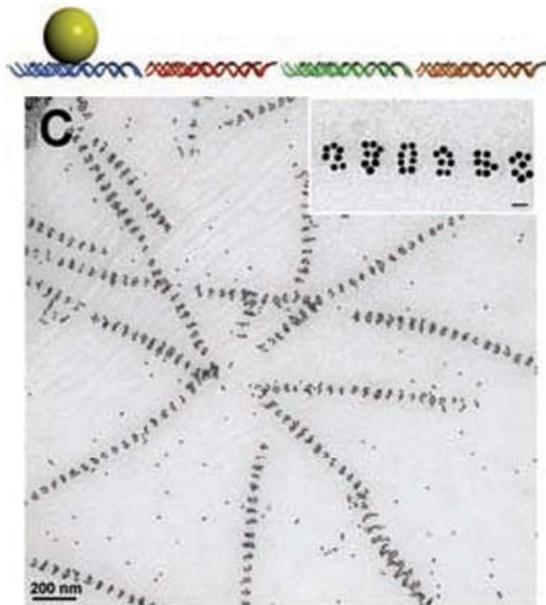
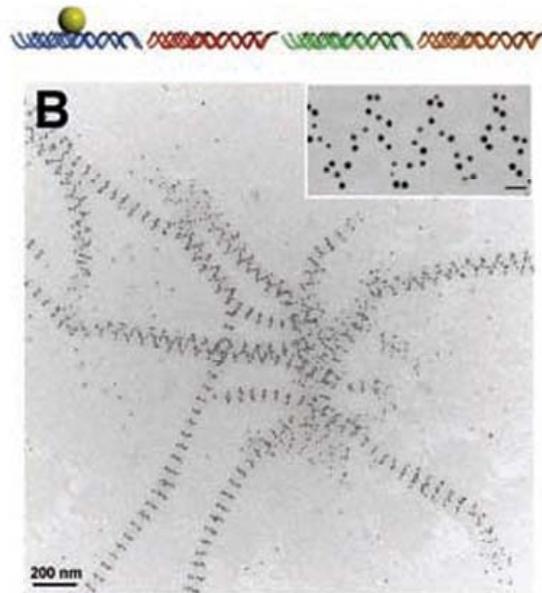
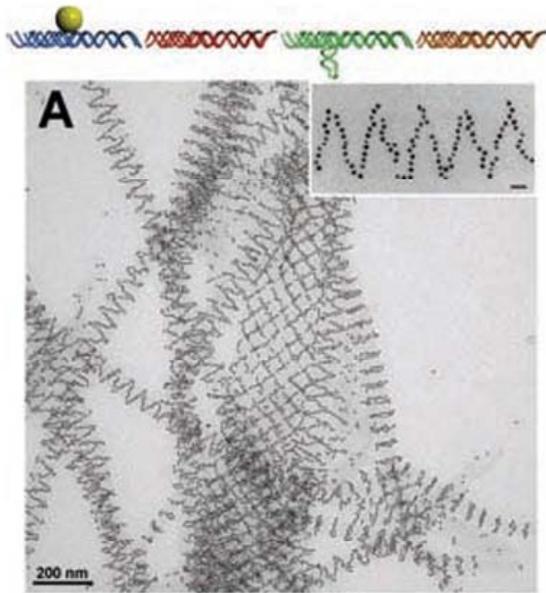
*Protein recognition nanostructures formed via direct DPN.*

# «Распознавание»



*AFM imaging of nanoscale protein recognition.*

# ДНК



- Влияние размеров наночастиц и структуры мономерных блоков на итоговый вид нанотрубки (ПЭМ).

# Яичный белок

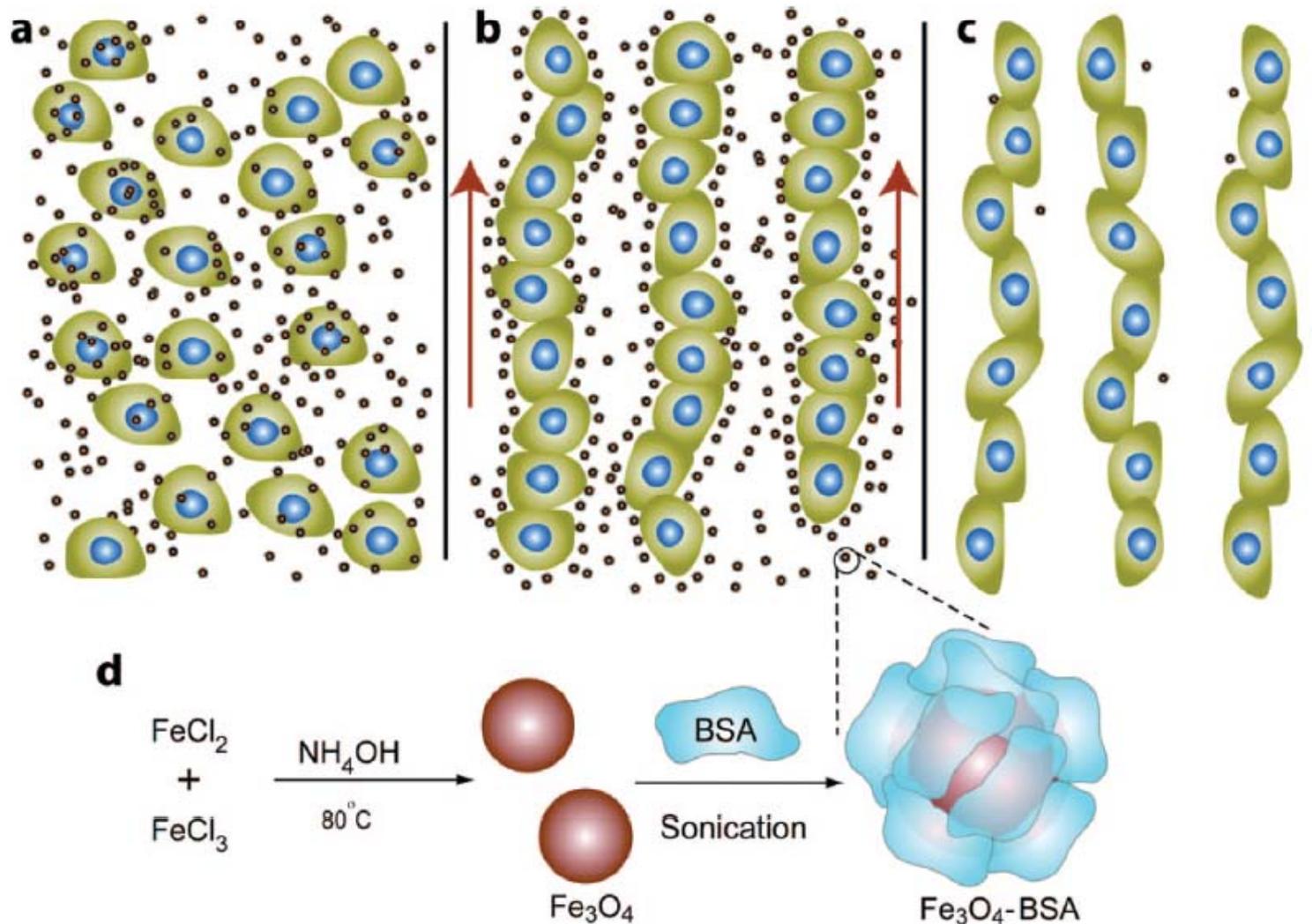
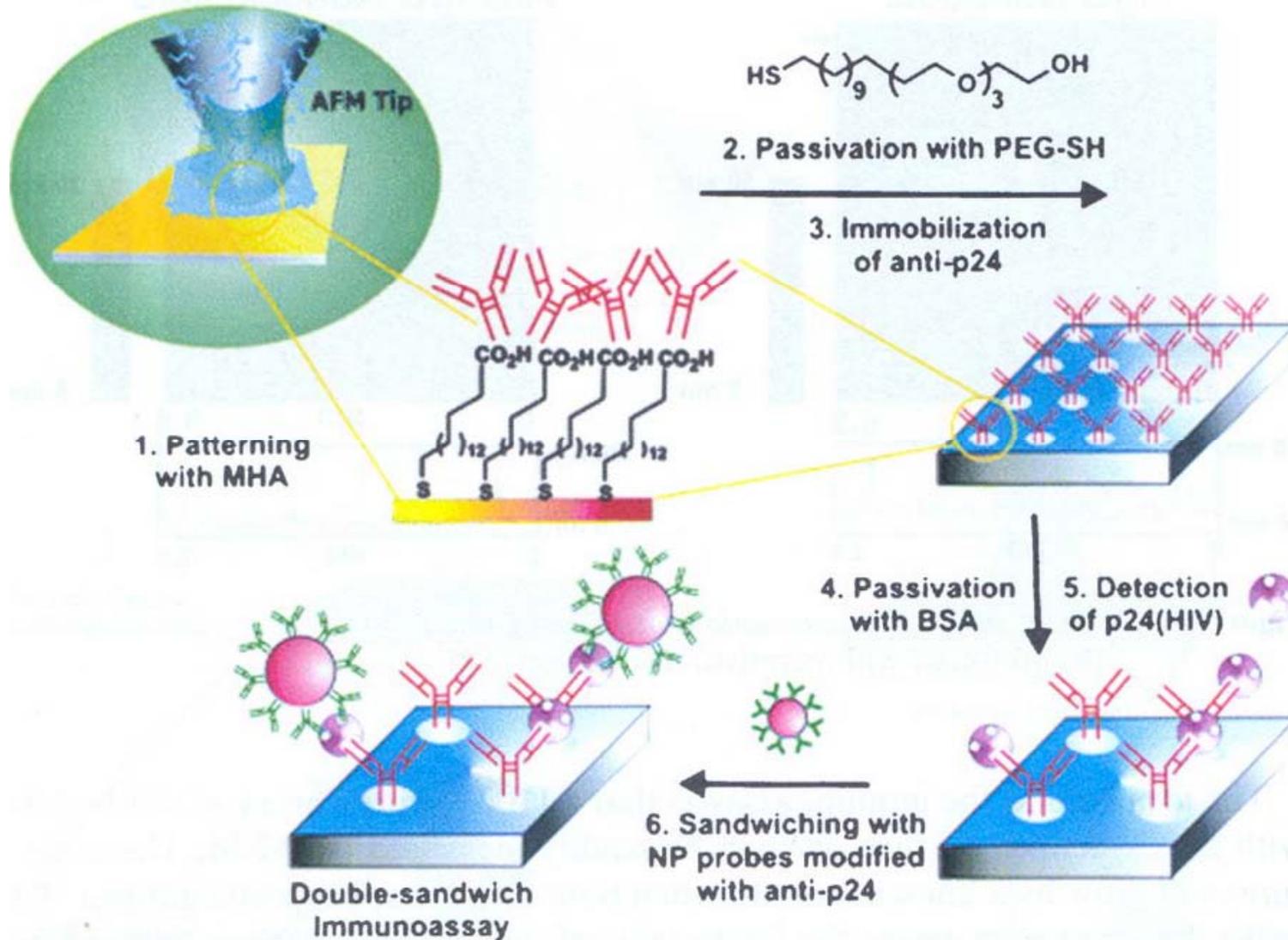


Схема формирования клеточных цепочек. Под действием внешнего магнитного поля клетки выстраиваются в линейные цепочки (b), которые сохраняют свою структуру и после удаления внешнего поля и магнитных частиц (c).

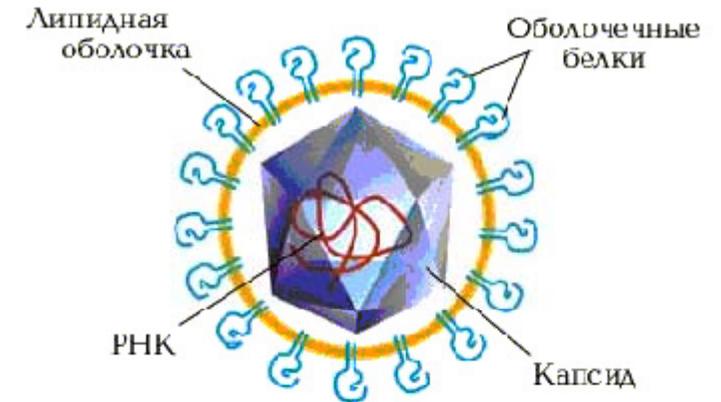
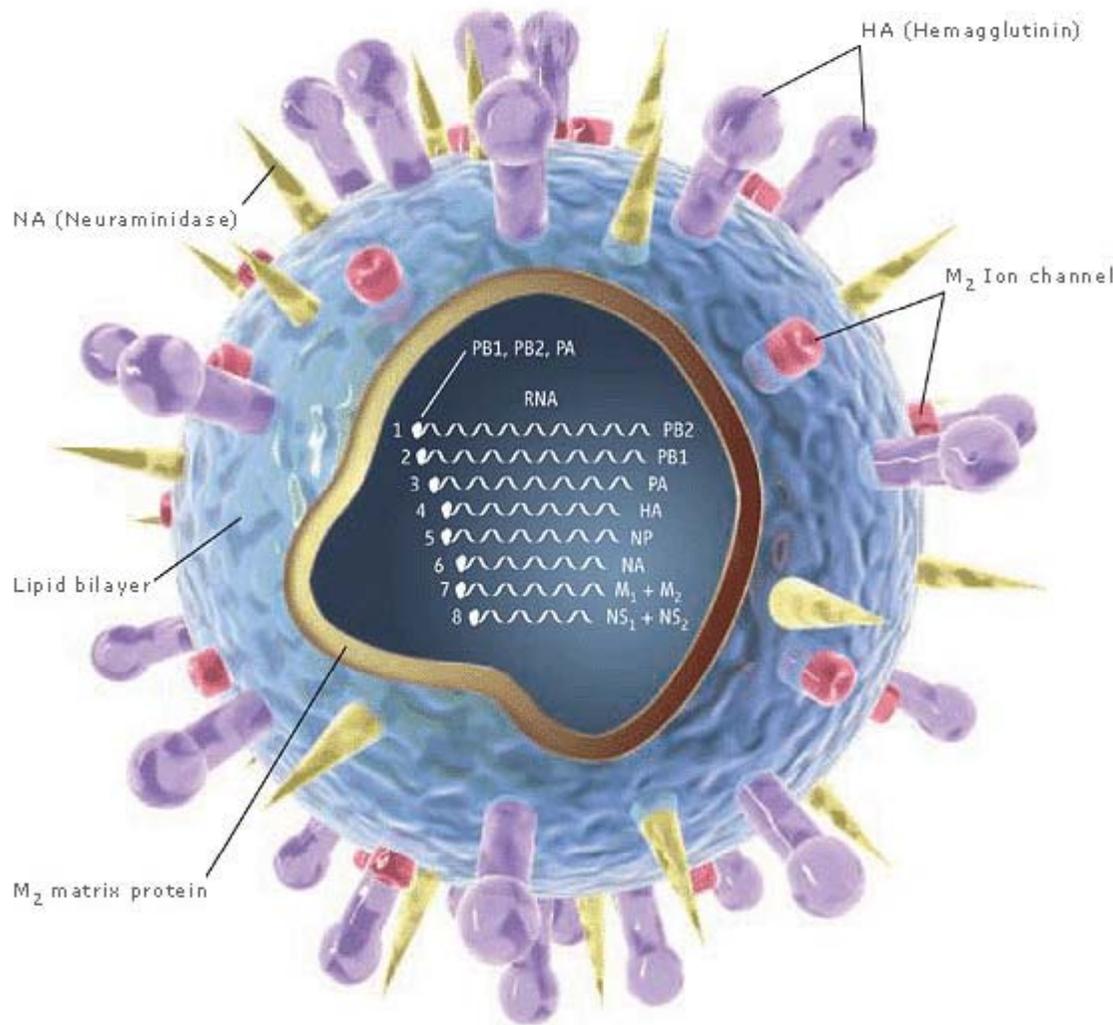
# Аналитические матрицы

Dip-Pen Nanolithography



*Double sandwich immunoassay protocol for detecting HIV-1 p24 antigen with DPN written anti-p24 antibody nanoarray.*

# Вирусы



## Как размножается ВИЧ

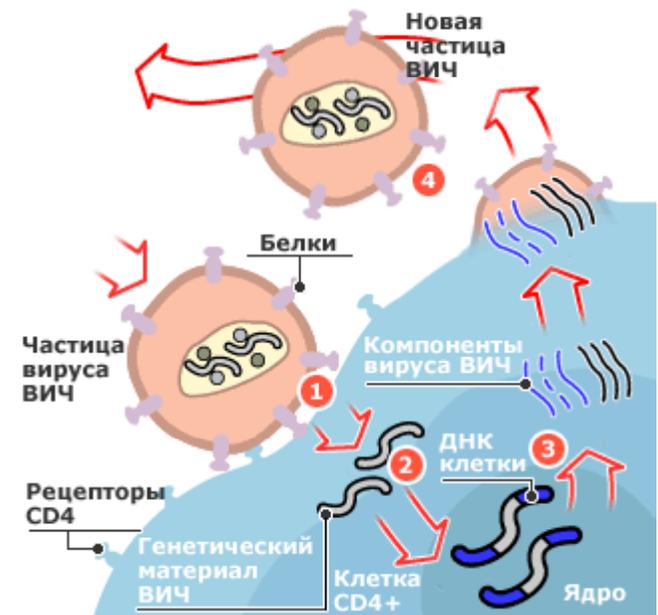
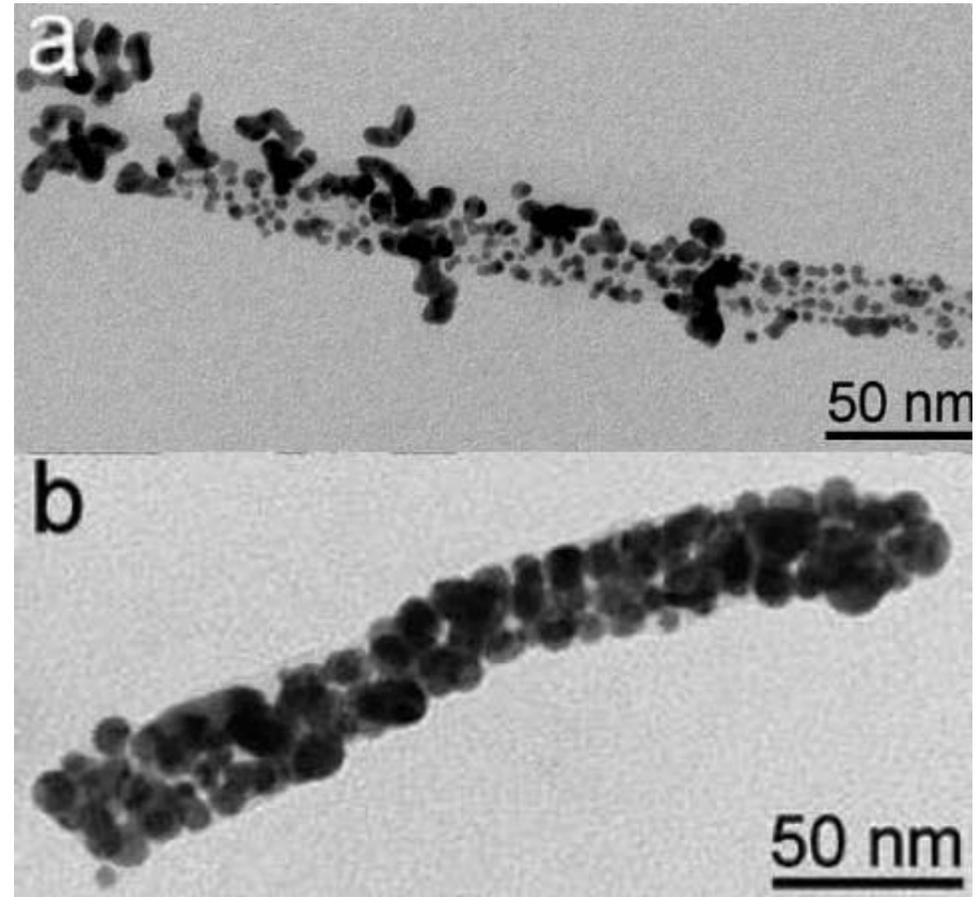
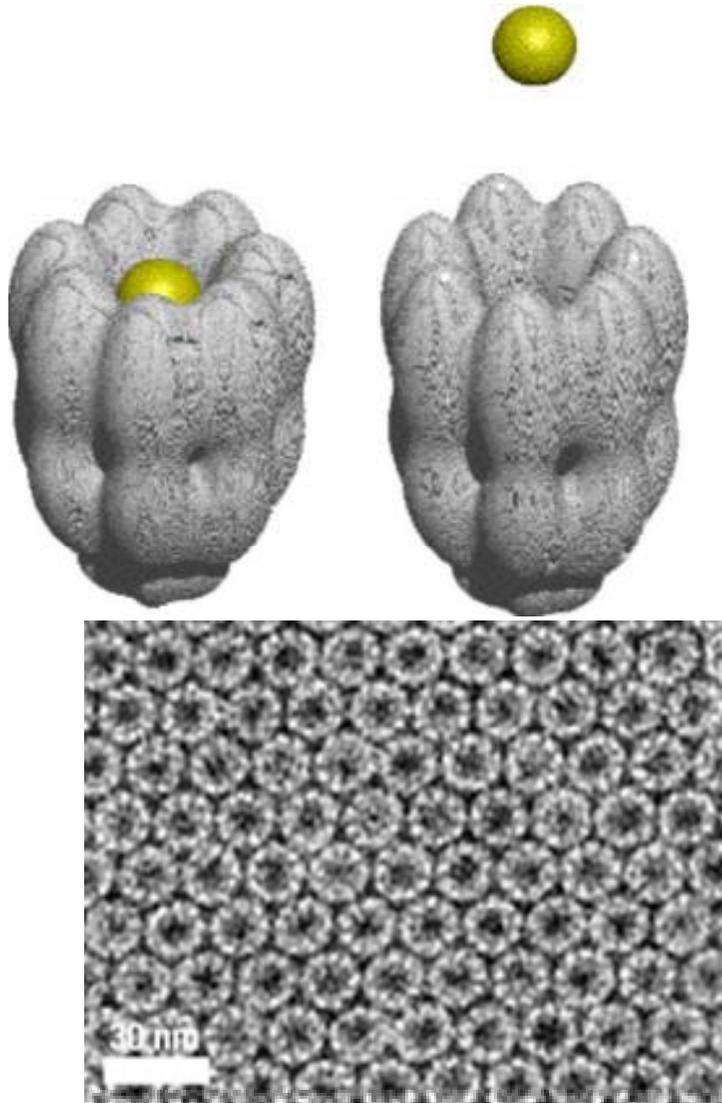


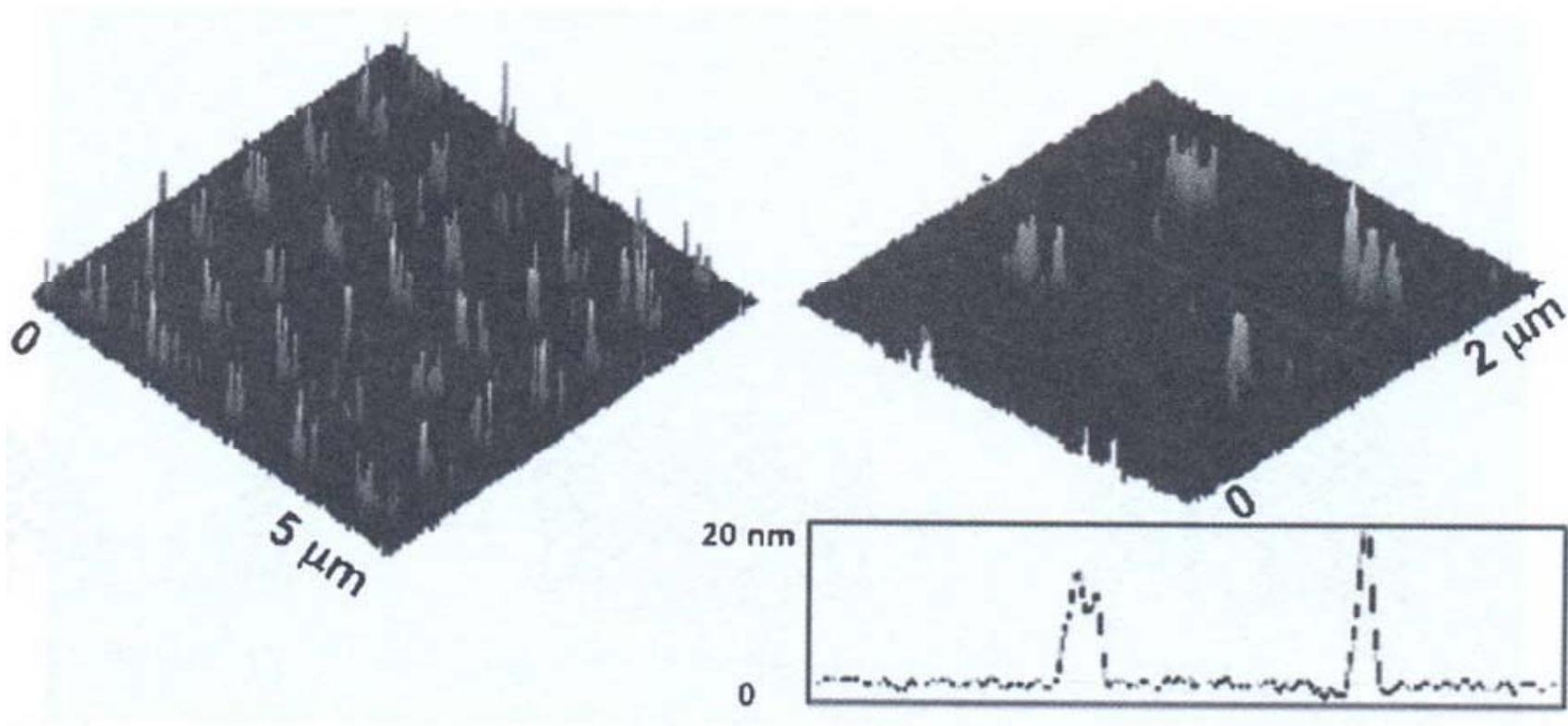
Illustration: Chris Bickel/Science. Reprinted with permission from Science Vol. 312, page 380 (21 April 2006) © 2006 by AAAS

# Вирусы



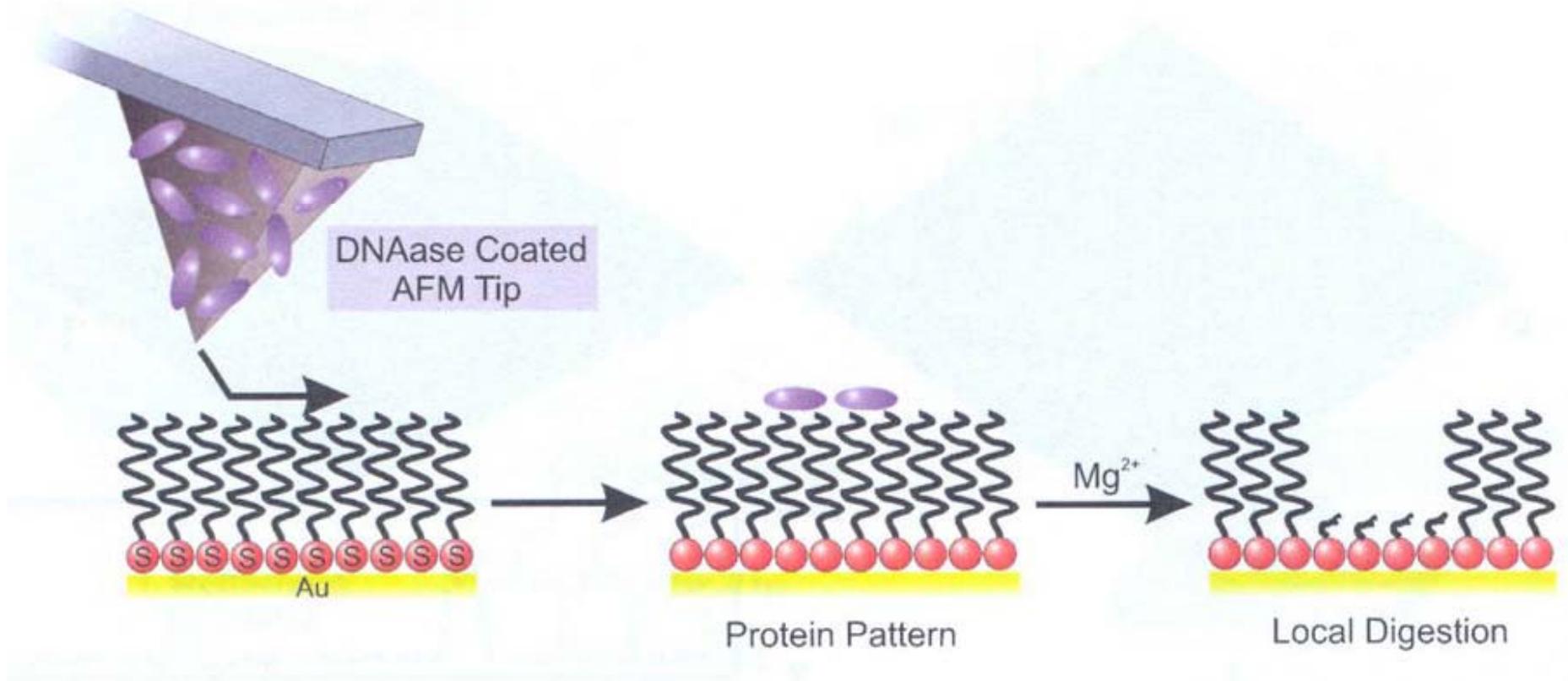
- Изображение ПЭМ нанопроводов, полученных из вируса табачной мозаики и золотых наночастиц: (a) при одностадийном процессе форма и размеры золотых частиц весьма разнообразны; (b) при использовании улучшенной методики после пяти циклов восстановления образуются нанопровода с плотно прилегающими друг к другу и к вириону одинаковыми наночастицами золота.
- Молекулярные шаперонины – большие белковые комплексы, у которых имеется внутренняя полость, в определенных условиях они способны формировать ленты и двумерные массивы с высокой степенью упорядоченности.

# Матрица из капсидов (вирусов)



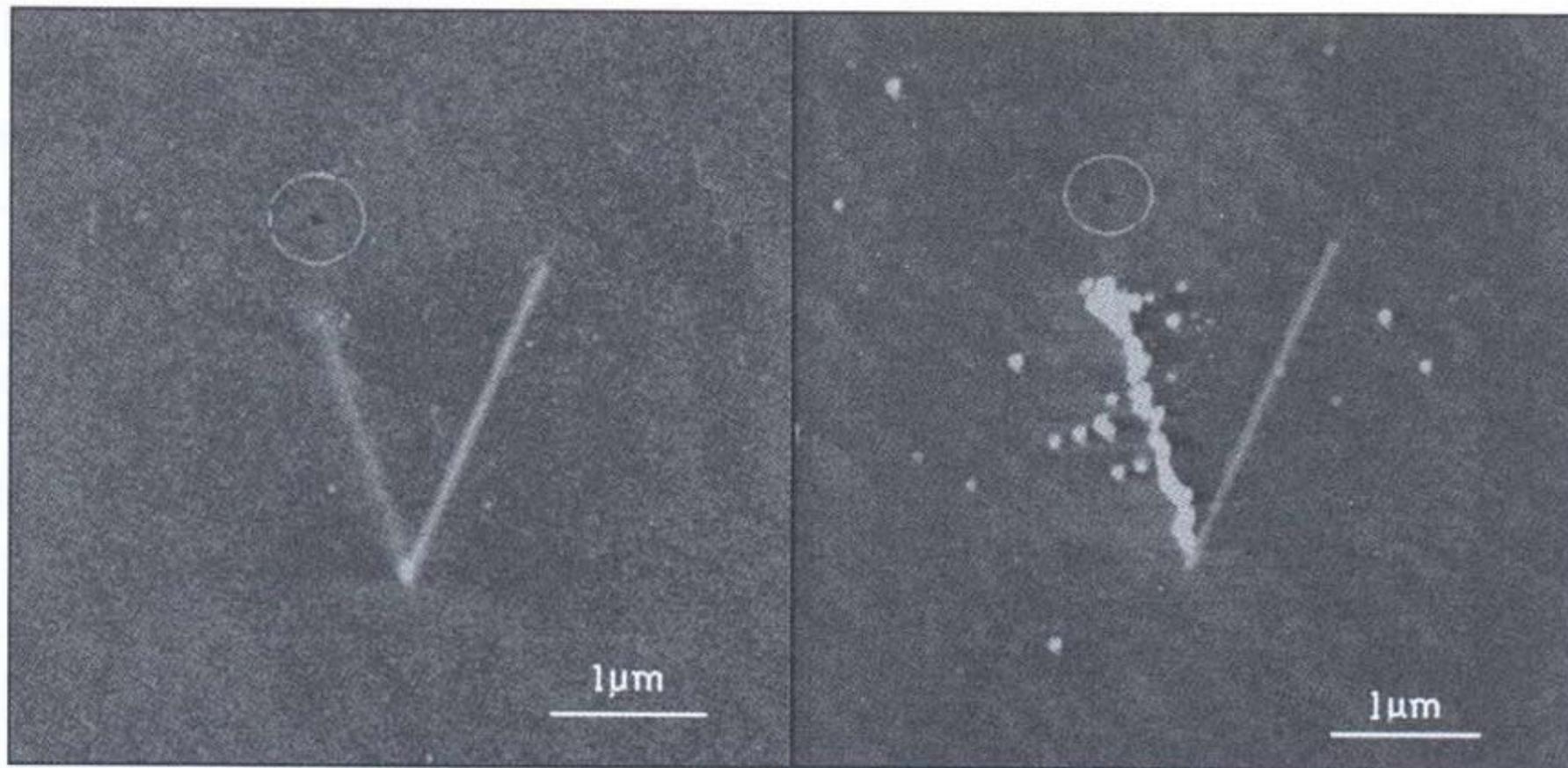
*Mutant CPMV capsids patterned by DPN, and imaged by AFM.*

# «Подрезка» с помощью ферментов



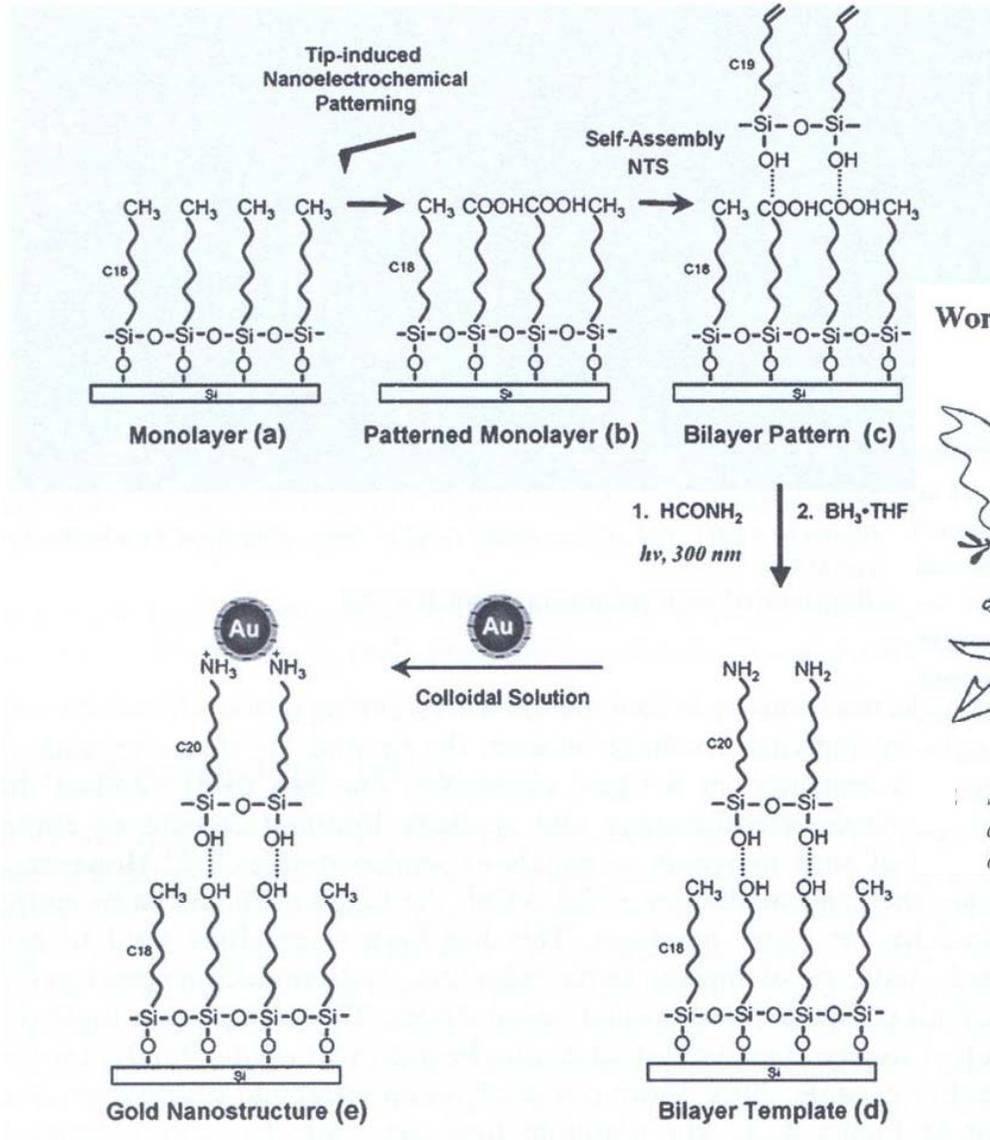
*Nanoscale writing of DNAase for local digestion of oligonucleotide monolayers.*

# Электрохимическая DP-наноитография

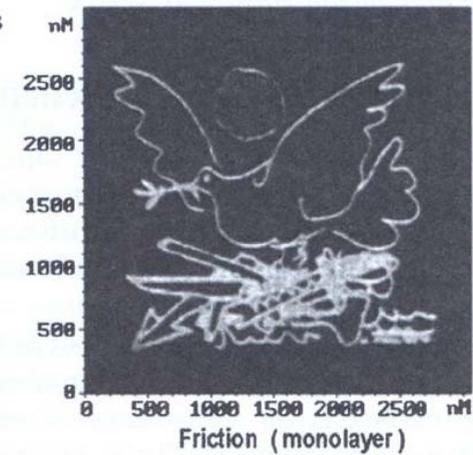


*Platinum (left) and silicon oxide (right) lines, deposited by electrochemical DPN.*

# «Миру - мир»



**World Without Weapons**  
P. Picasso, 1962

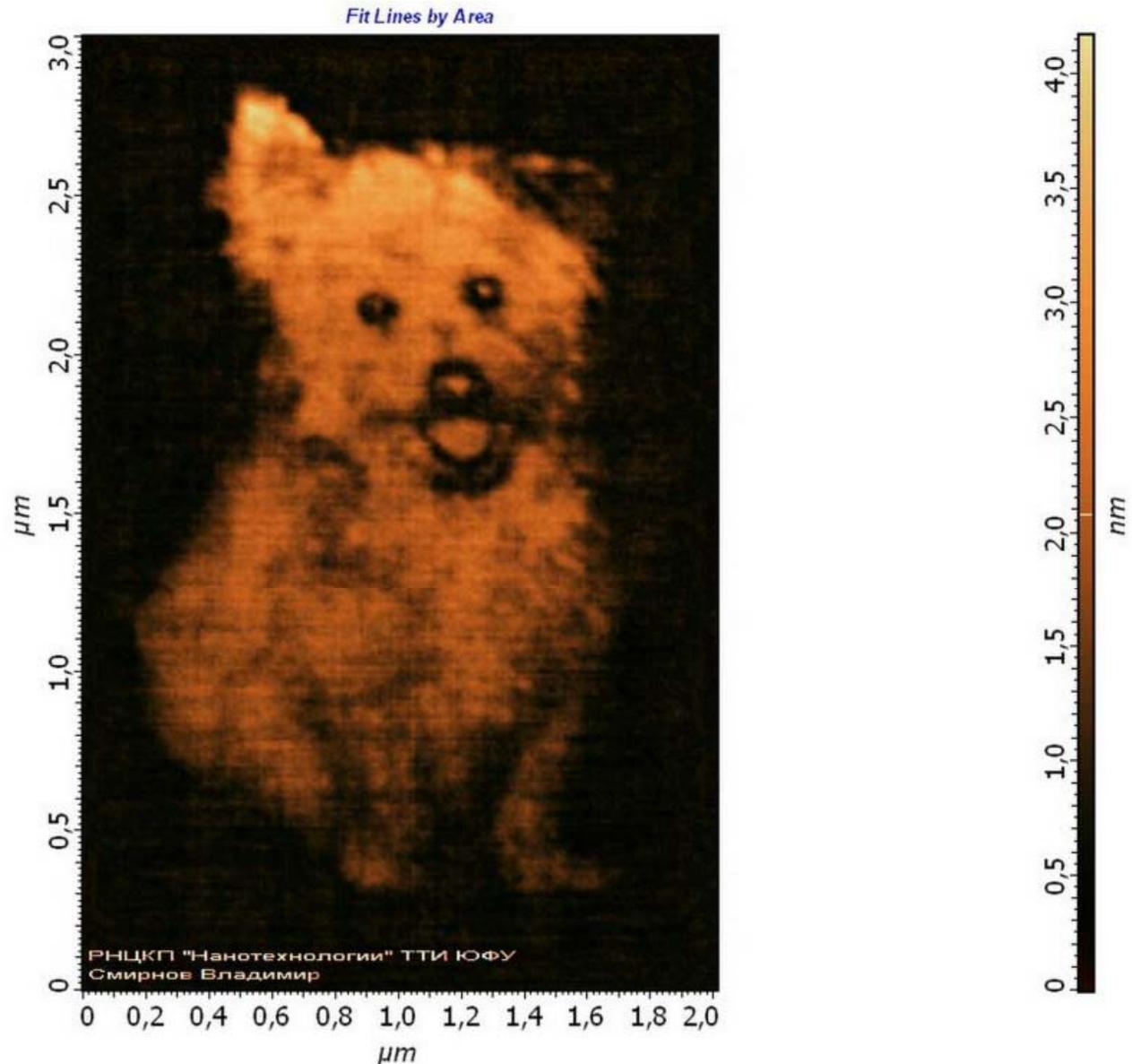


Scheme delineating the electrochemical modification of a SAM and its decoration with gold nanoparticles. Below is shown a sketch and AFM image of Pablo Picasso's *World Without Weapons*.

# Нанолитография

АСМ-зображение получено зондовой нанолитографией методом локального анодного окисления тонкой пленки титана на СЗМ [Solver P47 Pro](#) (производитель ЗАО "НТ-МДТ", г. Зеленоград) в полуконтактном режиме АСМ, кантилеверами NSG11 с проводящим  $W_2C$  покрытием, при относительной влажности 70%.

Показана возможность точного переноса изображения шаблона на поверхность подложки медом растрового локального анодного окисления



# Нанознаки зодиака

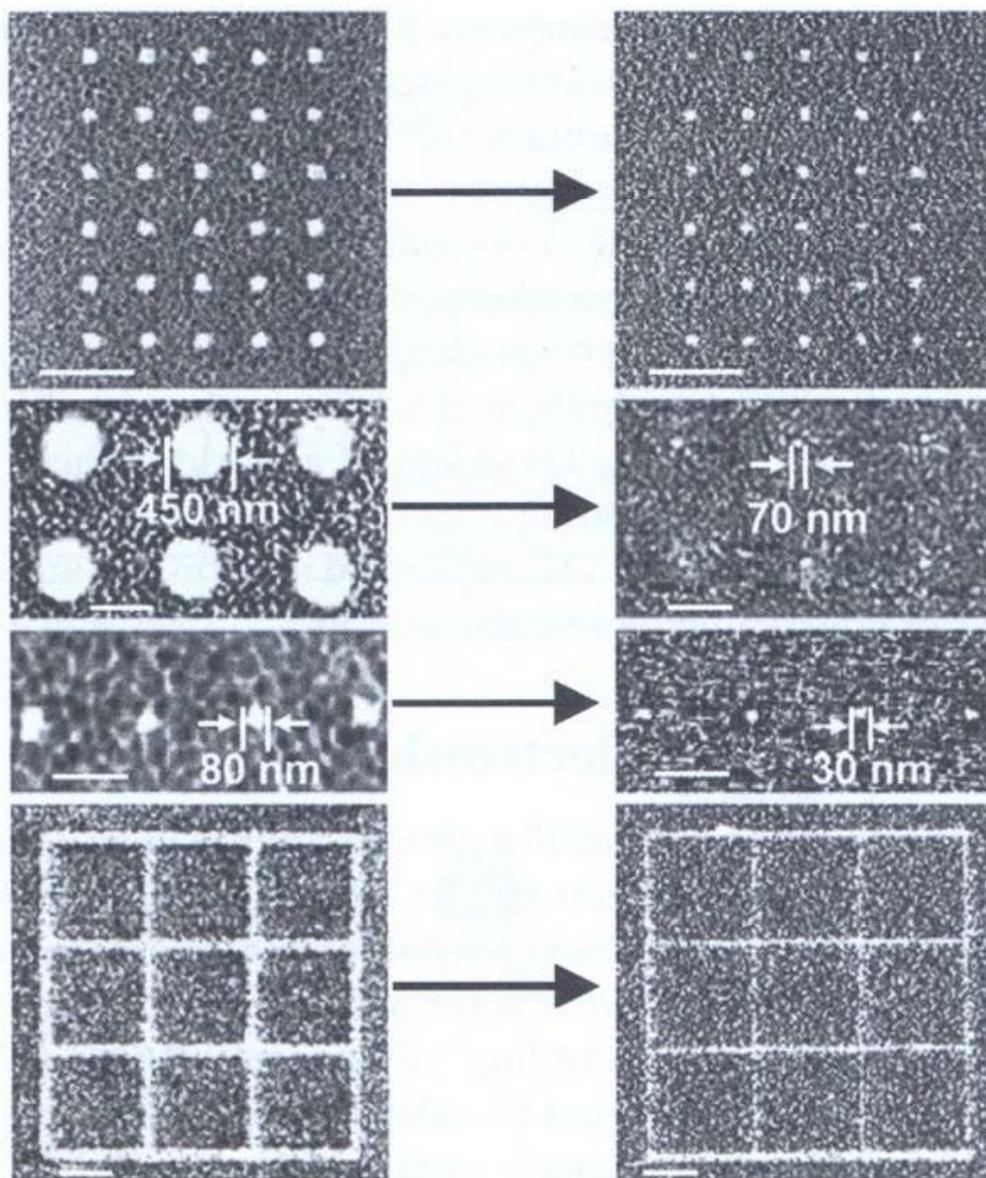
локальное анодное окисление пленки Ti



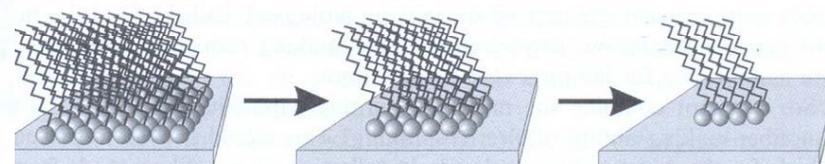
РНЦП "Нанотехнологии" ТТИ ЮФУ  
Владимир Смирнов  
e-mail: sva@fep.tsure.ru ICQ: 198-343-871

ЛАО проводилось на C3M Solver P47 Pro (NT-MDT)  
кантилеверами NSG11 W<sub>2</sub>C при отн. влажности - 70%,  
U - 10 В и SetPoint - 0,1 нА

# Электрохимическое «утонение»



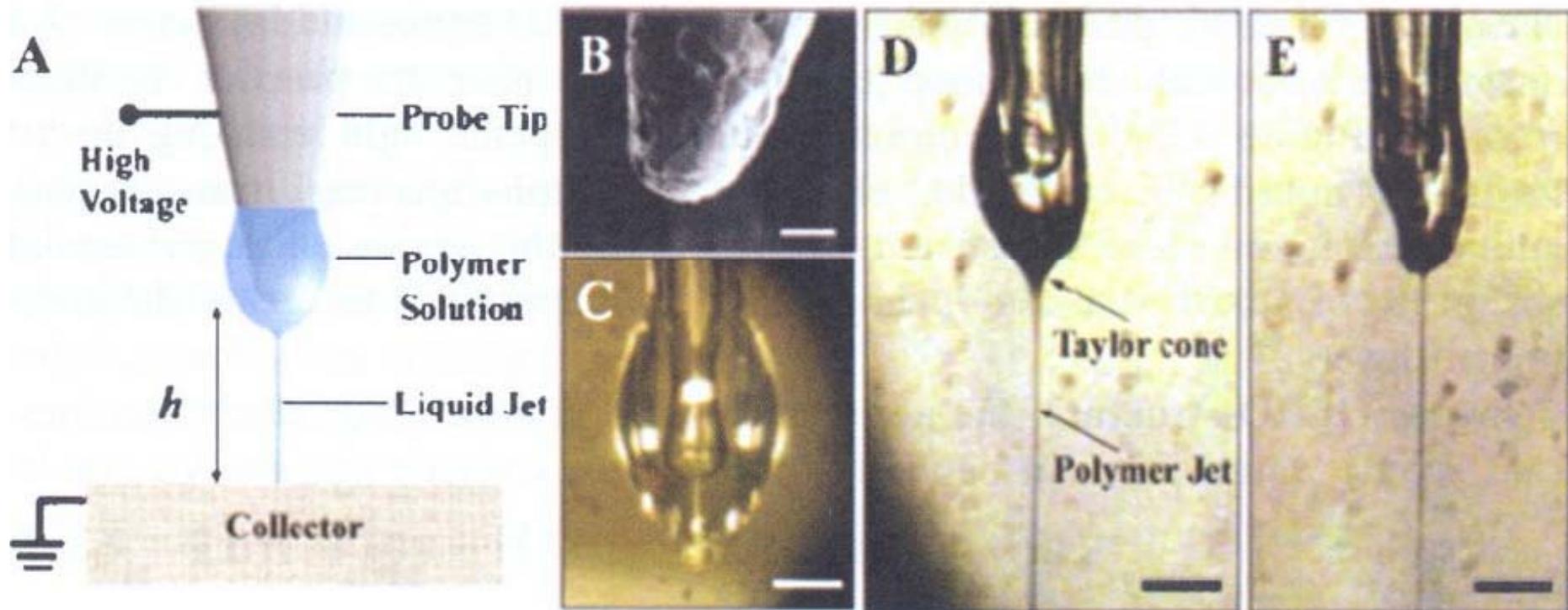
*DPN patterns before and after electrochemical desorption.*



*Electrochemical "whittling" of nanoscale SAM patterns.*

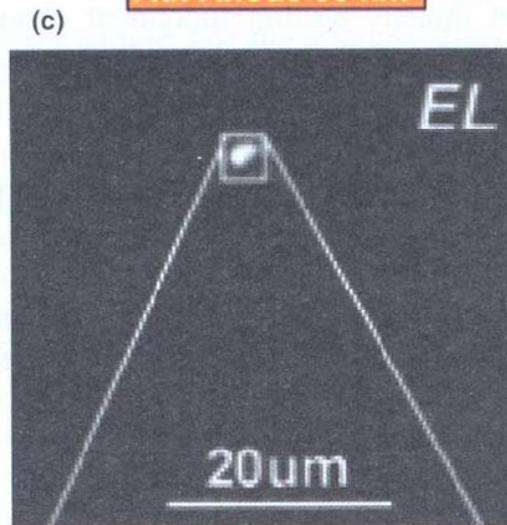
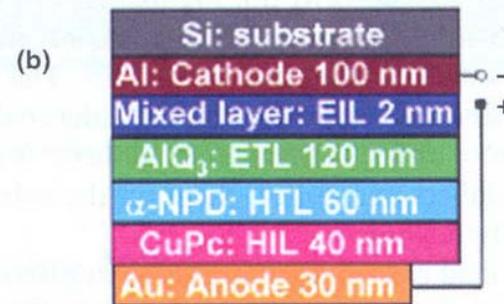
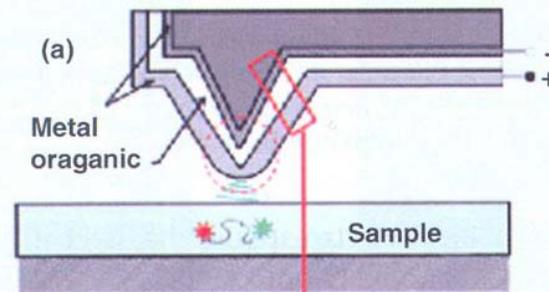
Электрохимически  
контролируемая  
десорбция (Au(I)-Au(0))

# Электровытягивание «нанопряжи»



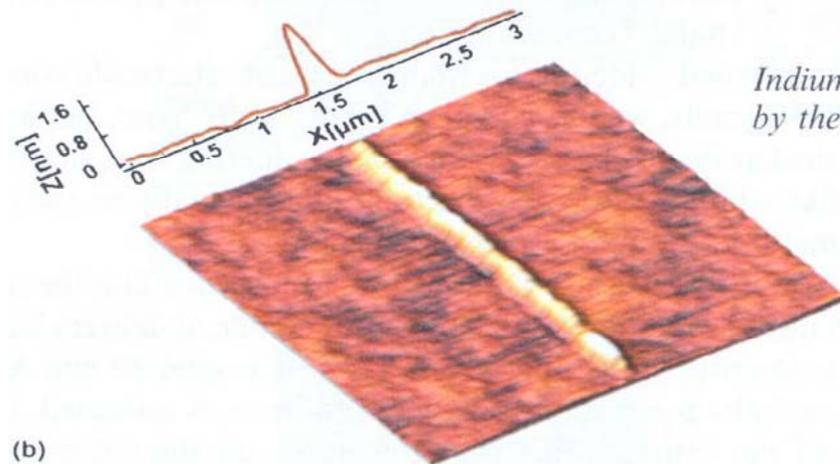
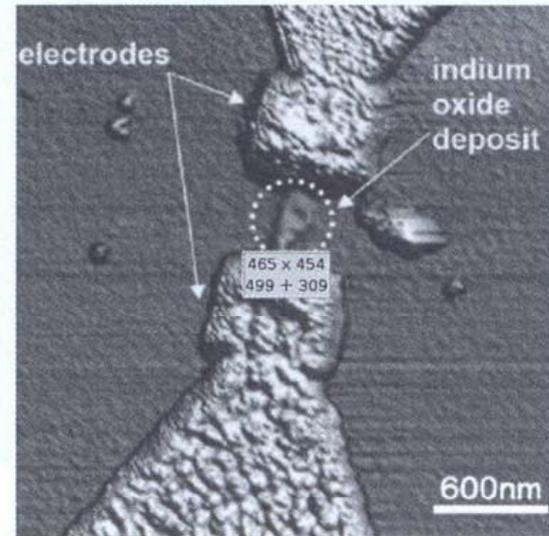
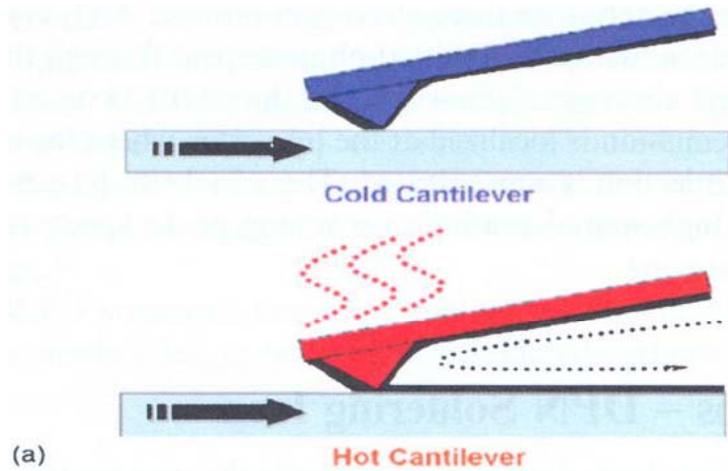
*Illustration and operation of near field electro-spinning of polymer nanofibres using a charged tungsten AFM tip with polymer solution and a charged silicon collector for the nanowires so produced.*

# Светоизлучающие нанозлементы



(a): Architecture of an OLED on an AFM tip, (b) Multilayer make-up of the OLED and (c) Optical microscope image of tip-vertex localized light emission.

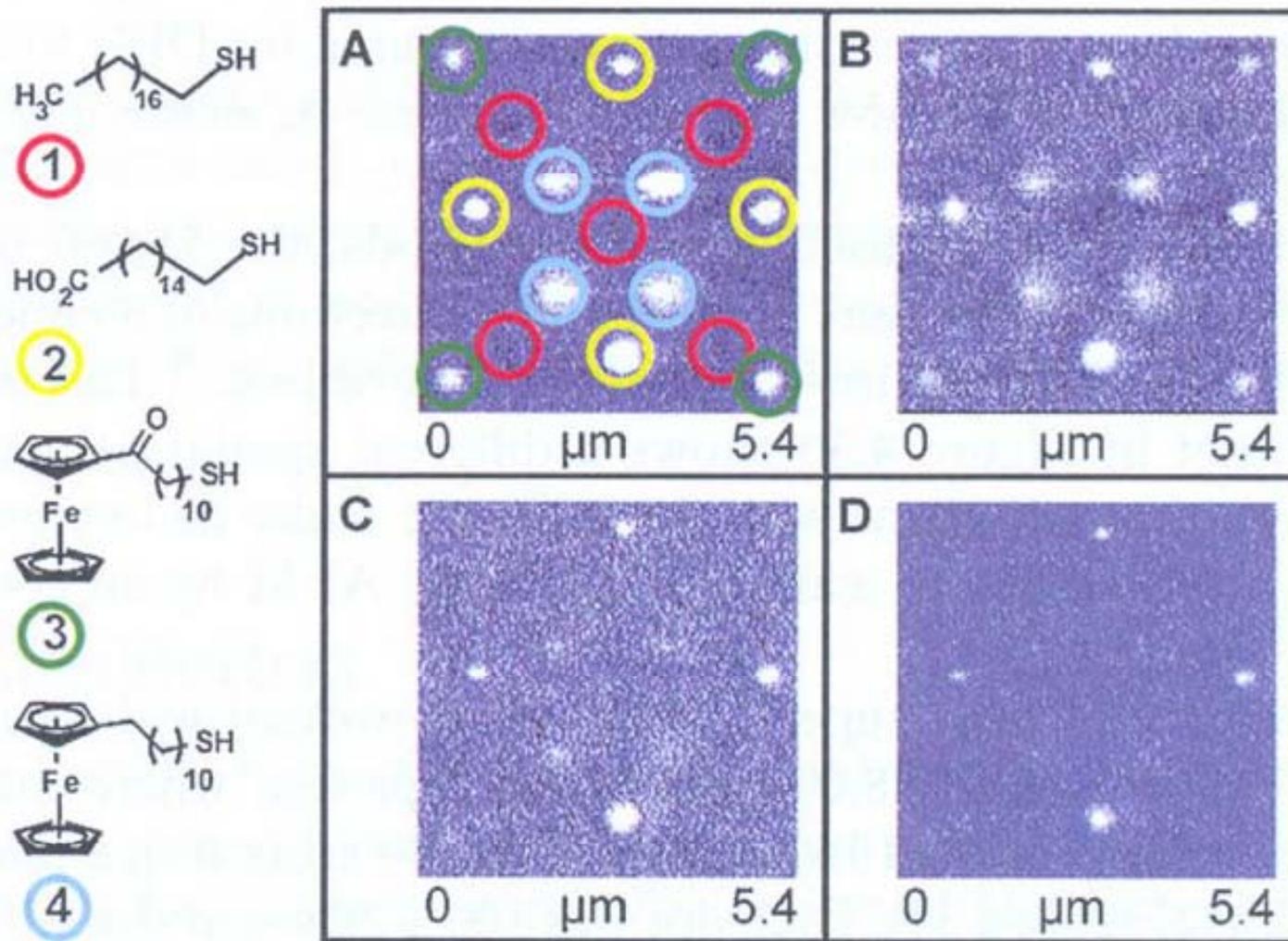
# «Нанопаяльник»



Indium nano-connection between gold electrodes spaced 500 nm apart made by thermal DPN.

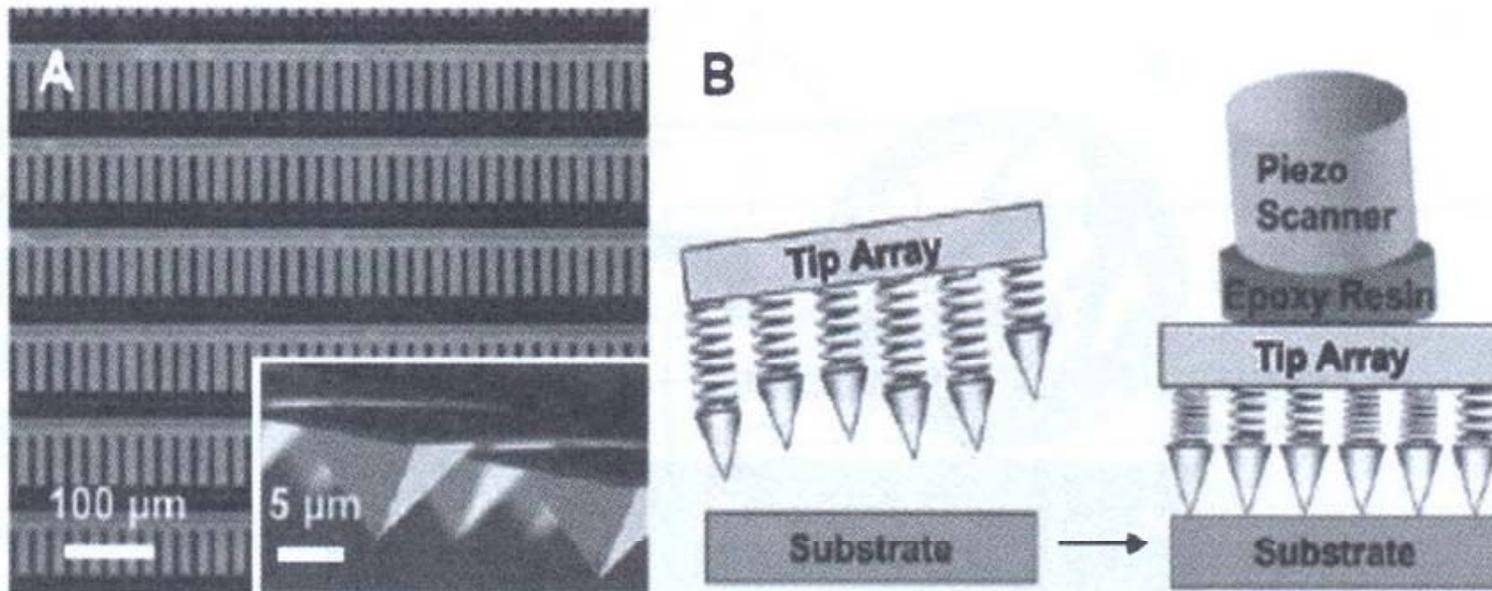
Mode of operation of the nanosoldering iron. A thermally heated AFM cantilever tip delivers liquid indium metal in a direct writing format to create indium lines with nanoscale widths for nanocircuit interconnects and repairs.

# Комбинаторный подход

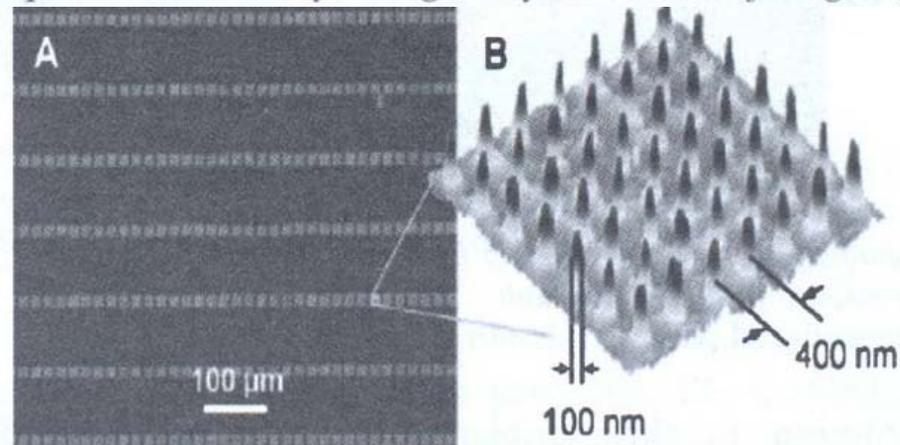


*Components used for combinatorial DPN exchange study, and images of SAM exchange rates by lateral force microscopy after scanning the surface with SAM 1: 2(A), 10(B), 25(C), and 35(D) times.*

# Кантилеверный массив

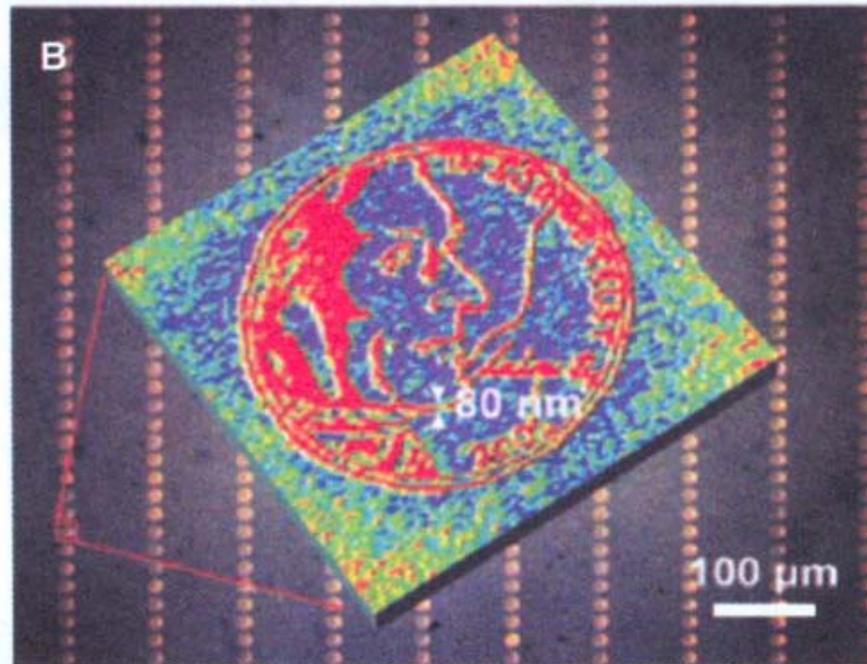
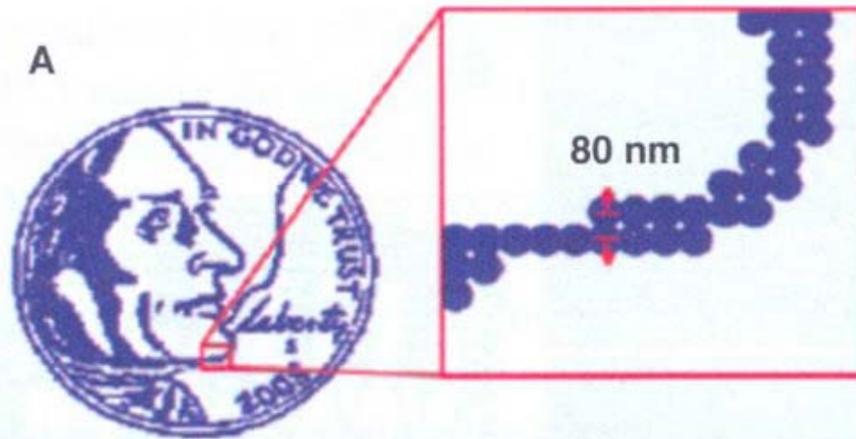


*55,000 tip cantilever array and gravity directed self-aligning mode of operation.*



*55,000 cantilever DPN array writes pattern of 88,000,000 nanodots.*

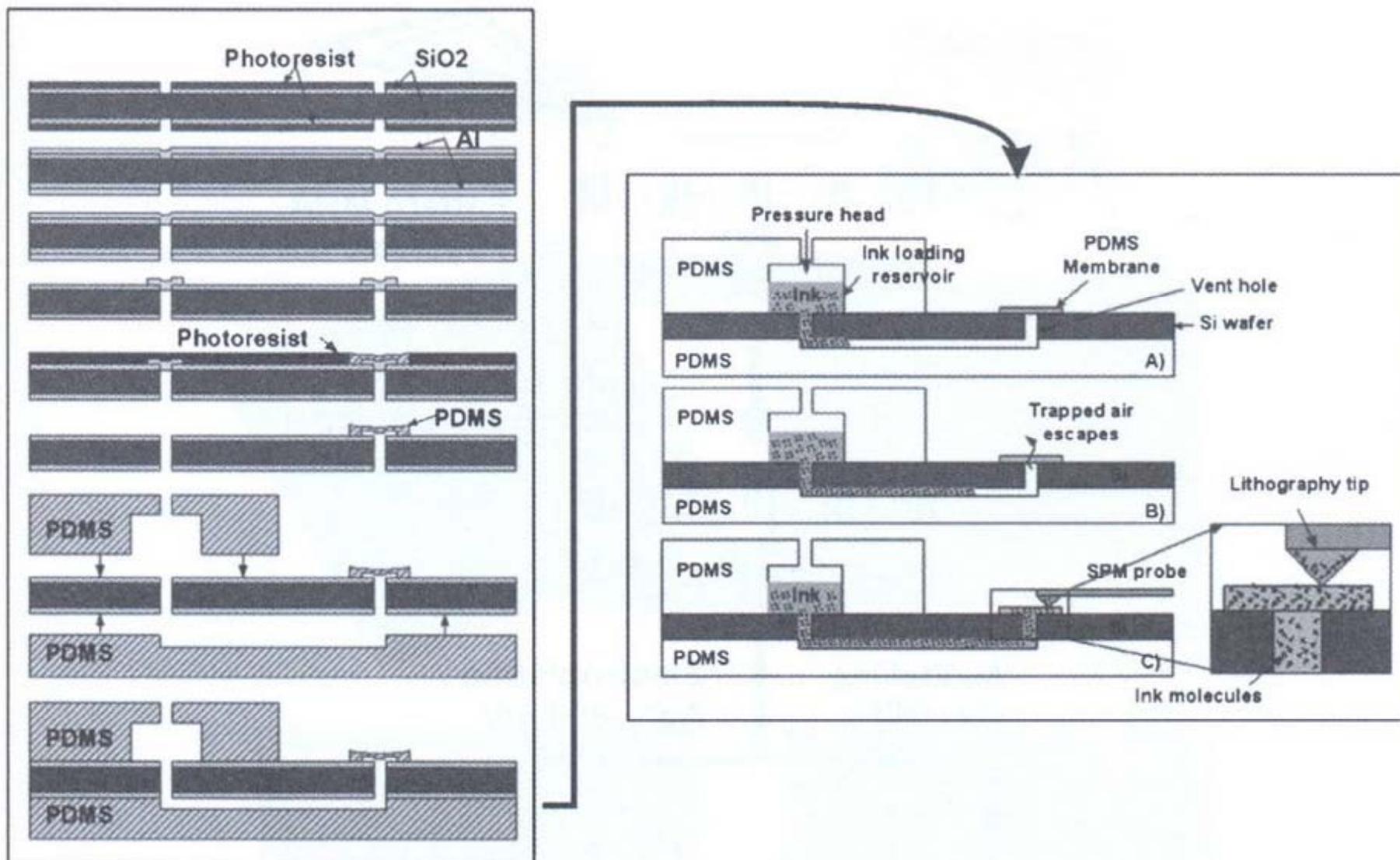
# «Полиграф»



Размноженные  
головы  
Томаса Джефферсона

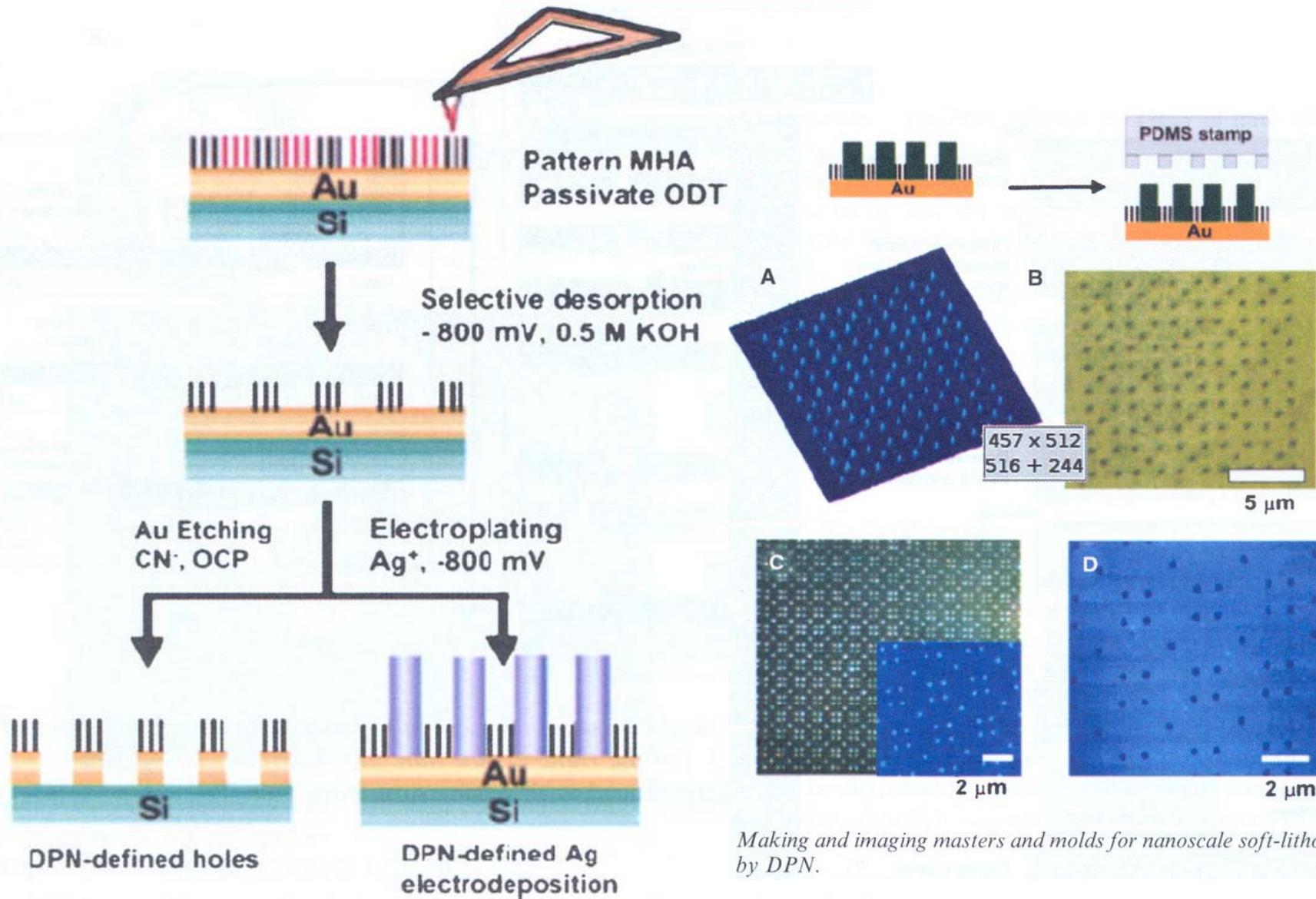
*Nanopolygraph of a US 2005 five cent coin depicting Thomas Jefferson, the co-inventor of the polygraph.*

# Управляемые ряды «наноколодец»



*Procedure used to make a nano-inkwell covered with a thin sheet of PDMS, left. On the right we see how this nano-inkwell operates.*

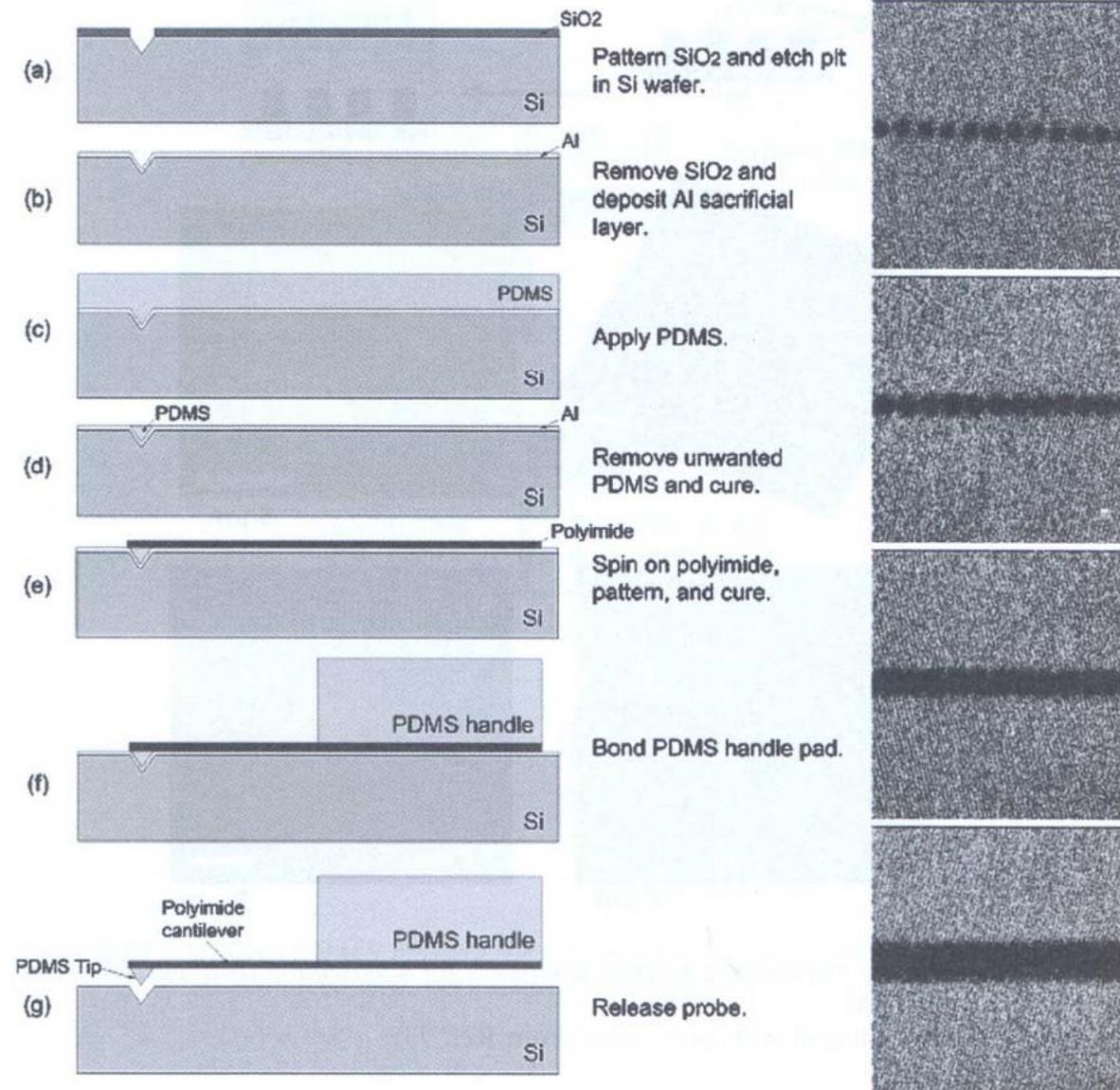
# Изготовление микрошаблонов



Making and imaging masters and molds for nanoscale soft-lithography made by DPN.

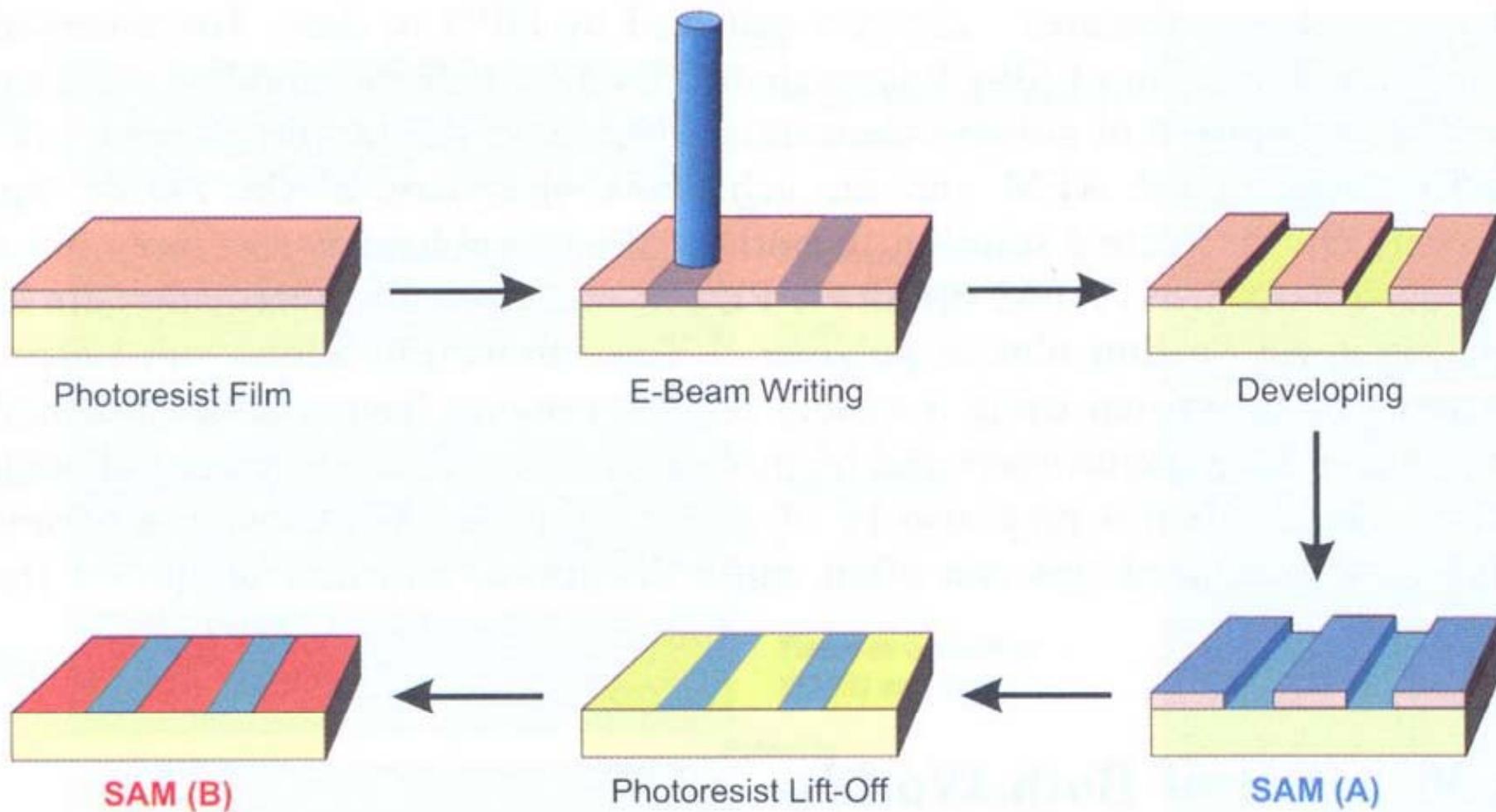
Making PDMS masters for nanoscale soft lithography the DPN way.

# Мягкий зонд (Scanning Probe-Contact Printing)



*Procedure used to make a PDMS-tipped cantilever for scanning probe contact printing, left. The right images show a series of AFM images of dots drawn at increasing residence times.*

# «Рисование» электронным пучком



*Strategy for the soft patterning of substrates using electron beam lithography.*

# Основное

Использование СЗМ - зондов и технологии послойной сборки позволяет получать сложные структуры с заданными свойствами.

Контролируемое перемещение нано – и микрообъектов дает шанс создавать новые упорядоченные структуры из большого числа элементов различного размера.

Коммерческая доступность СЗМ делает возможным реализовать данные методики в лабораторных условиях уже сейчас.