



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

LOKÁLNÍ DEPOZICE NANOČÁSTIC METODOU AFM

LOCAL NANOPARTICLE DEPOSITION BY AFM

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. KAMIL VANĚK

VEDOUČÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENĚK NOVÁČEK, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Kamil Vaněk**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Zdeněk Nováček, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/24

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Lokální depozice nanočástic metodou AFM

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Na Ústavu fyzikálního inženýrství jsou vyvíjena unikátních zařízení pro rastrovací sondovou mikroskopii. Duté sondy umožňují lokálně přivádět pracovní kapalinu či plyn na povrch vzorku do oblasti hrotu a za pomoci elektrického pole je možné toto pracovní médium dále ovlivňovat. Tato práce je zaměřena na využití komerčně dostupných dutých sond pro lokální depozici nanočástic z roztoku s případným využitím takto připravených struktur v nanofotonice.

Cíle diplomové práce:

- Shrňte aktuální metody a využití lokální depozice pomocí AFM
- Popište možné využití v oblasti nanofotoniky
- Proveďte lokální depozici nanočástic metodou AFM z vhodných roztoků

Seznam doporučené literatury:

VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. Nanoskopie. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.

VENTRICI DE SOUZA, Joao; LIU, Yang; WANG, Shuo; DÖRIG, Pablo; KUHL, Tonya L. et al. Three-Dimensional Nanoprinting via Direct Delivery. Online. The Journal of Physical Chemistry B. 2018, roč. 122, č. 2, s. 956-962. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06978>. [cit. 2023-11-01].

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá lokální depozicí roztoků rhodaminu 6G a kvantových teček za použití dutých sond FluidFM implementovaných do AFM mikroskopu NTegra Prima. Mikroskop NTegra Prima oficiálně nepodporuje použití dutých sond a úspěšné prokázání depozičních schopností implementace dutých sond do tohoto mikroskopu by tak rozšířilo jeho použití. Mikroskop by tak mohl nacházet uplatnění pro unikátní depoziční experimenty jako například lokální depozici perovskitových nanokostiček pro nanofotonický výzkum a další.

Nejprve práce poskytuje přehled technik AFM nanolitografie (SPL). Jsou zmíněny jejich parametry, vlastnosti a aplikace. V další části je blíže rozebráno použití SPL při vytváření struktur pro oblast nanofotoniky. Následně je představen mikroskop NTegra Prima a implementace dutých sond do tohoto mikroskopu. V experimentální části jsou prezentovány výsledky lokální depozice. Jsou uvedeny použité depoziční parametry, popsán postup analýzy nanosených struktur a uvedeno zhodnocení výsledků depozice. Samostatná podkapitola je pak závěrem věnována problematice čištění dutých sond.

Summary

This thesis deals with the local deposition of rhodamine 6G and quantum dots solutions using FluidFM hollow probes implemented in the NTegra Prima AFM microscope. The NTegra Prima microscope does not officially support the use of hollow probes, and successful demonstration of the deposition capabilities of implementing hollow probes in this microscope would expand its use. The microscope could thus find applications for unique deposition experiments such as local deposition of perovskite nanocubes for nanophotonic research and others.

First, the thesis provides an overview of AFM nanolithography (SPL) techniques. Their parameters, properties and applications are mentioned. In the next section, the use of SPL in the creation of structures for the field of nanophotonics is discussed in more detail. Subsequently, the NTegra Prima microscope and the implementation of hollow probes in this microscope are introduced. In the experimental part, the results of local deposition are presented. The deposition parameters used are mentioned, the procedure for the analysis of the deposited structures is described, and an evaluation of the deposition results is given. Finally, a separate subsection is devoted to the problem of cleaning of hollow probes.

Klíčová slova

Litografie rastrovací sondou, nanolitografie, AFM, FluidFM, duté sondy, depozice, NTegra Prima, nanofotonika

Keywords

Scanning probe lithography, nanolithography, AFM, FluidFM, hollow probes, deposition, NTegra Prima, nanophotonics

VANĚK, K. *Lokální depozice nanočástic metodou AFM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojího inženýrství, 2024. 88 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdeněk Nováček, Ph.D..

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Lokální depozice nanočástic metodou AFM Ústavu fyzikálního inženýrství vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Bc. Kamil Vaněk

Děkuji tímto Ing. Zdeňku Nováčkovi, Ph.D. za všechny odborné rady a připomínky v průběhu tvorby této diplomové práce a Ing. Martinu Konečnému, Ph.D. za asistenci při fluorescenčních měřeních. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během mého studia.

Bc. Kamil Vaněk

Obsah

Úvod	1
1 Mikroskopie atomárních sil	3
2 AFM nanolitografie	7
2.1 Mechanická SPL	7
2.2 Oxidační SPL	9
2.3 Tepelná SPL	12
2.4 Atomární SPL	15
2.5 Depoziční SPL	18
2.5.1 Dip Pen	18
2.5.2 FluidFM	23
2.6 Další litografické metody	27
2.6.1 Optická litografie	27
2.6.2 Nanoimprint litografie	27
2.6.3 Elektronová litografie	29
2.6.4 Porovnání litografických metod	29
3 Využití SPL v nanofotonice	33
3.1 Mechanická SPL	33
3.2 Oxidační SPL	35
3.3 Tepelná SPL	37
3.4 Depoziční SPL	40
4 Experimentální sestava	45
4.1 NTegra Prima	45
4.2 Implementace FluidFM	48
5 Litografické experimenty	51
5.1 Depozice roztoku rhodaminu 6G	51
5.2 Depozice roztoku kvantových teček	62
5.3 Čištění FluidFM sond	68
Závěr	71
Literatura	73
Seznam použitých zkratk a symbolů	88

Úvod

Nanotechnologie využívají fyzikálních procesů na nanometrové škále a otevírají dveře pro vývoj nových zařízení, materiálů a systémů s využitím napříč širokou škálou oblastí lidského působení. Mají potenciál způsobit revoluci v průmyslu a zlepšit kvalitu lidského života. Pro nanotechnologie je klíčová přesná výroba nanostruktur, která se realizuje pomocí nanolitografických metod. Vzhledem k neustálému vývoji jsou na nanolitografii kladeny stále větší nároky a je žádoucí současné metody zlepšovat, či vyvíjet a zavádět nové nanolitografické metody. Těchto metod existuje celá řada a každá z nich má svoje přednosti a nedostatky. Proto se často nanolitografické metody vhodně kombinují.

Nanolitografie pomocí mikroskopu atomárních sil, neboli AFM nanolitografie, je metoda, jež pro tvorbu nanostruktur využívá interakce mezi ostrým hrotem a povrchem substrátu. Často se také nazývá jako litografie rastrovací sondou (SPL – z angl. *Scanning Probe Lithography*). Tato nanolitografická metoda se v porovnání s ostatními vyznačuje hlavně svojí jednoduchostí, přesností, nízkými provozními náklady, ale také vyrábí nanostruktury pomaleji. S výhodou se tak využívá převážně ve výzkumu či pro specifické technologické aplikace. SPL využívá různé druhy sond, mezi které se také mohou řadit speciální duté sondy. Tyto sondy obsahují integrované mikrokanálky a aperturu v blízkosti hrotu. Díky tomu umožňují na povrch substrátu přivádět prakticky libovolnou tekutinu v objemu pikolitřů až femtolitřů a lze je tak například využít pro lokální depozici nanočástic z koloidních roztoků. Vývoji takových dutých sond pro komerční použití se věnuje společnost Cytosurge. Její systémy FluidFM, které dutých sond využívají, nacházejí uplatnění hlavně v biologickém výzkumu, ale také v oblasti SPL.

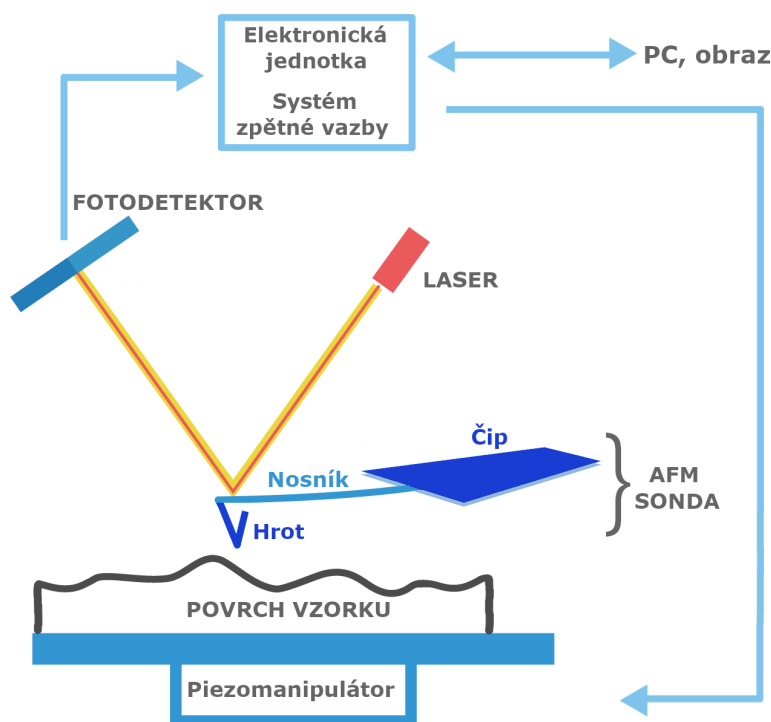
Předložená diplomová práce nejprve detailně představuje techniky SPL, jejich parametry a vlastnosti a zasazuje do jejich kontextu použití speciálních dutých sond. Dále prozkoumává využití SPL technik v oblasti nanofotoniky, jež je významným předmětem výzkumu na Ústavu fyzikálního inženýrství fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Experimentální částí navazuje práce na práci bakalářskou. V rámci bakalářské práce byla představena implementace dutých sond do AFM sestavy, kterou na ústavu disponuje laboratoř povrchů, a bylo provedeno testovací měření topografie povrchu s těmito sondami. V diplomové práci je pomocí této implementace dutých sond realizována lokální depozice opticky aktivních látek rhodaminu 6G a kvantových teček. Nanesené struktury jsou v rámci práce analyzovány a jsou diskutovány faktory ovlivňující depozici a použité parametry. Samostatná podkapitola je věnována problematice následného čištění dutých sond. Závěrem je zhodnocena samotná využitelnost implementace dutých sond pro lokální depozici na základě dosažených výsledků.

1. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil neboli angl. *Atomic Force Microscopy*, často označovaná zkratkou AFM, je mikroskopová technika využívaná primárně pro měření topografie povrchu vzorků. Laterální rozlišení AFM se může pohybovat v řádu nanometrů a v případě specializovaných sestav až na subatomární úrovni [1]. Tato mikroskopová technika byla vyvinuta roku 1986 týmem Gerda Binniga [2]. Za dobu své existence se stala nedílnou součástí nanotechnologického výzkumu a detailně se jí věnuje řada knih jako ku příkladu [3, 4, 5], z nichž vychází i tato kapitola.

AFM se řadí mezi rastrovací sondové mikroskopie (SPM – z angl. *Scanning Probe Microscopy*). Tento druh mikroskopie formuje obraz povrchu vzorků na základě měření vzájemných interakcí mezi povrchem a speciální rastrující sondou. Sem spadá například i rastrovací tunelovací mikroskopie (STM – z angl. *Scanning Tunneling Microscopy*), optická rastrovací mikroskopie v blízkém poli (SNOM – z angl. *Scanning Near-field Optical Microscopy*) či fluidní silová mikroskopie (FluidFM – z angl. *Fluidic Force Microscopy*). AFM se vyvinula z STM a s postupem času se stala rozšířenější a univerzálnější technikou. STM se ještě budeme věnovat v rámci podkapitoly 2.4. FluidFM se naopak vyvinula z AFM a kombinuje systém AFM s dutými sondami pro přivádění malého množství tekutiny na povrch. Této technice se budeme detailně věnovat v podkapitole 2.5.2 a hlavně v rámci experimentální části této diplomové práce.

Konstrukce AFM mikroskopu



Obrázek 1.1: Schéma AFM. Adaptováno z [6].

AFM měří silovou interakci mezi fyzickou sondou a povrchem zkoumaného vzorku. AFM sonda se skládá z čipu, nosníku a hrotu. Čip slouží pro manipulaci se sondou a z něho dále vystupuje nosník, na němž je umístěn ostrý hrot. Sondy se vyrábějí nejčastěji

z Si, SiO₂ či Si₃N₄. Pomocí piezomanipulátorů je až s pikometrovou přesností povrch vzorku přiblížen ke hrotu AFM sondy. Mezi hrotem a povrchem vzorku pak probíhá silová interakce. Hlavní silami působícími na hrot jsou odpudivé síly mezi iontovými jádry a síly plynoucí z Pauliho vylučovacího principu, které se obě řadí mezi síly krátkodosahové (vzdálenost v jednotkách Å), a van der Waalsovy síly, jež se řadí mezi síly dalekodosahové (vzdálenost v jednotkách nm). K dalším silám působícími na hrot patří například síly elektrostatické, magnetické, třecí či adhezní. Při měření za atmosférických podmínek vznikají v důsledku zkondenzované vzdušné vlhkosti mezi hrotem a povrchem vzorku také síly kapilární. Výsledným působením sil dochází k ohybu nosníku AFM sondy či jeho torzi. Tento ohyb a torze mohou být zaznamenány změnou směru odraženého laserového paprsku, jak je zachyceno na obrázku 1.1. Odražený laser dopadá na fotodetektor se čtyřmi segmenty a jeho sebemenší vychýlení způsobené ohybem či torzí nosníku je tak pozorováno změnou intenzity laseru dopadající do jednotlivých segmentů fotodetektoru. Alternativně může být ohyb také detekován za využití interferometrie, piezorezistivity či piezoelektrického jevu. Signál zaznamenávající ohyb a torzi nosníku je dále zpracován v elektronické jednotce a případně je přes systém zpětné vazby korigována vzdálenost hrotu a povrchu pomocí piezomanipulátorů. Data o ohybu a torzi nosníku jsou přenesena do PC. Pomocí piezomanipulátorů se dále ovládá laterální pohyb vzorku vůči hrotu. Dochází tak k rastrování hrotem po vzorku a zaznamenání hodnoty ohybu a torze nosníku pro každý bod rastru. Ze znalosti tuhosti nosníku a ze získaného setu 3D dat tak lze vyvodit sílu působící na hrot v každém bodě rastru, jež v závislosti na svém charakteru odpovídá topografii vzorku nebo například jeho elektrickým či magnetickým vlastnostem.

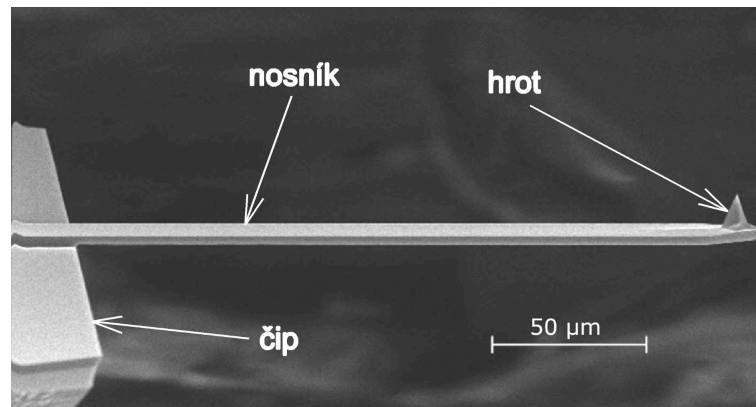
AFM sestava vyžaduje pro měření vysokou mechanickou stabilitu a přesné řízení relativního pohybu vzorku a hrotu pomocí piezoelektrických prvků. Nevýhodou AFM v porovnání s optickou či elektronovou mikroskopií je nižší rychlost měření a menší maximální rozsah zobrazované oblasti. Výhodou je naopak vysoké rozlišení, které není omezeno difrakční mezí, 3D obraz a schopnost měřit kromě topografie i elektrické, magnetické, mechanické či tepelné vlastnosti nanomateriálů. Uplatnění nachází AFM i v biologii od zkoumání struktury, procesů, interakcí a mechanických vlastností jednotlivých buněk a biomolekul až po celé tkáně. V neposlední řadě umožňuje AFM vzorky také modifikovat, čemuž se budeme blíže věnovat v kapitole 2.

Měřicí módy

Konkrétní měřicí mód, který jsme si v předešlém textu pro ilustraci konstrukce AFM popsali se nazývá **kontaktní mód**. Využívá odpudivých sil krátkého dosahu a provozuje se ve statickém režimu, kdy jsou tyto síly v rovnováze s elastickou silou od prohnutí nosníku. Uplatňují se nosníky s nižší tuhostí pro větší citlivost a omezení poškození povrchu vzorku. Měření může probíhat ve dvou režimech. V režimu s konstantní přítláčnou silou zpětná vazba reguluje vertikální polohu vzorku piezomanipulátorem tak, aby se výsledný ohyb nosníku, jenž odpovídá přítláčné síle, udržoval kolem zvolené hodnoty. Topografie povrchu vzorku se pak tvoří ze záznamu vertikální polohy vzorku. V režimu s konstantní výškou se čip sondy a vzorek udržují v konstantní vzdálenosti a k vytvoření obrazu topografie se využívá zaznamenaný ohyb nosníku. V praxi se ale častěji používá režim konstantní přítláčné síly, jenž je vhodný pro měření nerovných povrchů, zatímco režim konstantní výšky se používá spíše při zobrazování atomárně hladkých povrchů.

Dalším měřicím módem je **mód bezkontaktní**. Využívá sil dlouhého dosahu ve vzdálenosti 1 nm až 10 nm nad vzorkem. Pro detekci těchto slabších sil se provozuje v dynamickém režimu, kdy je nosník sondy piezoelektrickým elementem rozkmitáván sinusovým napětím o dané frekvenci. Silové působení je pak detekováno na základě změny rezonanční frekvence nosníku (FM – *Frequency Modulation*) nebo změny amplitudy kmitů (AM – *Amplitude Modulation*) a pomocí zpětné vazby se reguluje vertikální poloha vzorku pro udržení konstantní rezonanční frekvence (FM) či oscilační amplitudy (AM). Bezkontaktní mód na rozdíl od kontaktního nepoškozuje a neznečišťuje povrch vzorku a hrot a dosahuje lepšího rozlišení. Navíc využívá kratších nosníků o vyšších tuhostech pro zvýšení stability oscilací, čímž se sníží pravděpodobnost přichycení hrotu k povrchu vzorku (často způsobené kapilárními silami), což by narušilo měření.

Posledním měřicím módem je **mód pokleповý**. Jedná se o kombinaci módu kontaktního a bezkontaktního. Nosník je rozkmitán na vysoké amplitudy (stovky nm) a při každém kmitu přijde hrot do kontaktu s povrchem vzorku. Oproti kontaktnímu módu redukuje působení laterálních sil a může dosahovat lepšího rozlišení. Oproti módu bezkontaktnímu zase nedojde k narušení měření nekontrolovatelným přichycením hrotu k povrchu.



Obrázek 1.2: Obrázek pokleповé sondy RTESPA-300 z rastrovacího elektronového mikroskopu [7].

2. AFM nanolitografie

Jak bylo popsáno v předchozí kapitole (viz [Mikroskopie atomárních sil](#)), AFM využívá ke studiu nanostruktur interakci mezi vzorkem a hrotem a může také touto interakcí povrch vzorku modifikovat. Tato modifikace lze přímo využít pro tvorbu nanostruktur. Jedná se o AFM nanolitografii, často také souhrnně označovanou jako **SPL** (*Scanning Probe Lithography* neboli litografie rastrovací sondou). SPL lze rozdělit na několik kategorií na základě povahy samotné litografické interakce zprostředkované hrotem na povrchu vzorku:

- mechanická SPL,
- oxidační SPL,
- tepelná SPL,
- atomární SPL,
- depoziční SPL.

Každá SPL technika má odlišný princip, litografické parametry, aplikace a vlastnosti. V následujícím textu si zmíněné techniky SPL detailněji představíme.

2.1. Mechanická SPL

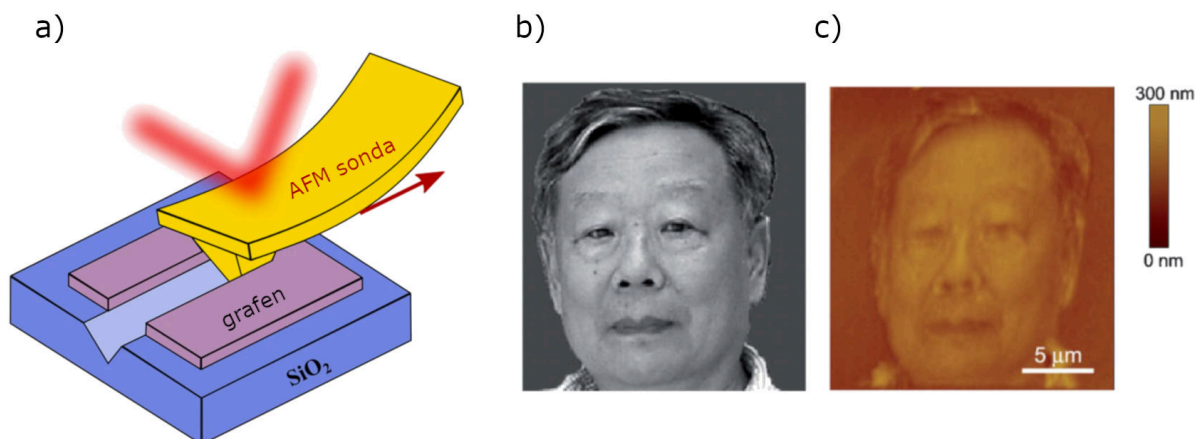
Principiálně nejjednodušší technikou SPL je technika mechanická (m-SPL). Je založena na selektivní modifikaci povrchu substrátu působením mechanické síly vynaložené hrotem. Nejčastěji působením síly dochází k plastické deformaci vrstvy vzorku, jež je měkčí než hrot sondy, a dochází k odstranění materiálu škrabáním či promáčknutím (viz 2.1a). Případně lze struktury formovat manipulací nano-objektů. Mechanická SPL může pracovat v kontaktním nebo poklepovém módu. V kontaktním módu je na hrot aplikována dostatečná konstantní síla a smýkáním hrotu po povrchu v softwarově definovaném vzoru se vytváří výsledná struktura vrypů v povrchové vrstvě vzorku. V poklepovém módu je hrot rozkmitán na dostatečnou amplitudu a tluče do povrchu vzorku jako kladivo. S amplitudou oscilací se zvětšuje hloubka vzniklých důlků a lze tak softwarově ovládat hloubku vrypů a vytvářet rastrované obrázky (tzv. *greyscale patterning*) viz 2.1c. Dále poklepový mód taktéž umožňuje vytváření vrypů.

Parametry

V případě m-SPL jsou pro rozměry struktur zásadní mechanické vlastnosti povrchu substrátu a hrotu. Volba materiálů substrátu a hrotu je tak klíčovým parametrem této techniky. Dále hraje roli poloměru hrotu. S menším poloměrem dosahuje tato m-SPL lepšího rozlišení. Při samotném litografickém procesu dále ovlivňují rozměr struktur tři parametry:

- *Přítlačná síla* (příp. oscilační amplituda). Má největší vliv na dosaženou hloubku vrypu a s narůstající přítlačnou silou se tato hloubka zvětšuje, i když ne vždy lineárně [10]. Konkrétní hodnota závisí na tvrdosti materiálu substrátu a hrotu, tuhosti AFM sondy a zvoleném AFM módu. Obecně se jedná o stovky nN až desítky μN . Pro vytvoření vrypu je zapotřebí dostatečná síla pro plastickou deformaci substrátu.

2.1. MECHANICKÁ SPL



Obrázek 2.1: (a) Schéma kontaktní mechanické SPL na SiO_2 s grafenovou vrstvou (převzato z [8]). (b)(c) Fotografie pana Shen Donga a její rastrovaný obraz (*greyscale patterning*) pomocí pokleповé mechanické SPL [9].

- *Rastrovací rychlost.* Pomalejší rychlost vede k širším a hlubším vrypům [11]. Opět se nejedná o lineární závislost a značně záleží na materiálu hrotu a substrátu. Běžně dosahovaná rastrovací rychlost pro m-SPL činí až $50 \mu\text{m/s}$ [12].
- *Počet opakování.* Pro dosažení cílové hloubky vrypu je často nutné prorastovat daný vryp hrotem vícekrát, jelikož jeden průjezd i při optimální rychlosti a přítlačné síle nemusí stačit. Počet opakování rastru je tak také důležitým parametrem a to hlavně v případě polymerů, kvůli jejich vyšší elasticitě [13].

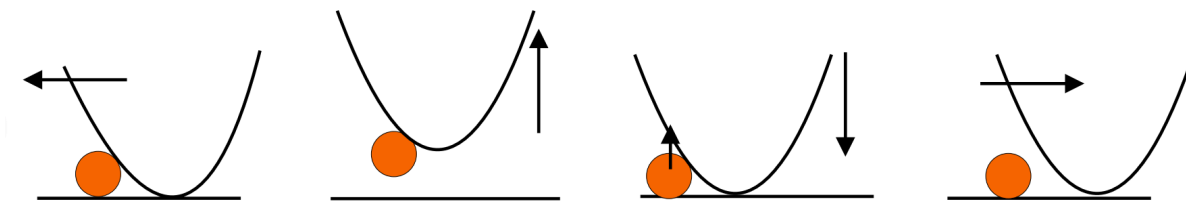
Dosažení nejlepšího rozlišení (menší tloušťky vrypu) a nižší drsnosti stěny vrypu pro daný experiment zahrnuje optimalizaci zmíněných parametrů a, jak bylo řečeno, úzce souvisí s materiálem substrátu a hrotu. Pro případné dodatečné vyhlazení struktur se s výhodou kombinuje m-SPL s dalšími nanolitografickými technikami jako chemickým leptáním, elektronovou litografií (EBL) či nanoimprint litografií (NIL) (pro EBL a NIL viz 2.6). Bylo pozorováno, že pokleповý AFM mód dosahuje lepšího rozlišení než mód kontaktní [14] a vytvořené vrypy mohou dosahovat velikosti až kolem pouhých 10 nm [15]. Plošná rychlost litografického procesu (dále označovaná jako **rychlost tisku**) se u m-SPL pohybuje v řádu $10^3 \mu\text{m}^2/\text{h}$ [16].

Aplikace

Mechanická SPL má široké využití pro modifikaci materiálů jako například polymerů a rezistů¹, polovodičů, samouspořádaných monovrstev (SAM), proteinů, supramolekulárních vrstev, grafenu či tenkých kovových vrstev. Vytvořené vrypy na substrátu mohou také sloužit jako šablona pro preferenční depozici či růst dalšího materiálu. Použití mechanická SPL nachází také v kombinaci s dalšími nanolitografickými metodami, jako chemické leptání či *lift-off*² pro výrobu struktur nebo jejich následné čištění. V neposlední řadě umožňuje zmíněnou manipulaci s nano-objekty (viz obr. 2.2). Byla demonstrována manipulace zlatých nanočástic, stříbrných nanodrátů či nanokroužků [17, 18].

¹Materiál schopný měnit svoji rozpustnost po vystavení záření či elektronovému svazku (viz 2.6).

²Proces odplavení vrstvy rezistu při výrobě struktur z tenkých vrstev.



Obrázek 2.2: Schéma ukazující zleva postup manipulace s nanočásticí Au. Hrot se přiblíží do kontaktu s nanočásticí, ta se adhezí naváže na hrot a zůstává na něm i po jeho oddálení. Po opětovném přiblížení hrotu k povrchu se pohybem hrotu směrem od částice adhezí síla zmenší a nanočástice zůstává na novém místě [19].

Výhody a nevýhody

Mechanická SPL umožňuje pracovat s širokou škálou materiálů. Navíc se jedná o jednoduchou metodu, která může pracovat za různých teplot, tlaků i relativních vlhkostí a lze pro ni zpravidla využít komerčně dostupné AFM sestavy bez jakýchkoliv nutných modifikací. Dále je nad samotným procesem dobrá kontrola a umožňuje relativně rychlé rastrování. Nevýhodou mechanické SPL je vznikající odstraněný materiál, který se hromadí v okolí a s ním spjatá nestabilita sondy, jež může zhoršovat konzistentnost struktur. Pro jeho odstranění se s výhodou využívá žihání či aplikace chemických roztoků. Dalším problémem mechanické SPL je vysoká míra mechanického opotřebení hrotu. Pro tvrdší vzorky se tak často používají hroty s diamantovou vrstvou, jež zvyšuje odolnost hrotu vůči opotřebení.

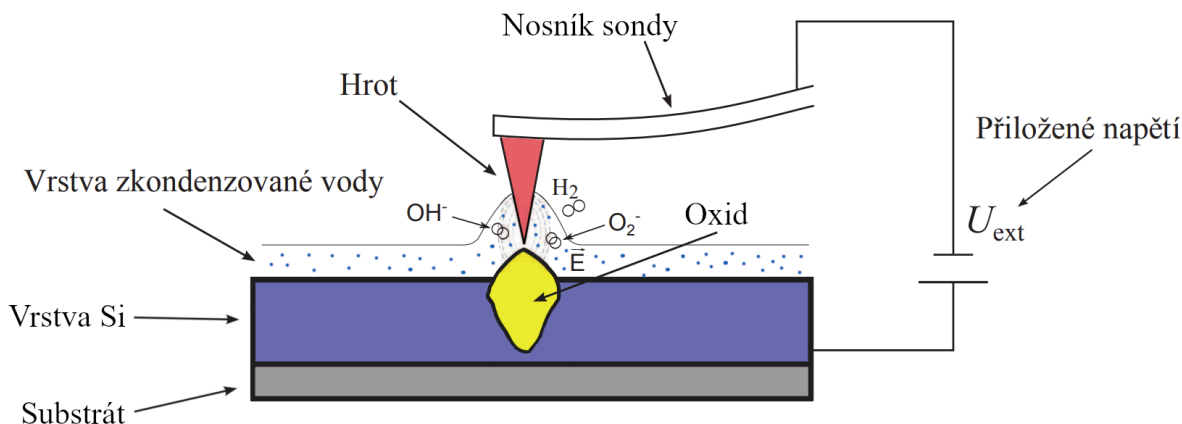
V rámci dalšího zlepšování a odstraňování nevýhod m-SPL byly prozkoumány možnosti modifikace komerčních AFM sestav. Zhang a kolektiv [20] zavedl do držáku vzorku ultrazvukový vibrátor pro jeho rozkmitání. To při vyšší než rezonanční frekvenci AFM sondy vedlo k vytváření důlků do vzorku. Tato modifikace vykazovala snížení tření, přesnější hloubku a šířku vytvořených struktur a umožňovala vyšší rychlost rastrování. Další modifikaci představuje tzv. *pulse-atomic force lithography*, kde Pellegrino a kolektiv [21] zavedli periodické pulzy napětí do AFM piezo skeneru a během litografie modulovali hloubku vrypů změnou amplitudy těchto pulzů.

2.2. Oxidační SPL

Oxidační SPL (o-SPL) byla poprvé pozorována na povrchu křemíku za použití STM roku 1989 Dagatou a kolektivem [22] a později byla detailněji popsána Tsengem a kolektivem [23]. Princip litografie spočívá v lokální anodické oxidaci povrchu vzorku. Při přiblížení hrotu ke vzorku za atmosférických podmínek dojde vlivem kapilární kondenzace vzdušné vlhkosti k vytvoření nanometrového vodního menisku mezi hrotem a povrchem vzorku. Při přiložení záporného elektrického napětí na hrot a pozitivního na vzorek vznikne silné elektrické pole schopné disociovat molekuly vody ve zmíněném vodním menisku a dochází k hydrolýze. Vzniklé OH^- v elektrickém poli difunduje k anodě (povrch vzorku), kde vytváří oxid (viz obr. 2.3). Tento oxid vytváří vrstvu nad povrchem, ale také pod povrchem vzorku díky difúzi OH^- skrze oxidovou vrstvu. Výslednými litografickými strukturami při o-SPL jsou tedy samotné oxidové vrstvy na povrchu vzorku. Alternativně lze také oxid vyleptat a získat strukturu vrypů v povrchu vzorku [24]. Poměr tloušťek oxidové vrstvy nad a pod povrchem závisí na vlastnostech daného materiálu a samotný růst oxidu je omezen hromaděním prostorového náboje [25]. Kompozice produktů oxidační reakce není

2.2. OXIDAČNÍ SPL

triviální a závisí na materiálu povrchu a parametrech o-SPL. Pro její přesné zjištění je často potřeba spektroskopická analýza.



Obrázek 2.3: Schéma oxidační SPL (adaptováno z [26]).

Jak bylo zmíněno, Degata a kolektiv využil k první depozici vrstvy oxidu STM. V té době se STM těšilo velkému zájmu pro atomární SPL formou depasivace vodíku na povrchu křemíku [27] (viz podkapitola [Atomární SPL](#)). Převážně se nyní o-SPL realizuje pomocí AFM, jelikož umožňuje nezávisle na elektrických vlastnostech vzorku regulovat vzdálenost hrotu a vzorku pro o-SPL a zároveň měřit topografii vznikajících struktur bez ovlivnění samotného procesu. Využívá se kontaktního a bezkontaktního módu. V kontaktním módu se při přiblížení hrotu do kontaktu s povrchem vzorku spontánně vytvoří zmíněný vodní meniskus. Za konstantní přitlačné síly několika nN se vypne zpětná vazba, na hrot se aplikuje konstantní napětí a rastrováním po povrchu vznikají lokální oxidové struktury. V bezkontaktním módu hrot osciluje nad povrchem a jsou na něj přivedeny napěťové pulsy. Tyto pulsy od určitého napětí indukují tvorbu vodního menisku pro oxidační proces [28]. V bezkontaktním módu lze navíc změnit pracovní vzdálenost hrotu a vzorku. To umožňuje natáhnout vodní meniskus a regulovat tak jeho velikost.

Parametry

Velikost zmíněného vodního menisku má vliv na rozlišení struktur vzniklých při o-SPL, jelikož samotná kontaktní plocha menisku s povrchem vzorku ohraničuje oblast oxidační reakce. Jeho velikost lze ovlivnit například relativní vlhkostí vzduchu, což je jeden ze tří hlavních parametrů, jež je zapotřebí optimalizovat pro dosažení nejlepšího rozlišení procesu o-SPL (nejmenší poměr šířky struktur ku výšce):

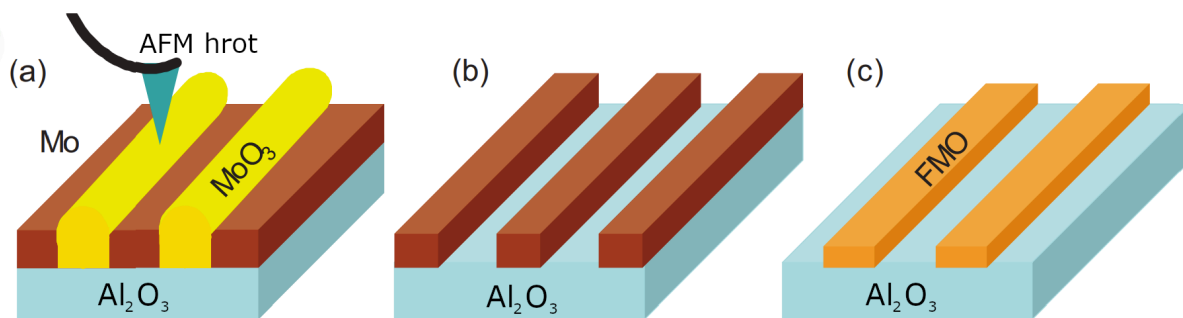
- *Relativní vlhkost.* Vyšší relativní vlhkost prostředí zprostředkovává kondenzaci větší vrstvy vody na vzorku a tvoří větší vodní menisky. To přibližně přímo úměrou zvětšuje šířku oxidových struktur [29]. Obecně se hodnoty relativní vlhkosti pro o-SPL pohybují v rozmezí 20 % až 80 % [18].
- *Elektrické napětí.* Výška a šířka oxidových struktur vykazují lineární závislost na napětí přiloženém na hrot [30]. Obvykle se používá napětí v rozpětí 5 V až 40 V, což při uvážení nanometrové vzdálenosti hrotu a vzorku generuje elektrické pole o intenzitě v řádu 10^9 V/m až 10^{10} V/m pro disociaci molekul vody.

- *Oxidační doba.* Rozměry vrstvy oxidu jsou logaritmičsky úměrné oxidační době, neboli době, kterou hrot setrvává nad konkrétní částí povrchu pro oxidaci [30]. Řádově tato doba činí mikrosekundy až milisekundy, což odpovídá rastrovací rychlosti v řádu $\mu\text{m/s}$ až mm/s .

Obecně se dosahuje dobrého rozlišení kombinací vysokého napětí, krátké oxidační doby a nízké relativní vlhkosti. Konkrétní parametry ale vždy závisí na zvoleném materiálu vzorku a hrotu. Roli hraje také smáčivost povrchu daného vzorku i poloměr použitého hrotu, které dále ovlivňují tvar vodního menisku a velikost jeho kontaktní plochy s povrchem. Bylo demonstrováno, že o-SPL může dosáhnout nejlepšího rozlišení 4 nm [31] a rychlost tisku činí řádově $10^2 \mu\text{m}^2/\text{h}$ [32].

Aplikace

Oxidační SPL nachází využití pro modifikaci či tvorbu struktur v kovech, polovodičích, dielektrikách, polymerech, samouspořádaných monovrstvách (SAM), komplexních oxidech, grafenu, MoS_2 , WSe_2 a dalších dichalkogenidů přechodných kovů. Vzniklé oxidové vrstvy se mohou použít jako masky pro leptání a další depozici. Byla tak demonstrována výroba křemíkových nanodrátů, nanočar z $\text{Fe}_{2,5}\text{-Mn}_{0,5}\text{O}_4$ (FMO) pro spintroniku (viz obr. 2.4) či výroba masek pro NIL (nanoimprint litografii). S pomocí o-SPL lze taktéž vytvářet šablony pro preferenční depozici nanostruktur na SAM jako například koloidních zlatých nanočástic. Vrstva oxidu může také sloužit jako dielektrická bariéra na polovodičových vrstvách. Oxidační SPL byla tímto způsobem využita na výrobu vůbec prvního tranzistoru s rozměry pod 10 nm a dalších kvantových zařízení jako například kvantových teček nebo jednoelektronových tranzistorů i kvantových zařízení založených na 2D materiálech [18, 33, 34].



Obrázek 2.4: Schéma depozice FMO nanočar na substrátu Al_2O_3 . Nejdříve (a) o-SPL vytvořila vrstvu oxidu molybdenového. Tento oxid se (b) odstraní mokřím leptáním. Na vzorek se pak nanese vrstva FMO a provedl se *lift-off* (odplavení) zbývajících vrstev molybdenu, což zanechalo na substrátu (c) výsledné nanočáry z FMO (převzato z [24]).

Výhody a nevýhody

Výhodou o-SPL je jednoduchost celého procesu a s tím související minimální technologické požadavky. Může pracovat za pokojové teploty a atmosférických podmínek. Mnoho komerčních sestav tak již funkci o-SPL nabízí, nebo lze tyto sestavy pro potřeby o-SPL snadno upravit. Oxidační proces produkuje stabilní struktury a může posloužit pro vytváření struktur na široké škále materiálů, jak bylo popsáno výše. Oxidační SPL je ale

2.3. TEPELNÁ SPL

obecně pomalejší než m-SPL. Navíc pro funkčnost vyžaduje vodivý a oxidovatelný povrch a není tak zcela univerzální technikou. Je také velice náročné vyrobit touto technikou komplexní 3D struktury s proměnlivou výškou a *greyscale patterning* (viz obr. 2.1) touto technikou tak není na rozdíl od m-SPL zcela možný.

Další použití elektrického pole pro SPL

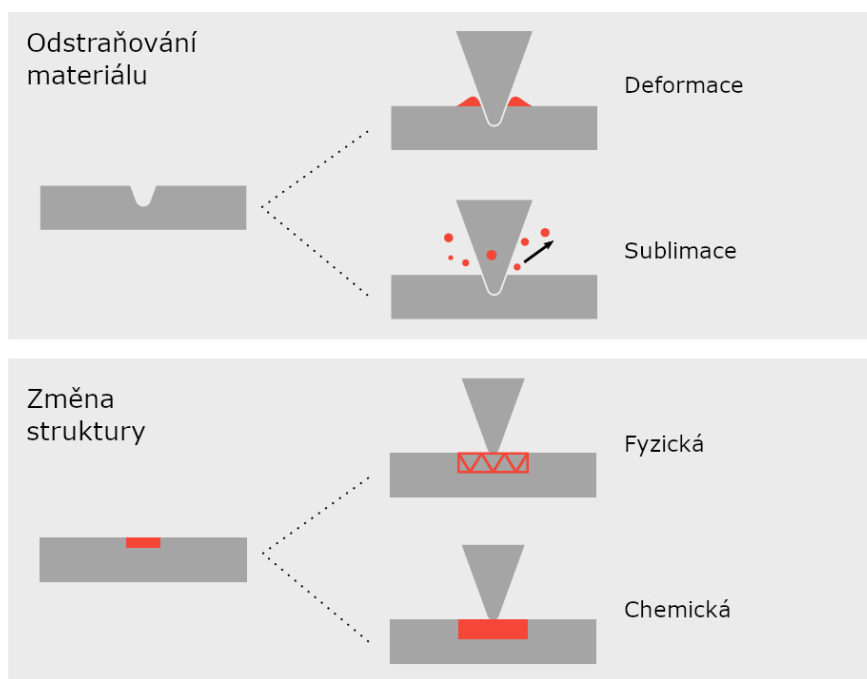
I když je o-SPL nejrozšířenější SPL technikou využívající elektrické pole, aplikace napětí mezi hrot a substrát dává za vznik silnému elektrickému poli, které lze využít pro tvorbu struktur i dalšími procesy než lokální oxidací. Elektrické pole může na rozhraní hrotu a povrchu substrátu vyvolat širokou škálu lokálních chemických reakcí nebo rozkládat molekuly plynů či kapalin. Tyto procesy lze pak také použít pro celou řadu lokálně řízených depozicí nebo růstu vrstev materiálu na povrchu substrátu. Souhrnně se tyto techniky označují jako napěťová SPL [18].

Elektrické pole může také způsobit autoemisi elektronů z hrotu. Těchto elektronů lze využít pro expozici rezistů podobně jako u elektronové litografie (EBL) (viz podkapitola [Další litografické metody](#)). Elektrony autoemitované z hrotu mají ale na rozdíl od elektronů v EBL nízkou energii (< 100 eV) a vyžadují tak dostatečně tenké vrstvy rezistu (10 nm), které jsou schopné penetrovat. Díky tomu ale mohou dosahovat také lepšího rozlišení než EBL [35]. Elektrického pole se také využívá při manipulaci se samotnými atomy, které se věnuje samostatná podkapitola [Atomární SPL](#).

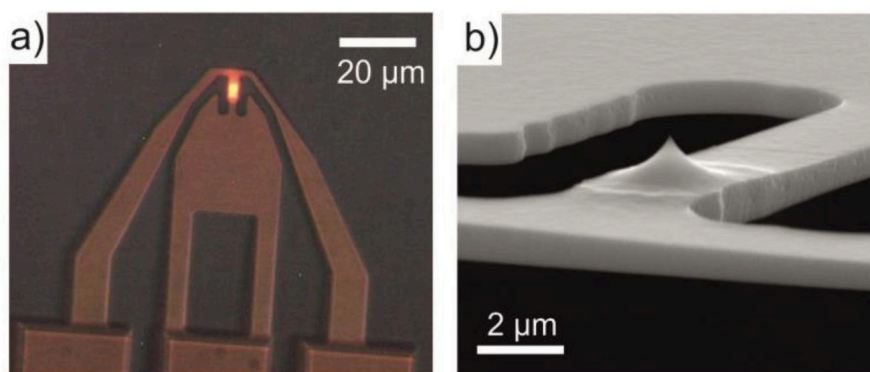
2.3. Tepelná SPL

Tepelná SPL (t-SPL) vyvolává zahřátým hrotem lokální modifikace materiálu a umožňuje tím tvorbu nanostruktur. Technika tak vyžaduje teplotně citlivé materiály, u nichž kontakt se zahřátým hrotem překoná aktivační energii nutnou pro jejich modifikaci. Tyto materiály může pak teplotou odstraňovat (deformovat či sublimovat) nebo měnit jejich strukturu (fyzickou či chemickou). Schematicky jsou tyto procesy zachyceny na obrázku 2.5. První zmínka o t-SPL pochází již z roku 1992 [36], kdy Mamin a kolektiv demonstrovali rychlou a spolehlivou metodu pro výrobu nanometrových děr do polymerového substrátu PMMA (polymethylmethacrylate) pro potenciální vysokokapacitní ukládání dat. Použili k tomu AFM sestavu, jejíž sondu zahřáli infračerveným laserem. Zahřátý hrot v kontaktním módu lokálně změkčil vrstvu PMMA a tlakem od přítlačné síly v ní vytvořil zmíněné nanometrové díry.

V dnešní době se již sondy pro t-SPL nezahřívají laserem, ale design sondy byl optimalizován do podoby zachycené na obrázku 2.6 [38]. Zahrnuje tři raménka z vysoce dotovaného křemíku s integrovanými odporovými ohřívacími prvky. Prostřední mikrometrový ohříváč (méně dotovaná oblast křemíku) slouží pro zahřívání hrotu sondy, který je na samotném ohříváči umístěn. Druhý ohříváč se nachází na jednom z postranních ramen a slouží jako termoelektrický senzor vzdálenosti hrotu od vzorku. Jelikož pro svoji funkci vyžaduje t-SPL zahřívání vzorku hrotem, pracuje výlučně v kontaktním módu. Přítlačná síla je realizována elektrostatickou silou mezi ramínkem sondy a vzorkem a reguluje se přiloženým napětím na vzorku. Takový design sondy umožňuje současně provádět t-SPL a měřit topografii vytvořených struktur.



Obrázek 2.5: Schematické znázornění procesů t-SPL (převzato z [37]).



Obrázek 2.6: Obrázek t-SPL sondy z (a) optického mikroskopu (odporový ohřivač pro hrot žhne) a (b) SEM obrázek kuželovitého hrotu sondy na ohřivači [39].

Parametry

Při přenosu tepla z hrotu na vrstvu materiálu na substrátu hraje roli mimo jiné velikost a tvar hrotu spolu s tepelnou vodivostí a tloušťkou této vrstvy. Hrot o menším poloměru špičky má menší kontaktní plochu s povrchem vrstvy, přenáší tak teplo na menší oblast a dosahuje tak lepšího rozlišení. Zvyšuje se tím ale tepelný odpor tohoto kontaktu, který komplikuje dosažení aktivační energie pro modifikaci vrstvy. Vrstva s větší tepelnou vodivostí snáze odvádí teplo z místa kontaktu s hrotem a proces modifikace je méně efektivní. Takové vzorky je často nutné celé zahřát na určitou teplotu a tím tento odvod tepla snížit. Substrát, na kterém je vrstva nanesená, taktéž odvádí teplo z místa kontaktu hrotu a dané vrstvy. S tloušťkou nanesené vrstvy se vliv odvodu tepla substrátem snižuje a pro případ vrstvy desetkrát tlustší než průměr hrotu lze tento vliv zanedbat [40]. Proces t-SPL dále ovlivňují nastavené litografické parametry:

2.3. TEPELNÁ SPL

- *Teplota hrotu* je základním parametrem pro t-SPL. Dostatečné teplo dodané vrstvě zahřátým hrotem umožňuje překonat aktivační energii a modifikovat tak materiál vrstvy. Aktivační teplota tak musí ležet v rozsahu teplot, které je odporový ohříváč schopen přenést kontaktem přes hrot na povrch vrstvy. Roli při tom hraje tepelný odpor okolního vzduchu, hrotu, kontaktu hrotu s vrstvou a zmíněná tepelná vodivost samotné vrstvy [37]. S rostoucí teplotou se po dosažení aktivační teploty zvětšuje stopa t-SPL. Maximální dosažitelná teplota odporového ohříváče hrotu je omezena elektro-migrací dopantů. Udržitelné teploty dosahují přibližně 800 °C až 1000 °C v závislosti na druhu dopantu. Tuto teplotu odporového ohříváče lze rychle měnit, jelikož se jeho tepelná časová konstanta pohybuje v rozsahu 5 μs až 100 μs [41].
- *Přítlačná síla*. Větší přítlačná síla vede ke zvětšení efektivní kontaktní plochy hrotu a povrchu vrstvy. To snižuje tepelný odpor tohoto kontaktu a lze tak snáze dosáhnout aktivační teploty pro danou vrstvu a ve větší míře ji modifikovat. Navíc samotný lokální tlak vyvolaný hrotem ve vrstvě může snižovat potřebnou aktivační energii [42]. Stejně tak větší průměr špičky hrotu zvětšuje kontaktní plochu a snižuje tepelný odpor kontaktu. Obecně se používají přítlačné síly v rozmezí 10 nN až 500 nN [43].
- *Doba kontaktu*. Delší doba, po kterou hrot setrvává v kontaktu s povrchem vrstvy na daném místě, přímo ovlivňuje míru modifikace vzorku. Prodlužuje se doba pro přenos tepla z hrotu a snáze se tak dosáhne aktivační teploty ve větším objemu vrstvy. Doba kontaktu se řádově pohybuje v mikrosekundách až sekundách.

S rostoucí teplotou, přítlačnou silou a dobou kontaktu roste objem interakce ve vrstvě a vytváří se větší struktury. Pro dosažení vhodného poměru rozlišení ku rychlosti tisku je zapotřebí zmíněné parametry vhodně optimalizovat přímo pro konkrétní systém hrotu a materiálu vzorku. Nejlepší dosažené rozlišení t-SPL v módu odstraňování materiálu činí 8 nm [44] a při změně struktury 10 nm [45]. Nejvyšší rastrovací rychlosti při odstraňování materiálu bylo dosaženo na speciálním systému t-SPL představeným Paulem a kolektivem a činila 20 mm/s [46]. Při chemické změně struktury byla dosažena nejvyšší rastrovací rychlost 1,4 mm/s [47]. Běžně se ale rozlišení a rychlost pohybuje v rozmezí 20–50 nm a 0,1–1 mm/s při odstraňování a 50–100 nm a 1–200 μm/s při modifikaci [37]. Rychlost tisku t-SPL je tak v porovnání s ostatními SPL technikami nejvyšší a řádově se pohybuje v $10^4 \mu\text{m}^2/\text{h}$ [48].

Aplikace

Nejčastěji se t-SPL využívá pro lokální sublimaci vhodného tepelně citlivého rezistu. Za rezisty se volí materiály s nízkou aktivační energií co snadno sublimují. Nejrozšířenějším rezistem je polymer PPA (polyphthalamide). Proměnnou přítlačnou silou lze v topografii PPA vytvářet spojitě 3D struktury s přesností výšky až 1 nm. Tyto struktury mohou sloužit pro navedení a uspořádávání nanočástic na substrátu jako například InAs nanodrátů či zlatých nanokuliček a nanotyčinek. Následně se substrát celý zahřeje, PPA sublimuje a zanechá pouze zmíněné nanočástice na definovaných místech. Navíc může vzor v PPA posloužit pro výrobu forem pro NIL. Dále lze tyto 3D vzory v PPA přímo použít jako masky pro následné leptání. Tak byly například vytvořeny struktury v Si a SiO₂ pro výrobu optických prvků, Si₃N₄ pro výrobu fázových masek či *silicon-on-insulator* s využitím pro datová úložiště. PPA masku se vzorem vytvořeným t-SPL sublimací lze použít

i k vytváření struktur z tenkých kovových a polovodičových vrstev. Použije se při tom další vrstva rezistu, která umožní *lift-off* a zanechá tenkou vrstvu pouze na místech definovaných na počátku pomocí t-SPL sublimace. Vytváření vzorů v tenké vrstvě PPA může dále vést k lokální chemické úpravě vrstvy pod PPA, což bylo demonstrováno například při uspořádávání blokových kopolymerů [37].

Mimo aplikace zahrnující lokální odstraňování materiálu lze t-SPL využít pro lokální modifikaci struktury daného materiálu. Příkladem chemické t-SPL modifikace je odkrytí funkčních skupin na povrchu (např. aminových či hydroxylových skupin). Tato skupina tak tak může být dále použita pro selektivní navázání proteinů, protilátek, DNA, zlatých nanočástic či enzymů. Takové lokální ovládnutí chemických vlastností povrchu má potenciál najít využití ve vysoce selektivních biosenzorech. Dále může být teplem ze žhaveného hrotu lokálně vybudena chemická konverze materiálu prekursoru. Ta zahrnuje například tepelnou redukci oxidu grafenu pro zvýšení jeho lokální elektrické vodivosti či tepelnou syntézu PPV (polyphenylene vinylene) a pentacenu pro organické polovodiče. Fyzikální modifikace struktury materiálu pomocí t-SPL zahrnují například lokální amorfizaci supramolekulárních polymerů anebo krystalizaci elektricky vodivých GeTe vrstev či ferroelektrických nanostruktur. V oblasti magnetismu byla fyzikální modifikace t-SPL využita kupříkladu při krystalizaci ferromagnetických nanodisků nebo při teplem-asistovaném lokálním zarovnání magnetických dipólů pro tvorbu nanometrových magnetických domén o libovolném tvaru a směru [37].

Výhody a nevýhody

Tepelná SPL představuje extrémně efektivní litografickou techniku, jejíž proces je sice složitější v porovnání s o-SPL a m-SPL, ale stále se jedná obecně o poměrně jednoduchý a přímočarý proces. V porovnání s ostatními SPL technikami vyniká svojí vysokou rychlostí, které dosahuje bez výraznějšího opotřebení hrotu. Zvládá vytvářet komplexní 3D struktury s vysokou přesností. Středobodem t-SPL je volba vrstvy vhodného tepelně citlivého materiálu pro samotnou litografii. Tato technika může modifikovat širokou škálu materiálů a vzory z vhodného polymerového rezistu přenášet pomocí dalších procesů na jiné materiály, ale nutnost použít tepelně citlivý materiál bude stále jejím určitým omezením. Rozlišení t-SPL velmi závisí na konkrétní volbě materiálů hrotu a modifikované vrstvy. Stále zůstává výzvou, jak vyhodnotit přenos tepla ze sondy a jak odhadnout skutečnou teplotu povrchu vzorku pro daný systém hrot-vzorek. Nevýhodou je, že samotná implementace t-SPL do AFM sestavy není již zcela přímočará, jako tomu je u m-SPL a o-SPL a vyžaduje speciální sondy se žhaveným hrotem. Vznikly tak speciální t-SPL sestavy, které výhody této techniky dále rozvíjely. Výzkumná skupina z IBM v rámci projektu „Millipede” vyvinula mnohahrotový t-SPL systém pro zápis dat s vysokou hustotou [49]. Tento vývoj dal i později za vznik prvnímu komerčnímu t-SPL systému NanoFrazor [50].

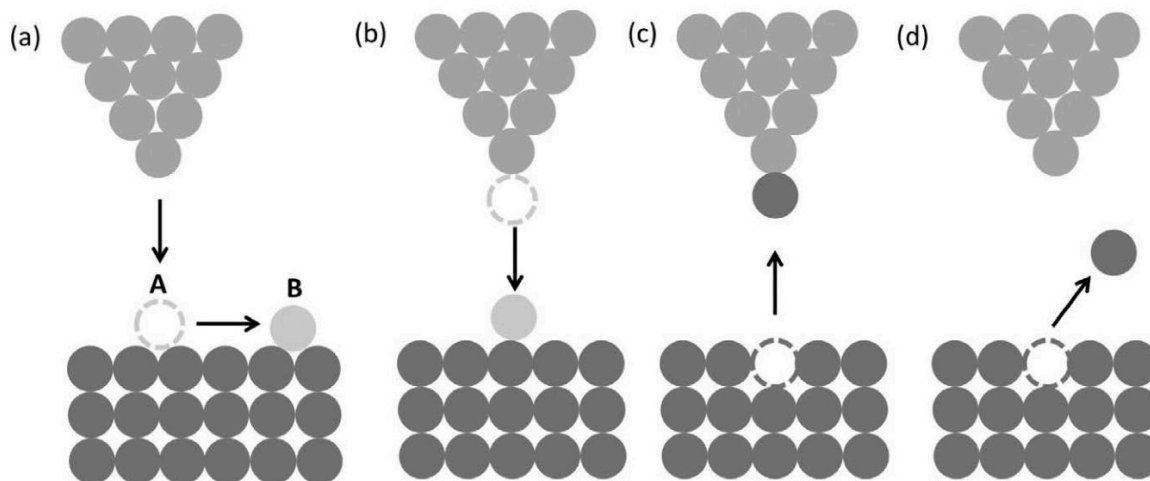
2.4. Atomární SPL

Atomární SPL zahrnuje vytváření nových struktur pomocí manipulace s jednotlivými atomy a molekulami. Skoro všechny SPL techniky využívají převážně AFM díky jeho flexibilitě. Umožňuje totiž pracovat za standardních podmínek a nepotřebuje vodivý vzorek, jelikož měří silovou interakci vzorku a hrotu (viz [Mikroskopie atomárních sil](#)). Pro

2.4. ATOMÁRNÍ SPL

atomární SPL je ale mnohem rozšířenější použití STM. STM totiž měří tunelovací proud, který je značně krátkodosahový a umožňuje dosáhnout atomárního kontrastu snáze než měřením silové interakce. Nároky na komplexitu STM mikroskopu pro atomární kontrast jsou tak mnohem nižší než u AFM. Zatímco atomární rozlišení s STM bylo demonstrováno již roku 1983 [51], s AFM jej bylo dosaženo roku 1995 [52]. V dnešní době už AFM taktéž umožňuje manipulace na atomární úrovni [53] a s hroty tvořenými na konci pouze jedinou molekulou (sm-AFM) otvírá dveře pro bezprecedentní manipulaci a charakterizaci materiálů na atomární škále [54]. Historicky ale v této oblasti dominovalo STM a stále je díky své nižší komplexitě nejrozšířenější technikou pro atomární SPL. Proto se zaměříme převážně na atomární SPL realizovanou pomocí STM.

Na začátku roku 1990 prezentovali výzkumníci z IBM překvapivý výsledek. Pomocí STM systému v ultra vysokém vakuu (UHV) a za nízkých teplot (4 K) se jim podařilo na povrchu Ni(110) umístit 35 atomů xenonu do tvaru písmen IBM [55]. To odstartovalo výzkum možností manipulace a modifikace struktur na atomární úrovni. Převážná většina takových experimentů se provádí v UHV a za nízkých teplot (4 K až 77 K) pro zajištění stability celého procesu atomární manipulace. Atomární SPL se dělí na vertikální a laterální manipulační procesy [56]. Jejich hlavní odlišností je směr manipulace s daným atomem či molekulou ve vztahu k povrchu substrátu, kdy vertikální probíhá kolmo na povrch substrátu a laterální rovnoběžně s ním.



Obrázek 2.7: Schéma (a) laterální manipulace a vertikální manipulace využívající (b) adsorpci atomu z hrotu na povrch, (c) desorpci atomu z povrchu na hrot a (d) desorpci atomu z povrchu do vakua [57].

Parametry a manipulační procesy

Pro ovládání průběhu atomární SPL se používají tři hlavní parametry:

- *Bias napětí.* Označuje elektrické napětí mezi vzorkem a hrotem. Působením *bias* napětí dochází při přiblížení hrotu do nanometrové vzdálenosti od povrchu vzorku k tunelování elektronů mezi nimi, což vede ke vzniku měřitelného tunelovacího proudu.
- *Tunelovací proud.* Jeho velikost závisí na hustotě stavů (DOS) daného systému hrot-substrát. Dále roste s *bias* napětím a exponenciálně roste s blízkostí hrotu a

povrchu substrátu. V případě konstantních DOS a *bias* napětí ve skenované oblasti tedy tunelovací proud závisí pouze na vzdálenosti hrotu a povrchu substrátu a lze tak přímo z jeho velikosti určit topografii povrchu.

Volba parametrů závisí na konkrétním systému hrot-substrát. Roli hraje materiál hrotu, hodnota jeho Fermiho hladiny a DOS povrchu daného substrátu. Jako hroty pro atomární SPL mohou být například použity konvenční hroty ze slitiny Pt/Ir či W. Samotné atomy či molekuly k manipulaci by měly mít dostatečně silnou vazbu s povrchem vzorku aby nedocházelo k jejich samovolné difúzi, ale zároveň dostatečně nízkou, aby bylo možné tuto vazbu při interakci s hrotem volbou vhodných parametrů překonat a manipulaci uskutečnit.

Při laterální manipulaci se hrot umístí nad atom či molekulu a zvýší se tunelovací proud při zachování konstantního *bias* napětí. To vede ke snížení vzdálenosti hrotu a atomu. Jakmile je jejich vzdálenost dostatečně malá (0,3–0,5 nm) začnou Van der Waalsovy síly spolu s přitažlivými a odpudivými chemickými interakcemi tvořit sílu dostatečnou pro překonání difúzní energetické bariéry atomu. Laterálním pohybem hrotu tak lze atom přemístit. V závislosti na vzdálenosti hrotu a atomu a charakteru jejich interakce může toto přemístění proběhnout tažením, tlačáním či klouzáním atomu po povrchu [58]. Nakonec se snížením tunelovacího proudu oddálí hrot a atom se zanechá na vybraném místě. Tento proces není ovlivněn hodnotou *bias* napětí mezi vzorkem a hrotem. Schematicky je tento proces zachycen na obrázku 2.7a.

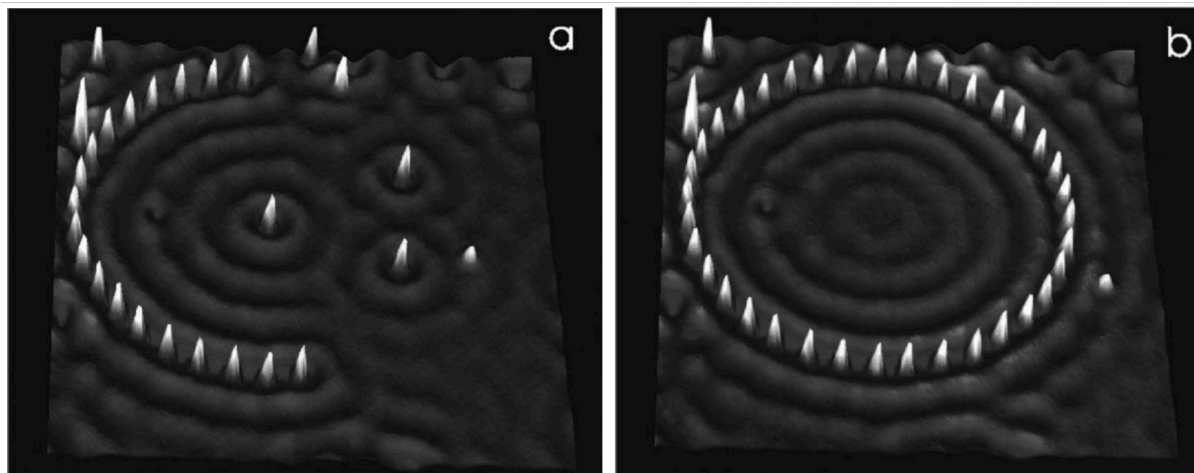
U vertikální manipulace může docházet k adsorpci atomu či molekuly z hrotu na povrch vzorku (obr. 2.7b), jeho desorpci z povrchu na hrot (obr. 2.7c) či desorpci z povrchu do okolního vakua (obr. 2.7d). Tyto procesy mohou být iniciovány ve vzdálenosti několika Å od dané částice buď pulsem *bias* napětí [59] nebo zvýšením tunelovacího proudu [60]. Samotné rozlišení atomární SPL je tak samozřejmě na úrovni jednotlivých atomů. To je vykoupeno ale velice pomalou rychlostí tisku 10–6 $\mu\text{m}^2/\text{h}$ a odpovídající maximální rastrovací rychlostí 80 nm/s [61].

Aplikace

Laterální manipulace se využívá k přemístování atomů a molekul nebo k ohýbání a zkroucení molekul či jejich shluků. Tento proces atomární SPL byl demonstrován při přemístování atomů xenonu, molekul CO, ethylenu či větších molekul nebo atomů kovů jako Cu, Ag, Fe a Pb a vytváření kvantových korálků (viz obr. 2.8). Dále byla laterální manipulace například využita pro přehýbání grafenových vrstev, ohýbání cyklodextrinových řetězců, či vytváření molekulárních elektrických kontaktů. Obecně lze tak laterální atomární SPL využít třeba při výrobě kvantových zařízení nebo molekulární architektury a elektroniky. Vertikální manipulace byla použita pro desorpci atomů xenonu z povrchu Ni(110) na hrot a zpět. Podobných výsledků bylo dosaženo s molekulami CO na povrchu Cu(111). Atom či molekula adsorbovaná na hrotu se s výhodou tímto způsobem využívá pro zlepšení rozlišení a kontrastu měření topografie [54, 62]. Dále bylo vertikální atomární SPL využita pro tvorbu vakancí na povrchu Au(111) či Ge(111) a nachází tak využití v poruchovém inženýrství a opravě defektů. Významnou aplikací vertikální manipulace je vodíková depasivační litografie (HDL). Při tomto procesu atomární SPL dochází k lokální desorpci atomů vodíku z povrchu křemíku pasivovaného vodíkem [27]. Depasivované oblasti mohou pak sloužit jako vzory pro selektivní depozici oxidů, nitridů či kovů nebo

2.5. DEPOZIČNÍ SPL

chemisorpci organických molekul. HDL bylo také využito k lokálnímu dotování křemíku a výrobě kvantových zařízení [57, 63, 64].



Obrázek 2.8: STM obrázky kvantového korálu z atomů Ag na povrchu Ag(111) (a) během konstrukce a (b) po dokončení [65].

Výhody a nevýhody

Atomární SPL je výborná technika pro modifikaci mechanických, elektrických a chemických vlastností povrchu vzorku na atomární úrovni. Jedná se o techniku SPL s nejvyšším rozlišením, ale takto vysoké rozlišení je ve své podstatě spojeno s extrémně pomalou rychlostí tisku. Navíc má atomární SPL vysoké požadavky na vybavení. Vyžaduje aparaturu pro ultra vysoké vakuum, udržování stabilních velmi nízkých teplot a dále také mechanicky vysoce stabilní sestavu, vhodný vzorek a kvalitní vodivý hrot. Největší potenciál pro zvýšení rychlosti tisku atomární SPL a zmírnění tak její největší nevýhody vykazuje proces HDL. Za tímto účelem byly prozkoumány možnosti paralelního HDL s více hroty současně [66]. Dalšímu vývoji a optimalizaci atomární SPL pro komerční uplatnění se věnuje firma Zyvex LABS, jež nabízí vlastní atomární SPL sestavu a doplňkový ovládací systém STM ZyVector [67].

2.5. Depoziční SPL

2.5.1. Dip Pen

Dip Pen (DPN), neboli technika namáčecího pera, je v kontextu SPL označení pro depoziční techniku, při které se struktury tvoří lokálním přenosem molekul či částic z namočeného AFM hrotu na povrch vybraného substrátu. První demonstraci této techniky představili Jaschke a Butt v publikaci z roku 1995 [68], kde popsali úspěšnou depozici ODT (octadecanethiol) na povrch muskovitu. O další rozvoj této techniky se zasloužil Mirkin a jeho skupina [69], kteří dali technice zmíněný název Dip Pen a demonstrovali depozici 30 nm širokých čar z alkanethiolů na povrchu zlatého substrátu. V duchu makroskopického namáčecího pera se roztok s molekulami či nanočásticemi, v němž je AFM hrot namočen, označuje také často jako inkoust. Technika DPN se tedy skládá z hrotu namočeného ve vhodném inkoustu, z přenosu materiálu z hrotu na povrch substrátu pomocí

kapalného menisku a z jeho usazení na tomto povrchu. Pro depozici se používá převážně kontaktní AFM režim, ale byla demonstrována depozice i v poklepovém módu [70].

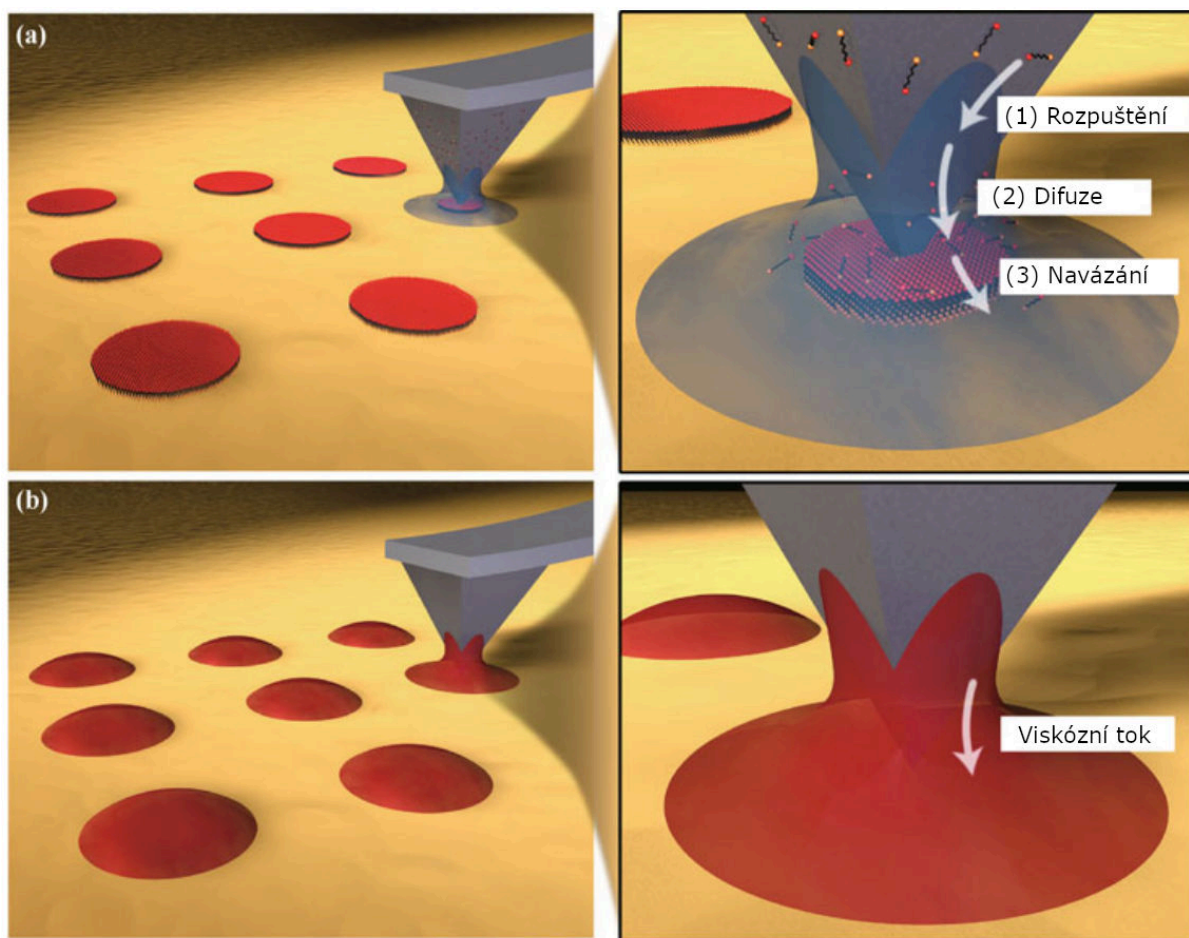
Inkousty pro DPN se dělí na difúzní a kapalné. U difúzních inkoustů (viz obr. 2.9a) se nanosený roztok na hrotu vypaří a zanechá na něm dobře definované množství molekul k depozici. Při kontaktu hrotu s povrchem se ze vzdušné vlhkosti utvoří kapilární kondenzací již zmiňovaný vodní meniskus. Do toho se vrstva molekul na hrotu rozpouští a pomocí difúze se přes vodní meniskus (přesněji především po jeho rozhraní se vzduchem [71]) dopraví na povrch substrátu. Nakonec se molekuly chemickou reakcí navážou na povrch substrátu a vytváří nové vrstvy. Příkladem difúzního inkoustu je zmíněný roztok ODT nebo MHA (mercaptohexadecanoic acid) ve vodě. V případě kapalných inkoustů (viz obr. 2.9b) zůstává roztok na hrotu a při kontaktu hrotu s povrchem roztok vytvoří sám kapalnou meniskus a vliv kapilární kondenzace vzdušné vlhkosti na depozici je zanedbatelný. Na toku inkoustu z hrotu na povrch substrátu přes meniskus se pak podílí faktory jako povrchová energie a kapilární síly. Roztok dále na povrchu zůstává jako kapka, nebo se po depozici vypaří a zanechá na svém místě pouze molekuly či nanočástice v ní obsažené. Kapalné inkousty se mohou dělit podle toho, zda obsahují vodu či ne. Příkladem může být roztok metanolu s kopolymery či glycerolu s nanočásticemi. Existují i inkousty v pevném skupenství jako polymery či kovy, které se zahřátím hrotu pro depozici zkapalní (technika tepelného DPN) [72]. Tepelné DPN tak pracuje navíc s parametrem teploty hrotu a umožňuje tak depozici zjednodušeně řečeno „zapínat a vypínat“ [18]. Volba druhu inkoustu je zásadní pro proces depozice. Jak jsme si představili, difúzní a kapalnou inkoust se přenáší odlišnými fyzikálními principy a od toho se také odvíjejí rozdíly v parametrech pro depozici [34].

Parametry (difúzní inkoust)

Pro proces depozice difúzního inkoustu byly vytvořeny přibližné teoretické a numerické modely [74, 75, 76, 77]. Ty modelují difúzní přenosy a spolu s experimenty poskytují náhled do souboru parametrů, které je možné upravit pro dosažení optimálního procesu depozice. Jelikož difúzní inkousty využívají pro přenos vodní meniskus, je pro rozlišení depozice stěžejní smáčivost difúzního inkoustu. V případě hydrofilního inkoustu vede větší vodní meniskus ke většímu rozsahu difúze molekul. S rostoucí velikostí menisku se tak zvětšuje přenos materiálu a tím i velikost deponované stopy na povrchu substrátu [74, 78]. U hydrofobního inkoustu větší vodní meniskus naopak nevede ke většímu rozsahu difúze a stopa tak s rostoucí velikostí menisku zůstává konstantní nebo se i mírně zmenšuje [78]. V dalším textu si představíme hlavní parametry, které ovlivňují velikost vodního menisku nebo dále ovlivňují přenos materiálu.

- *Povrch hrotu a substrátu.* Po volbě deponovaného inkoustu je třeba pro optimální depozici systém doplnit o komplementární povrch hrotu a substrátu. Na hrot může být pro zlepšení adheze molekul nanosená vhodná tenká vrstva materiálu [79]. Dále je nutné, aby byl povrch hrotu před namočením do inkoustu vyčištěný (např. pomocí kyseliny peroxosírové či čištění plazmatem) a namočení hrotu a hustota inkoustu byly rovnoměrné [80]. To zajistí optimální distribuci molekul na hrotu pro depozici. Poloměr špičky hrotu by měl být také kontrolován, jelikož s jeho velikostí roste také velikost vodního menisku. Povrch substrátu ovlivňuje depozici svým chemickým zakončením, drsností a smáčivostí. Chemické zakončení povrchu substrátu, jež je kompatibilní s molekulami inkoustu, je důležité pro úspěšné navázání molekul na

2.5. DEPOZIČNÍ SPL



Obrázek 2.9: Schéma (a) depozice difúzního inkoustu a (b) depozice kapalného inkoustu (převzato z [73]).

povrch. Výhodná je také chemická úprava povrchu vhodnými SAM [81]. S drsností povrchu dále roste velikost vodního menisku. Tvar vodního menisku je také ovlivněn smáčivostí povrchu. Hydrofilní povrch zvětšuje kontaktní plochu vodního menisku s povrchem, zatímco hydrofobní plochu menisku zmenšuje [82].

- *Rastrovací rychlost a čas na bod.* Vyšší rastrovací rychlost resp. kratší čas na bod obecně produkují užší čáry resp. menší tečky. Hrot je v kontaktu s určitým místem povrchu kratší dobu a je tedy kratší čas pro difúzi molekul daného inkoustu na povrch. Vyšší rychlosti ale mohou vést k nekonzistentnímu tisku. Je tak zapotřebí tento parametr optimalizovat, aby tisknuté struktury měly jednotné rozměry. Konkrétní hodnota rastrovací rychlosti či času na bod se odvíjí od rychlosti depozice molekul daného inkoustu na povrch substrátu, jejíž odhad může poskytnout simulace. Pro konkrétní systém hrotu, inkoustu a substrátu je ale nakonec stejně nutné rastrovací rychlost experimentálně kalibrovat [83].
- *Teplota.* S rostoucí teplotou se zvyšuje rozpustnost a difúze inkoustu ve vodním menisku. To má za následek přibližně exponenciální zvýšení rychlosti depozice [78]. Vyšší teplota může také pozitivně ovlivnit chemické vazby molekul inkoustu s povrchem substrátu [84]. Stojí za zmínku, že chemické vazby a reakce molekul inkoustu

s povrchem a přenos materiálu lze také dále ovlivňovat elektrickým polem (elektrochemické DPN) [85, 86].

- *Relativní vlhkost vzduchu.* Zvýšení relativní vlhkosti vede ke zvětšení vodního menisku. Bylo ukázáno, že i při nulové relativní vlhkosti lze depozici provádět. Ke vzniku vodního menisku totiž stále dochází díky zbytkové vrstvě vody přítomné na povrchu substrátu [87].

Parametry (kapalný inkoust)

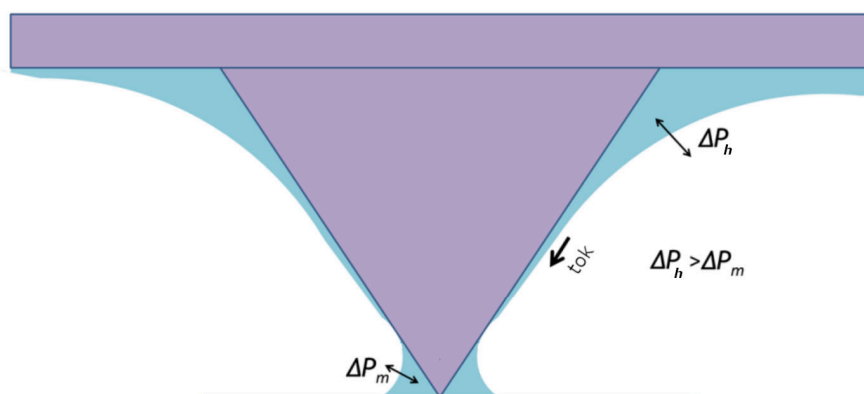
Historicky je přenos kapalného inkoustu méně teoreticky popsán než inkoustu difúzního, jelikož za ním stojí více sofistikované procesy z oblasti fluidní dynamiky. Dochází při něm k viskóznímu toku inkoustu, jenž je řízen gradienty tlaku [88]. Hlavními parametry, u kterých byl pozorován vliv na depozici, jsou:

- *Povrchová energie hrotu, inkoustu a substrátu.* Je zodpovědná za velikost kontaktních úhlů menisku s povrchem hrotu a substrátu a spolu s poloměrem špičky hrotu za jeho výsledný tvar. Ten dává za vznik Laplaceovu tlaku a kapilárním silám, které se podílejí na transportu inkoustu z hrotu na povrch [89]. Obecně vede menší kontaktní úhel menisku s povrchem substrátu (hydrofilita) k většímu přenosu inkoustu [90]. Pro další zlepšení přenosu materiálu je výhodné povrch před depozicí vyčistit nebo přidat do inkoustu vhodný surfaktant, jenž zmenší kontaktní úhel menisku s povrchem [91]. Pokud je naopak žádoucí přenos materiálu omezit a dosáhnout lepšího rozlišení depozice, je výhodné použít substrát, co formuje s meniskem větší kontaktní úhel. Volba vhodného inkoustu a povrchů je tak klíčová.
- *Viskozita inkoustu.* Se zvyšující se viskozitou byl pozorován menší přenos materiálu, menší stopa na povrchu substrátu a její horší jednotnost. S viskozitou se totiž zpomaluje tok a obnovování inkoustu na hrotu [92, 93]. S výhodou se tak mohou použít inkousty s nižší viskozitou, ale nesmí se rychle vypařovat [92].
- *Rastrovací rychlost a čas na bod.* Při delším kontaktu hrotu s povrchem substrátu bylo pozorováno, že se stopa depozice zvětšuje. Přenos inkoustu totiž nejspíše závisí na gradientu Laplaceova tlaku mezi meniskem a zbytkem inkoustu, který nastane při kontaktu hrotu s povrchem [89] (viz obr. 2.10). Delší doba kontaktu tak umožní větší míru přenosu inkoustu.
- *Distribuce inkoustu na sondě.* Bylo ukázáno, že přenos inkoustu závisí na lokálním objemu inkoustu na špičce hrotu a na jeho dynamické reorganizaci na zbytku sondy [92]. Nedostatečná zásoba inkoustu na hrotu, jeho pomalé přesouvání na špičku hrotu nebo počáteční přebytek inkoustu způsobují nekonzistentnost v přenosu inkoustu a nejednotnou depozici. Pro více reprodukovatelnou depozici se využívá tzv. *bleed*, kdy se s cílem vyplývat přebytečný inkoustu na hrotu přivede hrot několikrát do kontaktu s povrchem mimo místo plánované depozice [94]. Při nedostatku inkoustu na hrotu lze prodloužit čas mezi depozicemi, kdy není hrot v kontaktu s povrchem a poskytnout tak víc času pro stečení inkoustu na špičku hrotu [90]. Způsobem jak obejít vliv distribuce inkoustu může být *in situ* monitorování změn objemu a kompenzovat změny objemu kalibrací v reálném čase. Tyto změny objemu lze stanovit například ze sil působících na AFM sondu při depozici [89] nebo ze změny její rezonanční frekvence [95].

2.5. DEPOZIČNÍ SPL

- *Retrakční rychlost.* Rychlost oddalování hrotu může mít vliv na velikost stopy depozice. S rostoucí rychlostí oddalování hrotu byla pozorována menší stopa pro hydrofilní povrch substrátu a větší pro hydrofobní povrch substrátu. Při pomalé retrakci se totiž inkoust distribuuje v závislosti na relativních kontaktních úhlech povrchů hrotu a substrátu, kdežto při rychlé retrakci se distribuuje více rovnoměrně mezi oba povrchy bez ohledu na jejich povrchové energie [90].

Z představených parametrů pro DPN depozici difúzních a kapalných inkoustů je patrné, že se jedná o poměrně komplexní proces. Parametry jsou navzájem propojeny a vše se hlavně odvíjí od prvotní volby materiálu inkoustu, hrotu a substrátu a jejich další modifikace. I když depozici difúzních a kapalných inkoustů ovlivňují některé odlišné parametry, hranice mezi difúzním přenosem a viskózním tokem není vždy ostrá. Byl například pozorován vliv relativní vlhkosti vzduchu na depozici kapalného inkoustu, ačkoliv byl malý v porovnání třeba s vlivem distribuce inkoustu na sondě [89]. Při depozici kapalného polymeru (PEG) na povrchu hydrofobního F-Si bylo po optimalizaci parametrů dosaženo teček o průměru až pouhých 14 nm [90]. Depozice s použitím difúzního inkoustu může dosahovat i rozlišení pod 10 nm [88]. Maximální rastrovací rychlost DPN se většinou pohybuje pouze v jednotkách $\mu\text{m/s}$.



Obrázek 2.10: Ilustrace gradientu Laplaceova tlaku. ΔP_m označuje Laplaceův tlak v menisku a ΔP_h Laplaceův tlak na zbytku hrotu (adaptováno z [89]).

Aplikace

Mezi hlavní aplikaci DPN patří vytváření struktury z biologických materiálů a polymerů. Deponované inkousty mohou být využity k imobilizaci proteinů, lipidů nebo DNA. Dále může DPN vytvářet polymerové nanodráty, 3D polymerové nanostruktury, struktury ze samotných bakteriálních buněk nebo vzory z organických barviv jako rhodaminu 6G, kumarin 6, acid red 8 či fluoresceinu pro optická zařízení a fluorescenční aplikace. Nanesené tečky z ODT a MHA byly také použity jako masky pro leptání materiálů jako například Si nebo Au. Navíc může DPN vytvářet z naneseného inkoustu chemické formy pro selektivní výrobu struktur jako například růst Au či Ag nanodrátů, formování CdSe nanočástic nebo 2D polí částic. V neposlední řadě bylo DPN použito pro depozici Au nanočástic, polí magnetických teček a nanodrátů z magnetitu a Fe_3O_4 či kvantových teček pro světlo emitující kvantová zařízení [34, 96].

Výhody a nevýhody

DPN je výborná nanolitografická technika pro svoji všestrannost. Umožňuje vysoce přesnou lokální depozici široké škály inkoustů a materiálů a nachází uplatnění hlavně v chemických a biologických aplikacích. Jedná se o přímou depoziční techniku a převážně tak nepotřebuje zapojení dalších depozičních procesů a rezistů. Naproti tomu velkou nevýhodou DPN je komplexnost samotného přenosu inkoustu na povrch, která většinou znemožňuje přesný odhad průběhu depozice. Ovládání celého procesu je tak komplikované a depoziční parametry se musí většinou pro každý systém hrotu, inkoustu a substrátu experimentálně optimalizovat. To zahrnuje další dodatečné kroky jako čištění a povrchové úpravy hrotu a substrátu. Proces přenosu inkoustu na povrch navíc vyžaduje stovky milisekund až jednotky sekund, z čehož vyplývá další nevýhoda DPN a to jeho nižší rychlost tisku. DPN ze své podstaty nelze používat pro tisk v kapalném prostředí. Zásoby inkoustu na hrotu jsou relativně malé a hrot se tak musí průběžně znovu namáčet, což zpomaluje proces tisku ještě více. Kapalným inkoust sice může být nanesen i pod ramínko sondy, čímž lze zvýšit objem dostupného inkoustu, ale takový přístup se pak potýká s parametrem distribuce inkoustu na sondě.

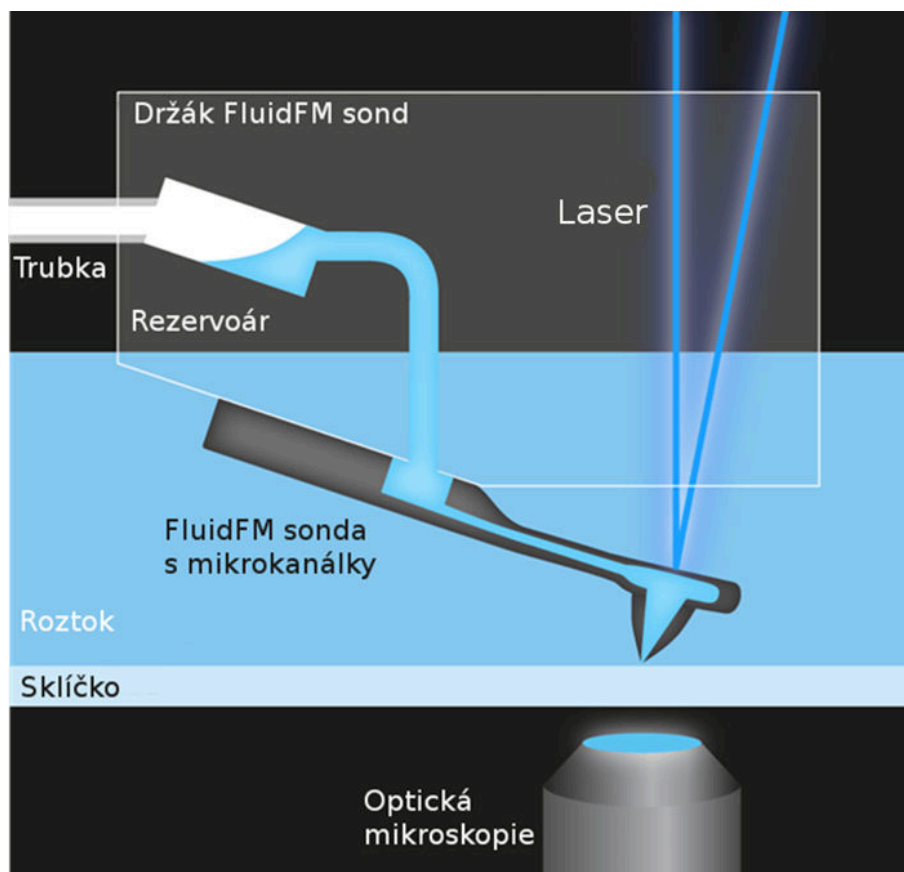
Potenciál DPN vedl postupně k vývoji speciálních sestav využívající mnoha paralelních hrotů s různými inkousty k tisku současně [97]. Nejvýznamnějším je komerční systém NSCRIPTOR od společnosti NanoInk, která fungovala mezi lety 2002–2013 [98]. NSCRIPTOR používal až 55 000 sond a speciální hardware se zpětnou vazbou pro depozici a zobrazování, systém Inkwell pro namáčení sond a vlastní software pro ovládání parametrů depozice a deponovaných tvarů. Tento systém výrazně zvyšoval rychlost tisku a bylo ukázáno, že může dosáhnout rychlosti tisku až přes $10^7 \mu\text{m}^2/\text{h}$ [99].

2.5.2. FluidFM

Zatímco pro zvýšení rychlosti tisku DPN se uplatnily sestavy s mnoha paralelními hroty, současně se vyvíjely způsoby, jak obejít další slabé stránky DPN: nutnost namáčení hrotů a nedostatek kontroly nad distribucí inkoustu na sondě a deponovaným objemem. To vedlo ke vzniku speciálních sond s mikrokanálky (také označované jako duté či mikrofluidní sondy), které jsou schopny inkoust na hrot kontinuálně dopravovat. Historický vývoj těchto sond spolu s konkrétními výrobními kroky, vlastnostmi a aplikacemi byl již podrobně zpracován v rámci mé bakalářské práce [100]. Nejvýznamnějším systémem využívající dutých sond je FluidFM vyráběný firmou Cytosurge [101]. Jedná se o komerčně úspěšný systém kombinující AFM a mikrofluidní sondy, od kterého se odvodila a pojmenovala samostatná SPM kategorie – fluidní silová mikroskopie.

Schéma mikrofluidního systému FluidFM je zachyceno na obrázku 2.11. Jednotlivé části tohoto systému jsou:

- **FluidFM sonda.** Dutá sonda s mikrokanálkem, který vede od hrotu skrze nosník až na čip sondy, kde ústí do malého rezervoáru. Pracuje v kontaktním módu. Vyrábějí se tři druhy těchto sond: Mikropipette (viz obr. 2.12a – sonda bez hrotu, pouze s aperturou na konci nosníku), Nanosyringe (viz obr. 2.12b – sonda s ostrým hrotem a aperturou na jeho stěně) a Nanopipette (viz obr. 2.12c – sonda s aperturou místo špičky hrotu). Sondy jsou vyrobeny z Si_3N_4 a na horní straně nosníku mají nanosenou odrazivou vrstvou z Au či Cr pro detekci ohybu odrazem laseru. Pro depoziční SPL se používá sonda Nanopipette. Životnost sond závisí na experimentálních



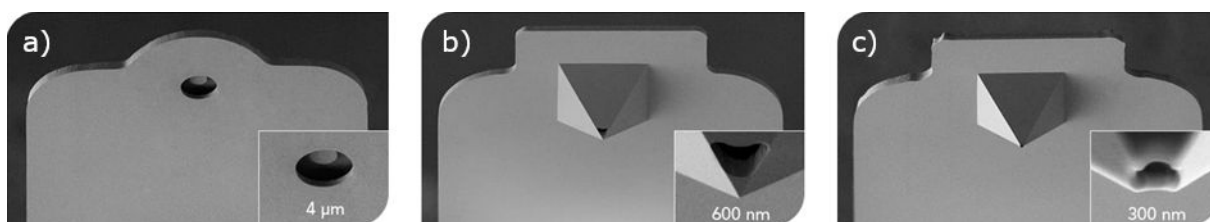
Obrázek 2.11: Schéma systému FluidFM [102].

podmínkách a na použitých postupech pro jejich plnění, čištění a skladování. Dle výrobce se tak životnost sond pohybuje v rozmezí jednoho experimentu až jednoho měsíce [103]. Výrobce také po domluvě nabízí duté sondy bez apertury, u kterých si může zákazník vytvořit libovolnou aperturu fokusovaným iontovým svazkem podle vlastních potřeb [104].

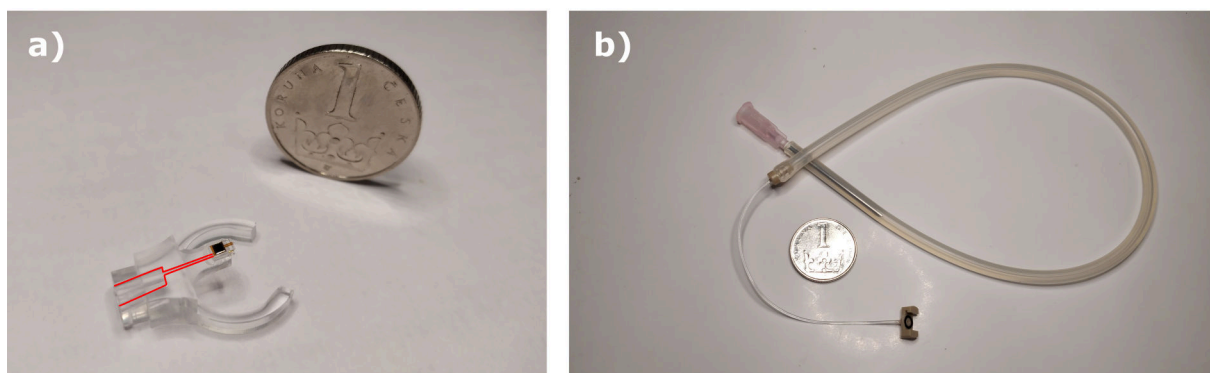
- **Držák FluidFM sondy** (viz obr. 2.13a). Je na něj nerozebíratelně nalepena FluidFM sonda. Makroskopickým kanálkem propojuje rezervoár na čipu sondy s externím rezervoárem integrovaným v samotném držáku o objemu 25 μl . Do externího rezervoáru se dávkuje pipetou vybraný inkoust. Dále držák slouží k fyzické manipulaci se sondou a její uchycení v mikroskopu. Je vyroben z PMMA (plexiskla). Označením „FluidFM sonda” budeme dále rozumět sondu i s držákem, nebude-li řečeno jinak.
- **Pneumatický konektor** (viz obr. 2.13b). Skládá se z plastové koncovky s těsnícím gumovým kroužkem, jež se krouživým pohybem napojí na konec držáku FluidFM sondy. Propojuje externí rezervoár v držáku s potrubím vedoucím do aktivního regulátoru tlaku. Výrobce doporučuje pneumatický konektor vyměnit po každých 30 použitích.
- **Aktivní regulátor tlaku.** S vysokou přesností ovládá relativní tlak v potrubí napojeném na rezervoár v držáku FluidFM sond a ovládá tak tok inkoustu sondou. Poskytuje rozsah relativních tlaků od -800 mbar do $+1\,000$ mbar s rozlišením $0,78$ mbar pro záporné a $0,98$ mbar pro kladné relativní tlaky [105]. Pro zaplnění mikrokanálek a přivedení inkoustu na hrot se zpravidla používá relativní tlak 300 mbar

až 500 mbar [106]. Proces plnění může trvat pár sekund až několik minut v závislosti na druhu inkoustu a sondy. Pro urychlení lze použít až maximální relativní tlak 1 000 mbar nebo připojit místo aktivního regulátoru tlaku injekční stříkačku jako zdroj ještě většího přetlaku [107]. Plnění sondy lze pozorovat z fluorescence v případech roztoků s fluorescenčním barvivem nebo z drobných změn v obraze z optického mikroskopu.

Firma Cytosurge nabízí k zakoupení samostatné FluidFM sondy, pneumatické konektory a další doplňky. Dále nabízí svůj samostatný, vysoce automatizovaný FluidFM systém zvaný FluidFM OMNIUM nebo adaptér FluidFM ADD-ON, který přemění AFM sestavy od podporovaných výrobců na FluidFM systém. Blíže jsou tyto produkty přiblíženy v mé bakalářské práci [100].



Obrázek 2.12: SEM snímek sond (a) Mikropipette, (b) Nanosyringe a (c) Nanopipette s detaily apertur [108].



Obrázek 2.13: (a) Fotka FluidFM sondy s červeně vyznačeným externím rezervoárem a makroskopickým kanálkem a (b) fotka pneumatického konektoru.

Parametry

Depozice systémem FluidFM se řídí hlavně parametry shodnými s DPN depozicí kapalných inkoustů. Zahrnuje ale i dva další parametry:

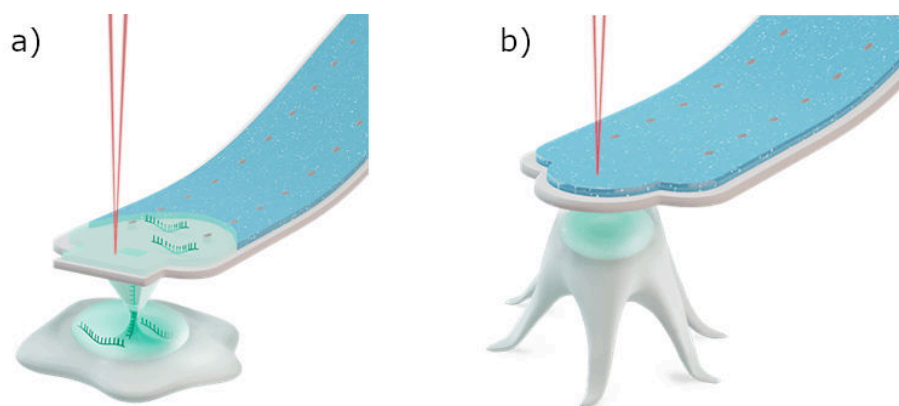
- *Průměr apertury.* S průměrem apertury na konci hrotu se zvětšuje poloměr špičky hrotu. Ten má vliv na tvar menisku, který se s průměrem zvětšuje a rozšiřuje tak tvar stopy a snižuje rozlišení depozice [109]. I přesto byla demonstrována stopa menší než průměr apertury a menisku [90]. Velikost apertury každé vyrobené sondy Nanopipette se může v jednotkách nanometrů lišit, což může způsobit nekonzistentní depozici napříč více sondami za totožných podmínek depozice a parametrů [110].

2.5. DEPOZIČNÍ SPL

- *Relativní tlak.* Po úspěšném přivedení inkoustu na hrot se relativní tlak v sondě využívá pro regulaci množství inkoustu na hrotu. Při nižším přetlaku je méně inkoustu na hrotu a lze tak dosáhnout menší stopy depozice. Příliš nízká hodnota přetlaku ale může vést k nekonzistentní depozici kvůli nedostatku inkoustu na hrotu. Při depozici glycerolu sondou Nanopipette na sklo za atmosférických podmínek bylo zjištěno, že přetlak 0–20 mbar vytváří stopy menší než 1 μm a přetlak 20–100 mbar stopy přibližně 5 μm [111]. Pomocí relativního tlaku může FluidFM dávkovat inkoust na povrch i v kapalném prostředí, ve kterém DPN depozice není účinná. V tomto prostředí totiž nevzniká vodní meniskus a povrchové napětí je nižší a s tím i související Laplaceův tlak. Díky nižšímu povrchovému napětí inkoustu v kapalném prostředí dosahuje FluidFM v tomto prostředí i lepšího rozlišení depozice [105].

Aplikace

Systém FluidFM se sondou Nanopipette byl využit pro depozici fluorescenčních či Au nanočástic v kapalině [112, 113], ke kontrolovanému uspořádání molekul [114] nebo vytváření struktur v hydrogelu [115]. Při tisku 3D struktur v atmosféře měla nejmenší stopa průměr kolem 600 nm [110]. Hlavní oblastí uplatnění pro FluidFM jsou ale experimenty v kapalném prostředí, které jsou významné pro biologické aplikace. Systém byl použit pro stimulaci neuronů [116] a injekci či extrakci (podtlakem) látek z jednotlivých buněk pomocí Nanosyringe [117, 118]. Dále lze pomocí Mikropipette měřit adhezi buněk [119], přemísťovat je [120] a vytvářet z nich struktury [121]. V neposlední řadě lze s FluidFM charakterizovat mechanické vlastnosti buněk jako s klasickým AFM systémem [122] nebo lze jeho užití dále rozšířit implementací elektrod [123, 124, 125].



Obrázek 2.14: Schéma (a) injekce do buňky a (b) měření adheze pomocí FluidFM [126, 127].

Výhody a nevýhody

FluidFM obsahuje mikrokanálky, které se mohou snadno ucpat, což je nejčastější příčina vyřazení sondy. Sondy se musí vhodně čistit a skladovat, aby se jejich životnost prodloužila. Inkousty musí být filtrované, aby neobsahovaly částice větší než apertura sondy. Dále musí být odplyněné a stabilní, aby se nevypařily uvnitř sondy. Nevýhodou FluidFM v kontextu SPL je větší depoziční stopa. V kapalném prostředí je díky nižšímu povrchovému napětí inkoustu menší, ale v pro nás relevantních atmosférických podmínkách bylo

při depozici s FluidFM demonstrováno nejlepší rozlišení ve vyšších stovkách nanometrů [110]. Limitujícím faktorem pro rozlišení depozice je průměr apertury, který má sonda Nanopipette 300 nm. Meister a kolektiv ale již dříve dosáhli rozlišení depozice v atmosféře pod 100 nm se sondou s 200nm aperturou [109]. FluidFM je ale více aplikováno v kapalném prostředí, kde představuje velice mocný nástroj v oblasti biologie. Největší výhodou tohoto systému tak je schopnost dopravit na povrch či nasávat z povrchu téměř jakoukoliv tekutinu s nanometrovou přesností až v objemu femtolitrů [128] a to ať už v kapalném prostředí nebo atmosférických podmínkách. To tomuto komerčně dostupnému systému zajišťuje širokou oblast využití.

2.6. Další litografické metody

Po představení jednotlivých SPL technik a jejich vlastností je důležité zasadit SPL obecně do kontextu dalších významných litografických metod a pojednat o jejich významných rozdílech a uplatněních.

2.6.1. Optická litografie

Asi nejvýznamnější litografickou metodou je optická litografie (OL). Jedná se o metodu využívající pro vytváření struktur ultrafialového záření, jež pro svoji funkci vyžaduje čisté prostory. Schematicky je zachycena na obrázku 2.15. Na vrstvu materiálu je nanášena vrstva fotorezistu. Rezist po vystavení UV záření přes masku změní svoji rozpustnost na vybraných místech. Jedná se o pozitivní (resp. negativní) rezist, když se exponované oblasti po působení roztoku vývojky rozpustí (resp. zachovají) a neexponované zachovají (resp. rozpustí). Vyvoláním tak dostáváme odhalené vybrané oblasti v rezistu. Vytvořený vzor tak může posloužit jako maska pro selektivní leptání nebo pro depozici tenkých vrstev. V posledním kroku je pak zbývající rezist odplaven i s případnou nechtěnou tenkou vrstvou (tzv. *lift-off*) a získáváme tak výsledný vzor. Za zmínku stojí také technika DWL (*direct write laser*). Jedná se o tzv. *maskless* techniku, která místo masky využívá rastrujícího fokusovaného laserového paprsku, jenž postupně exponuje vybrané oblasti dle softwarově definovaného vzoru [129].

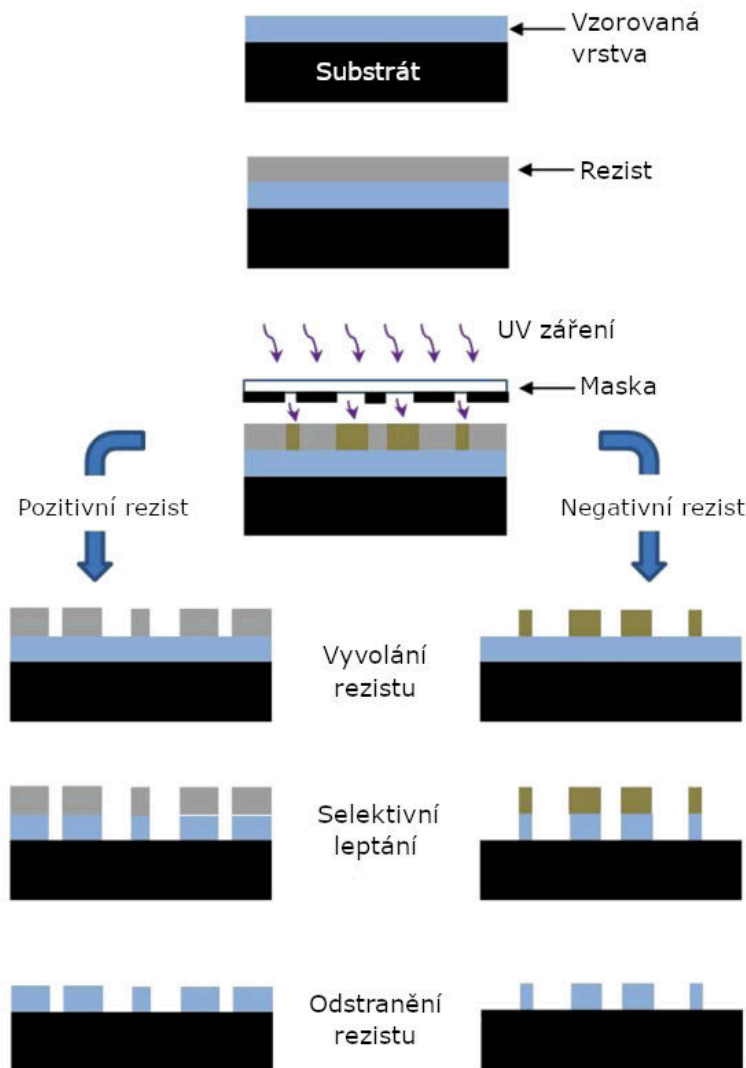
Rozlišení optické litografie ovlivňuje difrakce a tzv. optické *proximity* efekty³ expozice rezistu a procesu leptání. Proto se zlepšují způsoby osvětlení masky a její tvar, kvalita rezistu a procesu leptání a s výhodou se při optické litografii pro omezení difrakce využívá záření z oblasti hlubokého (DUV – *Deep Ultraviolet*) nebo extrémního (EUV – *Extreme Ultraviolet*) ultrafialového spektra [130]. Dalšího zlepšení rozlišení optické litografie se dosahuje výpočetní litografií. V kroku výpočetní litografie komplexní výpočetní model stanoví chyby expozice daného vzoru způsobené difrakcí a *proximity* efekty a koriguje výslednou masku tak, aby tyto efekty minimalizoval [131]. Rozsah rozlišení OL je schematicky zachycen na obr. 2.17.

2.6.2. Nanoimprint litografie

Nanoimprint litografie (NIL) vychází z principu, jenž můžeme pozorovat již při tisku pečetí. Využívá pevnou formu s vyhloubeným vzorem, který slouží jako razítko. Pracuje

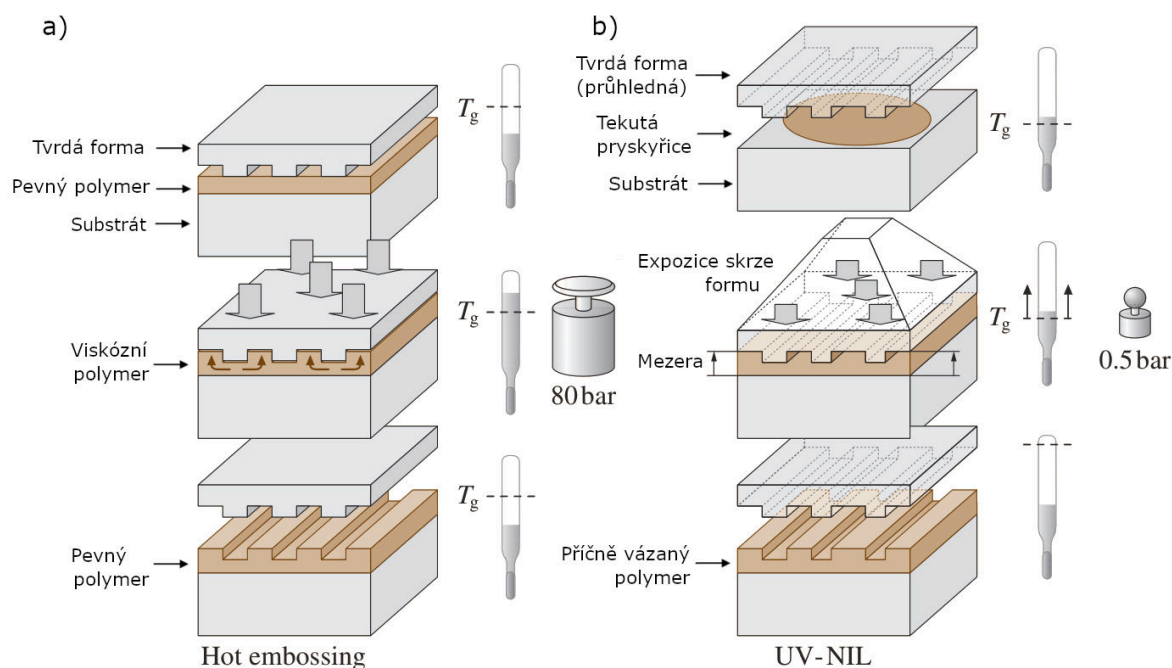
³Proximity efekt = vliv přítomnosti blízké struktury na proces v daném místě.

2.6. DALŠÍ LITOGRAFICKÉ METODY



Obrázek 2.15: Schéma procesu OL (převzato z [129]).

v čistých prostorech. Na substrát se nanese tenká vrstva polymeru. Ta se zahřeje, překoná se její teplota skelného přechodu T_g , stane se viskózní, forma se na vrstvu přitlačí vysokým tlakem a polymer kapilárními jevy zaujme tvar formy. Teplota se sníží, polymer se vytvrdí a forma se opatrně odstraní. Tím získáme výsledný vzor. Celý proces je vyobrazen na obrázku 2.16a a jedná se konkrétně o tzv. *hot embossing* NIL. Alternativní technikou je UV-NIL, neboli NIL založený na UV záření. Tato technika nevyžaduje zahřívání a vysoký tlak, ale používá tenkou vrstvu tekuté pryskyřice, která se po obtisknutí do průhledné formy osvítlí UV zářením. To vytvoří příčně vázaný polymer s vyšší teplotou skelného přechodu T_g , jenž tak zůstává vytvrzený (viz obr. 2.16b). Rozlišení metody je omezeno přítomnými defekty ve výsledném vzoru, které vznikají při odstraňování formy. Proto jsou pro lepší rozlišení kladeny vyšší nároky na materiál formy a tisknuté vrstvy a optimalizaci procesu vytvrzení a sejmutí formy (rozsah rozlišení NIL je schematicky zachycen na obr. 2.17) [132].



Obrázek 2.16: Schéma procesu (a) *hot embossing* NIL a (b) UV-NIL (převzato z [132]).

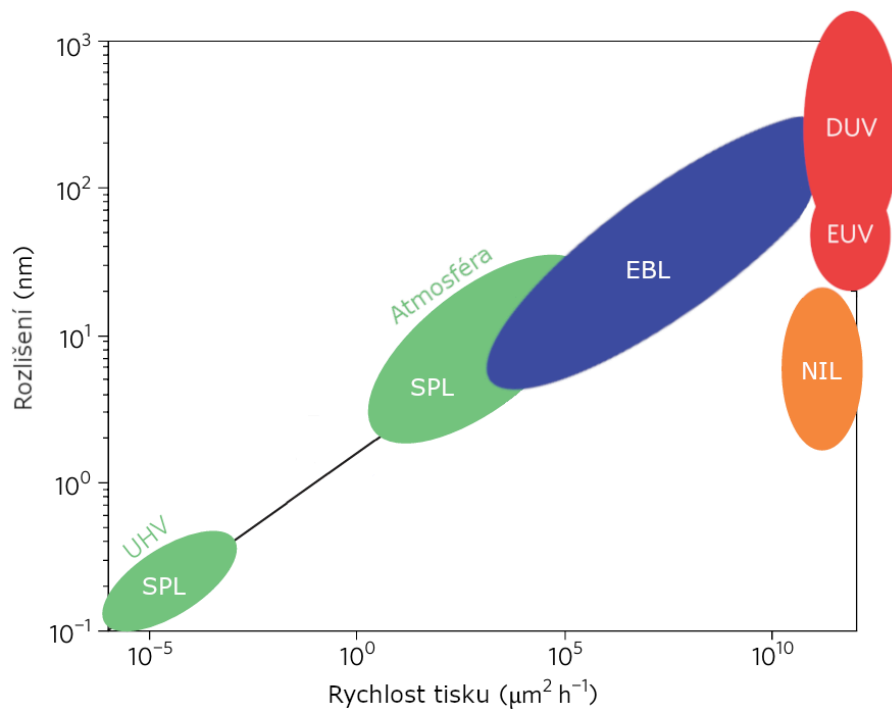
2.6.3. Elektronová litografie

Elektronová litografie neboli EBL (*Electron Beam Lithography*) pracuje na podobném principu jako DWL. Jedná se o *maskless* metodu, jež ale namísto laserového paprsku a fotocitlivých rezistů využívá elektronového svazku a odpovídajících rezistů citlivých na elektrony. Urychlené elektrony mají menší vlnovou délku a dosahují lepšího rozlišení než světlo ve viditelné či UV oblasti. EBL vyžaduje vakuum a typicky se provádí pomocí specializovaného elektronového litografu nebo rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM – *Scanning Electron Microscope*). Metoda je omezena minimální stopou elektronového svazku a charakterem jeho interakce s rezistem. Rozlišení podobně jako u optické litografie omezují *proximity* efekty expozice rezistu a procesu leptání (rozsah rozlišení EBL je schematicky zachycen na obr. 2.17) [133].

2.6.4. Porovnání litografických metod

Schematické porovnání zmíněných litografických metod z hlediska rychlosti tisku a rozlišení poskytuje obrázek 2.17. V rychlosti tisku dominuje OL a NIL nad EBL a SPL. Důvodem je, že OL a NIL k tisku využívají zmíněné speciální masky/formy, které umožňují tisknout vzor najednou na rozsáhlejší oblasti. Příprava těchto masek a forem je mnohdy komplexní a drahá, ale pro sériovou výrobu jsou tyto metody výhodné. EBL a SPL jsou *maskless* metody a tedy masky nepotřebují. To sebou nese úsporu na nákladech za masky a flexibilitu tisknutý vzor kdykoliv změnit a upravit. Nevýhodou je z toho vyplývající nižší rychlost tisku, jelikož svazek či hrot musí tisknutý vzor postupně naskenovat. Zlepšení v tomto směru přináší implementování více paralelně skenujících elektronových svazků v rámci EBL [134] nebo hrotů v rámci SPL [135]. U SPL navíc sériovou produkci brzdí postupné opotřebovávání hrotů a z toho vyplývající potřeba hroty průběžně obměňovat. EBL a SPL tak zatím nemohou zcela konkurovat rychlosti OL a NIL pro sériovou výrobu.

2.6. DALŠÍ LITOGRAFICKÉ METODY



Obrázek 2.17: Schematické porovnání rozlišení a rychlosti tisku vybraných nanolitografických metod (adaptováno z [18]).

Každá z metod má svoji oblast využití a mnohdy se vzájemně překrývají a doplňují. OL je dominantní v oblasti průmyslové výroby mikroelektroniky. Jedná se o prověřenou metodu schopnou sériově vyrábět struktury o mnoha vzájemně zarovnaných vrstvách. Ze zmíněných litografických metod má sice nejhorší rozlišení, ale s rozvojem EUV systémů a výpočetní litografie lze rozlišení OL dále vylepšovat za její předchozí limity a sériově vyrábět i nejnovější špičkové procesory. Neodmyslitelnou nevýhodou při překonávání limitů OL je fakt, že celý proces nabývá dále na komplexnosti, vyžaduje vyšší a vyšší výpočetní výkon a nejpokročilejší OL systémy se pak řadí k nejdražším litografickým systémům vůbec a mohou si je dovolit jen největší společnosti z mikroelektronického průmyslu. Vzhledem k rozšíření OL a know-how firem v této oblasti je ale cesta zlepšování OL pro průmyslovou výrobu zatím výhodnější než kompletní přechod na jinou litografickou metodu [136]. Další pokroky v OL předznamenává letos (2024) představený čip Blackwell B200 od společnosti Nvidia [137]. Spolu s knihovnou Nvidia cuLitho slibuje zrychlení výpočetní litografie, zlevnění produkce a další prostor pro zlepšení rozlišení litografie a miniaturizaci polovodičových součástek [138].

NIL má potenciál optické litografii v průmyslové výrobě konkurovat. Její proces vyžaduje méně kroků, může dosahovat i lepšího rozlišení a je výrazně levnější a méně energeticky náročná. Problematickým je ale tisk struktur s desítkami vrstev, jelikož může přitlačení formy zavést nepřesnosti do jejich vzájemného zarovnání. Uplatnění tak NIL nachází například v průmyslové výrobě fotonických prvků [136].

EBL spolu s SPL se jako *maskless* metody používají především ve výzkumu, na výrobu prototypů, litografických masek či opravu vadných kusů z výroby. SPL dosahuje obecně lepšího rozlišení a její proces vyžaduje méně kroků, ale EBL se vyznačuje relativně vyšší rychlostí tisku a jeho konzistencí. Na druhou stranu EBL vyžaduje sestavu shodnou se SEM. To zahrnuje vakuovou aparaturu, systém elektromagnetických čoček a další prvky. Sestava pro EBL je tak ve výsledku nákladná řádově jako sestava pro NIL [136]. SPL

2. AFM NANOLITOGRAFIE

tak vychází jako nejlevnější a procesně nejjednodušší *maskless* metoda. Mnohdy vyžaduje pouze základní AFM sestavu, převážně nepotřebuje vakuum ani čisté prostory a obejde se bez rezistů a vývojky, které mnohdy zanechávají na povrchu kontaminanty.

3. Využití SPL v nanofotonice

Nanofotonika je oblast fyziky zabývající se chováním světla a jeho interakcí s hmotou na nanometrové škále. Na přesně vyrobených nanostrukturách jsou interakce světla a hmoty vyvolány či dále zesíleny prostorovým omezením světelných a elektronových vln. Díky tomu vznikají nové fyzikální jevy, které dříve nebylo možné pozorovat za použití přírodních materiálů a konvenčních geometrií. Jejich zkoumáním se otvírají dveře k nevídané manipulaci se světlem, jež nachází využití při vývoji nových a vylepšování stávajících technologií v oblastech nelineární optiky, zachytávání světla, přenosu informací, optických spínačů, luminiscence, displejů nebo optických a biologických senzorů. [139, 140, 141, 142]

Nanofotonika pracuje s kvantově omezenými materiály (nanokrystaly, 2D materiály, kvantové dráty, atd.), plazmonickými nanostrukturami (kovové nanočástice, nanoantény, atd.), fotonickými krystaly a metamateriály. Tyto struktury se vyrábějí například chemickou syntézou či pomocí litografických metod. Z litografických metod představených v podkapitole [Další litografické metody](#) nachází v nanofotonice největší využití EBL a NIL [143, 144, 145]. Metoda SPL se naproti tomu v nanofotonice využívá méně, ale i přesto se tu některé její techniky úspěšně uplatňují. V dalším textu si využití SPL v nanofotonice na konkrétních příkladech blíže popíšeme.

3.1. Mechanická SPL

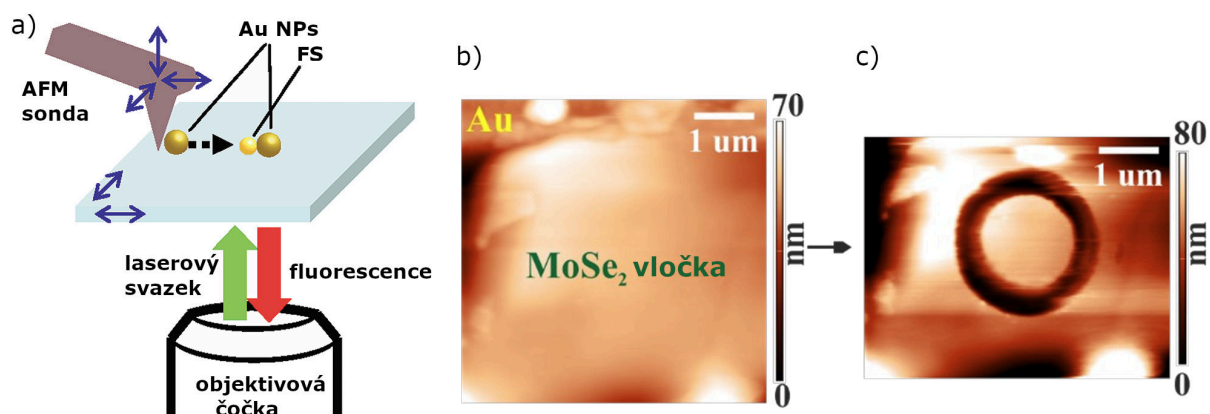
Chen a kolektiv použili m-SPL pro výrobu samostatných Au nanodrátů, na nichž zkoumali rezonanci lokalizovaných povrchových plazmonů [146]. Na SiO_2/Si substrát s vrstvou nanесли metodou *spin coating*¹ vrstvu roztoku PMMA v chlorbenzenu. Po vypečení substrátu byla na jeho povrchu utvořena vrstva PMMA. Pomocí m-SPL byly do této vrstvy vytvořeny přesně definované vrypy určující oblast budoucích nanodrátů. Napařováním elektronovým svazkem byla následně na substrát nanesena adhezní vrstva Ti a poté vrstva Au o tloušťce 7 nm až 30 nm. V posledním kroku byl proveden *lift-off* vrstvy PMMA. Tím na povrchu substrátu zůstaly pouze vrstvy Ti a Au tvořící výsledné nanodráty v místech definovaných pomocí m-SPL o šířce kolem 70 nm. U vyrobených nanodrátů byly zkoumány rezonanční módy lokalizovaných povrchových plazmonů v závislosti na jejich délce. Podobným způsobem byl pro srovnávací analýzu vyroben soubor Au nanoteček o průměru kolem 72 nm.

S využitím m-SPL lze také manipulovat s Au nanočásticemi (dále také NP/NPs) a vytvářet tak „plazmonické molekuly”. Bylo ukázáno, že přesunutí dvou Au NPs do blízkosti fluorescenční kuličky (FS) vedlo k její zesílené fluorescenci (viz obr. 3.1a) [147]. V další publikaci [148] autoři použili m-SPL manipulaci pro rozmístění Au NPs do plazmonických molekul okolo uhlíkové nanotrubičky a pozorovali zesílení ramanovského signálu.

Pomocí m-SPL se tak může pohybovat s jednotlivými plazmonickými NPs a vytvářet tak plazmonické struktury. Struktury lze také vytvářet ve vrstvě anorganických NPs jejich mechanickým odstraňováním, ale vzhledem k adhezi a seskupování NPs je obtížné tak vytvářet rovnoměrné struktury. Chen a kolektiv tento nedostatek odstranili použitím vrstvy PMMA jako rezistu (viz obr. 3.2a) [150]. Syntetizované Au NPs se elektrostatickou interakcí uspořádaly do vrstvy na povrchu substrátu SiO_2/Si chemicky upraveném vrstvou

¹Technika nanosení tenké vrstvy kapalného materiálu na povrch pomocí rotačního pohybu.

3.1. MECHANICKÁ SPL



Obrázek 3.1: (a) Schéma vytvoření plazmonické molekuly. Převzato z [147]. (b) AFM topografie povrchu vybrané MoSe₂ vložky a (c) vytvořený kruhový rezonátor. Převzato z [149].

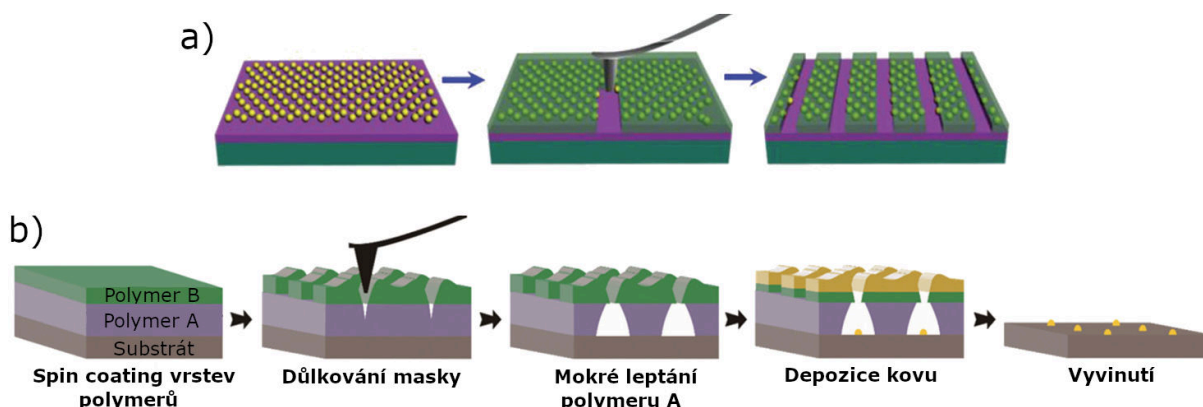
APTMS (aminopropyltriethoxysilane). Dále byla nanosená vrstva roztoku PMMA metodou *spin coating*, která tak zalila Au NPs. Po jejím vypečení vznikla výsledná PMMA vrstva, jež pak sloužila jako rezist pro vytváření vrypů ve vrstvě NPs pomocí m-SPL v pokleповém módu. V oblasti vrypů tak byla odstraněna vrstva PMMA spolu s obsaženými NPs. Výsledné čáry obsahovaly rovnoměrně rozmístěné Au NPs pod vrstvou PMMA. Měli periodicitu 300 nm a šířku 200 nm. PMMA lze následně rozpustit v acetonu a získat multiplexové struktury plazmonických NPs. Alternativně lze struktury vytvořit použitím menší oscilační amplitudy při m-SPL. To umožní selektivně odstranit pouze vrstvu PMMA a odhalit tak NPs. Vyrobeny byly také struktury obsahující nanotyčinky. Struktury vyrobené touto technikou byly testovány v rámci článku i v OLED zařízení.

Borodin a kolektiv ukázali možnosti využití m-SPL pro výrobu nanofotonických zařízení založených na mnohavrstevnatých dichalkogenidech přechodných kovů, když vyrobili kruhový rezonátor z MoSe₂ [149]. Sloupnutím lepicí pásky z povrchu MoSe₂ získali mnohavrstevnaté vložky. Ty byly přeneseny na Si substrát pokrytý 50 nm vrstvou Au. Vybrali vložku s tloušťkou srovnatelnou s vlnovou délkou světla v MoSe₂ (70 nm) (viz obr. 3.1b). Pomocí m-SPL v kontaktním módu s diamantovým hrotem byl na této vložce po několika opakováních odstraněn materiál ve tvaru mezikruží s vnějším průměrem 3,3 μm a vnitřním 1,5 μm (viz obr. 3.1c). Vzniklý rezonátor z MoSe₂ vykazoval ve fotoluminiscenční spektroskopii čtyři maxima posunutá oproti jednomu maximu okolní vložky, která byla posunuta do vyšších vlnových délek.

Mechanická SPL také našla využití při výrobě pole nanodisků a nanotrojúhelníků pro plazmonické aplikace [151]. Postup je schematicky zachycen na obrázku 3.2b. Na skleněný substrát byla nanosená metodou *spin coating* vrstva polymeru A (PMGI SF5) jako tzv. *sacrificial layer*² a na ni dále vrstva polymeru B (mr-I 8010R) jako maska. Pomocí m-SPL byly vytvořeny do polymeru B lokálně důlky. Hodnota přítláčné síly byla optimalizována tak, aby hloubka důlků mírně přesahovala tloušťku vrstvy polymeru B a důlky tak zasahovaly i do polymeru A. Skrz tyto důlky se polymer A v oblastech pod důlky odstranil mokřým leptáním zatímco polymer B zůstal zachován jako maska s dírkami. Následně byla nanosená adhezní vrstva Ti a vrstva Au či Ag pomocí napařování elektronovým svazkem. V místech důlků byly tak tyto vrstvy nanoseny přímo na povrch skleněného substrátu,

²Obětní vrstva, neboli dočasná vrstva, jež zprostředkovává výrobu struktur a je později odstraněna.

zatímco mimo důlky vrstvy zůstaly na masce tvořené vrstvou polymeru B. Dále následovalo odplavení (*lift-off*) polymeru B a odstranění zbytků polymeru A ve vývojce. Po očištění substrátu tak na jeho povrchu zůstaly pouze Au či Ag nanostruktury definované aperturou dírek po procesu m-SPL a tedy průřezem použitého hrotu. Při použití kuželovitěho hrotu pro vytvoření důlků se tak jednalo o nanodisky a v případě hrotu ve tvaru třístranného jehlanu byly vyrobenými strukturami nanotrojúhelníky. Jejich rozměry se upravovaly hloubkou důlků a tedy přítláčnou silou při m-SPL. Takto byla demonstrována výroba pole nanodisků s průměry nejméně 60 nm a nanotrojúhelníků se základnou délky menší než 140 nm. Výroba prokázala vysokou opakovatelnost a zanedbatelné opotřebení hrotu.



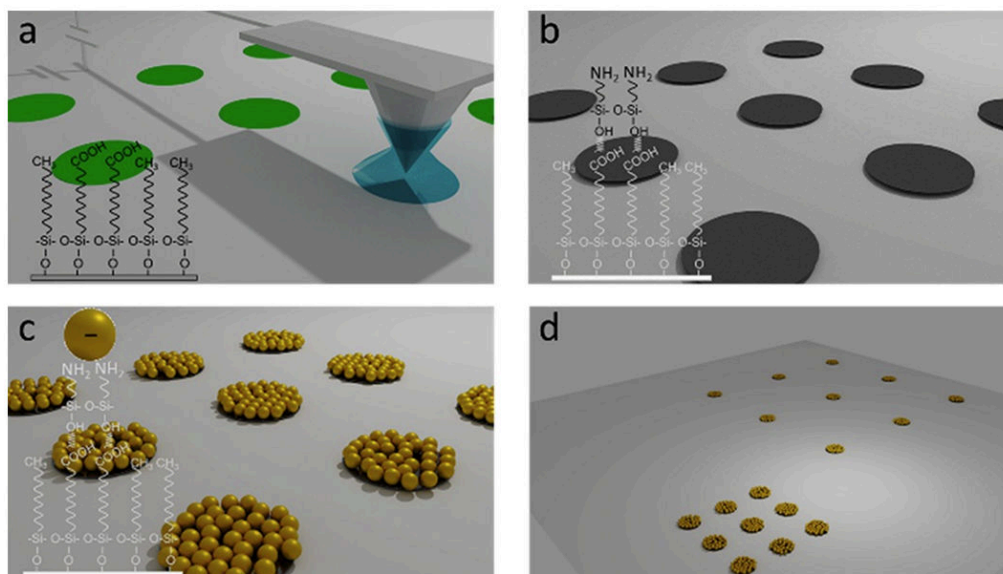
Obrázek 3.2: (a) Schéma výroby čar z Au NPs [150] a (b) schematický postup výroby pole nanodisků či nanotrojúhelníků. Převzato z [151].

3.2. Oxidační SPL

Oxidační SPL byla použita pro výrobu pole shluků Au NPs, které může sloužit jako substrát pro povrchově zesílenou Ramanovu spektroskopii (SERS) [152]. Na substrát p-dotovaného Si byla nanosená samouspořádaná monovrstva OTS (octadecyltrichlorosilane). Pomocí o-SPL v kontaktním módu se chemické zakončení $-\text{CH}_3$ vrstvy OTS lokálně konvertovalo na polární $-\text{COOH}$ (obr. 3.3a). Po ponoření substrátu do roztoku APTMS se vrstva molekul APTMS selektivně samouspořádala na tečkách z procesu o-SPL s chemickým zakončením $-\text{COOH}$ a zbytek neselektivně adsorbovaných molekul byl z povrchu substrátu odplaven (obr. 3.3b). Samouspořádané molekuly APTMS byly využity pro elektrostatické navázání syntetizovaných Au NPs a vytvořili se tak shluky NPs v oblastech teček definovaných pomocí o-SPL (obr. 3.3c). Jeden shluk tvořilo 20 až 30 NPs o průměrech 10 nm až 15 nm. Vzdálenosti NPs v jednom shluku byly menší než 5 nm, což je výhodné pro plazmonové párování a SERS měření.

Zhao a kolektiv využili o-SPL pro výrobu grafenových nanostužek, které fungovaly jako plazmonické vlnovody, v nichž pozorovali módy s nízkými ztrátami [153]. Na substrát SiO_2/Si byla přenesena grafenová vrstva sloupnutá z povrchu grafitu. Pomocí o-SPL byla vrstva grafenu pod hrotem selektivně leptána a odstraněna za použití střídavého napětí o vysoké frekvenci, což vedlo k vytvoření periodického pole zmíněných grafenových nanostužek. Pro další zvýšení kvality byly nanostužky zespodu a svrchu obaleny vločkou hBN (hexagonal boron nitride). Následně byly nanostužky napojeny na hradlo-

3.2. OXIDAČNÍ SPL

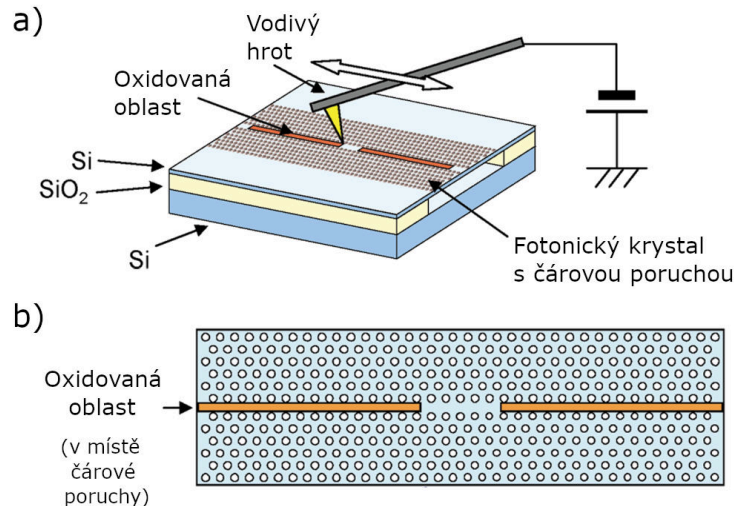


Obrázek 3.3: (a) Schematické znázornění lokální konverze vrstvy OTS pomocí o-SPL, (b) samouspořádání molekul APTMS a (c) navázání Au NPs. (d) Schéma polí s různými rozestupy teček [152].

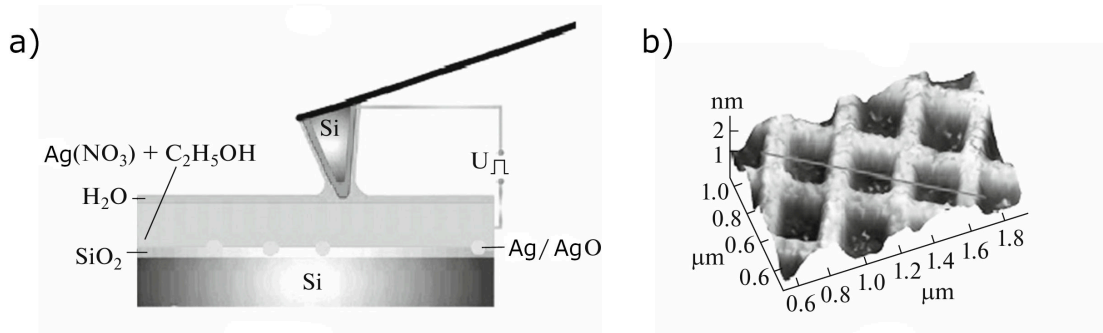
vou elektrodu tvořenou vrstvami 5 nm Cr a 100 nm Au, jež byly nanášeny napařováním elektronovým svazkem. Plazmony byly na nanostužce excitovány ve vakuu a za nízkých teplot pomocí pozlaceného AFM hrotu a laseru o vlnové délce 10 μm . Vzniklé plazmonické módy v nanostužce pak byly zkoumány pomocí SNOM. Hrot také sloužil jako anténa pro rozptýlení lokální optické intenzity z nanostužky do dalekého pole pro detekci.

Oxidační SPL může také najít využití při vytváření optických nanodutin s ultravysokým činitelem jakosti pro fotonická zařízení [154]. Na substrátu *silicon-on-insulator* byl vytvořen fotonický krystal s umělou čárovou poruchou. Pomocí o-SPL byla provedena selektivní lokální anodická oxidace části této čárové poruchy (viz obr. 3.4a). Jednalo se například o dvě oblasti 10,2 μm x 0,73 μm s 2,4 μm mezerou mezi nimi (viz obr. 3.4b). To vedlo k lokální modifikaci indexu lomu a tloušťky fotonického krystalu v této oblasti, jejímž výsledkem byl vznik uzavřenému módu v oblasti poruchy fotonického krystalu. Vlastnosti takto vzniklé optické nanodutiny jako jsou rezonanční vlnová délka či velikost činitele jakosti lze měnit pomocí parametrů o-SPL procesu.

Jak bylo zmíněno v části [Další použití elektrického pole pro SPL](#), elektrické pole nemusí sloužit při SPL pouze k lokální anodické oxidaci. Shagurina a kolektiv využili depozici indukovanou elektrickým polem pro výrobu polí kovových nanostruktur pro fotonická zařízení [155]. Schéma tohoto procesu je zachyceno na obrázku 3.5a. Substrát Si dotovaný B (p-typ) byl ponořen do roztoku AgNO_3 , ethanolu a destilované vody, dokud se na jeho povrchu nevytvořila nasycená vrstva. Na vzduchu za pokojové teploty se poté přistoupilo k napěťové SPL v kontaktním módu, která elektrickým polem lokálně rozložila stříbrné soli v nasycené vrstvě na povrchu substrátu a na vybraných místech tak vytvářela Ag/AgO nanostruktury na povrchu substrátu (viz obr. 3.5b). Byl prozkoumán vliv parametrů litografického procesu na výsledné rozměry struktur. Vytvořené Ag mřížky měly periodu 390 nm až 400 nm. Šířka čáry nepřekročila 100 nm.



Obrázek 3.4: (a) Schéma vytváření optických nanodutin pomocí o-SPL a (b) vyobrazení modifikované oblasti. Převzato z [154].

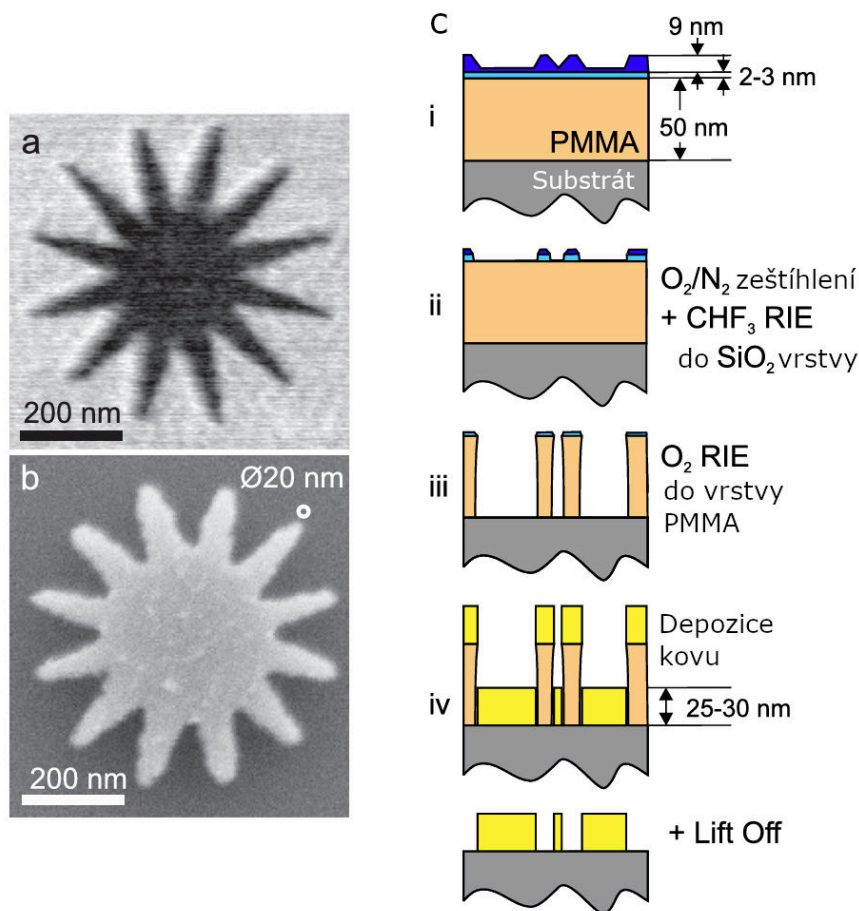


Obrázek 3.5: (a) Schéma depozičního procesu Ag/AgO nanostruktur indukovaného napětovou SPL a (b) topografie vytvořené mřížky. Adaptováno z [155].

3.3. Tepelná SPL

Tepelná SPL může být využita pro vytváření kovových nanostruktur s rozlišením pod 20 nm [156]. Schéma výroby takových struktur je vyobrazeno na obrázku 3.6c. Na Si substrát byla nanosená 53nm vrstva PMMA, na kterou bylo tepelným napařováním nanosená 2nm vrstva SiO₂. Na ni byla nanosená 9nm vrstva PPA pro t-SPL. Pomocí zmíněného t-SPL byla vrstva PPA sublimací lokálně zeštíhlena o 4 nm (viz obr. 3.6c(i)). Vystavením O₂/N₂ plazmatu byla vrstva PPA dále zeštíhlena. V místech po t-SPL procesu byla odhalena vrstva SiO₂, zatímco mimo tyto oblasti zbyla 3nm vrstva PPA. Za použití reaktivního leptání pomocí iontů CHF₃ (RIE) byla odstraněna vrstva SiO₂ na odhalených místech (viz obr. 3.6c(ii)). Dalším následným reaktivním leptáním pomocí iontů O₂ byla na těchto místech odstraněna vrstva PMMA a odhalen Si substrát (viz obr. 3.6c(iii)). Následovala depozice 25nm tenké vrstvy Ni napařováním elektronovým svazkem a *lift-off* zbylého PMMA v acetonu, což na povrchu Si substrátu zanechalo Ni nanostruktury definované t-SPL procesem (viz obr. 3.6c(iv)). Byla tak vyrobena například hvězdice s průměrem 500 nm a rameny dlouhými 150 nm a úzkými méně než 30 nm (viz obr. 3.6b). Dalším příkladem jsou Au kontakty s průřezem 250 nm × 40 nm pro InAs nanodráty.

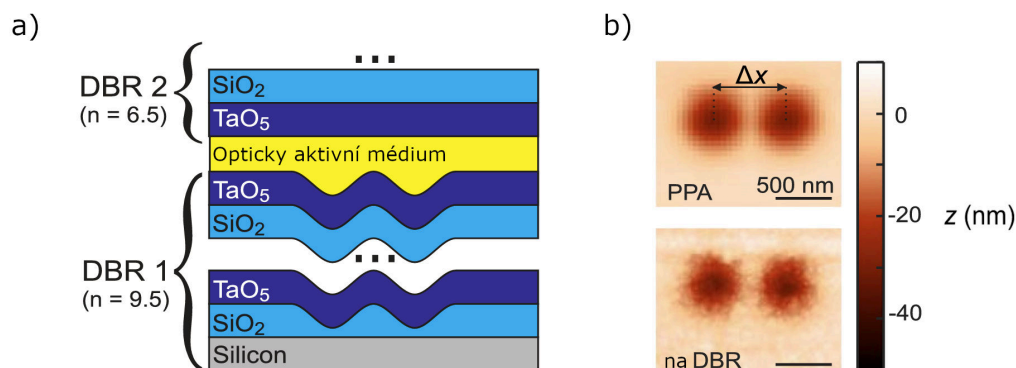
3.3. TEPELNÁ SPL



Obrázek 3.6: (a) Topografie hvězdicového vzoru vytvořeného pomocí t-SPL do vrstvy PPA a (b) topografie výsledné kovové nanostruktury po procesu *lift-off*. (c) Schéma jednotlivých kroků depozice. Adaptováno z [156].

Rawlings a kolektiv použili t-SPL pro vytváření 3D profilů v Si a SiO₂ a výrobě fotonických molekul s nastavitelnou interakční silou [157]. Vytvořili model pro jejich svépomocí vyrobeného t-SPL systému pracujícího v uzavřené smyčce. Tento model vztahoval parametry t-SPL k pozorovatelným veličinám pro přesné ovládnutí hloubky tisku. Pro samotnou výrobu 3D struktur byl použit Si substrát či SiO₂/Si substrát. Na něj byla nanášena 3 nm vrstva PMMA pro tepelnou izolaci a následně 65 nm vrstva PPA. Pomocí t-SPL byly ve vrstvě PPA odstraňováním materiálu vytvořeny 3D struktury jako sinové vlnky o periodě 1,5 μm, fázová destička o průměru 5 μm či vertikální mikrodutiny s gaussovským profilem o pološířce 450 nm a hloubce 30 nm (viz obr. 3.7b PPA). Tyto struktury byly přeneseny na substrát pomocí optimalizovaného reaktivního iontového leptání (RIE). Z gaussovských mikrodutin na substrátu SiO₂/Si byly v rámci článku dále vyrobeny optické mikrodutiny s vysokým činitelem jakosti formující fotonické molekuly. Schéma na obrázku 3.7a zachycuje vrstvy, ze kterých se taková molekula skládá. Na substrát s mikrodutinami byly střídavě nanášeny vrstvy TaO₅ a SiO₂ tvořící periodicky proměnný index lomu pro vytvoření spodního distribuovaného braggova reflektoru (DBR), který kopíroval povrch substrátu (viz obr. 3.7b (na DBR)). Na DBR byla nanášena vrstva roztoku opticky aktivního média (0,1 % kumarinu v toluenu) a na něj další DBR. Optické módy v aktivním

médiu tak byly vertikálně omezeny pomocí dvojice DBR a horizontálně díky mikroductině definované pomocí t-SPL v původním substrátu, jejíž tvar opticky aktivní médium převzalo. Bylo vyrobeno pole 6×6 dvojic takových mikroductin s proměnnou vzájemnou vzdáleností. Takové pole bylo opticky excitováno a autoři pozorovali dvě oddělená emisní maxima odpovídající štěpení energiových módů takto vytvořených fotonických molekul a tedy síle jejich vazby.

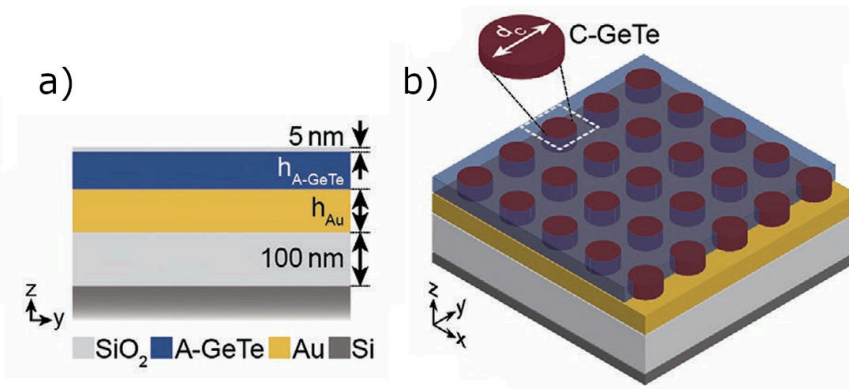


Obrázek 3.7: (a) Schéma vrstev tvořící fotonickou molekulu. (b) Topografie dvojice mikroductin vytvořených na PPA a po deposici prvního DBR pro vytvoření fotonické molekuly. Převzato z [157].

Nanofotonické struktury lze také vyrábět pomocí změny struktury lokálně indukované t-SPL. V publikaci Michela a kolektivu byla t-SPL využita pro lokální krystalizaci GeTe pro výrobu laditelných metapovrchů [158]. Na Si substrát byla nanosená 100nm vrstva SiO_2 , následně vrstva Au a vrstva amorfního GeTe (A-GeTe). Nakonec byla na A-GeTe nanosená 5nm ochranná vrstva SiO_2 pro zamezení oxidace a výparu vrstvy GeTe. Schéma takto nanosených vrstev je zachyceno na obrázku 3.8a. Dále se přistoupilo k procesu t-SPL, kdy žhavený hrot lokálně indukoval změnu fáze GeTe z amorfního (A-GeTe) na krystalickou (C-GeTe) a vytvořil tak čtvercové pole krystalických nanodisků o periodě 500 nm v amorfním GeTe (viz obr. 3.8b). Byla modelována závislost průměru nanodisků na době kontaktu t-SPL. Průměr vyrobených nanodisků se nacházel v rozmezí 25 nm až 475 nm a zkoumalo se, jak průměr ovlivnil rezonanční módy nanodisků. Tloušťka Au vrstvy a amorfního GeTe vrstvy spolu s průměrem nanodisků byly optimalizovány pro dosažení nejlepší absorpce a laditelnosti takto vyrobeného metapovrchu.

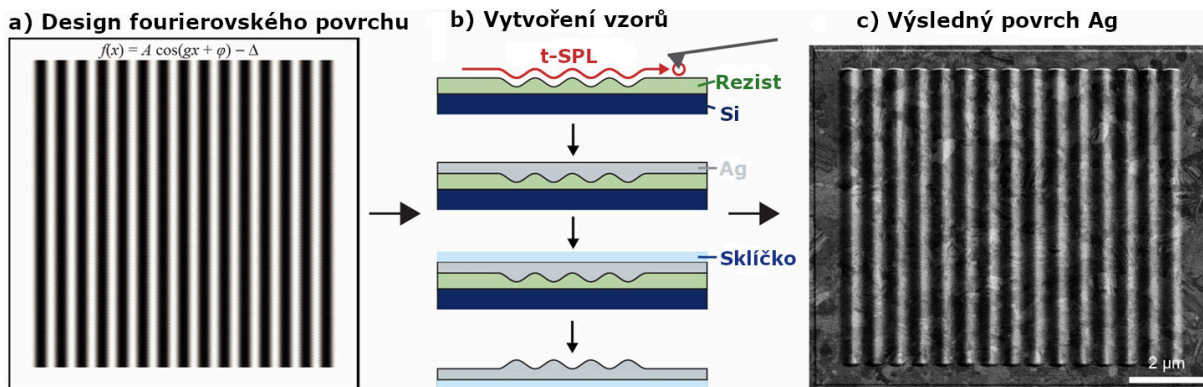
Lassaline a kolektiv ukázali, že lze t-SPL využít pro vytváření libovolných 3D struktur do vloček hBN (hexagonal boron nitride), které mají uplatnění v 2D elektronice a fotonice [159]. Vložka umístěná na substrátu byla pokryta vrstvou polymerového rezistu, do kterého byly pomocí t-SPL vytvořeny 3D struktury (*grayscale patterning*, viz obr. 2.1c), jež se následně přenesly reaktivním iontovým leptáním na povrch hBN vločky. Takové ovládání tvaru, tloušťky a profilu těchto vloček umožňuje ovládat tok fotonů, elektronů a excitonů v této struktuře, což lze využít v nových zařízeních. V rámci publikace byly takto vyrobeny fotonické mikroelementy jako fázové destičky, mřížkové vazebné členy a čočky, jejichž funkčnost byla demonstrována konstrukcí optické mikroductiny o vysoké kvalitě. Prozkoumána byla také výroba elektronických Fourierových ploch na vločce hBN. Podobným způsobem byla t-SPL použita další výzkumnou skupinou pod vedením Lassalineho pro výrobu optických fourierovských povrchů mikrometrových rozměrů [160]. Takové povrchy

3.4. DEPOZIČNÍ SPL



Obrázek 3.8: (a) Schéma nanosených vrstev pro výrobu laditelných metapovrchů a (b) 3D schéma vyobrazující nanodisky krystalického GeTe (C-GeTe) vytvořených ve vrstvě amorfního GeTe (A-GeTe) pomocí t-SPL. Rozměry h_{A-GeTe} , h_{Au} a d_c vyjadřují po řadě tloušťku vrstvy A-GeTe, Au a průměr C-GeTe nanodisků [158].

umožňují pomocí difrakce modifikovat elektromagnetické signály a nacházejí uplatnění v optických zařízeních a fotonice. Jejich výroba je schematicky zachycena na obrázku 3.9b. Při výrobě byla do polymerového rezistu na Si substrátu pomocí t-SPL vytvořena 3D struktura podle softwarově definovaného vzoru (*grayscale patterning*, viz obr. 3.9a). Na vrstvu takto upraveného polymeru je tepelným napařováním nanosená opticky tlustá vrstva Ag. Poté je na vrstvu Ag nanosená vrstva epoxidového lepidla a přiloženo mikroskopové sklíčko. UV zářením se lepidlo vytvrdí a vrstva Ag z polymeru sejme, přičemž si na spodní straně zachovává strukturu optického fourierovského povrchu definovaného pomocí t-SPL na polymerovém rezistu (viz obr. 3.9c). V rámci článku byly analyticky navrženy a vyrobeny periodické a neperiodické povrchové vzory s plynulou kontrolou nad jejich hloubkou a prostorovým rozlišením menším než vlnová délka světla.

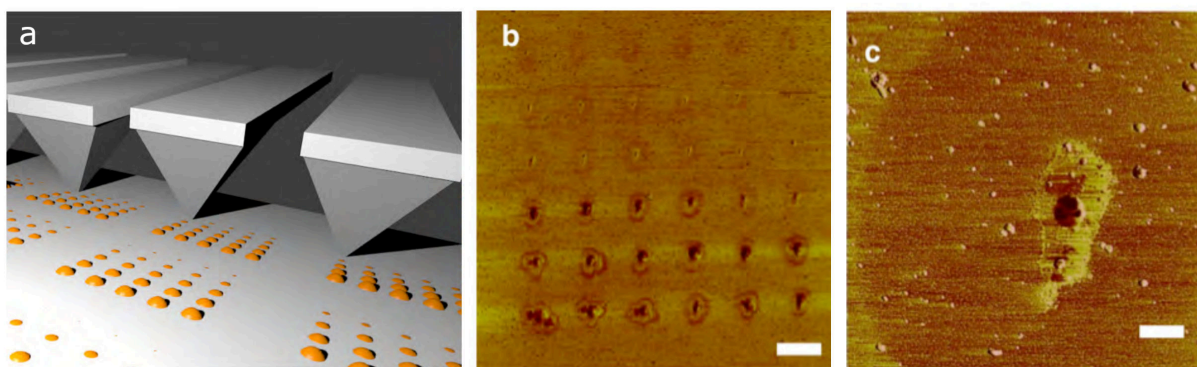


Obrázek 3.9: Schéma výroby fourierovských povrchů pomocí t-SPL [160].

3.4. Depoziční SPL

DPN bylo využito pro depozici kvantových teček na mikroskopové sklíčko [161]. Byl použit systém paralelních hrotů od společnosti NanoInk, jehož ilustrace je zachycena na obrázku 3.10a. Jako inkoust sloužil roztok stabilizovaných kvantových teček (CdSe jádro, ZnS

slupka) v toluenu, který byl smíchán s cholesterolem a DOPC (1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine). Pro zajištění ideálního smáčení hrotu a přenosu kapalného inkoustu na povrch pro depozici byl experimentálně optimalizován poměr roztoku kvantových teček ku cholesterolu a DOPC. Po tisku dvou až tří mřížek teček 6×6 bylo třeba hrot znovu namočit. Průměry stopy se s tiskem zmenšovaly (viz obr. 3.10b). Stopa kvantových teček se pohybovala v rozmezí od $3 \mu\text{m}$ do 500 nm . DOPC a cholesterol vytvářely kolem stop kvantových teček skvrny o rozměrech až $5 \mu\text{m}$ (viz obr. 3.10c). Změny relativní vlhkosti a času na bod neměly vliv na velikost stopy kvantových teček, ale ovlivňovaly velikost skvrn od cholesterolu a DOPC. To je zapříčiněno tím, že kvantové tečky vytvářely shluky, což měly menší mobilitu a zůstávaly tak ve středu stopy. Pro analyzování optických vlastností kvantových teček a vlivu přimíchaného cholesterolu a DOPC bylo užito měření fotoemisních spekter stop pomocí mikro spektrometru.

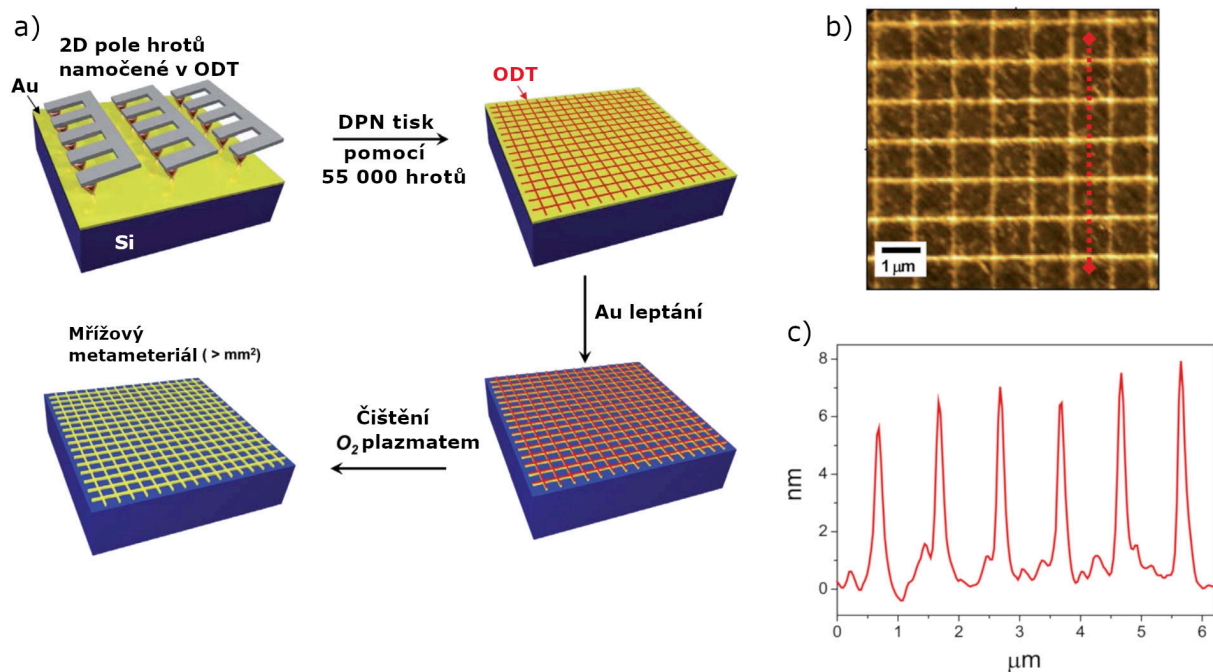


Obrázek 3.10: (a) Schéma depozice pomocí DPN systému od společnosti NanoInk. Na (b) fázovém obraze získaném AFM měřením naneseného pole 6×6 pozorujeme zmenšování teček v průběhu depozice (vyznačené měřítko činí $10 \mu\text{m}$). U (c) detailu nanesené tečky pozorujeme v temném fázovém kontrastu shluk kvantových teček uprostřed, kolem něj DOPC a dále od středu levý okraj kruhové mapy cholesterolu (vyznačené měřítko činí 500 nm) [161].

Podobně bylo DPN uplatněno při depozici opticky aktivních organických barviv na SiO_2/Si substrát [162]. Byla použita čtyři různá barviva: rhodamin 6G, kumarin 6, acid red 8 a fluorescein. Inkoust tvořila barviva rozpuštěná ve vodě či ethanolu. Po namočení hrotu byl inkoust vysušen a depozice probíhala v difuzním režimu. Byl zkoumán vliv parametrů DPN procesu na velikost stopy. Obecně se tečky zmenšovaly s časem na bod a čáry ztenčovaly s rychlostí (jak bylo popsáno v *Depoziční SPL*). Nanášenými vzory byly čáry a pole teček. Nejmenší průměr tečky byl dosažen s rhodaminem 6G a činil přibližně 100 nm . Nejužší čára byla dosažena s fluoresceinem a měla šířku kolem 50 nm .

Pomocí DPN systému s 55 000 paralelními hroty od společnosti NanoInk byly vyrobeny plazmonické Au nanostruktury na oblasti 1 cm^2 [163]. Proces výroby je zachycen na obrázku 3.11a. Na Si substrát byla nanášena 1 nm adhezní vrstva Ti a 8 nm vrstva Au pomocí tepelné depozice. Na pole hrotů NanoInk systému byla výpary nanášena vrstva inkoustu ODT. Za pomoci tohoto systému byla na povrch Au vytvořena mříž ze samospořádaného ODT (šířka 100 nm), která sloužila jako rezist pro následné okamžité mokré leptání vrstev Au a Ti. Po vyleptání Au a Ti mimo místa s vrstvou ODT se zbývající ODT odstranilo O_2 čištěním v plazmatu. Topografie vytvořené mřížky a její profil je vyobrazen po řadě na obrázcích 3.11b,c. Plazmonická rezonance takto vyrobené struktury byla měřena elipsometrem a měření bylo doplněno numerickou simulací.

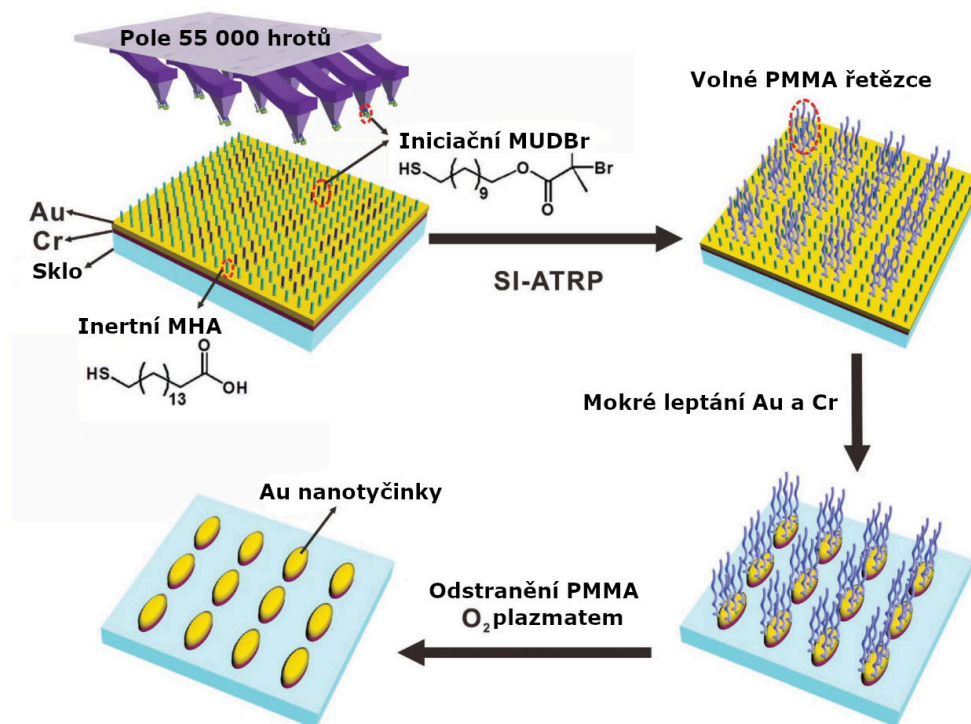
3.4. DEPOZIČNÍ SPL



Obrázek 3.11: (a) Schéma výroby plazmonické Au mříže. (b) Topografie vytvořené mříže a (c) její profil. Adaptováno z [163].

Chen a kolektiv taktéž použili pole 55 000 hrotů pro výrobu Au nanostruktur pro nanofotonické aplikace [164]. Proces výroby je zachycen na obrázku 3.12. Na skleněný substrát byla tepelným napařováním nanesena adhezní vrstva Cr a vrstva Au. Substrát byl ponořen do roztoku MHA (16-mercaptohexadecanoic acid) na 48 h pro vytvoření MHA SAM na povrchu Au. Na pole hrotů byl nanesen iniciační roztok MUDBr (ω -mercaptoundecyl bromoisobutyrate), který při kontaktu s povrchem v jeho místě vytlačí a nahradí vrstvu MHA. Procesem paralelního DPN se tak vytvořily na povrchu chemicky upravené vrstvou MHA vzory z MUDBr. Následoval proces zvaný SI-ATRP (surface-initiated atom transfer radical polymerization, neboli povrchově iniciovaná radikálová polymerizace přenosem atomů). Při tomto procesu na místech vzorku původně obsahující MUDBr selektivně narostly volné polymerové řetězce PMMA. Zbytek okolní vrstvy MHA byl odstraněn působením plazmatu a následovalo mokré leptání vrstev Au a Cr. To probíhalo pouze mimo oblasti s polymerovými řetězci PMMA, jelikož ty u použitých leptacích roztoků fungují jako hustá blokační vrstva (tedy jako maska pro leptání). PMMA řetězce byly nakonec odstraněny O_2 působením plazmatu a získaly se výsledné Au nanostruktury s rozlišením pod 100 nm na ploše 1 cm². Jednalo se o pole nanotyčinek, mřížku propojených čar nebo pole propojených kroužků. Pole Au nanotyčinek vykazovalo významnou plazmonickou rezonanci ve viditelném spektru, zatímco u mřížek propojených čar a kroužků bylo demonstrováno jejich použití jako průhledných vodivých elektrod (TCEs) pro aplikace v solárních článcích.

Dále bylo DPN uplatněno pro chemickou úpravu fotonických komponentů [165]. Na substrátu tvořeném diamantovou vrstvou na izolantu bylo vytvořeno pole fotonických komponentů (vlnovody a kruhové rezonátory) zarovnaných podle periodicity pole paralelních DPN hrotů. Toto pole hrotů poté na fotonické komponenty lokálně naneslo čáry různého lipidového inkoustu široké 100 nm, čímž selektivně chemicky upravilo tyto integrované optické obvody pro biologickou funkčnost. Tato úprava umožňuje imitovat biologické



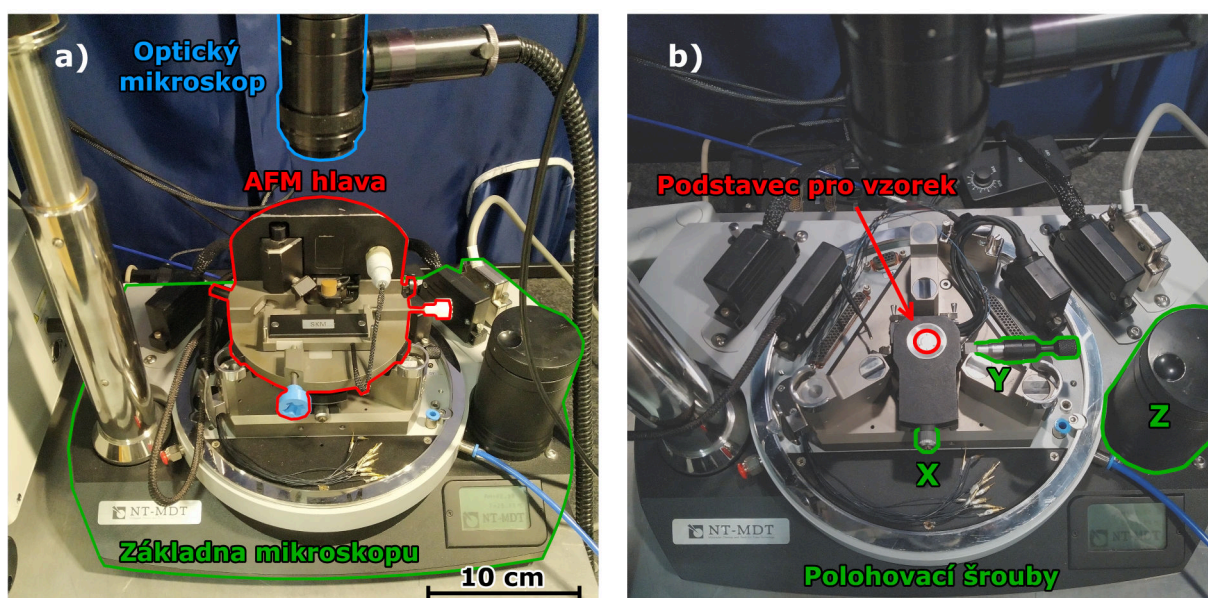
Obrázek 3.12: Schéma procesu výroby Au nanostruktur pomocí DPN. Převzato z [164].

membrány na povrchu fotonických zařízení a zprostředkovat interakce s biomolekulami pro aplikace v biologických senzorech. Demonstrována byla také chemická úprava kruhového rezonátoru pomocí depozice lipidové kapky z duté sondy.

4. Experimentální sestava

Experimentálním cílem této práce bylo realizovat lokální depozici za použití AFM sestavy s implementovanou dutou FluidFM sondou a analyzovat tak použitelnost provedené implementace. FluidFM je depoziční technika SPL využívající dutých sond, o které v detailu pojednává podkapitola 2.5.2. Její významnou výhodou je, že umožňuje na povrch dodávat širokou škálu tekutin až v objemu fentolitrů s vysokou prostorovou přesností. Jedná se o přímou depoziční techniku a nevyžaduje tak kombinaci s dodatečnými přípravnými kroky. FluidFM by tak mohlo nalézt využití v laboratoři povrchů na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně například pro selektivní depozici koloidních roztoků v řízené atmosféře či pro úpravu již vytvořených struktur. V rámci této kapitoly je blíže představen použitý mikroskop a popsána implementace FluidFM sond do tohoto mikroskopu.

4.1. NTegra Prima

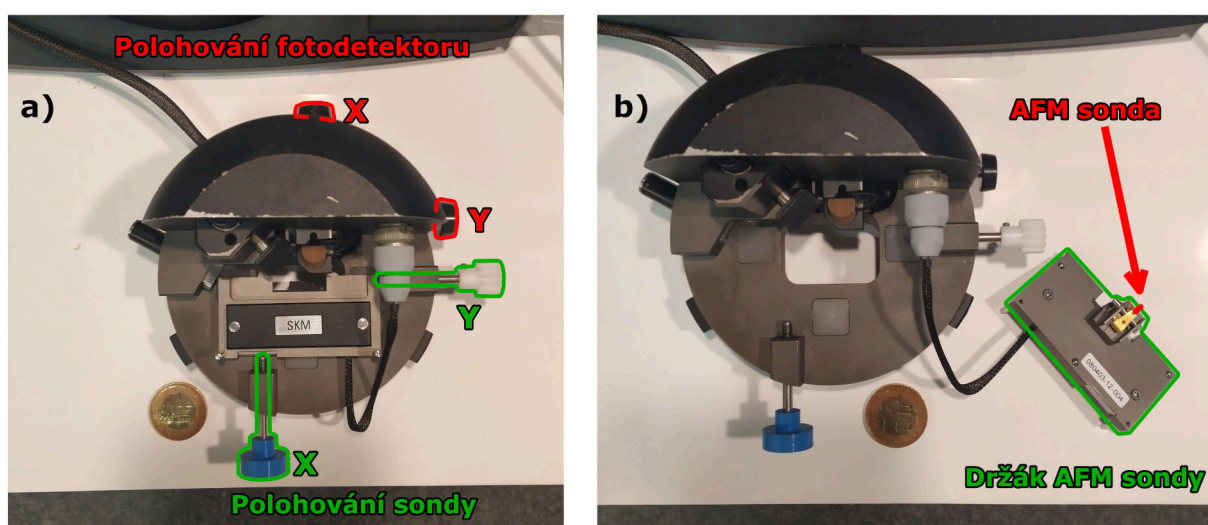


Obrázek 4.1: (a) Fotka mikroskopu NTegra Prima s vyznačenými hlavními částmi a (b) detail základny mikroskopu s vyznačeným prostorem pro vzorek a šrouby pro hrubé polohování vzorku ve třech osách.

Mikroskop NTegra Prima od ruského výrobce NT-MDT je multifunkční zařízení pro provádění typických úkonů v oblasti rastrovací sondové mikroskopie. Jedná se o mikroskop s otevřeným designem, na nějž se dodávají různé měřicí moduly (hlavy). Díky nim je schopen provádět více než 40 měřících metod, které umožňují analyzovat fyzikální a chemické vlastnosti povrchů s vysokou přesností a rozlišením. Mikroskop obsahuje trojosý piezomanipulátor se zpětnou vazbou s kompenzací nelinearity, tečení materiálu a hystereze piezoelektrických prvků. Rastrovací rozsah piezomanipulátoru činí až $100\ \mu\text{m}$ v horizontálních osách X , Y a $10\ \mu\text{m}$ ve vertikální ose Z . Další zmiňovanou předností je nízký šum jeho sensorů, jež tak umožňují ovládat zpětnou vazbu až na rastrovacích polích o velikosti $10\ \text{nm}^2$. Sestava může pracovat v atmosférických podmínkách, v kapalinách či v řízené atmosféře za použití environmentální komory. V rámci této práce byl mikroskop

4.1. NTEGRA PRIMA

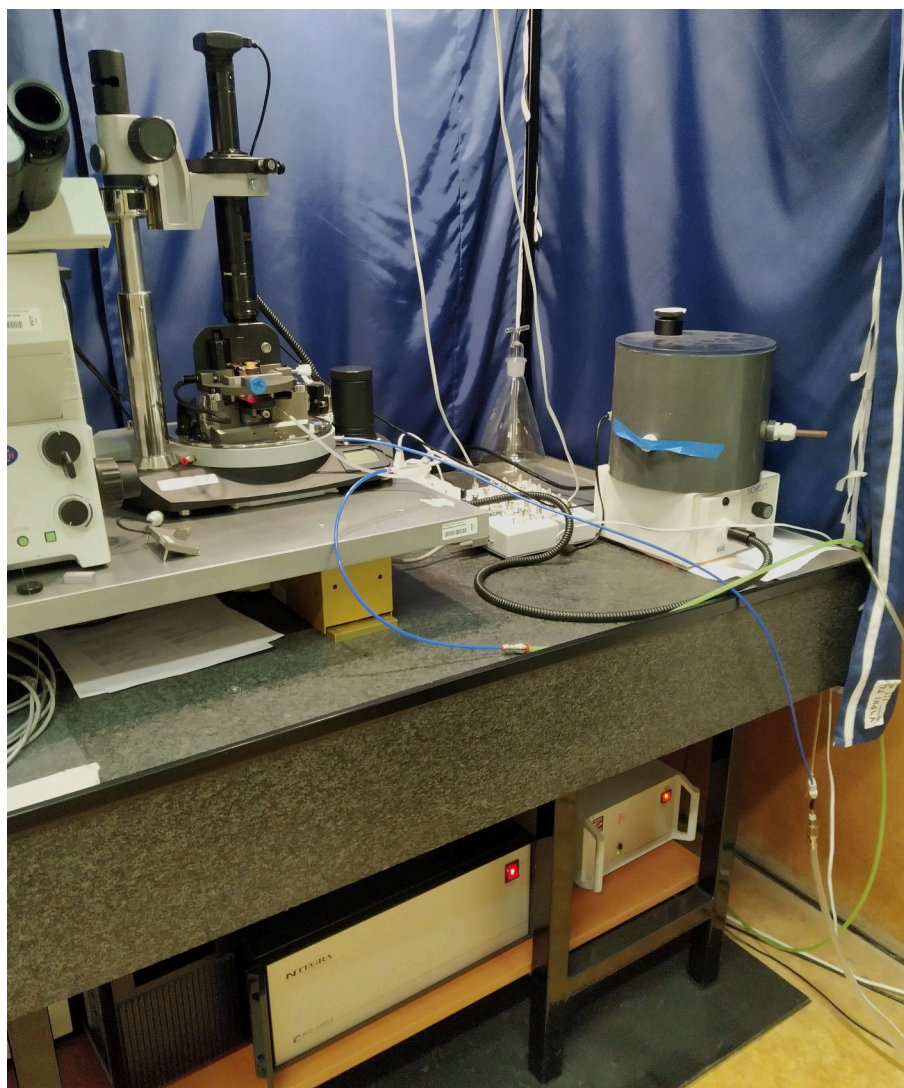
NTEgra Prima používán výhradně s měřicí AFM hlavou a za atmosférických podmínek. Mikroskop je zachycen na obrázku 4.1a. Skládá se ze základny mikroskopu, AFM hlavy a integrovaného optického mikroskopu. Integrovaný optický mikroskop disponuje koaxiálním osvětlením a dosahuje rozlišení až $1\ \mu\text{m}$. Využívá se pro orientaci na vzorku, kontrole relativní vzdálenosti vzorku a hrotu a zobrazení rastrovacího procesu v reálném čase. Základna mikroskopu bez AFM hlavy je detailně zachycena na obrázku 4.1b. V jejím středu se nachází podstavec pro vzorek, který obsahuje zmíněný trojosý piezomanipulátor, jenž zajišťuje jemné posuvy vzorku a rastrování. Poloha hrotu je v případě tohoto mikroskopu při rastrování fixní. Dále jsou na obrázku základny vyznačeny polohovací šrouby pro hrubé posuvy vzorku v horizontálních osách X , Y a ve vertikální ose Z . Základna mikroskopu také obsahuje trojúhelníkovitý stolek pro usazení měřicích hlav, elektrické konektory, průchodky pro přívod plynu či displej zobrazující aktuální teplotu a relativní vlhkost vzduchu v prostoru vzorku.



Obrázek 4.2: (a) Fotka měřicí AFM hlavy umístěné mimo základnu mikroskopu. Vyznačeny jsou šrouby pro polohování sondy v horizontálních osách vůči laserovému paprsku a také šrouby pro polohování fotodetektoru. (b) Fotka měřicí hlavy AFM s vyklopeným držákem AFM sond. Červeně vyznačeno místo pro uchycení AFM sond.

Samostatnou měřicí hlavu AFM můžeme vidět na obrázcích 4.2a,b. Je založena na rozšířeném principu detekce ohybu nosníku pomocí odrazu laserového paprsku (viz také schéma 1.1). Laser má fixní ohnisko a směr. Pro přesné umístění nosníku sondy do dráhy laseru a maximalizaci součtového signálu na fotodetektoru slouží zeleně vyznačené polohovací šrouby na obrázku 4.2a. Dále jsou na tomto obrázku červeně vyznačeny šrouby pro vystředění polohy fotodetektoru vůči laserovému svazku odraženému od nosníku. Vystředění se provádí v neutrální poloze nad vzorkem, kde na nosník síly od vzorku nepůsobí. Fotodetektor se skládá ze čtyř fotodiód umístěných do kvadrantů. Ty při interakci hrotu se vzorkem detekují vychýlení laserového paprsku v ose X , jež odpovídá ohybu nosníku (*DFL – deflection*), a v ose Y , které odpovídá torzi nosníku (*LF – lateral forces*). Na obrázku 4.2b můžeme vidět AFM hlavu se sejmutým držákem sondy. Poloha sondy je na tomto obrázku červeně vyznačena. Držák obsahuje plíšek, jenž sondu po vložení pod něj přitlačí ke zbytku držáku. V neposlední řadě obsahuje držák také piezoelektrický prvek, na kterém pak připevněná sonda spočívá. Tento prvek pak slouží pro případné buzení oscilací sondy pro měření v pokleповém módu. K držáku vede z AFM hlavy elektrický

kabel, jenž zajišťuje napájení piezoelektrického prvku a případně přivádí elektrické napětí na hrot.



Obrázek 4.3: Fotka celé experimentální sestavy.

Mikroskop NTegra Prima je umístěn na stolku pro aktivní potlačení vibrací, který stojí na objemné žulové desce. Žulová deska spočívá na ocelové konstrukci, na niž je zároveň připevněna plachta pro tlumení případných akustických vibrací. Pod žulovou deskou jsou umístěny ovládací jednotky pro zmíněný stůl a pro samotný mikroskop (viz obr. 4.3). Mikroskop se dodává s vlastním softwarem pojmenovaným Nova. Pro měření v kontaktním módu s konstantní silou se softwarově volí parametry *setpoint* (SET) a *feedback* (FB). Parametr SET odpovídá hodnotě přítláčné síly a FB udává, jak rychle bude systém zpětné vazby regulovat změny v ohybu nosníku pohybem piezomanipulátoru. Typicky se jeho hodnota při měření pohybuje kolem 2 nA. V případě měření v poklepovém módu se namísto parametru SET používá parametr *magnitude* (MAG), jenž odpovídá oscilační amplitudě hrotu. Software Nova také kromě ovládání řady parametrů měřicích módů disponuje rozhraním pro m-SPL a o-SPL. S pomocí tohoto mikroskopu tak byly realizovány například litografické experimenty v rámci předešlých závěrečných prací na našem ústavu [166, 167, 168] pod vedením doc. Ing. Miroslava Bartošíka, Ph.D., který se

4.2. IMPLEMENTACE FLUIDFM

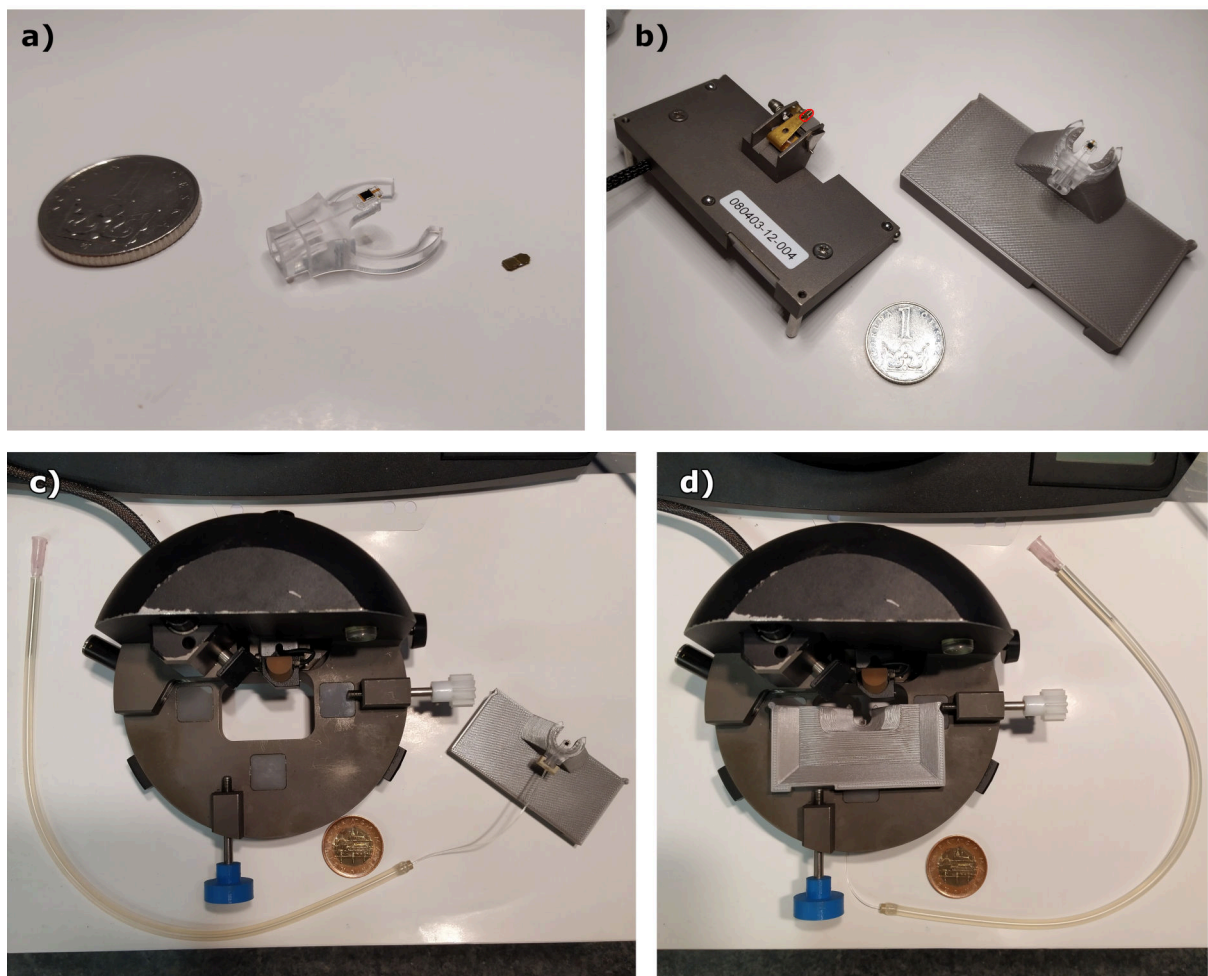
o-SPL podrobně zabýval [169, 170, 171]. Litografické rozhraní umožňuje definovat základní vzory ve formě vektorového obrazu. Obsahuje parametry *level 1* a *level 2*. V dalším textu budeme označovat *level 1* jako L1 a *level 2* jako L2. Tyto parametry udávají velikost DFL (pro m-SPL) či velikost napětí přiloženého na hrot (pro o-SPL), jež budou aplikovány v oblastech mimo definovaný vzor (parametr L1) a v oblasti definovaného vzoru (parametr L2). Navíc toto rozhraní umožňuje ovládat další parametry ovlivňující proces litografie jako například rastrovací rychlost a čas na bod. V neposlední řadě rozhraní podporuje *greyscale patterning* pro m-SPL (pro *greyscale patterning* viz obr. 2.1).

4.2. Implementace FluidFM

Ač mikroskop NTegra Prima podporuje zmiňované litografické techniky m-SPL a o-SPL, FluidFM depozici oficiálně nepodporuje. Firma Cytosurge, jež FluidFM systémy vyrábí, spolupracuje s výrobcí AFM systémů jako jsou Nanosurf, Bruker či JPK a nabízí pro jejich vybrané sestavy adaptér FluidFM ADD-ON, který přemění danou AFM sestavu na FluidFM systém. Tento adaptér se navíc dodává se softwarovým rozšířením pro software používané AFM sestavy. Cena FluidFM ADD-ON se pohybuje v rozsahu od 30 tisíc Euro do 60 tisíc Euro (k roku 2022). Firma NT-MDT nemá navázanou žádnou formu spolupráce s firmou Cytosurge (k roku 2024). Stále je ale možnost zakoupit od firmy Cytosurge samostatné FluidFM sondy s cenou 187 Euro za kus a pneumatický konektor za cenu 203 Euro (k roku 2024). Vzhledem k této skutečnosti bylo možné provést neoficiální implementaci FluidFM sond do mikroskopu NTegra Prima a otestovat možnosti takové implementace.

Implementace FluidFM sond do mikroskopu NTegra Prima zahrnovala design a výrobu držáku sond, napojení zakoupeného pneumatického konektoru a zajištění regulace tlaku. Na obrázku 4.4a lze vidět porovnání FluidFM sondy se standardní kontaktní AFM sondou určenou pro mikroskop NTegra Prima. FluidFM sonda je větší, má jiný mechanismus uchycení a navíc potřebuje dodatečný prostor pro připojení pneumatického konektoru. Její implementace do mikroskopu tak vyžadovala výrobu nového držáku, který byl kompatibilní s mechanismem uchycení a držel sondu v nižší vertikální pozici (blíže základně mikroskopu), kde je pro FluidFM sondu místo. Nový držák kompatibilní jak s FluidFM sondou, tak s AFM hlavou mikroskopu, navrhl Ing. Michal Pavera, Ph.D., a je zachycen na obrázku 4.4b. Držák je vyhotoven z plastu pomocí 3D tisku. Pro porovnání je nový držák s FluidFM sondou vyfocen vedle původního držáku s nasazenou kontaktní AFM sondou.

Na obrázku 4.4c je fotka držáku s FluidFM sondou napojenou na pneumatický konektor a obrázek 4.4d zachycuje AFM hlavu s již nasazeným držákem. Do pneumatického konektoru byla dále zavedena injekční jehla, jež umožňovala jeho napojení na hadičku v plynové průchodce komory (viz obr. 4.5a). Pro vytváření přetlaku v kanálcích byla hadička přes redukce napojena k tlakové lahvi s dusíkem. Ta poskytovala rozsah relativních tlaků od 0,4 bar do 4 bar s rozlišením 0,1 bar. Při vyšším přetlaku vyskočila hadička z injekční jehly, což ale nebylo shledáno problematickým, protože běžný rozsah přetlaků používaných u FluidFM sond nepřesahuje 1 bar. Nižší přetlak než 0,4 bar nešlo navolit kvůli nepřesnostem redukčního ventilu tlakové lahve. Jednalo se tak o méně přesný zdroj přetlaku, než poskytuje oficiální regulátor tlaku od firmy Cytosurge. Pro generování podtlaku -1 bar byla možnost zapojit hadičku přes redukci k rotační olejové vývěvě.

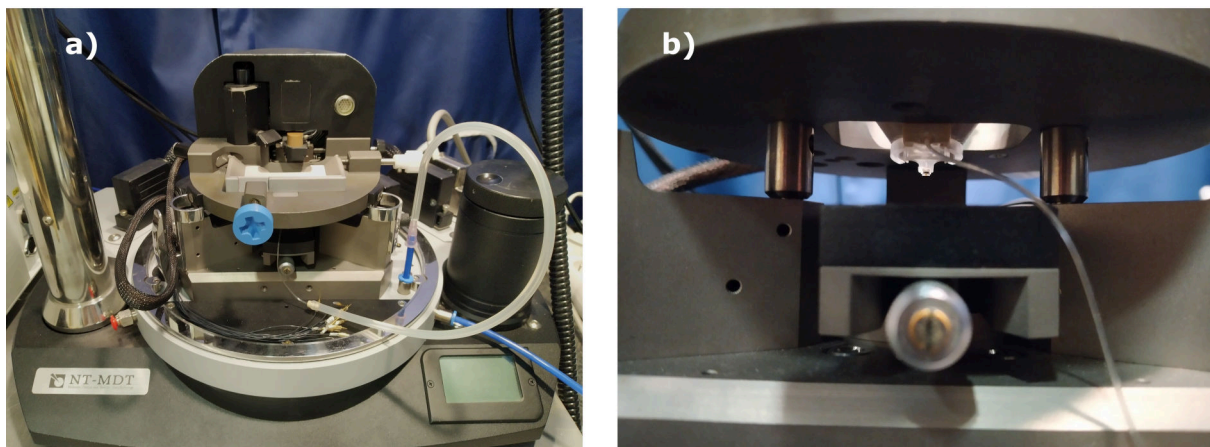


Obrázek 4.4: (a) Fotka FluidFM sondy a kontaktní AFM sondy pro mikroskop NTe-gra Prima. (b) Porovnání původního držáku sondy s vyrobeným držákem FluidFM sond (standardní kontaktní AFM sonda zvýrazněna červeně). (c) Fotka držáku FluidFM sondy s připojeným pneumatickým konektorem před a (d) po vsazení držáku do měřicí hlavy AFM.

Jak již bylo zmíněno, FluidFM sonda byla na novém držáku umístěna níže (blíže k základně mikroskopu, viz obr. 4.5b), než bývají standardní sondy na původním držáku. To mělo za následek dva efekty. Když laserový paprsek dopadá na nosník sondy pod úhlem, tak při vertikálním posunutí sondy níže vznikla nutnost posunout sondu také horizontálně, aby nosník zůstal v dráze paprsku. Tento posun dostal nosník mimo osu integrovaného optického mikroskopu. Tento nedostatek musí být kompenzován posunutím optického mikroskopu. Druhý efekt mělo nižší umístění sondy na součtový signál z fotodetektoru. FluidFM sondy se v nižší poloze nacházely mimo ohnisko laserového paprsku, jehož ohnisková vzdálenost byla uzpůsobena poloze originálního držáku, a proto byl součtový signál odraženého paprsku nižší. U standardních sond dosahoval hodnoty přes 30 nA, u implementovaných FluidFM sond se pohyboval kolem 4 nA. To může vést spolu s komplexním tvarem hrotu sondy Nanopipette k větším nepřesnostem při měření topografie vzorků těmito FluidFM sondami. V rámci své bakalářské práce [100] jsem tyto nepřesnosti pozoroval při měření topografie kalibrační mřížky. Tyto odchylky byly ale považovány za přípustné vzhledem k tomu, že měření topografie povrchu není primárním

4.2. IMPLEMENTACE FLUIDFM

určením FluidFM sond. Tato diplomová práce na předchozí výsledky navazuje a má za cíl dále testovat možnosti této implementace dutých FluidFM sond pro lokální depozici.



Obrázek 4.5: (a) NTEGRA Prima s implementovanou FluidFM sondou a (b) detail FluidFM sondy na vyrobeném držáku ze spodku AFM hlavy.

5. Litografické experimenty

5.1. Depozice roztoku rhodaminu 6G

Při měření topografie povrchu kalibrační mřížky pomocí FluidFM sondy nebyly pozorovány významné změny v měření, když se začal do sondy přivádět plyn. Žádné artefakty měření nezpůsobilo ani skokové zvýšení přetlaku z 0 bar na 1 bar. Bylo tedy přistoupeno k depozici. Pro depozici byl použit hydrofilní substrát SiO_2/Si . Jako inkoust pro počáteční experimenty byl zvolen 0,5% roztok rhodaminu (Rh6G) ve směsi ethanolu a isopropylalkoholu. Tento roztok byl zvolen, protože molekuly rhodaminu jsou opticky aktivní a zároveň jsou rozpustné v isopropylalkoholu, což by mohlo pomoci při čištění dutých sond po použití.

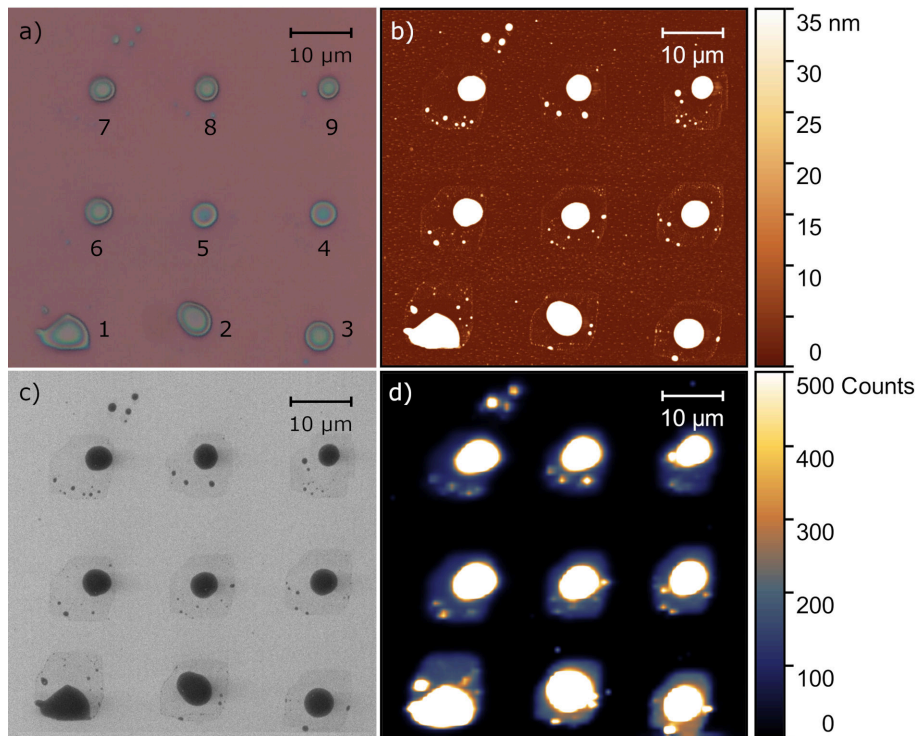
Depozice číslo 1

Při prvním experimentu bylo nejprve testováno, zda inkoust projde mikrokanálky až na hrot sondy. Na tento experiment byla zvolena sonda Nanosyringe o tuhosti 2 N/m (viz obr. 2.12). Sonda Nanosyringe má větší aperturu (600 nm) v porovnání s Nanopipette (300 nm) a sondy s tuhostí 2 N/m mají větší výšku mikrokanálky v nosníku sondy (1000 nm) v porovnání s FluidFM sondami s tuhostí 0,6 N/m (500 nm). Zvolená sonda tak měla nejnižší hydrodynamický odpor. Mikropipetou bylo do rezervoáru sondy dodáno 10 μl roztoku rhodaminu a sonda byla uchycena hrotem vzhůru pod optickým mikroskopem. To zajistilo přehledné pozorování průchodu inkoustu v kanálcích. Inkoust dosáhl hrotu přibližně za 5 min při přetlaku 0,5 bar. Projevilo se to změnou odstínu mikrokanálky (viz obr. 5.23).

S tímto zjištěním se přistoupeno k depozičnímu experimentu. Relativní vlhkost okolního vzduchu měla hodnotu 42 %. Sonda byla umístěna do mikroskopu NTegra Prima. Její součtový signál činil 5 nA. Pro přiblížení sondy k substrátu a depozici byly voleny nižší hodnoty SET než u standardních sond pro omezení opotřebení duté sondy. Pro přiblížení k substrátu byly zvoleny parametry SET 0,5 a FB 0,5. Při pohybu hrotem po povrchu substrátu za ním vznikaly i při nulovém přetlaku útvary z inkoustu, jež šlo pozorovat v integrovaném optickém mikroskopu. Inkoustu byl totiž na hrotu přebytek a to vzhledem k tomu, že byla sonda plněna hrotem vzhůru a inkoust tak tekla k nosníku (viz obr. 5.22).

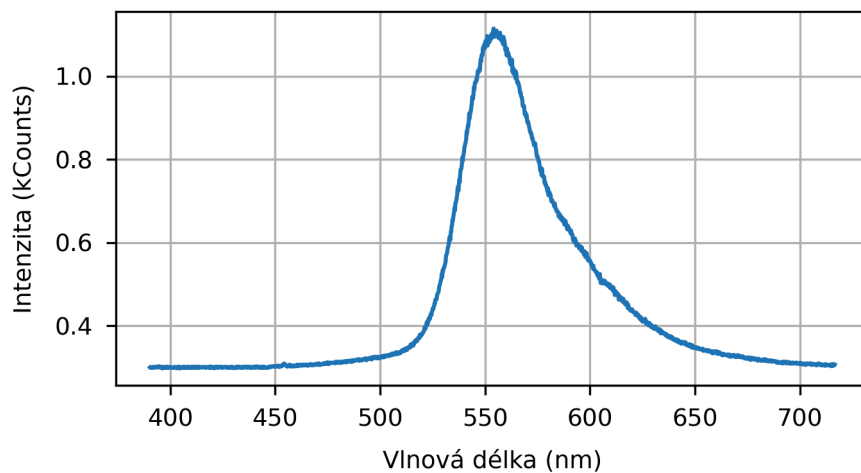
Po několika pokusech o „vyplývání“ inkoustu na hrotu (tzv. *bleed*) se přistoupeno k depozici pole 3×3 rastrů vzdálených přibližně 15 μm od sebe, kde každý rastr měl rozměry 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. Pro rastry byly použity parametry SET 0,5 a FB 0,8. Přetlak v sondě a rastrovací rychlost jsme pro každé rastrované pole měnili. Depozici jsme analyzovali nejprve v samostatném optickém mikroskopu se zvětšením 100x (viz obr. 5.1a). Poté byla změřena topografie oblasti depozice pomocí AFM v poklepovém režimu na mikroskopu NTegra Prima (viz obr. 5.1b). AFM data byla v rámci celé práce zpracovávána v programu Gwyddion. Následně byla zmapována fluorescence rhodaminu na spektrometru NTegra Spectra za asistence Ing. Martina Konečného, Ph.D. (viz obr. 5.1d). Použit byl excitační laser o výkonu 0,72 mW a vlnové délce 442 nm a objektiv se zvětšením 100x. Mapa fluorescence měla 100×100 bodů a integrační čas činil 0,5 s. Změřené emisní spektrum rhodaminu je zachyceno na obrázku 5.2. Na závěr byla depozice zobrazena pomocí sekundárních elektronů v SEM Tescan Vega při urychlovacím napětí 5 kV (viz obr. 5.1c).

5.1. DEPOZICE ROZTOKU RHODAMINU 6G



Obrázek 5.1: (a) Snímek depozice z optického mikroskopu s vyznačeným pořadím provedených rastrů. (b) AFM topografie v poklepovém módu, (c) SEM snímek pomocí sekundárních elektronů (urychlovací napětí 5 kV) a (d) mapa fluorescence rhodaminu (jednotka Counts udává akumulovaný počet detekovaných fotonů).

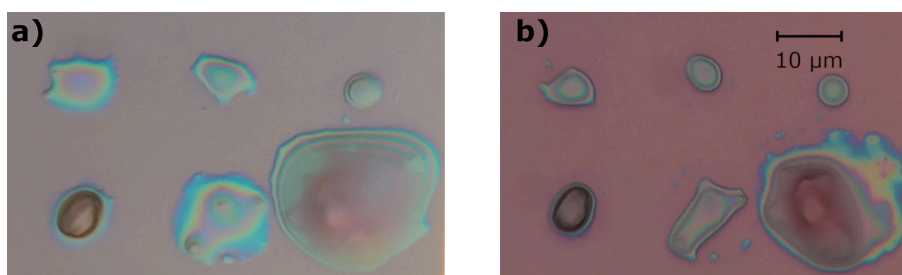
Spektrum fluorescence Rh6G



Obrázek 5.2: Naměřené emisní spektrum Rhodaminu (Rh6G).

Výsledkem depozice byly přibližně 5 μ m kapky na místech rastrů. Vliv přetlaku a rastrovací rychlosti na velikost kapek nebyl pozorován. Převažující vliv měl totiž počáteční přebytek inkoustu na hrotu. Kapky z počátečních rastrů tak měly větší velikost, než rastry pozdější (viz obr. 5.1a). Za pozornost stojí tenké vrstvy obklopující každou kapku, které jsou viditelné v AFM topografii, SEM snímku a fluorescenci. Mají rozměry přibližně

10 μm \times 10 μm a naznačují, že během rastrování inkoust smáčel i okruh asi 5 μm kolem rastrované oblasti. Nanesená vrstva inkoustu na rastrovaném poli následně působením povrchového napětí utvořila výslednou kapku a drobné skvrny okolo. Hrot při bodovém kontaktu se substrátem navíc nevytvářel jedinou tečku, ale rovnou jejich trojici, jak je patrné v horních částech obrázků 5.1a,b,c,d. Tento výsledek je přisuzován velkému množství inkoustu na hrotu. Ten usazováním na špičce zjevně změnil její kontaktní plochu. Důležitým zjištěním také bylo, že si nanesené kapky stále zachovávají do jisté míry tekatý charakter i po depozici. Patrné je to z obrázků 5.3a,b. Na obrázcích je zachycena oblast použitá pro *bleed* hrotu před samotnou depozicí a první tři rastry experimentu. Obrázek 5.3a je snímkem z optického mikroskopu v den depozice a obrázek 5.3b ukazuje situaci týden po depozici, kdy bylo se substrátem také více manipulováno. Vidíme, že došlo ke změně tvaru některých kapek působením povrchového napětí. To je důležitý poznatek: depozice se tak může do určité míry měnit při neopatrné manipulaci se substrátem či měření topografie pomocí AFM.

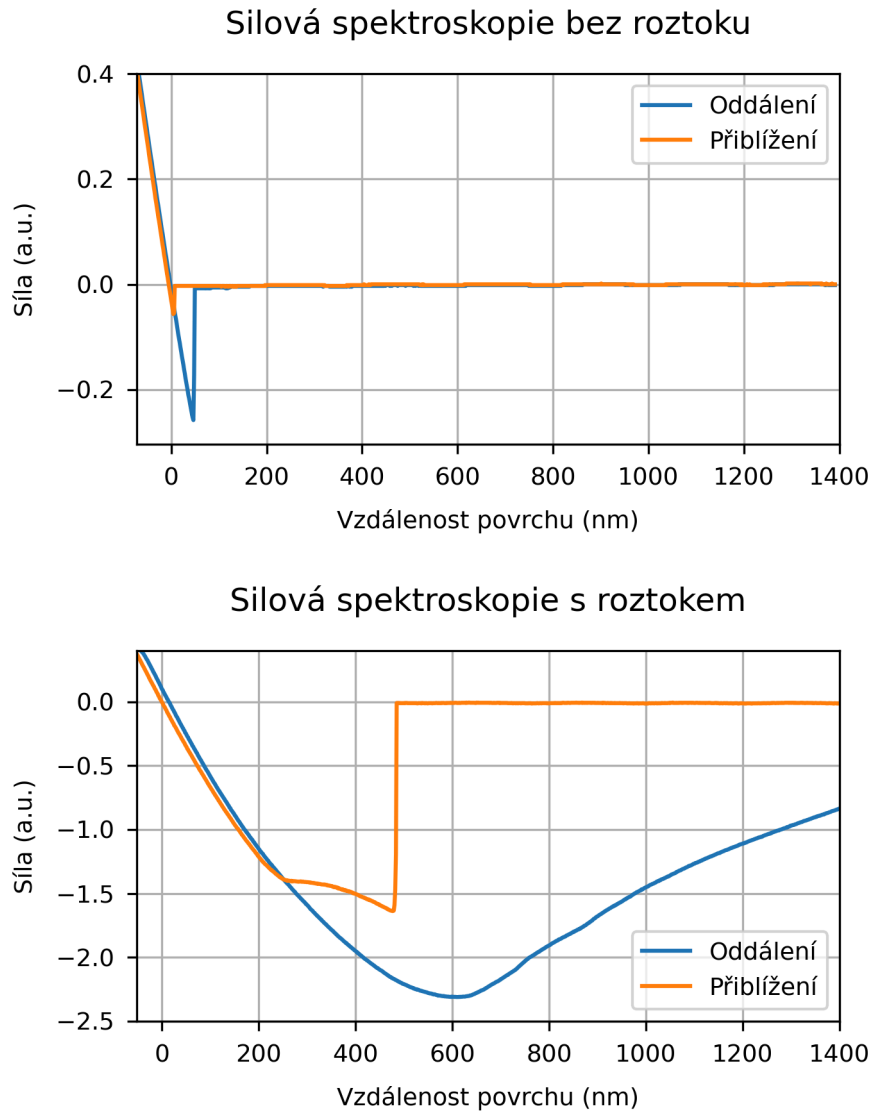


Obrázek 5.3: (a) Snímek z optického mikroskopu ihned po depozici a (b) týden po depozici a manipulaci se substrátem.

Depozice číslo 2

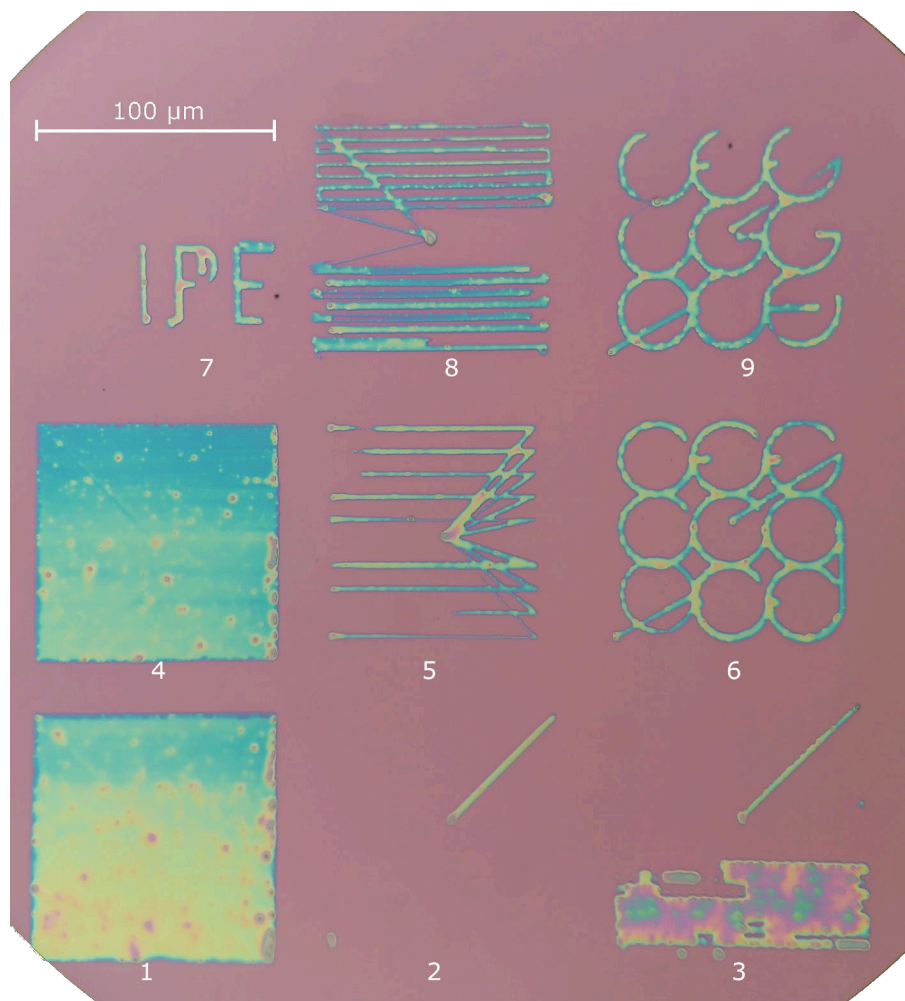
Při dalším depozičním experimentu bylo cílem nanést z roztoku rhodaminu menší struktury například ve formě čar nebo jako pole kapek. Byla použita sonda Nanopipette s tuhostí 2 N/m s 5 μl roztoku. Relativní vlhkost vzduchu v oblasti substrátu činila 40 %. Sonda byla uchycena v mikroskopu (součtový signál 3,9 nA), přiblížena do kontaktu se substrátem (SET 0,5 a FB 0,5) a byl aplikován přetlak 0,5 bar. Jelikož se sonda nacházela hrotem dolů, nebylo možné kvůli odrazivé kovové vrstvě na nosníku a lepidlu u čipu přímo pozorovat tok inkoustu sondou v integrovaném optickém mikroskopu. Nebyla zaznamenána ani významná změna v silové spektroskopii po několika minutách od vytvoření přetlaku, která by mohla potvrdit, že roztok dosáhl hrotu. Sonda tak byla vyjmuta a opět umístěna hrotem vzhůru do samostatného optického mikroskopu pro kontrolu toku roztoku. Jakmile se v optickém mikroskopu potvrdilo, že inkoust dosáhl hrotu, byla sonda uchycena zpět do mikroskopu NTegra Prima a po přiblížení k substrátu šlo zaznamenat výraznou změnu v provedené silové spektroskopii (viz obr. 5.4). V místech s větším množstvím inkoustu na povrchu měly křivky silové spektroskopie výrazný abnormální tvar, jaký můžeme vidět v přiloženém grafu 5.4. Tento tvar s jistotou indikuje přítomnost inkoustu na povrchu. Závěrečným ujištěním, že inkoust dosáhl povrchu substrátu, bylo pozorování struktur v integrovaném optickém mikroskopu, které hrot při svém pohybu po povrchu zanechával. Dále depozice pokračovala s nulovým přetlakem.

Hlavní oblasti depozice jsou zachyceny na obrázku 5.5. Prvním krokem depozice byl *bleed*. K tomu posloužily dvě oblasti (číslo 1 a 4) o rozměrech 100 μm \times 100 μm , kde bylo



Obrázek 5.4: Silové spektroskopie před tím a po tom co dosáhl roztok hrotu. Vertikální osu tvoří konkrétně zaznamenaný DFL signál, jenž je přes konstantu tuhosti nosníku úměrný působící síle.

hrotem rastrováno s parametry SET 0,5, FB 0,5 a rastrovací rychlostí 100 $\mu\text{m/s}$. Následovala depozice pole kapek. V rámci softwaru byl definován litografický vzor, který tvořilo pole 20 \times 20 teček se vzájemnými vzdálenostmi 5 μm na celkové oblasti 100 $\mu\text{m} \times$ 100 μm . Parametr L1 byl volen -1 nA a L2 činil 0,5 nA. To vedlo k tomu, že zpětná vazba udržovala SET -1 mimo definované body a SET 0,5 v definovaných bodech tohoto litografického vzoru. Po dokončení litografického vzoru dále software hrot navrátil do středu pole se SET 0,5, FB 0,5 a s poslední zadanou rastrovací rychlostí. Na oblastech 2 a 3 byla testována depozice pole kapek, na oblastech 5 a 8 byly nanášeny čáry s různými rychlostmi a přítlačnými silami (různými hodnotami L2) a závěrem byla v oblastech 6,7 a 9 testována depozice kroužků a písmen. Nevýhodou pozorování průběhu depozice v integrovaném optickém mikroskopu (tzv. *in situ*) je, že jsou struktury v řádu μm obtížně rozlišitelné. Depoziční parametry tak nelze na základě souběžného pozorování přesně korigovat. Podrobnější analýza depozice probíhala až zpětně pomocí samostatného optického



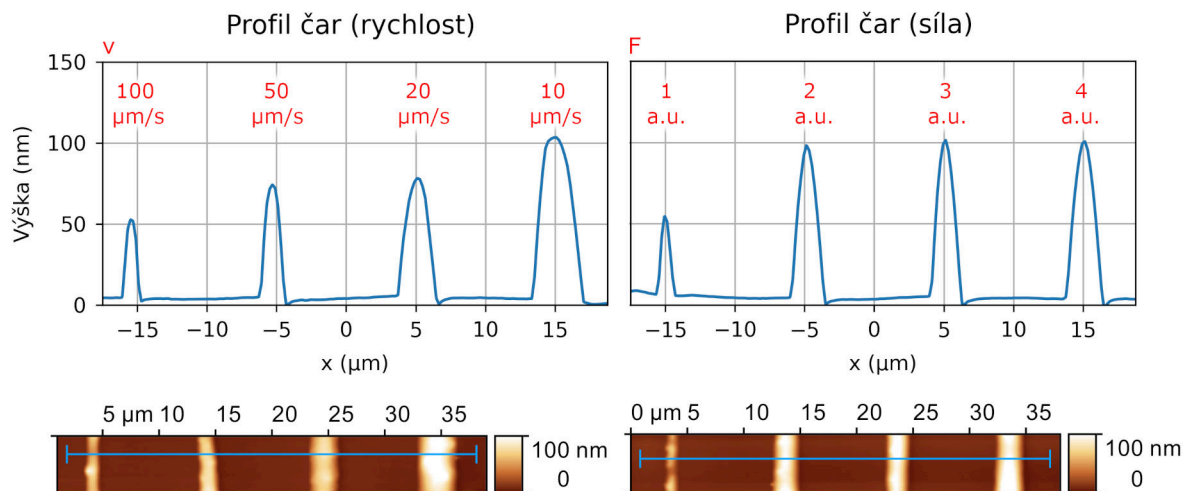
Obrázek 5.5: Snímek hlavních oblastí depozice z optického mikroskopu ve světlém poli.

mikroskopu ve světlém a tmavém poli, či pomocí AFM a mapování fluorescence. Výsledné obrázky se pak korelovaly s použitými depozičními parametry.

Při depozici kroužků a písmen se velikost stopy pohybovala kolem $10\ \mu\text{m}$. Lze na nich pozorovat několik nedostatků depozice. První kategorii nedostatků tvoří nedostatky způsobené softwarem. Jedná se o depozici mimo definované obrazce. Tyto nedostatky lze odstranit zvolením nižší hodnoty parametru L1 a vypnutím zpětné vazby po dokončení litografie. Alternativně lze tyto softwarové nedostatky zcela vyřešit vytvořením vlastního litografického skriptu ve Visual Basic. Druhou kategorií jsou nedostatky způsobené nekonzistentním přenosem inkoustu na vzorek. Depozice závisí na množství inkoustu a jeho distribuci na hrotu. Tyto parametry nelze ani s možností regulace relativního tlaku v mikrokanálku přesně ovládat. Dochází tak k nekonzistentní depozici, která může být závislá na směru pohybu hrotu, na délce intervalů mezi depozicemi nebo na depozicích předěšlých. Mezi parametry, které naopak ovlivnit můžeme, patří rastrovací rychlost a přítlačná síla (hodnota L2). Jejich naměřený vliv na tloušťku nanášených čar je zachycen na obrázku 5.6. Na něm je vidět, že bylo nanášeno 8 čar. První 4 byly nanášeny s fixní hodnotou L2 $0,5\ \text{nA}$ a proměnnou rychlostí $10\ \mu\text{m/s}$ až $100\ \mu\text{m/s}$ a další 4 čáry byly nanášeny s fixní rychlostí $50\ \mu\text{m/s}$ a proměnnou hodnotou L2 $0,1\ \text{nA}$ až $0,4\ \text{nA}$. Data obsahují referenční sekce čar, kde nedocházelo k významným nekonzistencím v depozici způsobené distribucí inkoustu na hrotu. Šířka a výška nanášených čar dle naměřených dat roste s klesající

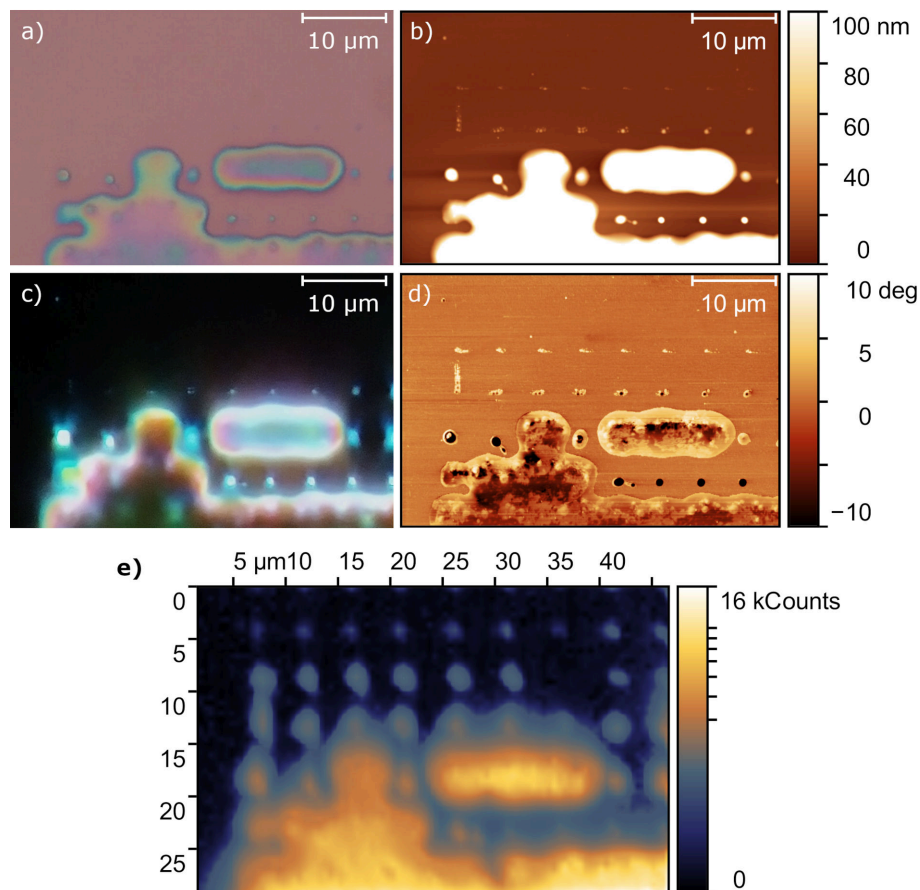
5.1. DEPOZICE ROZTOKU RHODAMINU 6G

rychlostí. To odpovídá závěrům z teoretické části této práce. Přítlačná síla nemá dle teorie na velikost nanosených čar přímý vliv. Z našich dat můžeme s rostoucí silou alespoň pozorovat zvýšenou konzistentnost depozice. Pro potvrzení těchto závěrů bude zapotřebí více dat. Pološířka nejuzší čáry dosahuje přibližně $1\ \mu\text{m}$ a byla nanesena s depozičními parametry L2 0,1 nA a rychlostí $50\ \mu\text{m/s}$.



Obrázek 5.6: Tvar profilů nanosených čar v závislosti na rychlosti (nalevo) a na přítlačné síle (napravo). Hodnoty rastrovací rychlosti (v) a přítlačné síly (F) jsou červeně zapsány. Dole příslušné sekce topografie se zaznačenou pozicí daného profilu (modře). Síla vychází z použité hodnoty L2 při depozici.

Na oblasti 2 proběhla depozice pole teček se zvoleným časem 100 ms na bod. Jak se po experimentu ukázalo, tento čas byl příliš krátký pro usazení inkoustu a nedošlo k žádné viditelné depozici. U dalšího pole teček na oblasti 3 (viz obr. 5.5) byl tak zvolen čas na bod 2 s a již došlo k viditelné depozici. Na počátku depozice docházelo ke „slévání“ kapek dohromady. To bylo zapříčiněno nadměrným množstvím inkoustu na hrotu a dlouhým časem na bod. Postupně se ale inkoust při tečkování vyčerpával a vypařoval na hrotu a depozice tak začala přibližně ve třetině oblasti 3 ustávat. Proto byla tato část depozice detailněji analyzována (viz obr. 5.7). Na snímku z optického mikroskopu v temném poli (obr. 5.7c) je viditelná ještě řada kapek, která ve světlém poli už viditelná není. Obrázky topografie a fáze z měření v pokleповém AFM módu odhalují ještě dodatečnou řadu skvrn, jež optický mikroskop již nerozlišil (obr. 5.7b,d). Tyto skvrny rychle zanikají a dosahují pološířky až méně než $500\ \text{nm}$. Důležitý výsledek přináší měření fluorescence na této oblasti (viz obr. 5.7e). V mapě fluorescence rhodaminu je vidět ještě třetí řada teček, kdy už ostatní techniky žádné depoziční stopy nezobrazují. To dokazuje, že stále dochází k nanášení velice tenkých vrstev ze zbytkového roztoku na hrot. Fluorescenční mapu tvoří pole 100×60 bodů s integračním časem 0,5 s (parametry měření jsou dále shodné s fluorescenční mapou u 5.1). Po skončení depozice byl hrot softwarem přesunut do středu oblasti 3 s parametry SET 0,5, FB 0,5 a rychlostí $20\ \mu\text{m/s}$ (viz obr. 5.5). Při tomto přesunu došlo k depozici čáry, a to i přesto, že na hrotu předtím nebyl dostatek inkoustu pro depozici kapek. Důvodem byl nejspíše spojitý pohyb hrotu v kontaktu s povrchem, což zřejmě vedlo k většímu působení kapilárních sil a přesunu inkoustu z mikrokanálku na hrot.



Obrázek 5.7: Detail depozice kapek zachycený ve (a) světlém a (c) temném poli optického mikroskopu. (b) Obrázek topografie a (c) fáze při měření AFM v poklepovém módu. (e) Mapa fluorescence Rh6G.

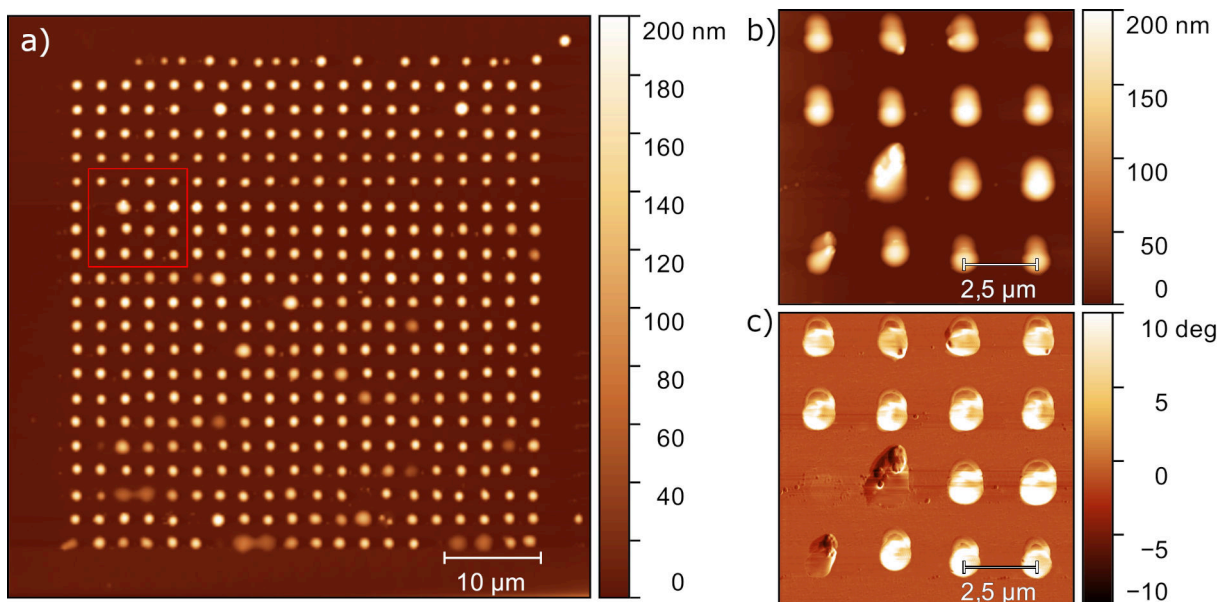
Depozice číslo 3

Cílem dalších experimentů bylo dosáhnout konzistentní depozice pole kapek. Konzistentní pole opticky aktivních nanostruktur v mřížce nachází uplatnění v nanofotonice (viz. 3) a pole teček v mřížce patří k častým litografickým vzorům depoziční SPL v literatuře. Nanášení kapek také nejvíce prověří možnosti depozice pomocí implementovaných FluidFM sond a může demonstrovat nejmenší dosažitelnou depoziční stopu. Při pokusu o depozici kapek v předchozí podkapitole 5.1 kapky nejprve splývaly dohromady kvůli velkému množství inkoustu na hrotu a následně depozice naopak rychle ustala kvůli jeho nedostatku. Množství inkoustu na hrotu ale můžeme zvýšit přetlakem, zamezit tím vysoušení hrotu a depozici tak optimalizovat. Nevýhodou mikroskopu NTegra Prima je, že neumožňuje přesné souběžné pozorování depozičního procesu. Obsahuje pouze zmíněný integrovaný optický mikroskop, jenž obtížně rozlišuje nanosené μm struktury. Při depozici struktur menších než $1\ \mu\text{m}$ lze s jeho pomocí jen přibližně odhadnout polohu jejich pole ze změny v rozptýleném světle laserového paprsku na povrchu substrátu. O konzistenci struktur tak nemáme přehled. Pokud ke změně v rozptýleném světle ani nedojde, nemáme v té chvíli ani žádný způsob jak usoudit, zda depozice ustala, nebo zda mají nanosené struktury jenom velmi malé rozměry (například pod $500\ \text{nm}$). Ve výsledku tak parametry pro optimální depozici odhadujeme a jejich vliv na nanosené struktury analyzujeme až

5.1. DEPOZICE ROZTOKU RHODAMINU 6G

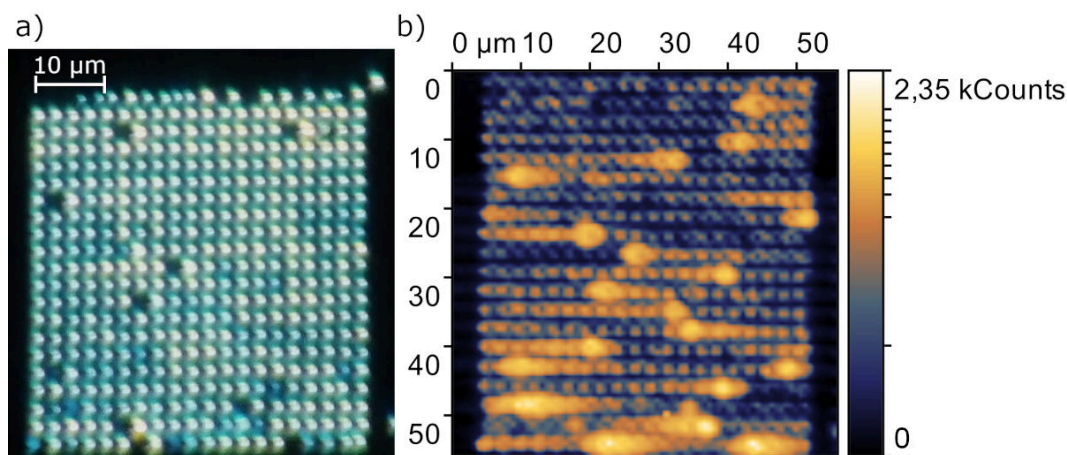
zpětně, jak již bylo zmíněno. Depozici navíc ovlivňují další parametry, které ani nemáme možnost zcela ovlivnit (viz podkapitola 2.5).

Pro depozici byla použita sonda Nanopipette s tuhostí 0,6 N/m. Tato sonda měla menší tuhost než sondy předchozí a vyvíjela tedy menší přitlačnou sílu při stejné hodnotě DFL. Pro další průběh experimentu ale nebyla tato skutečnost kompenzována posunutím hodnot používaných parametrů SET a L2, jelikož přitlačná síla nemá na depozici průkazný vliv. Relativní vlhkost vzduchu činila 41 %. Sonda byla uchycena do mikroskopu, byl aplikován přetlak 0,5 bar na inkoust v rezervoáru a po přiblížení k povrchu substrátu již hrot zanechával na povrchu stopy inkoustu. Prvních pár hodin experimentu bylo zapotřebí, aby se ustálilo množství a distribuce inkoustu na hrotu pro depozici kapek. Jinak se inkoust rozléval daleko po povrchu nebo naopak depozice ustávala. Pro redukci množství inkoustu na hrotu byl použit *bleed*. Když naopak depozice ustávala, byl aplikován přetlak 1,5 bar a pomalým rastrováním hrotu po povrchu (10 $\mu\text{m/s}$) s vyšší hodnotou SET (kolem 0,5 nA) se mohlo množství inkoustu na hrotu zvýšit a sondu tak „rozepsat“.



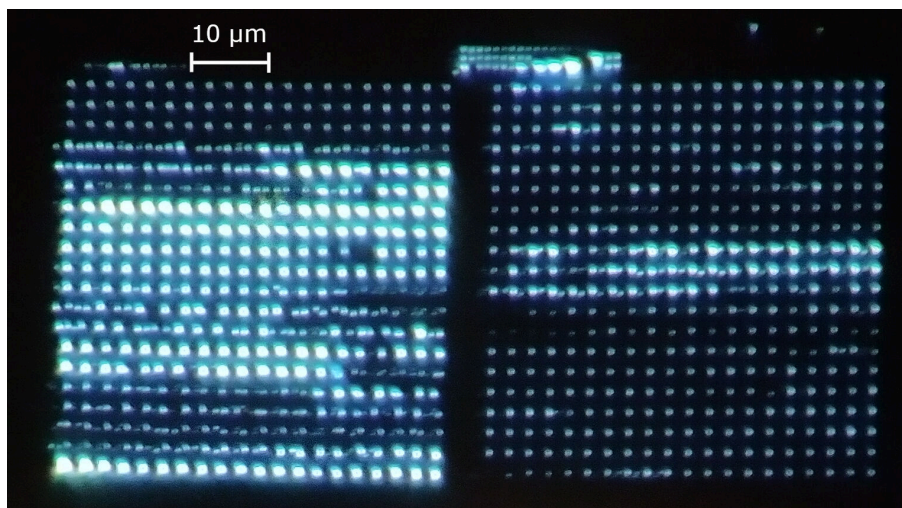
Obrázek 5.8: (a) Obrázek topografie prvního pole kapek měřený v pokleповém režimu AFM. Detail (b) zachycuje topografii v červeně vyznačeném místě obrázku (a). (c) Zobrazuje průběh změny fáze v této oblasti.

Obrázek 5.8a ukazuje naměřenou topografii první úspěšné depozice pole kapek. Jednalo se o pole $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ s litografickým vzorem 20×20 bodů a horizontální čarou na horní okraji pole. Hodnota parametru L1 činila $-10\ \text{nA}$, jež se ukázala jako dostatečná pro úplné oddálení hrotu od povrchu mezi body. Další parametry depozice: L2 0,5 nA, čas na bod 1 s, přetlak 0 bar. Velikost kapek se pohybovala kolem $1\ \mu\text{m}$ a jejich detail je zachycen na obrázku 5.8b,c. Kapky se po detailním rastrování v pokleповém režimu AFM jeví vertikálně podlouhlé. To může být z části způsobeno usazeným inkoustem na hrotu, jež nepravidelně rozšiřuje stopu depozice. Dalším důležitým faktorem jsou ale také přesuny inkoustu způsobené samotným měření topografie zdola nahoru, jelikož prvotní testovací měření celého pole takové podlouhlé stopy nevykazovalo. Dále můžeme pozorovat, že na některých místech k depozici nedošlo. O to větší je pak kapka následující. Poslední horní řádek depozice tvořila v litografickém vzoru zmíněná čára. Na obrázku 5.8a se tento řádek



Obrázek 5.9: (a) Snímek prvního pole kapek z temného pole optického mikroskopu a (b) mapa fluorescence příslušející této oblasti.

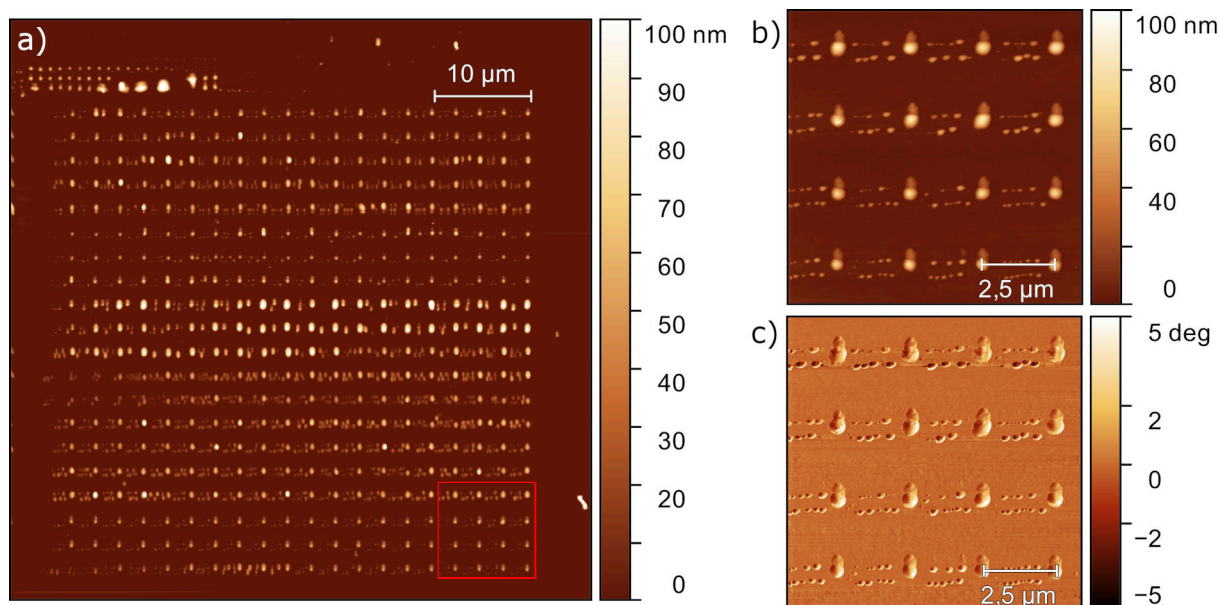
ale jeví jen jako další řada kapek s nepravidelnými rozestupy. Způsobeno je to nejspíše nedostatečným množstvím inkoustu na hrotu a bez vlivu nemusí být ani nižší přítlačná síla. Na obrázku 5.9a je depozice zachycena v temném poli optického mikroskopu a na obr. 5.9b je mapa 100×100 bodů fluorescence rhodaminu na této oblasti (měřena se stejnými parametry jako mapy předchozí). Při práci se spektroskopem NTegra Spectra v laboratoři povrchů se projevovaly jeho omezení, jako například nepřesné nastavení rozměrů či pozice měřené oblasti a nízká rozlišovací schopnost pro slabší signály. Pro přesnější analýzu fluorescence depozičních stop menších než $1 \mu\text{m}$ by se tak mohlo případně s výhodou využít lepšího spektroskopu.



Obrázek 5.10: Snímek z temného pole optického mikroskopu, který zachycuje dvě oblasti depozice. Oblast nalevo sloužila k redukcí inkoustu na hrotu a oblast napravo s menšími kapkami byla podrobněji analyzována.

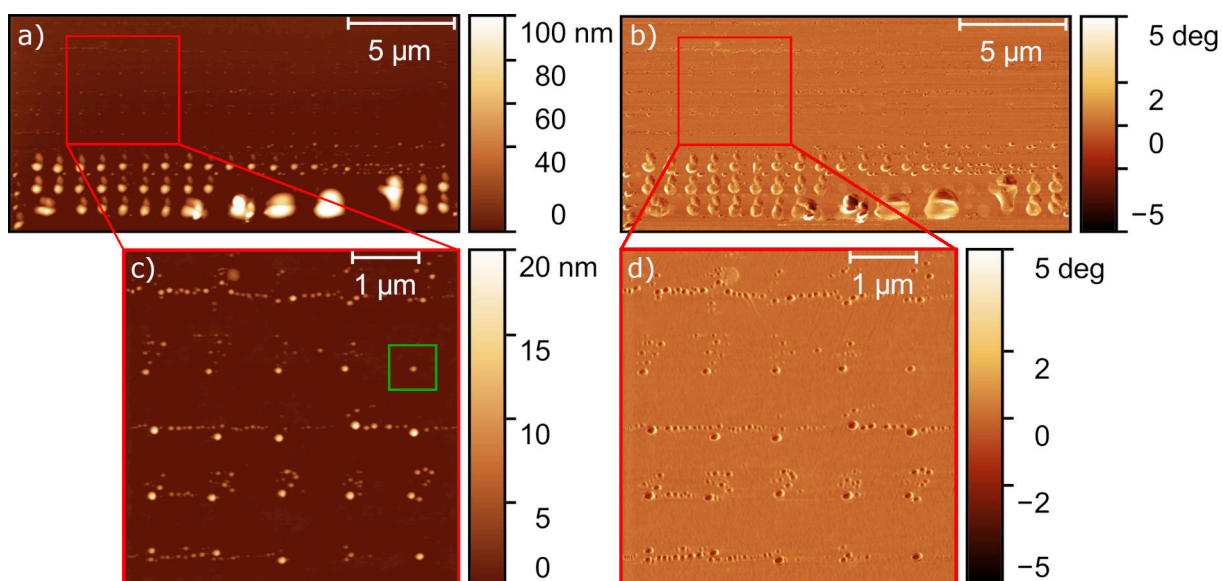
Po depozici prvního pole dobře definovaných kapek byl snížen čas na bod na hodnotu $0,5\text{s}$. Cílem bylo dále zmenšit stopu depozice. S tímto krokem ale depozice prakticky ustala, nebo pouze docházelo k nanášení nekonzistentních skvrn. Ani zvýšení přetlaku na hodnotu 2 bar a prodloužení času na bod na 2 s neobnovilo konzistentní depozici. Z toho důvodu byl proveden rastr pro „rozepsání“ hrotu (parametry: SET $0,5$, FB $0,5$, přetlak

5.1. DEPOZICE ROZTOKU RHODAMINU 6G

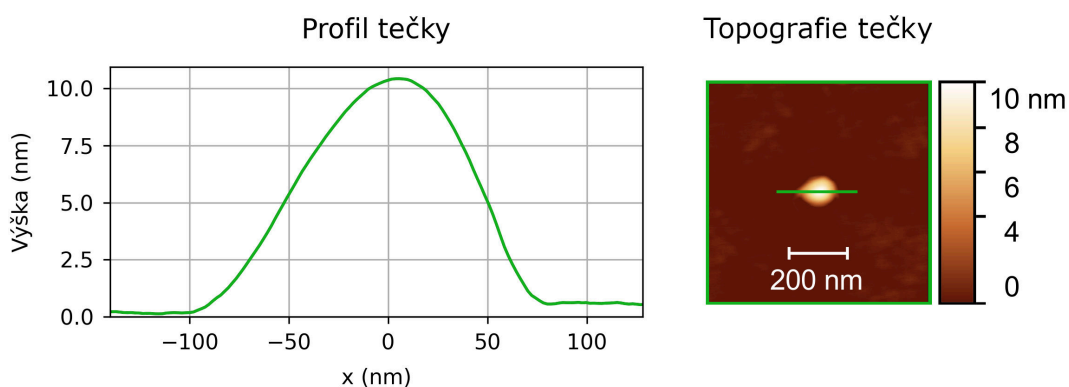


Obrázek 5.11: a) Obrázek topografie druhého pole kapek měřený v poklepovém režimu AFM. Detail (b) zachycuje topografii v červeně vyznačeném místě obrázku (a). (c) Zobrazuje průběh změny fáze v této oblasti.

2 bar, rychlost $10 \mu\text{m/s}$). Tento krok se projevil jako úspěšný a mohlo být přistoupeno k depozici dalšího pole. Pro následující dvě oblasti byl použit totožný litografický vzor jako pro první pole kapek a parametry: L20,5, čas na bod 1 s a přetlak 2 bary. Snímek obou oblastí v temném poli optického mikroskopu je zachycen na obrázku 5.10. První ze zmíněných dvou oblastí sloužila ještě k redukci množství inkoustu na hrotu (levá část obr. 5.10). Na druhé oblasti již docházelo k depozici menších kapek (pravá část obr. 5.10) a byla změřena topografie tohoto naneseného pole pomocí AFM. Tu zachycuje obrázek 5.11a spolu s detaily topografie vybraných depozičních stop (obr. 5.11b) a naměřené změny fáze (obr. 5.11c). Velikost kapek se pohybuje přibližně v rozsahu $0,4 \mu\text{m}$ až $1 \mu\text{m}$. AFM měření odhalilo přítomnost malých skvrn v okolí každé z nanesených kapek v mřížce. Tyto malé skvrny se vyskytují však pouze v horizontálním směru nalevo od kapek a nekopírují směr pohybu hrotu při depozici. Na pravém okraji pole na rozdíl od levého tyto skvrny vůbec nepozorujeme a musí být výsledkem tvaru hrotu. Jak již bylo zmíněno, inkoust se na hrotu odpařuje a usazuje a zřejmě tak změnil v průběhu depozice kontaktní plochu hrotu a rozšířil ji v horizontálním směru. Po kontaktu hrotu s povrchem a jeho oddálení tak nanesená vrstva inkoustu na povrchu formuje kromě kapky i okolní skvrny. Kapka se vyskytuje v místě, kde měl hrot zřejmě nejlepší kontakt s povrchem a vrstva inkoustu tu byla nejsilnější. Při předchozí depozici jsme tyto malé okolní skvrny nepozorovali, protože byla zřejmě nanesená vrstva inkoustu dostatečně silná, aby působením povrchového napětí utvořila pouze osamocenou kapku. Další efekt, který lze na AFM snímcích pozorovat, je opět oválnost teček ve vertikálním směru, jež je s největší pravděpodobností způsobená zmiňovaným opakovaným měřením topografie oblasti v poklepovém režimu zdola nahoru. Nanesená pole v rámci tohoto depozičního experimentu jsou konzistentnější, než tomu bylo u 5.1, a obecně dosahují mnohem lepší konzistence stop než při depozici pomocí DPN v literatuře.



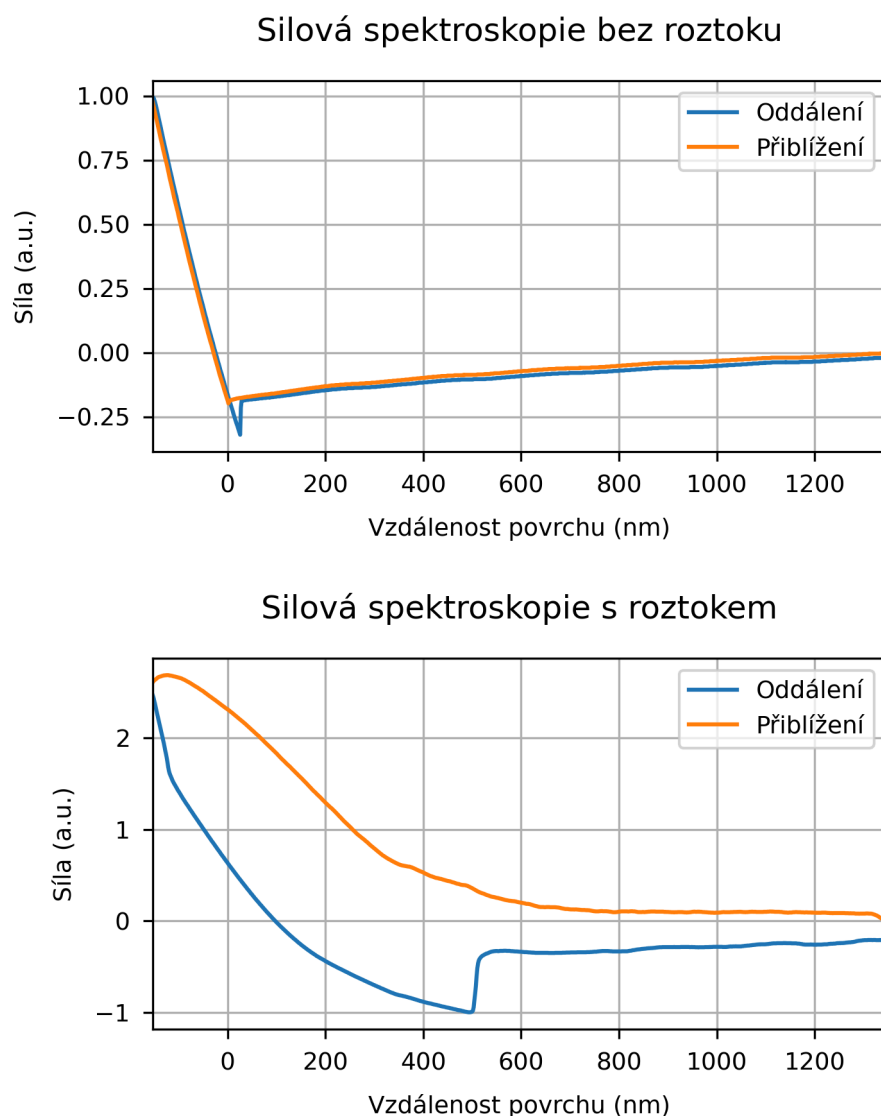
Obrázek 5.12: (a) Topografie a (b) změna fáze na poli teček s menšími rozestupy spolu s (c) topografií a (d) zaznamenanou změnou fáze v červeně vyznačeném detailu. Měřeno v pokleповém režimu AFM. Zeleně ohraničená oblast v (c) je detail analyzovaný dále na obr. 5.13.



Obrázek 5.13: Tvar profilu a topografie nejmenší tečky z depozice roztoku rhodaminu.

Závěrečná oblast depozičního experimentu je patrná v levém horním rohu obrázku 5.11a. Jedná se o navazující depozici s totožnými parametry, pouze na menší oblasti $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$. Vzdálenost bodů tedy činila $1\ \mu\text{m}$. Topografie této oblasti je zachycena na obrázku 5.12a a změny fáze na obr. 5.12b. Zprvu docházelo k depozici kapek obdobných rozměrů jako na předchozím poli. Vzhledem ke snížené vzdálenosti mezi body ale často docházelo ke splývání teček. Poté začala depozice postupně ustávat. Celý experiment totiž trval skoro deset hodin a došlo k vypaření veškerého roztoku ze sondy. Tuto skutečnost nebylo možné integrovaným optickým mikroskopem odhalit. Stále ale došlo po vyplýtvání inkoustu k depozici desítek malých stop. Ty zachycuje výřez z oblasti na obrázku 5.12c,d. Kapky stále zachovávají tvar mřížky, i když už na první pohled splývají s náhodnými skvrnami v okolí. Ve vyznačeném zeleném detailu na obr. 5.12c jsme se zaměřili na jednu z malých kapek deponované mřížky, v jejímž okolí se zrovna nenacházely skvrny. Detail její topografie a profil jsou zachyceny na obrázku 5.13. Tato kapka dosahuje pološířky $100\ \text{nm}$ a jedná se tak o nejmenší pozorovanou kapku prokazatelně nanosenou na určené místo.

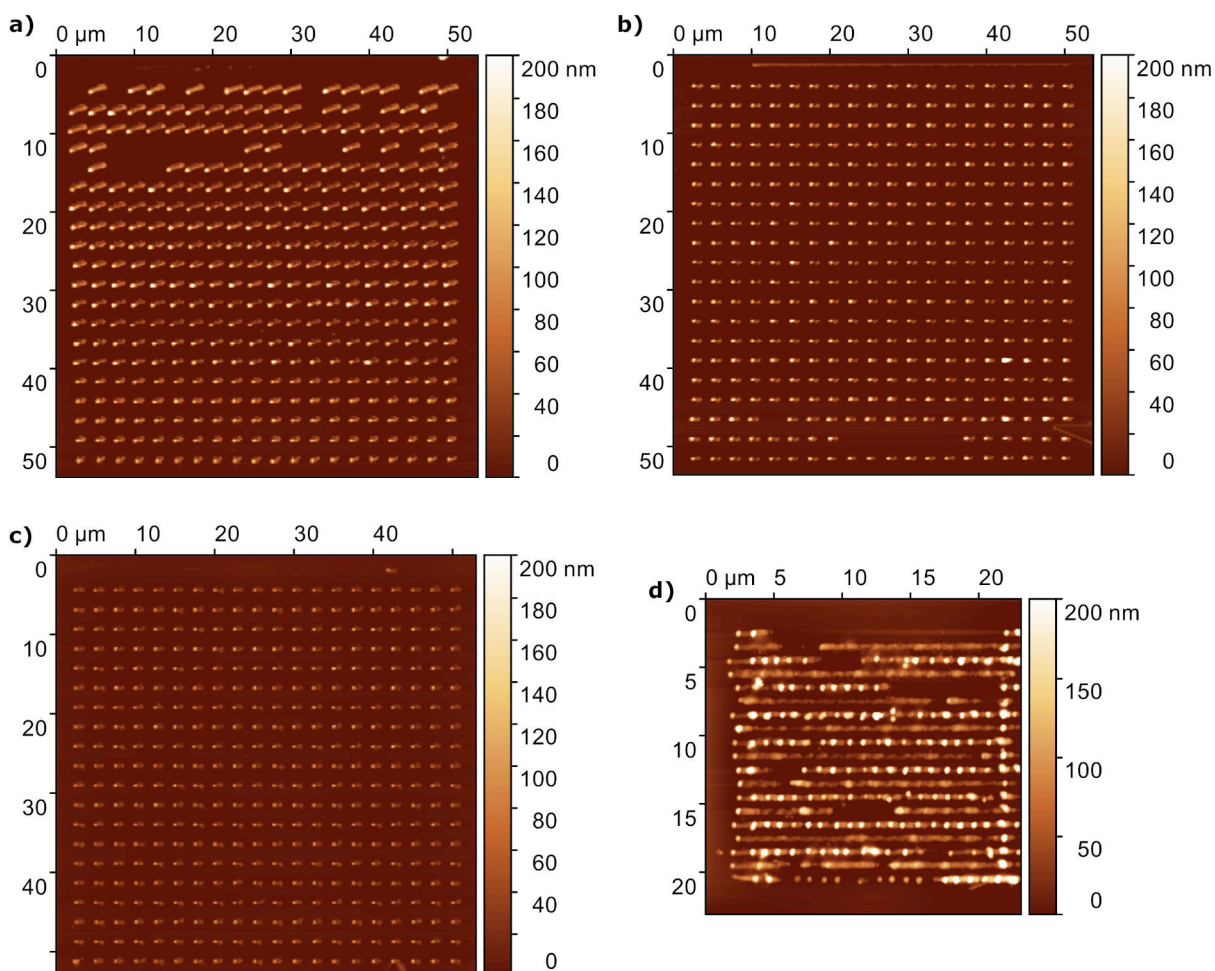
5.2. Depozice roztoku kvantových teček



Obrázek 5.14: Silové spektroskopie před a po tom co dosáhl roztok hrotu. Vertikální osu tvoří konkrétně zaznamenaný DFL signál, jenž je přes konstantu tuhosti nosníku úměrný působící síle.

Po depozičních experimentech s roztokem rhodaminu a testování možností depozice bylo přistoupeno k depozici roztoku kvantových teček. Jednalo se o roztok Qdot ITK karboxylové kvantové tečky od společnosti ThermoFisher o koncentraci 8 μmol a boranu o koncentraci 50 mmol ve vodném roztoku. Kvantové tečky sice nejsou rozpustné v polárních rozpouštědlech jako rhodamin, ale jejich roztok, který je tvořen z hlavní části vodou, je více stabilní a vypařuje se pomaleji. To je výhodné pro depozici a může se tak zajistit konzistentnější přenos inkoustu z hrotu na substrát. Roztok byl před depozicí umístěn na 10 min. do ultrazvukové čističky pro rozdělení velkých shluků kvantových teček. Konkrétní použitý roztok kvantových teček měl již ale bohužel výrazně překročenou doporučenou dobu skladování. To přinejmenším znamenalo, že budou kvantové tečky obecně více náchylné k utváření shluků. Relativní vlhkost vzduchu v prostoru substrátu činila 39 %. Pro

depozici byla použita sonda Nanopipette s tuhostí 0,6 N/m. Po uchycení sondy s 10 μl roztoku kvantových teček v mikroskopu dosahovala sonda součtového signálu 4,2 nA. Přiblížení sondy proběhlo za použití parametrů jako v předchozích experimentech (SET 0,5 a FB 0,5). Při kontaktu hrotu s povrchem substrátu byl aplikován přetlak 1 bar a za několik minut bylo pozorovatelné, že se inkoust dopravil na povrch. Byla viditelná změna v rozptýleném světle laseru na povrchu, také byla zaznamenána výrazná změna v průběhu silové spektroskopie (viz obr. 5.14) a hrot zanechával při pohybu po povrchu stopu viditelnou v integrovaném optickém mikroskopu.

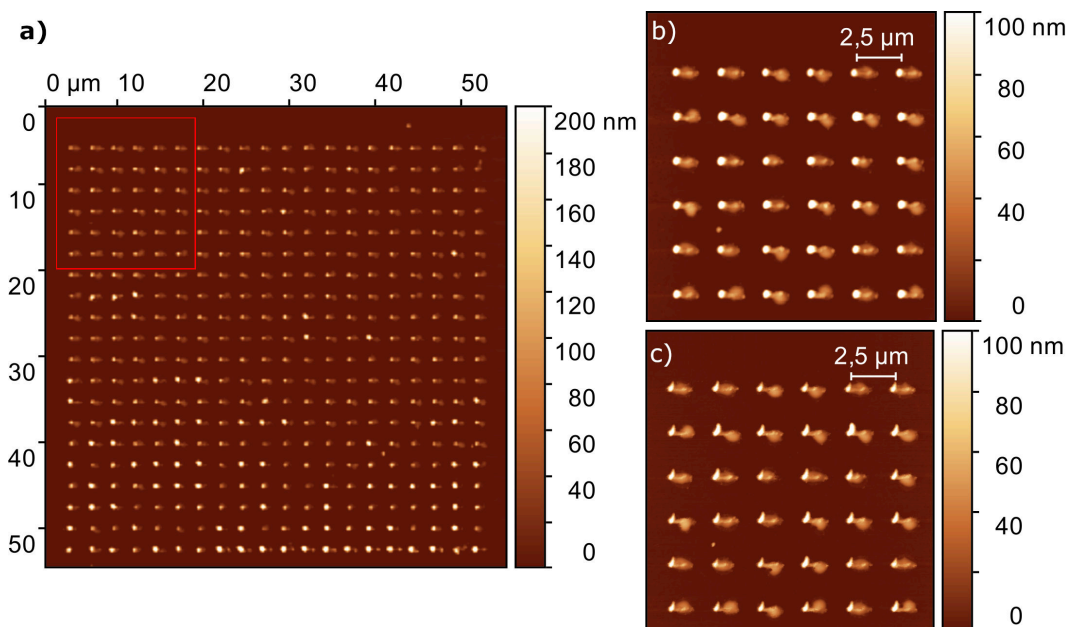


Obrázek 5.15: Snímky topografie navazujících depozičních oblastí. Měřeno v poklepovém režimu AFM.

Ihned po přivedení inkoustu na hrot byl vypuštěn přetlak v sondě a byla zahájena depozice teček na první oblasti 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Depozice probíhala za užití stejného litografického vzoru jako v předchozí podkapitole. Parametry depozice byly nastaveny následovně: L1 –10, L2 0,5 a čas na bod 1 s. Topografie depozice v první oblasti je zachycena na obrázku 5.15a. Můžeme sledovat, že depoziční stopa se v průběhu depozice (odspodu nahoru) měnila a netvořila symetrické kapky. To muselo být způsobeno distribucí inkoustu na hrotu a jeho tvarem. Při pokusu pokračovat v depozici na další oblasti za nezměněných parametrů už k depozici nedocházelo. Byl tedy aplikován přetlak 1 bar a bylo zapotřebí provést rastr (parametry: plocha 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$, SET 0,5, FB 0,5, rychlost 20 $\mu\text{m/s}$). Poté bylo přistoupeno k depozici kapek na druhé oblasti za stejných parametrů jako u 5.15a.

5.2. DEPOZICE ROZTOKU KVANTOVÝCH TEČEK

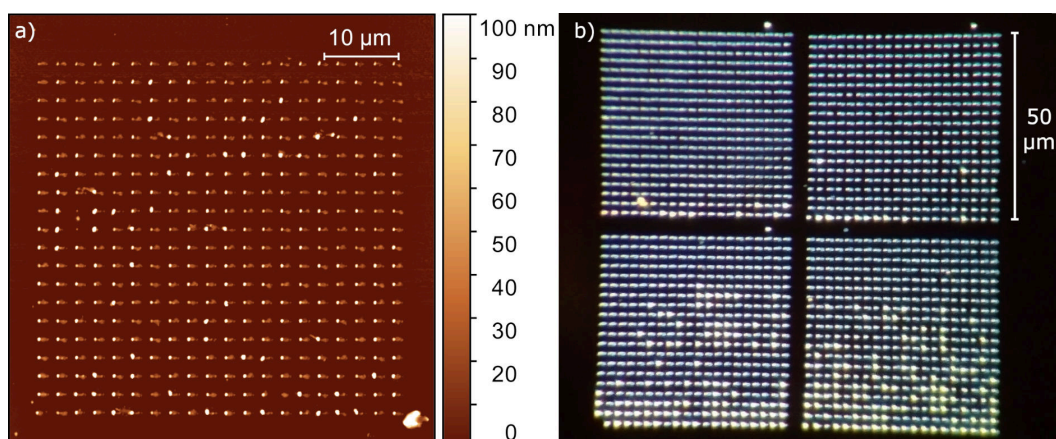
Jediným rozdílem bylo, že probíhala s přetlakem 1 bar. Její topografii lze pozorovat na obrázku 5.15b. Vidíme, že se nanášená stopa ustálila do podlouhlého tvaru. Ten činil přibližně 1,5 μm na délku a 400–600 nm na šířku. V horní části oblasti 5.15b je patrná nanosená čára inkoustu. Jak již bylo zmíněno, tato čára byla vždy součástí litografického vzoru, ale většinou nedošlo k jejímu nanesení, a to nejspíše kvůli nedostatečnému množství inkoustu na hrotu bezprostředně po depozici kapek.



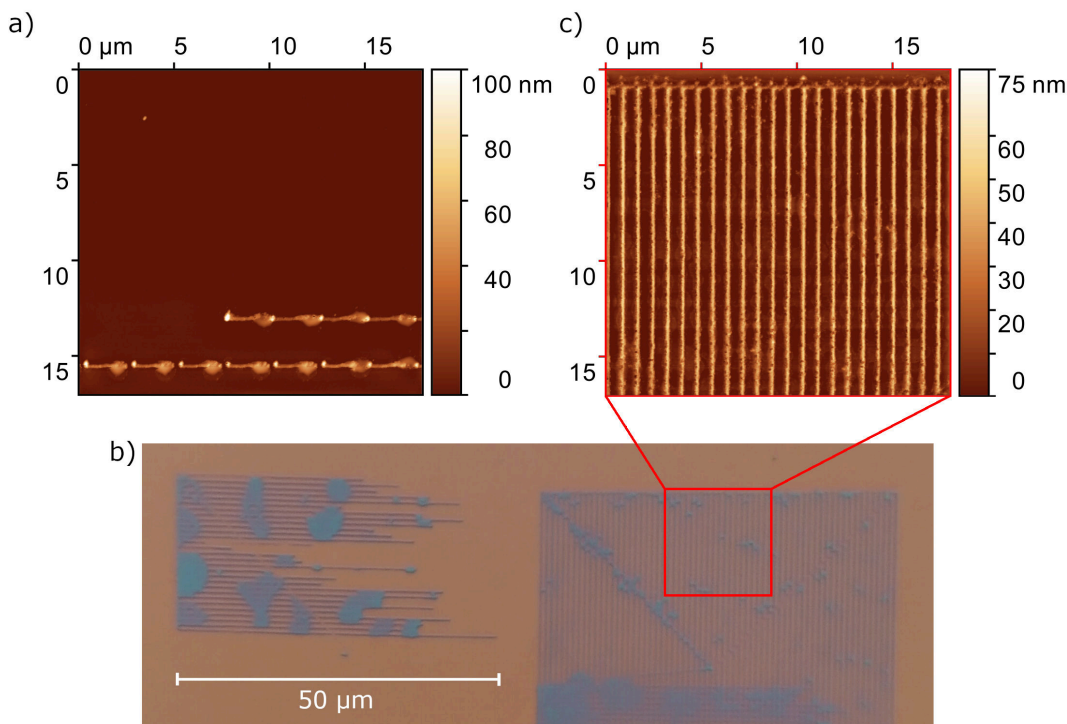
Obrázek 5.16: Topografie oblasti depozice provedené bez přetlaku. Měřeno v pokleповém režimu AFM.

Pro další depozici byl snížen čas na bod na 0,5 s a přetlak na 0,4 bar s cílem zmenšit stopu depozice a umožnit nanášení kapek blíže k sobě. To se neprokázalo jako úspěšné a vliv na výslednou stopu byl zanedbatelný. Následně byla také snížena hodnota parametru L2 na 0,3 nA. V tomto nastavení se hrotu při depozici dotkl povrchu substrátu na nejkratší možnou dobu, co dle osciloskopu umožňovala rychlost piezomanipulátoru v ose Z. Topografie depozice s těmito parametry (označme jako oblast třetí) je zachycena na obrázku 5.15c. Jediná pozorovatelná změna nastala v maximální výšce nanesených kapek, jež se nyní pohybovala pod 100 nm, zatímco při depozici předchozí tuto hodnotu konzistentně přesahovala. K žádné změně v šířce stopy ale nedošlo. Při pokusu zmenšit velikost depoziční oblasti na 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ s rozestupy mezi body 1 μm tak kvůli široké stopě docházelo ke splývání kapek. Toto je patrné na depozici zachycené na obrázku 5.15d. Posledním zbývajícím parametrem pro zmenšení velikosti stopy byl přetlak. Dosud depozice probíhala s přetlakem 0,4 bar. Nižší hodnotu neumožňoval redukční ventil tlakové lahve nastavit. Další depozice tak probíhala bez přetlaku. Pro jistotu byl navýšen parametr L2 opět na hodnotu 0,5. K tomu nás vedly nekonzistence v záznamu pohybu piezomanipulátoru a hodnotách DFL při depozici s L20,3. S takto upravenými parametry byly nanášeny tečky na oblasti zachycené na obrázku 5.16a. V porovnání s předchozí depozicí nedošlo k významným změnám ve tvaru stopy. Detail 5.16b ukazuje bližší pohled na nanesené stopy v levém horním rohu oblasti. Stopy mají stále podlouhlý tvar a nejvíce inkoustu se usazuje v jejich levé části. Definitivní důkaz, že opětovné měření topografie v pokleповém režimu AFM ovlivňuje tvar nanesených struktur, poskytuje obrázek 5.16c. Jedná se

o další měření na stejné oblasti jako obr. 5.16b. Stopy zůstávají i týden po depozici stále nestabilní a rastrování v poklepovém režimu zdola nahoru rozmazává jejich nejvyšší části.



Obrázek 5.17: (a) Topografie poslední z devíti za sebou nanesených oblastí. Je patrné, že depoziční stopa zůstává i po více depozicích konzistentní. (b) Snímek z temného pole optického mikroskopu zachycující čtyři z nanesených devíti oblastí.

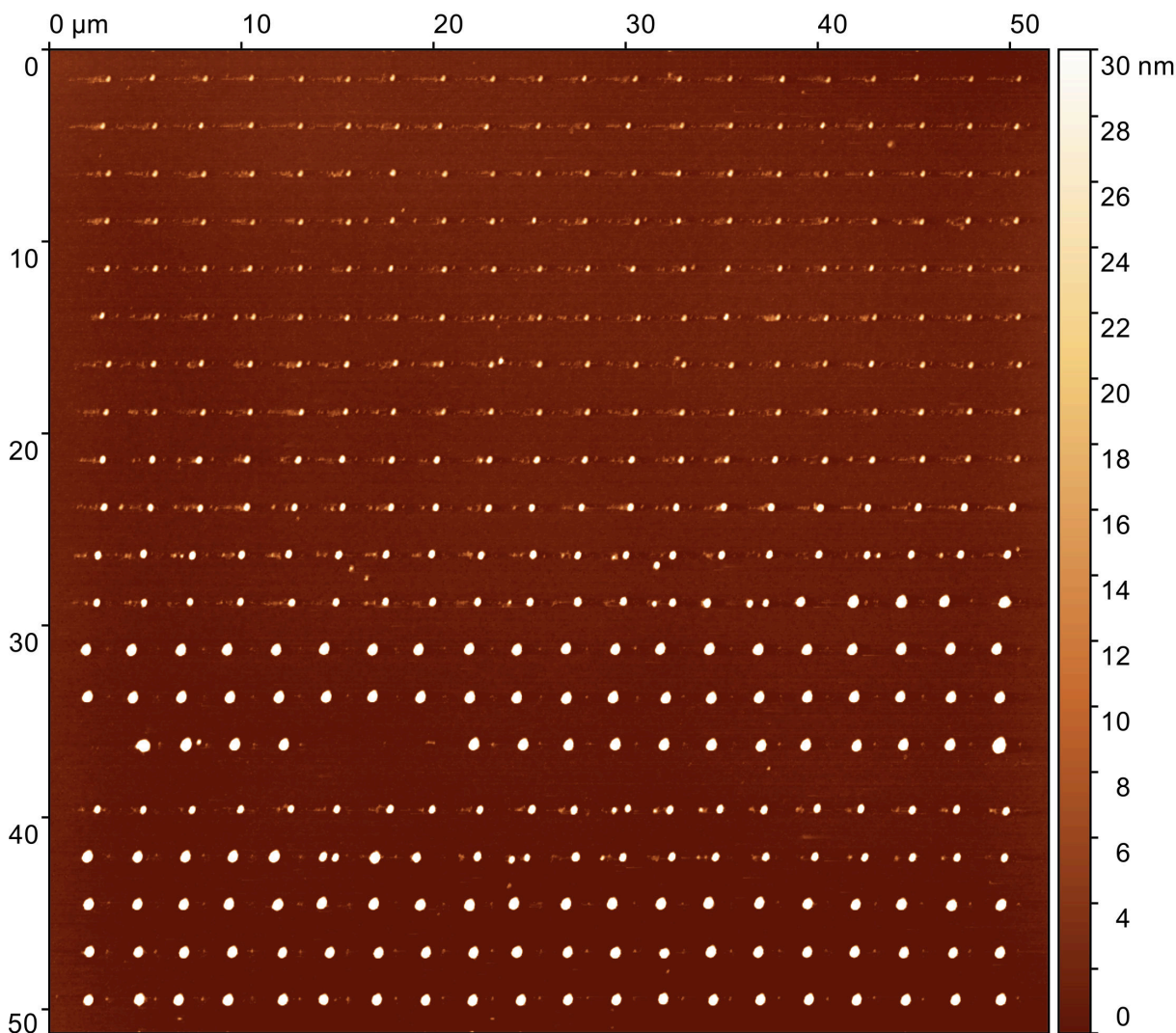


Obrázek 5.18: (a) Topografický detail místa, kde depozice ustala a (b) snímek ze světlého pole optického mikroskopu oblasti sloužící pro „rozepsání“ hrotu. (c) Zachycuje detail konzistentní části rastru (měřeno v poklepovém režimu AFM)

Přes úpravu všech nastavitelných parametrů zůstávala její stopa napříč depozicemi bez větších změn. Roztok kvantových teček zatím vykazoval v porovnání s roztokem rhodaminu výbornou konzistenci depozice. Nedochovalo tak často k nečekanému ustávání depozice a nebyla nutnost hrot „rozepsávat“. Poslední možnost, jak zmenšit stopu depozice, představovalo hrot naopak „vypsat“. To znamená nanášet struktury, dokud se jeho množství na hrotu neomezí a stopa nezmenší. Takto bylo nanášeno celkem 9 polí kapek

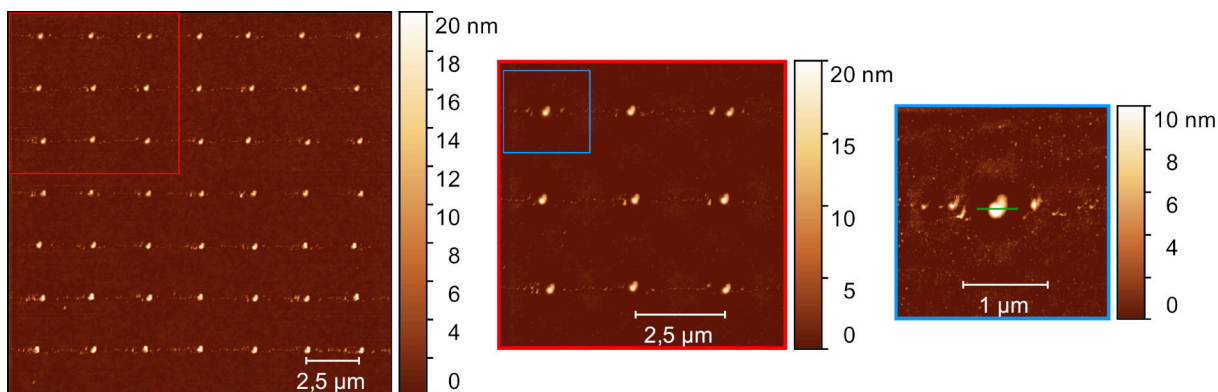
5.2. DEPOZICE ROZTOKU KVANTOVÝCH TEČEK

totožnými s 5.16a. Snímek z temného pole optického mikroskopu na obr. 5.17b zachycuje čtyři z těchto polí. Poslední z nich je dále zachyceno na obrázku 5.17a. Mohli jsme tak zkontrolovat, že ani po nanesení dalších 3 200 kapek se depoziční stopa významně nezměnila. Kapilární síly zřejmě dostatečně doplňují inkoust na hrotu z mikrokanálku při každé kapce a došlo tak k určité rovnováze, kterou jsme u rychle se vypařujícího roztoku rhodaminu neměli možnost pozorovat.

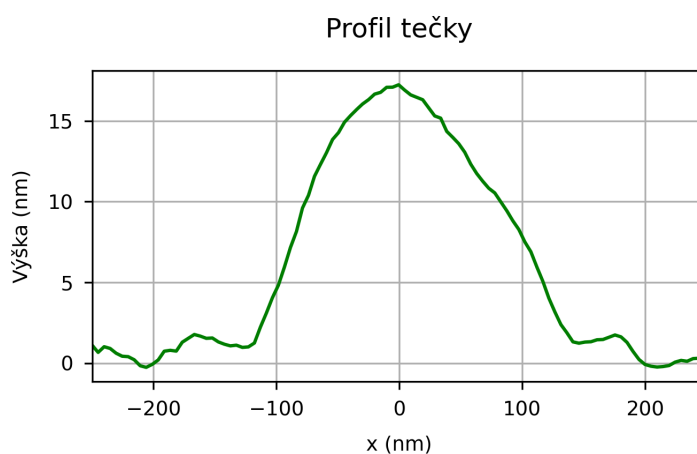


Obrázek 5.19: Snímek topografie depoziční oblasti po úspěšném obnovení inkoustu na hrotu. Měřeno v pokleповém režimu AFM.

Potenciálně by se tedy depozice s takovými parametry mohla realizovat na oblasti celého rastrovacího pole mikroskopu, jež přesahuje $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. Pro definování vzoru pro takové pole byla tedy depozice přerušena na 15 min a hrot byl ponechán v kontaktu s povrchem (pravý dolní roh oblasti 5.17a). Při zopakování depozice po tomto časovém intervalu ale nanášení ustalo již na druhém řádku pole. Toto místo je zobrazeno na obr. 5.18a. Zřejmě depozici bránil vzduch, který se do hrotu dostal zpětným tokem (viz obr. 5.24b). Experiment už také trval přes 6 h. Zpětný tok vzduchu je aspekt zmiňovaný na fóru výrobce a lze mu zabránit aplikací přetlaku kolem 10 mbar. Tak malý přetlak jsme ale nebyli schopni na redukčním ventilu nastavit a nejspíše tak po vypuštění přetlaku částečně docházelo ke zpětnému toku vzduchu do sondy. Pro „rozepsání“ sondy



Obrázek 5.20: Sekvence detailů teček z horní části depozice 5.19. Oblasti pořizovaných detailů jsou barevně vyznačeny. Měřeno v pokleповém režimu AFM.



Obrázek 5.21: Profil vybrané nanesené tečky z pravého detailu obr. 5.20.

jsme znovu přistoupili k rastrování (parametry: plocha $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, SET 0,5, FB 0,5, rychlost $20\ \mu\text{m}/\text{s}$). Výřezy z provedených rastrů jsou prezentovány na obrázku 5.18b. Rozlišení rastrování bylo voleno 64 px a je tedy možné pozorovat oddělené čáry. V levé části obrázku 5.18b lze vidět horizontální rastr. Při něm se netvořily konzistentní čáry nejspíše kvůli nerovnoměrné distribuci inkoustu na hrotu. Proto se v oblasti napravo přešlo na vertikální rastrování a díky této změně směru se čáry staly konzistentními. To potvrzuje zmíněnou závislost depozice čar na směru pohybu hrotu, jak bylo diskutováno v 5.1. Výřez z tohoto rastru je zachycen na obr. 5.18c. Pološířka čar je přibližně $1\ \mu\text{m}$. Důležité je podotknout, že viditelné kapky inkoustu na obr. 5.18b vznikly až dodatečně po neopatrném vyjmutí substrátu z držáku pro mikroskop. To zapříčinilo pohyb inkoustu a čárky se na určitých místech „slily“ do kapek.

Po úspěšném „rozepsání“ sondy se přistoupilo k depozici několika dalších polí s původními parametry. Takové pole je zachyceno na obrázku 5.19. Je patrné, že došlo ke změně stopy. Stopa postupně dosahovala menších rozměrů a přišla o svůj charakteristický podlouhlý tvar. Místo toho se jednalo o symetričtější kapky spolu s okolními drobnými skvrnami připomínající výsledek z předchozí podkapitoly (viz obr. 5.11). V horní části naneseného pole teček byla pořizována sekvence detailních obrázků, kterou můžeme vidět na obr. 5.20. Jednalo se o konzistentní depozici kapek s pološířkou přibližně $200\ \text{nm}$. Profil vybrané kapky je zachycen na obr. 5.21. Depozice číslo 3 tak byla úspěšná a demonstrovala kontrolované nanášení pole kapek o rozměrech v řádu μm až stovek nm. Pro kvalitní

5.3. ČIŠTĚNÍ FLUIDFM SOND

zobrazení fotoluminiscence kvantových teček na nejmenších oblastech realizované depozice půjde využít spektroskopu ze Středoevropského technologického institutu (CEITEC). Z časových důvodů nebylo již fotoluminiscenční měření depozice kvantových teček v rámci této práce realizováno.

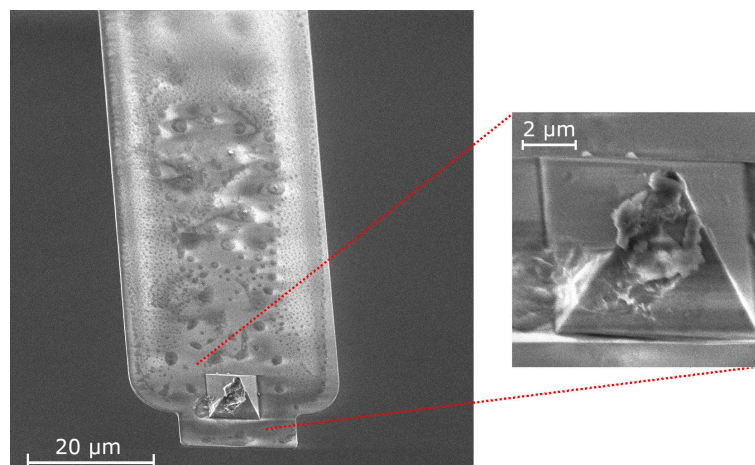
5.3. Čištění FluidFM sond

Po samotných depozičních experimentech vyvstává otázka dalšího použití dutých sond. Ideální by bylo mít možnost sondy po depozici vyčistit a znovu je později použít. To by dále přispělo k ekonomičnosti a přímočarosti této depoziční techniky, což jsou hlavní výhody SPL. Z materiálů na webu výrobce ale vyplývá, že se FluidFM sondy od inkoustu nečistí, ale optimalizují se jejich podmínky skladování. Po depozici v kapalném prostředí (což se týká hlavně biologických experimentů) se nosník sondy uchovává v destilované, filtrované vodě. Rezervoár je přikryt navlhčeným ubrouskem a sonda je uzavřena v plastové krabici, které firma Cytosurge nabízí. Skladování ve vodě zabraňuje tomu, aby došlo vysušením sondy k usazení krystalů či nečistot na jejím povrchu, jež by mohly ucpat aperturu sondy. Do vody se také může přidávat roztok antibiotik pro zamezení vzniku a ucpání sondy biologickými vrstvami. Sondy se pak uchovávají při teplotě 4 °C pro omezení výparu. Vypařená voda a inkoust v rezervoáru se průběžně doplňují a sonda takto vydrží být skladována přibližně týden. Při depozici v atmosférických podmínkách (což je případ našich experimentů) výrobce doporučuje používat pomalu se vypařující inkoust a po depozici sondu uzavřít do prostředí s vysokou vlhkostí, například do krabičky s navlhčeným ubrouskem. Stejně jako po depozici v kapalném prostředí, Cytosurge doporučuje krabičky skladovat v lednici při 4 °C pro omezení výparu [172].

Po konzultaci se zákaznickou podporou Cytosurge ohledně čištění sond byl aplikačním inženýrem z firmy doporučen obdobný postup. Vůči výměně inkoustu v sondě vystupoval skepticky. Výměna inkoustu by trvala příliš dlouho a vedla by ke křížové kontaminaci dalšího použitého roztoku. Na vzduchu je povrchové napětí kapaliny u 300nm apertury samozřejmě tak silné, že k žádnému toku nedochází a apertura je prakticky neprůchozí. Řešením je ponořit sondu do vody. V tom případě může tok 300nm aperturou při relativním rozdílu tlaků 1 bar dosahovat rychlosti maximálně 20 pl/s. Mrtvý objem mezi rezervoárem sondy a aperturou hrotu činí přibližně 500 nl a výměna inkoustu by tak mohla trvat až 10 h. Výrobce tedy pouze doporučuje inkoust měnit při tzv. *front loading*, kdy je velmi malé množství (10 pl) inkoustu nasáto hrotem a pak cíleně nanášeno. Při tom nedochází ke ztrátě inkoustu v rezervoáru či v mrtvém objemu sondy [173].

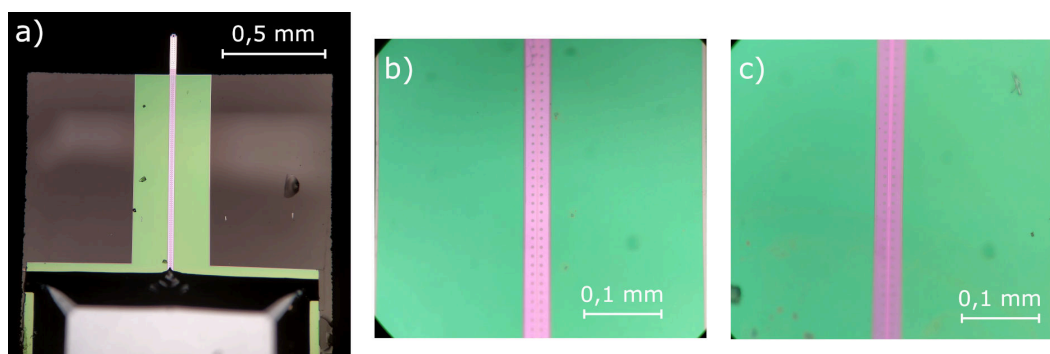
Dlouhá doba výměny inkoustu v sondě pro naše použití není důvodem, proč se čištění sond vzdát. Z plnění sond víme, že protlačit mrtvý objem vzduchu skrze aperturu zabere při přetlaku 1 bar jednotky minut. Výsledná myšlenka byla, že po depozici sondu napojíme na vzduchu na rotační olejovou vývěvu, jež generuje podtlak 1 bar. Tím bychom mohli aperturou nasát vzduch, který jí díky své stlačitelnosti proudí v mnohem větších objemech. Zbylý roztok bychom tak nasáli zpět do rezervoáru a odstranili. Následně by se sonda ponořila do vody či isopropylalkoholu a 10 h by se kapalina nasávala přes aperturu. Pak by se sonda umístila zpět na vzduch a nasátá kapalina by se obdobně jako inkoust dopravila do rezervoáru. Alternativně by se voda či isopropylalkohol po odstranění inkoustu vpravily přímo do rezervoáru, sonda by se ponořila do vody a aplikoval by se přetlak 1 bar na 10 h. Využití rotační olejové vývěvy se jevílo ale jako výhodnější řešení, jelikož nemusela

být tlaková lahev ponechána otevřená přes noc. Tento navržený způsob čištění bylo ale zapotřebí prakticky ověřit.



Obrázek 5.22: SEM snímek použité FluidFM Nanosyringe sondy s detailem hrotu.

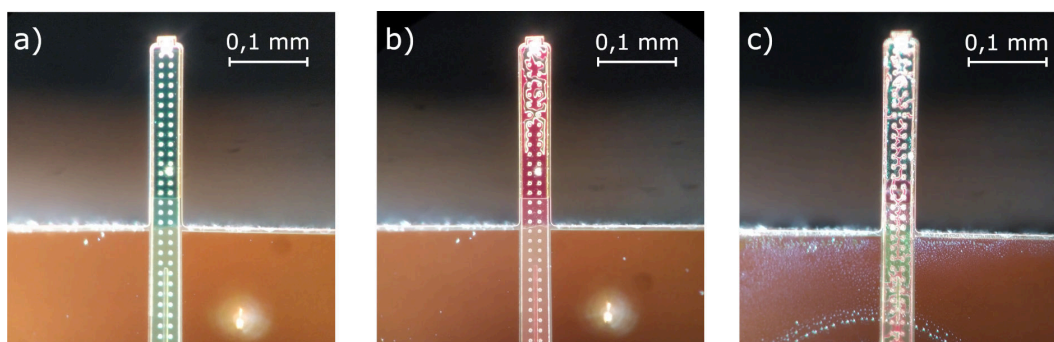
Při pokusech o čištění sond se projevilo použití roztoku rhodaminu jako nevhodné. Takový rhodamin je sice rozpustný v isopropylalkoholu, ale jeho roztok v lihu se vypařuje velmi rychle. Již v průběhu dlouhých depozičních experimentů se roztok vypařil prakticky skoro v celé sondě. Na obrázku 5.22 je snímek sondy Nanosyringe po Depozici číslo 1 v SEM (urychlovací napětí 5 kV). Je vidět, že roztok zcela zanesl hrot sondy i zevnějšku. Na obrázku 5.23a je vidět pohled na FluidFM sondu zesponu v optickém mikroskopu. Patrný je mikrokanálek vedoucí od čipu k nosníku sondy. V detailu 5.23b je vidět část čistého mikrokanálku. Dva viditelné sloupce teček jsou vnitřní vzpěry tohoto mikrokanálku. Na obrázku 5.23c je mikrokanálek zachycen po zaplnění roztokem rhodaminu, které je pozorovatelné díky mírné změně odstínu mikrokanálku. Ponoření sond do isopropylalkoholu odstranilo inkoust ze zevnějšku hrotu, ale malá apertura hrotu prakticky znemožňovala rozpustit roztok v mikrokanálku. Testování výše uvedeného postupu čištění na sondách použitých při Depozici číslo 1 a 2 s roztokem rhodaminu tak nebylo úspěšné. Sondy byly již zaschlé, ucpané a neumožňovaly ani průchod malého množství plynu. K vyschnutí sondy došlo hlavně vypařováním roztoku z rezervoáru, který je napojený na tlakovou lahev a inkoust z něj se má stále kam odpařovat.



Obrázek 5.23: Snímky ze světelného pole optického mikroskopu zobrazující (a) spodek sondy, (b) detail čistého mikrokanálku a (c) detail mikrokanálku zaneseného roztokem rhodaminu. Rozdíl je patrný v mírné změně odstínu barvy kanálku.

5.3. ČIŠTĚNÍ FLUIDFM SOND

Při Depozici číslo 3 tak bylo vypařování roztoku z rezervoáru zamezeno. Jakmile roztok dosáhl hrotu, byl přebytek roztoku v rezervoáru odstraněn a byla tam místo něj umístěna demineralizovaná voda. Pracovalo se tedy s objemem inkoustu o velikosti mrtvého objemu sondy. Voda se odpařuje v porovnání s roztokem rhodaminu mnohem pomaleji. Roztok tak vytvářel nasycené páry v malé vzduchové bublině mezi ním a vodou a ze strany rezervoáru se neodpařoval. I tak po dlouhé depozici došlo k vyschnutí sondy. Velké množství roztoku se muselo vypařovat na hrotu, jelikož meniskus vody dorazil z rezervoáru skoro až k čipu, což tvořilo většinu mrtvého objemu sondy. Bylo přistoupeno k pokusu o vyčištění sondy. Sonda byla ponořena do isopropylalkoholu na dobu 10 h a byl aplikován relativní tlak -1 bar. To nevedlo k žádné změně v mikrokanálku a jeho barva v optickém mikroskopu stále odpovídala roztoku rhodaminu. Přes sondu neprocházela ani plyn.



Obrázek 5.24: Snímky z temného pole optického mikroskopu zobrazující (a) čistý mikrokanálek v nosníku sondy před depozicí kvantových teček, (b) mikrokanálek ihned po ukončení depozice a (c) po pokusu o čištění.

Poslední pokus o čištění sond proběhl u depozičního experimentu s kvantovými tečkami. Na obrázku 5.24a je vidět záběr na čistý mikrokanálek před depozicí. Ihned po depozici (obr. 5.24b) bylo vidět, že se aperturou na hrotu dostal do sondy významný objem vzduchu, který pravděpodobně ovlivňoval depozici. Zbytkový inkoust z rezervoáru byl odstraněn a sonda byla napojena na vzduchu na rotační olejovou vývěvu. Hlavní pozorovaný efekt ale byl, že podtlak zrychlil odpar zbytku inkoustu. Proto byla do rezervoáru znovu vpravena demineralizovaná voda, pro zpomalení tohoto procesu. Po několika hodinách čerpání došlo i přesto k vypaření všech kapalin uvnitř sondy. Obrázek 5.24c ale zachycuje, že aplikovaný podtlak skutečně nasál inkoust zpátky. Původní vzduchová kapsa v mikrokanálku z obr. 5.24b se rozšířila až k čipu sondy, což se dá považovat za úspěch. Roztok kvantových teček ale již v dílčím rezervoáru na čipu musel zaschnout a sonda se ucpala. Nabízelo by se při případných dalších pokusech využít spíše přetlaku, nebo zamezit vysoušení sondy při čerpání aplikací olejové vrstvy do rezervoáru. V každém případě lze z těchto výsledků usuzovat, že je čištění FluidFM sond velice náročné a prakticky téměř neproveditelné. I po případném odstranění inkoustu po depozici ze sondy by v sondě zůstala jeho značná rezidua a riziko ucpání a kontaminace by bylo mnohonásobně vyšší. Jediným prověřeným řešením jak prodloužit životnost sond tak zůstává sondy skladovat za optimálních podmínek, jak to doporučuje firma Cytosurge, a alespoň tak rozšířit použití sondy na dva až tři experimenty.

Závěr

Tato diplomová práce zkoumala možnosti techniky depoziční SPL realizované pomocí dutých sond FluidFM za atmosférických podmínek. V porovnání s ostatními technikami SPL umožňují tyto duté sondy nanášet struktury o velikostech v řádu stovek nm, zatímco další techniky v řádu desítek nm. Využití FluidFM systém nachází hlavně při práci v kapalném prostředí třeba v oblastech biofyziky či mechanobiologie. Jeho duté sondy si zakládají na své všestrannosti a vysoké rozlišení depozice za atmosférických podmínek není jejich hlavním určením. Umožňují na povrch přivádět širokou škálu tekutin stejně tak jako tekutinu z povrchu odsávat. Poskytují vysoké prostorové rozlišení a jsou citlivé vůči biologickým vzorkům. Pro účely depoziční SPL je jejich největší předností volnost ve volbě nanášeného materiálu a fakt, že se jedná o přímou depoziční techniku, která nepotřebuje další přípravné kroky. Výhodou také je, že jsou tyto sondy komerčně dostupné a od firmy Cytosurge je lze k roku 2024 pořídit s cenou 187 € za kus.

Pomocí dutých FluidFM sond implementovaných do AFM mikroskopu NTegra Prima byla v rámci práce demonstrována lokální depozice roztoku rhodaminu 6G v lihu a kvantových teček ve vodném roztoku. Depozice byla následně analyzována optickým mikroskopem a její topografie byla dále zaznamenána v pokleповém režimu AFM, případně byly nanesené struktury také zobrazeny pomocí sekundárních elektronů v SEM a byla mapována jejich fluorescence. Depozice probíhala převážně za použití dutých sond s aperтурой 300 nm na konci hrotu a substrát pro depozici tvořil hydrofilní materiál SiO_2 , který podporoval přenos roztoku na povrch.

Při depozici roztoku rhodaminu byly nanesené čáry o minimální šířce přibližně $1\ \mu\text{m}$ a kapky o proměnné pološířce $0,4\ \mu\text{m}$ až $1\ \mu\text{m}$. V případě depozice roztoku kvantových teček byly nanesené struktury tvořeny jejich shlukem. Dosažená šířka čáry se s roztokem kvantových teček pohybovala taktéž kolem $1\ \mu\text{m}$ a byla pozorována konzistentní depozice oválných kapek s délkou $1,5\ \mu\text{m}$ a šířkou $400\ \text{nm}$ až $600\ \text{nm}$. Nanesené mikrometrové struktury stále projevují kapalnou charakter a mohly se při neopatrné manipulaci se substrátem přeskupovat působením povrchového napětí. Navíc mohlo při opětovných AFM měřeních docházet ke změnám v jejich tvaru. Nevýhodou depozice je nejistota ve tvarech nanesených kapek a častá přítomnost skvrn roztoku v jejich okolí. Navíc nebyla v rámci práce prokázána možnost duté sondy po použití čistit a jejich použití je tak s největší pravděpodobností omezeno na jednotky experimentů v časovém horizontu jednoho týdne při jejich správném skladování.

Depozici dále nemusí být konzistentní a ovlivňuje ji řada parametrů. Jedná se především o viskozitu roztoku, povrchovou energii, distribuci a množství roztoku na hrotu či dobu kontaktu. Bylo ověřeno, že při depozici s vyšší rastrovací rychlostí a kratší dobou na bod docházelo k nanášení menších čar a kapek. Přítlačná síla nemá na velikost nanášených struktur přímý vliv, ale při jejím zvýšení byla pozorována větší konzistence v přenosu roztoku na povrch. Zcela největší vliv na depozici mělo množství roztoku a jeho distribuce na hrotu. Tento parametr byl obzvláště nekonzistentní pro rychle se vypařující roztok rhodaminu a přenášel tuto nekonzistenci i na depozici. Množství roztoku na hrotu šlo ovlivnit velikostí přetlaku v mikrokanálcích duté sondy a pomocí kapilárních sil při pohybu hrotem v kontaktu s povrchem. Jeho distribuce a usazování na hrotu však přímo ovlivnit nešly a to často vedlo k nejistotě ve tvaru depozičních stop nebo ke skvrnám mimo definovaná místa. Při vhodném množství roztoku na hrotu bylo možné s roztokem rhodaminu dosáhnout kapek s pološířkou až pouhých $100\ \text{nm}$, s roztokem kvantových teček pak

ZÁVĚR

200 nm. Dosažení takových rozměrů nanosených stop při depozici v atmosferických podmínkách pomocí dutých FluidFM sond zatím žádná skupina k roku 2024 nepublikovala. Bohužel okolí kapek bylo již výrazně zaneseno skvrnami a navíc nelze vhodné množství roztoku na hrotu pro jejich depozici řízeně získat. Při depozici roztoku rhodaminu k tomu došlo při vyschnutí roztoku v sondě, což umožnilo krátkodobě depozici malých stop (desítky nanosených stop). Při depozici roztoku kvantových teček jeho množství na hrotu vhodně omezil nekontrolovaný zpětný tok vzduchu do sondy. Díky tomu pak docházelo k depozici takto malých stop dlouhodobě (stovky nanosených stop). Pro optimální přenos roztoku na povrch je nutné používat stabilní, pomalu se vypařující roztoky. Konzistenci a velikost stopy depozice se nabízí dále testovat na hydrofobním povrchu a případně s jiným druhem duté sondy. Pro optimalizaci depozice bude vhodné zajistit souběžné zobrazování nanosených struktur za účelem kontroly průběhu celého procesu.

Metoda SPL obecně nepatří mezi rozšířené nanolitografické metody pro oblast nanofotoniky, kterou se na Ústavu fyzikálního inženýrství významnou oblastí výzkumu. V literatuře lze ale nalézt případy úspěšných použití SPL při výrobě struktur pro nanofotoniku. Depoziční SPL (konkrétně Dip Pen) bylo například již využito pro lokální depozici kvantových teček nebo pro nanášení rezistu pro výrobu kovových plazmonických struktur. Tato technika by tak mohla také najít uplatnění ve výzkumu na ústavu. Konkrétní případy použití dutých sond pro depozici nanofotonických struktur sice ještě nebyly v literatuře popsány, ale tato depoziční technika SPL má díky své všestrannosti potenciál své uplatnění najít. Tato diplomová práce úspěšně otestovala možnosti dutých sond implementovaných v mikroskopu NTegra Prima při depozici opticky aktivních roztoků. Proces depozice vykazuje nedostatky v konzistenci nanášených struktur, nejistotu v jejich tvaru a může docházet k tvorbě skvrn mimo definovaná místa. Technika ale prokazatelně umožňuje depozici mikrometrových struktur, u kterých se tyto nedostatky projevují méně. Nabízí se možnosti dalšího testování a zlepšování konzistence této depoziční techniky pro případný další rozvoj využití této implementace. Realizovat by se mohla například lokální depozice perovskitových nanokostiček pro nanofotonický výzkum či přímá depozice mikrometrových struktur z unikátních roztoků. Nevýhodou dutých sond ale zůstává při depozici roztoků jejich omezená životnost. Alternativně se tak nabízí sondy použít pouze pro přivádění plynů na povrch vzorků v kontrolované atmosféře a iniciaci lokálních reakcí jako například oxidace povrchu.

Literatura

- [1] EMMRICH, Matthias; HUBER, Ferdinand; PIELMEIER, Florian; WELKER, Joachim; HOFMANN, Thomas et al. Subatomic resolution force microscopy reveals internal structure and adsorption sites of small iron clusters. *Science*. 2015, roč. 348, č. 6232, s. 308–311. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: [10.1126/science.aaa5329](https://doi.org/10.1126/science.aaa5329).
- [2] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*. 1986, roč. 56, č. 9, s. 930–933. ISSN 0031-9007. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930).
- [3] VOIGTLÄNDER, Bert. *Atomic Force Microscopy*. Cham : Springer International Publishing, 2019. ISBN 978-3-030-13653-6. Dostupné z DOI: [10.1007/978-3-030-13654-3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-13654-3).
- [4] HAUGSTAD, Greg. *Atomic Force Microscopy : understanding Basic Modes and Advanced Applications*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2012. ISBN 978-0-470-63882-8.
- [5] JOHNSON, Daniel; HILAL, Nidal; BOWEN, W. Richard. Basic Principles of Atomic Force Microscopy. In: *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*. Elsevier, 2009, s. 1–30. ISBN 9781856175173. Dostupné z DOI: [10.1016/B978-1-85617-517-3.00001-8](https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-517-3.00001-8).
- [6] *What is Atomic Force Microscopy (AFM)* [online]. [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: <https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy>.
- [7] *RTESPA-300* [online]. [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: <https://www.brukerafmprobes.com/p-3907-rtespa-300.aspx>.
- [8] KUN, Péter; FÜLÖP, Bálint; DOBRIK, Gergely; NEMES-INCZE, Péter; LUKÁCS, István Endre et al. Robust quantum point contact operation of narrow graphene constrictions patterned by AFM cleavage lithography. *Npj 2D Materials and Applications*. 2020, roč. 4, č. 1. ISSN 2397-7132. Dostupné z DOI: [10.1038/s41699-020-00177-x](https://doi.org/10.1038/s41699-020-00177-x).
- [9] YAN, Yongda; HU, Zhenjiang; ZHAO, Xueshen; SUN, Tao; DONG, Shen et al. Top-Down Nanomechanical Machining of Three-Dimensional Nanostructures by Atomic Force Microscopy. *Small*. 2010, roč. 6, č. 6, s. 724–728. ISSN 1613-6810. Dostupné z DOI: [10.1002/smll.200901947](https://doi.org/10.1002/smll.200901947).
- [10] FILHO, H.D. Fonseca; MAURÍCIO, M.H.P.; PONCIANO, C.R.; PRIOLI, R. Metal layer mask patterning by force microscopy lithography. *Materials Science and Engineering: B*. 2004, roč. 112, č. 2-3, s. 194–199. ISSN 09215107. Dostupné z DOI: [10.1016/j.mseb.2004.05.031](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.05.031).
- [11] HYON, C. K.; CHOI, S. C.; HWANG, S. W.; AHN, D.; KIM, Yong et al. Direct nanometer-scale patterning by the cantilever oscillation of an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*. 1999, roč. 75, č. 2, s. 292–294. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.124351](https://doi.org/10.1063/1.124351).
- [12] YAN, Yongda; GENG, Yanquan; HU, Zhenjiang. Recent advances in AFM tip-based nanomechanical machining. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2015, roč. 99, s. 1–18. ISSN 08906955. Dostupné z DOI: [10.1016/j.ijmactools.2015.09.004](https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2015.09.004).

- [13] HE, Yang; GENG, Yanquan; YAN, Yongda; LUO, Xichun. Fabrication of Nanoscale Pits with High Throughput on Polymer Thin Film Using AFM Tip-Based Dynamic Plowing Lithography. *Nanoscale Research Letters*. 2017, roč. 12, č. 1. ISSN 1931-7573. Dostupné z DOI: [10.1186/s11671-017-2319-y](https://doi.org/10.1186/s11671-017-2319-y).
- [14] XIAO, Gaobo; HE, Yang; GENG, Yanquan; YAN, Yongda; REN, Mingjun. Molecular dynamics and experimental study on comparison between static and dynamic ploughing lithography of single crystal copper. *Applied Surface Science*. 2019, roč. 463, s. 96–104. ISSN 01694332. Dostupné z DOI: [10.1016/j.apsusc.2018.08.204](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.204).
- [15] TSENG, Ampere A. Three-dimensional patterning of nanostructures using atomic force microscopes. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 2011, roč. 29, č. 4. ISSN 2166-2746. Dostupné z DOI: [10.1116/1.3609921](https://doi.org/10.1116/1.3609921).
- [16] HE, Qiyuan; TAN, Chaoliang; ZHANG, Hua. Recent Advances in Cantilever-Free Scanning Probe Lithography : High-Throughput, Space-Confined Synthesis of Nanostructures and Beyond. *ACS Nano*. 2017, roč. 11, č. 5, s. 4381–4386. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: [10.1021/acsnano.7b03143](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03143).
- [17] RYU, Yu Kyoung; RODRIGO, Javier Martinez. Mechanical Scanning Probe Lithography. In: *Scanning Probe Lithography*. Boca Raton : CRC Press, 2022, s. 15–31. ISBN 9781003223610. Dostupné z DOI: [10.1201/9781003223610-3](https://doi.org/10.1201/9781003223610-3).
- [18] GARCIA, Ricardo; KNOLL, Armin W.; RIEDO, Elisa. Advanced scanning probe lithography. *Nature Nanotechnology*. 2014, roč. 9, č. 8, s. 577–587. ISSN 1748-3387. Dostupné z DOI: [10.1038/nnano.2014.157](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.157).
- [19] KIM, Suenne; SHAFIEI, Farbod; RATCHFORD, Daniel; LI, Xiaoqin. Controlled AFM manipulation of small nanoparticles and assembly of hybrid nanostructures. *Nanotechnology*. 2011, roč. 22, č. 11. ISSN 0957-4484. Dostupné z DOI: [10.1088/0957-4484/22/11/115301](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/11/115301).
- [20] ZHANG, Li; DONG, Jingyan. High-rate tunable ultrasonic force regulated nanomachining lithography with an atomic force microscope. *Nanotechnology*. 2012, roč. 23, č. 8. ISSN 0957-4484. Dostupné z DOI: [10.1088/0957-4484/23/8/085303](https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/8/085303).
- [21] PELLEGRINO, Paolo; BRAMANTI, Alessandro Paolo; FARELLA, Isabella; CASCIONE, Mariafrancesca; MATTEIS, Valeria De et al. Pulse-Atomic Force Lithography : A Powerful Nanofabrication Technique to Fabricate Constant and Varying-Depth Nanostructures. *Nanomaterials*. 2022, roč. 12, č. 6. ISSN 2079-4991. Dostupné z DOI: [10.3390/nano12060991](https://doi.org/10.3390/nano12060991).
- [22] DAGATA, J. A.; SCHNEIR, J.; HARARY, H. H.; EVANS, C. J.; POSTEK, M. T. et al. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air. *Applied Physics Letters*. 1990, roč. 56, č. 20, s. 2001–2003. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.102999](https://doi.org/10.1063/1.102999).
- [23] TSENG, Ampere A.; NOTARGIACOMO, Andrea; CHEN, T. P. Nanofabrication by scanning probe microscope lithography : A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2005, roč. 23, č. 3, s. 877–894. ISSN 1071-1023. Dostupné z DOI: [10.1116/1.1926293](https://doi.org/10.1116/1.1926293).

- [24] SUZUKI, N.; TANAKA, H.; KAWAI, T. Epitaxial Transition Metal Oxide Nanostructures Fabricated by a Combination of AFM Lithography and Molybdenum Lift-Off. *Advanced Materials*. 2008, roč. 20, č. 5, s. 909–913. ISSN 0935-9648. Dostupné z DOI: [10.1002/adma.200700646](https://doi.org/10.1002/adma.200700646).
- [25] DAGATA, J. A.; INOUE, T.; ITOH, J.; MATSUMOTO, K.; YOKOYAMA, H. Role of space charge in scanned probe oxidation. *Journal of Applied Physics*. 1998, roč. 84, č. 12, s. 6891–6900. ISSN 0021-8979. Dostupné z DOI: [10.1063/1.368986](https://doi.org/10.1063/1.368986).
- [26] BARTOŠÍK, Miroslav. *Aplikace AFM v nanotechnologiích*. Brno, 2008. disertační práce. VUT FSI.
- [27] LYDING, J. W.; SHEN, T.-C.; HUBACEK, J. S.; TUCKER, J. R.; ABELN, G. C. Nanoscale patterning and oxidation of H-passivated Si(100)-2×1 surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope. *Applied Physics Letters*. 1994, roč. 64, č. 15, s. 2010–2012. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.111722](https://doi.org/10.1063/1.111722).
- [28] GARCÍA, Ricardo; CALLEJA, Montserrat; ROHRER, Heinrich. Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy : Field-induced formation of nanometer-size water bridges. *Journal of Applied Physics*. 1999, roč. 86, č. 4, s. 1898–1903. ISSN 0021-8979. Dostupné z DOI: [10.1063/1.370985](https://doi.org/10.1063/1.370985).
- [29] KURAMOCHI, H.; ANDO, K.; YOKOYAMA, H. Effect of humidity on nano-oxidation of p-Si(001) surface. *Surface Science*. 2003, roč. 542, č. 1-2, s. 56–63. ISSN 00396028. Dostupné z DOI: [10.1016/S0039-6028\(03\)00912-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00912-9).
- [30] ČERVENKA, Jiří; KALOUSEK, Radek; BARTOŠÍK, Miroslav; ŠKODA, David; TOMANEC, Ondřej et al. Fabrication of nanostructures on Si(1 0 0) and GaAs(1 0 0) by local anodic oxidation. *Applied Surface Science*. 2006, roč. 253, č. 5, s. 2373–2378. ISSN 01694332. Dostupné z DOI: [10.1016/j.apsusc.2006.03.095](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.095).
- [31] MARTINEZ, J.; MARTÍNEZ, R. V.; GARCIA, R. Silicon Nanowire Transistors with a Channel Width of 4 nm Fabricated by Atomic Force Microscope Nanolithography. *Nano Letters*. 2008, roč. 8, č. 11, s. 3636–3639. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/nl801599k](https://doi.org/10.1021/nl801599k).
- [32] DAGO, Arancha I.; RYU, Yu K.; GARCIA, Ricardo. Sub-20 nm patterning of thin layer WSe₂ by scanning probe lithography. *Applied Physics Letters*. 2016, roč. 109, č. 16. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.4965840](https://doi.org/10.1063/1.4965840).
- [33] RYU, Yu Kyong; RODRIGO, Javier Martinez. Oxidation Scanning Probe Lithography. In: *Scanning Probe Lithography*. Boca Raton : CRC Press, 2022, s. 61–83. ISBN 9781003223610. Dostupné z DOI: [10.1201/9781003223610-6](https://doi.org/10.1201/9781003223610-6).
- [34] GARCIA, Ricardo. Scanning probe lithography. In: *Nanofabrication*. IOP Publishing, 2020, s. 6-1-6–22. ISBN 978-0-7503-2608-7. Dostupné z DOI: [10.1088/978-0-7503-2608-7ch6](https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2608-7ch6).
- [35] RYU, Yu Kyong; RODRIGO, Javier Martinez. Field Emission Scanning Probe Lithography. In: *Scanning Probe Lithography*. Boca Raton : CRC Press, 2022, s. 53–60. ISBN 9781003223610. Dostupné z DOI: [10.1201/9781003223610-5](https://doi.org/10.1201/9781003223610-5).
- [36] MAMIN, H. J.; RUGAR, D. Thermomechanical writing with an atomic force microscope tip. *Applied Physics Letters*. 1992, roč. 61, č. 8, s. 1003–1005. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.108460](https://doi.org/10.1063/1.108460).

LITERATURA

- [37] HOWELL, Samuel Tobias; GRUSHINA, Anya; HOLZNER, Felix; BRUGGER, Juergen. Thermal scanning probe lithography—a review. *Microsystems & Nanoengineering*. 2020, roč. 6, č. 1. ISSN 2055-7434. Dostupné z DOI: [10.1038/s41378-019-0124-8](https://doi.org/10.1038/s41378-019-0124-8).
- [38] KING, William P.; KENNY, Thomas W.; GOODSON, Kenneth E.; CROSS, Graham; DESPONT, Michel et al. Atomic force microscope cantilevers for combined thermomechanical data writing and reading. *Applied Physics Letters*. 2001, roč. 78, č. 9, s. 1300–1302. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.1351846](https://doi.org/10.1063/1.1351846).
- [39] HOLZNER, Felix; PAUL, Philip; DESPONT, Michel; CHEONG, Lin Lee; HEDRICK, James et al. Thermal probe nanolithography : in-situ inspection, high-speed, high-resolution, 3D. In: [b.r.], s. 888605–. Dostupné z DOI: [10.1117/12.2032318](https://doi.org/10.1117/12.2032318).
- [40] NELSON, Brent; KING, William. Modeling and Simulation of the Interface Temperature Between a Heated Silicon Tip and a Substrate. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*. 2008, roč. 12, č. 1, s. 98–115. ISSN 1556-7265. Dostupné z DOI: [10.1080/15567260701866769](https://doi.org/10.1080/15567260701866769).
- [41] KING, William P.; BHATIA, Bikramjit; FELTS, Jonathan R.; KIM, Hoe Joon; KWON, Beomjin et al. HEATED ATOMIC FORCE MICROSCOPE CANTILEVERS AND THEIR APPLICATIONS. *Annual Review of Heat Transfer*. 2013, roč. 16, č. 1, s. 287–326. ISSN 1049-0787. Dostupné z DOI: [10.1615/AnnualRevHeatTransfer.v16.100](https://doi.org/10.1615/AnnualRevHeatTransfer.v16.100).
- [42] RAGHURAMAN, Shivarman; ELINSKI, Meagan B.; BATTEAS, James D.; FELTS, Jonathan R. Driving Surface Chemistry at the Nanometer Scale Using Localized Heat and Stress. *Nano Letters*. 2017, roč. 17, č. 4, s. 2111–2117. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.nanolett.6b03457](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03457).
- [43] RYU, Yu Kyoung; RODRIGO, Javier Martinez. Thermal Scanning Probe Lithography. In: *Scanning Probe Lithography*. Boca Raton : CRC Press, 2022, s. 85–102. ISBN 9781003223610. Dostupné z DOI: [10.1201/9781003223610-7](https://doi.org/10.1201/9781003223610-7).
- [44] CHO, Yu Kyoung Ryu; RAWLINGS, Colin D.; WOLF, Heiko; SPIESER, Martin; BISIG, Samuel et al. Sub-10 Nanometer Feature Size in Silicon Using Thermal Scanning Probe Lithography. *ACS Nano*. 2017, roč. 11, č. 12, s. 11890–11897. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: [10.1021/acsnano.7b06307](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06307).
- [45] LIU, Xiangyu; KUMAR, Mohit; CALO, Annalisa; ALBISETTI, Edoardo; ZHENG, Xiaorui et al. Sub-10 nm Resolution Patterning of Pockets for Enzyme Immobilization with Independent Density and Quasi-3D Topography Control. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019, roč. 11, č. 44, s. 41780–41790. ISSN 1944-8244. Dostupné z DOI: [10.1021/acsmi.9b11844](https://doi.org/10.1021/acsmi.9b11844).
- [46] PAUL, Philip C; KNOLL, Armin W; HOLZNER, Felix; DESPONT, Michel; DUE-RIG, Urs. Rapid turnaround scanning probe nanolithography. *Nanotechnology*. 2011, roč. 22, č. 27. ISSN 0957-4484. Dostupné z DOI: [10.1088/0957-4484/22/27/275306](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/27/275306).

- [47] SZOSZKIEWICZ, Robert; OKADA, Takashi; JONES, Simon C.; LI, Tai-De; KING, William P. et al. High-Speed, Sub-15 nm Feature Size Thermochemical Nanolithography. *Nano Letters*. 2007, roč. 7, č. 4, s. 1064–1069. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/nl1070300f](https://doi.org/10.1021/nl1070300f).
- [48] TSENG, Ampere A. Removing Material Using Atomic Force Microscopy with Single- and Multiple-Tip Sources. *Small*. 2011, roč. 7, č. 24, s. 3409–3427. ISSN 1613-6810. Dostupné z DOI: [10.1002/smll.201100486](https://doi.org/10.1002/smll.201100486).
- [49] PANTAZI, A.; SEBASTIAN, A.; ANTONAKOPOULOS, T. A.; BÄCHTOLD, P.; BONACCIO, A. R. et al. Probe-based ultrahigh-density storage technology. *IBM Journal of Research and Development*. 2008, roč. 52, č. 4.5, s. 493–511. ISSN 0018-8646. Dostupné z DOI: [10.1147/rd.524.0493](https://doi.org/10.1147/rd.524.0493).
- [50] *NanoFrazor Explore* [online]. [cit. 2024-03-25]. Dostupné z: <https://heidelberg-instruments.com/product/nanofrazor-explore/>.
- [51] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, Ch.; WEIBEL, E. 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters*. 1983, roč. 50, č. 2, s. 120–123. ISSN 0031-9007. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevLett.50.120](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.120).
- [52] GIESSIBL, Franz J. Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7 \times 7) Surface by Atomic Force Microscopy. *Science*. 1995, roč. 267, č. 5194, s. 68–71. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: [10.1126/science.267.5194.68](https://doi.org/10.1126/science.267.5194.68).
- [53] CUSTANCE, Oscar; PEREZ, Ruben; MORITA, Seizo. Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation. *Nature Nanotechnology*. 2009, roč. 4, č. 12, s. 803–810. ISSN 1748-3387. Dostupné z DOI: [10.1038/nnano.2009.347](https://doi.org/10.1038/nnano.2009.347).
- [54] FANG, Siyuan; HU, Yun Hang. Open the door to the atomic world by single-molecule atomic force microscopy. *Matter*. 2021, roč. 4, č. 4, s. 1189–1223. ISSN 25902385. Dostupné z DOI: [10.1016/j.matt.2021.01.013](https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.013).
- [55] EIGLER, D. M.; SCHWEIZER, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*. 1990, roč. 344, č. 6266, s. 524–526. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: [10.1038/344524a0](https://doi.org/10.1038/344524a0).
- [56] NEU, Björn; MEYER, Gerhard; RIEDER, Karl-Heinz. Controlled vertical and lateral manipulation of single atoms and molecules with the scanning tunnelling microscope. *Modern Physics Letters B*. 1995, roč. 09, č. 15, s. 963–969. ISSN 0217-9849. Dostupné z DOI: [10.1142/S0217984995000929](https://doi.org/10.1142/S0217984995000929).
- [57] RYU, Yu Kyoung; RODRIGO, Javier Martinez. Lithography Using a Scanning Tunneling Microscope. In: *Scanning Probe Lithography*. Boca Raton : CRC Press, 2022, s. 103–113. ISBN 9781003223610. Dostupné z DOI: [10.1201/9781003223610-8](https://doi.org/10.1201/9781003223610-8).
- [58] BARTELS, L.; MEYER, G.; RIEDER, K.-H.; VELIC, D.; KNOESEL, E. et al. Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111). *Physical Review Letters*. 1998, roč. 80, č. 9, s. 2004–2007. ISSN 0031-9007. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevLett.80.2004](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2004).
- [59] EIGLER, D. M.; LUTZ, C. P.; RUDGE, W. E. An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *Nature*. 1991, roč. 352, č. 6336, s. 600–603. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: [10.1038/352600a0](https://doi.org/10.1038/352600a0).

- [60] BARTELS, L.; MEYER, G.; RIEDER, K.-H. Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope : A route to chemical contrast. *Applied Physics Letters*. 1997, roč. 71, č. 2, s. 213–215. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.119503](https://doi.org/10.1063/1.119503).
- [61] SOUKIASSIAN, Laetitia; MAYNE, Andrew J.; CARBONE, Marilena; DUJARDIN, Gérald. Atomic wire fabrication by STM induced hydrogen desorption. *Surface Science*. 2003, roč. 528, č. 1-3, s. 121–126. ISSN 00396028. Dostupné z DOI: [10.1016/S0039-6028\(02\)02620-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02620-1).
- [62] JELÍNEK, Pavel. High resolution SPM imaging of organic molecules with functionalized tips. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017, roč. 29, č. 34. ISSN 0953-8984. Dostupné z DOI: [10.1088/1361-648X/aa76c7](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa76c7).
- [63] MORGENSTERN, Karina; LORENTE, Nicolas; RIEDER, Karl-Heinz. Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope. *Physica status solidi (b)*. 2013, roč. 250, č. 9, s. 1671–1751. ISSN 03701972. Dostupné z DOI: [10.1002/pssb.201248392](https://doi.org/10.1002/pssb.201248392).
- [64] PIA, Ada Della; COSTANTINI, Giovanni. Scanning Tunneling Microscopy. In: *Surface Science Techniques*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013, s. 565–597. ISBN 978-3-642-34242-4. Dostupné z DOI: [10.1007/978-3-642-34243-1_19](https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_19).
- [65] HLA, Saw-Wai; BRAUN, Kai-Felix; RIEDER, Karl-Heinz. Single-atom manipulation mechanisms during a quantum corral construction. *Physical Review B*. 2003, roč. 67, č. 20. ISSN 0163-1829. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevB.67.201402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.201402).
- [66] RANDALL, John N.; OWEN, James H. G.; LAKE, Joseph; SAINI, Rahul; FUCHS, Ehud et al. Highly parallel scanning tunneling microscope based hydrogen deactivation lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 2018, roč. 36, č. 6. ISSN 2166-2746. Dostupné z DOI: [10.1116/1.5047939](https://doi.org/10.1116/1.5047939).
- [67] *Products - Zyvex* [online]. [cit. 2024-04-02]. Dostupné z: <https://www.zyvexlabs.com/apm/products/>.
- [68] JASCHKE, Manfred; BUTT, Hans-Juergen. Deposition of Organic Material by the Tip of a Scanning Force Microscope. *Langmuir*. 1995, roč. 11, č. 4, s. 1061–1064. ISSN 0743-7463. Dostupné z DOI: [10.1021/1a00004a004](https://doi.org/10.1021/1a00004a004).
- [69] PINER, Richard D.; ZHU, Jin; XU, Feng; HONG, Seunghun; MIRKIN, Chad A. "Dip-Pen" Nanolithography. *Science*. 1999, roč. 283, č. 5402, s. 661–663. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: [10.1126/science.283.5402.661](https://doi.org/10.1126/science.283.5402.661).
- [70] AGARWAL, Gunjan; SOWARDS, Laura A.; NAIK, Rajesh R.; STONE, Morley O. Dip-Pen Nanolithography in Tapping Mode. *Journal of the American Chemical Society*. 2003, roč. 125, č. 2, s. 580–583. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: [10.1021/ja020471g](https://doi.org/10.1021/ja020471g).
- [71] NAFDAY, Omkar A.; VAUGHN, Mark W.; WEEKS, Brandon L. Evidence of meniscus interface transport in dip-pen nanolithography : An annular diffusion model. *The Journal of Chemical Physics*. 2006, roč. 125, č. 14. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: [10.1063/1.2354487](https://doi.org/10.1063/1.2354487).

- [72] NELSON, B. A.; KING, W. P.; LARACUENTE, A. R.; SHEEHAN, P. E.; WHITMAN, L. J. Direct deposition of continuous metal nanostructures by thermal dip-pen nanolithography. *Applied Physics Letters*. 2006, roč. 88, č. 3. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.2164394](https://doi.org/10.1063/1.2164394).
- [73] BROWN, Keith A.; EICHELSDOERFER, Daniel J.; LIAO, Xing; HE, Shu; MIRKIN, Chad A. Material transport in dip-pen nanolithography. *Frontiers of Physics*. 2014, roč. 9, č. 3, s. 385–397. ISSN 2095-0462. Dostupné z DOI: [10.1007/s11467-013-0381-1](https://doi.org/10.1007/s11467-013-0381-1).
- [74] WEEKS, B. L.; NOY, A.; MILLER, A. E.; YOREO, J. J. De. Effect of Dissolution Kinetics on Feature Size in Dip-Pen Nanolithography. *Physical Review Letters*. 2002, roč. 88, č. 25. ISSN 0031-9007. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevLett.88.255505](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.255505).
- [75] SAHA, Sourabh K.; CULPEPPER, Martin L. An Ink Transport Model for Prediction of Feature Size in Dip Pen Nanolithography. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, roč. 114, č. 36, s. 15364–15369. ISSN 1932-7447. Dostupné z DOI: [10.1021/jp105855n](https://doi.org/10.1021/jp105855n).
- [76] WU, Cheng-Da; FANG, Te-Hua; LIN, Jen-Fin. Formation Mechanism and Mechanics of Dip-Pen Nanolithography Using Molecular Dynamics. *Langmuir*. 2010, roč. 26, č. 5, s. 3237–3241. ISSN 0743-7463. Dostupné z DOI: [10.1021/la9029112](https://doi.org/10.1021/la9029112).
- [77] WU, Cheng-Da; FANG, Te-Hua. Simulation of deposition of ink molecules on rough substrates in dip-pen nanolithography. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2011, roč. 19, č. 6. ISSN 0965-0393. Dostupné z DOI: [10.1088/0965-0393/19/6/065008](https://doi.org/10.1088/0965-0393/19/6/065008).
- [78] ROZHOK, Sergey; PINER, Richard; MIRKIN, Chad A. Dip-Pen Nanolithography : What Controls Ink Transport? *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003, roč. 107, č. 3, s. 751–757. ISSN 1520-6106. Dostupné z DOI: [10.1021/jp021550h](https://doi.org/10.1021/jp021550h).
- [79] ZHANG, Hua; ELGHANIAN, Robert; AMRO, Nabil A.; DISAWAL, Sandeep; EBY, Ray. Dip Pen Nanolithography Stamp Tip. *Nano Letters*. 2004, roč. 4, č. 9, s. 1649–1655. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/nl049185o](https://doi.org/10.1021/nl049185o).
- [80] GIAM, Louise R.; WANG, Yuhuang; MIRKIN, Chad A. Nanoscale Molecular Transport : The Case of Dip-Pen Nanolithography. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009, roč. 113, č. 16, s. 3779–3782. ISSN 1089-5639. Dostupné z DOI: [10.1021/jp809061e](https://doi.org/10.1021/jp809061e).
- [81] LIM, Jung-Hyurk; GINGER, David S.; LEE, Ki-Bum; HEO, Jungseok; NAM, Jwa-Min et al. Direct-Write Dip-Pen Nanolithography of Proteins on Modified Silicon Oxide Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003, roč. 42, č. 20, s. 2309–2312. ISSN 1433-7851. Dostupné z DOI: [10.1002/anie.200351256](https://doi.org/10.1002/anie.200351256).
- [82] HAMPTON, Jennifer R.; DAMERON, Arrelaine A.; WEISS, Paul S. Double-Ink Dip-Pen Nanolithography Studies Elucidate Molecular Transport. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, roč. 128, č. 5, s. 1648–1653. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: [10.1021/ja056369b](https://doi.org/10.1021/ja056369b).

LITERATURA

- [83] JANG, Joonkyung; HONG, Seunghun; SCHATZ, George C.; RATNER, Mark A. Self-assembly of ink molecules in dip-pen nanolithography : A diffusion model. *The Journal of Chemical Physics*. 2001, roč. 115, č. 6, s. 2721–2729. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: [10.1063/1.1384550](https://doi.org/10.1063/1.1384550).
- [84] IVANISEVIC, Albena; MIRKIN, Chad A. “Dip-Pen” Nanolithography on Semiconductor Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. 2001, roč. 123, č. 32, s. 7887–7889. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: [10.1021/ja010671c](https://doi.org/10.1021/ja010671c).
- [85] LIU, Jun-Fu; MILLER, Glen P. Field-Assisted Nanopatterning. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, roč. 111, č. 29, s. 10758–10760. ISSN 1932-7447. Dostupné z DOI: [10.1021/jp074144c](https://doi.org/10.1021/jp074144c).
- [86] LI, Yan; MAYNOR, Benjamin W.; LIU, Jie. Electrochemical AFM “Dip-Pen” Nanolithography. *Journal of the American Chemical Society*. 2001, roč. 123, č. 9, s. 2105–2106. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: [10.1021/ja005654m](https://doi.org/10.1021/ja005654m).
- [87] ROZHOK, Sergey; SUN, Peng; PINER, Richard; LIEBERMAN, Marya; MIRKIN, Chad A. AFM Study of Water Meniscus Formation between an AFM Tip and NaCl Substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004, roč. 108, č. 23, s. 7814–7819. ISSN 1520-6106. Dostupné z DOI: [10.1021/jp0401269](https://doi.org/10.1021/jp0401269).
- [88] LIU, Guoqiang; PETROSKO, Sarah Hurst; ZHENG, Zijian; MIRKIN, Chad A. Evolution of Dip-Pen Nanolithography (DPN) : From Molecular Patterning to Materials Discovery. *Chemical Reviews*. 2020, roč. 120, č. 13, s. 6009–6047. ISSN 0009-2665. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.chemrev.9b00725](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00725).
- [89] O’CONNELL, Cathal D.; HIGGINS, Michael J.; MARUSIC, David; MOULTON, Simon E.; WALLACE, Gordon G. Liquid Ink Deposition from an Atomic Force Microscope Tip : Deposition Monitoring and Control of Feature Size. *Langmuir*. 2014, roč. 30, č. 10, s. 2712–2721. ISSN 0743-7463. Dostupné z DOI: [10.1021/la402936z](https://doi.org/10.1021/la402936z).
- [90] EICHELSDOERFER, Daniel J.; BROWN, Keith A.; MIRKIN, Chad A. Capillary bridge rupture in dip-pen nanolithography. *Soft Matter*. 2014, roč. 10, č. 30, s. 5603–5608. ISSN 1744-683X. Dostupné z DOI: [10.1039/C4SM00997E](https://doi.org/10.1039/C4SM00997E).
- [91] JUNG, Hyungil; DALAL, Chiraj K.; KUNTZ, Steven; SHAH, Raman; COLLIER, C. Patrick. Surfactant Activated Dip-Pen Nanolithography. *Nano Letters*. 2004, roč. 4, č. 11, s. 2171–2177. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/nl048705c](https://doi.org/10.1021/nl048705c).
- [92] O’CONNELL, Cathal D.; HIGGINS, Michael J.; SULLIVAN, Ryan P.; MOULTON, Simon E.; WALLACE, Gordon G. Ink-on-Probe Hydrodynamics in Atomic Force Microscope Deposition of Liquid Inks. *Small*. 2014, roč. 10, č. 18, s. 3717–3728. ISSN 1613-6810. Dostupné z DOI: [10.1002/smll.201400390](https://doi.org/10.1002/smll.201400390).
- [93] LIU, Guoliang; ZHOU, Yu; BANGA, Resham S.; BOYA, Radha; BROWN, Keith A. et al. The role of viscosity on polymer ink transport in dip-pen nanolithography. *Chemical Science*. 2013, roč. 4, č. 5. ISSN 2041-6520. Dostupné z DOI: [10.1039/c3sc50423a](https://doi.org/10.1039/c3sc50423a).
- [94] WANG, Hung-Ta; NAFDAY, Omkar A.; HAAHEIM, Jason R.; TEVAARWERK, Emma; AMRO, Nabil A. et al. Toward conductive traces : Dip Pen Nanolithography® of silver nanoparticle-based inks. *Applied Physics Letters*. 2008, roč. 93, č. 14. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.2995859](https://doi.org/10.1063/1.2995859).

- [95] FARMAKIDIS, Nikolaos; BROWN, Keith A. Quantifying Liquid Transport and Patterning Using Atomic Force Microscopy. *Langmuir*. 2017, roč. 33, č. 21, s. 5173–5178. ISSN 0743-7463. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.langmuir.7b00947](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00947).
- [96] RYU, Yu Kyoung; RODRIGO, Javier Martinez. Dip Pen Nanolithography. In: *Scanning Probe Lithography*. Boca Raton : CRC Press, 2022, s. 33–52. ISBN 9781003223610. Dostupné z DOI: [10.1201/9781003223610-4](https://doi.org/10.1201/9781003223610-4).
- [97] MARRIAN, Christie R. K.; TENNANT, Donald M. Nanofabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003, roč. 21, č. 5, S207–S215. ISSN 0734-2101. Dostupné z DOI: [10.1116/1.1600446](https://doi.org/10.1116/1.1600446).
- [98] HAAHEIM, Jason; NAFDAY, Omkar A. Dip Pen Nanolithography® : A “Desktop Nanofab™” Approach Using High-Throughput Flexible Nanopatterning. *Scanning*. 2008, roč. 30, č. 2, s. 137–150. ISSN 0161-0457. Dostupné z DOI: [10.1002/sca.20098](https://doi.org/10.1002/sca.20098).
- [99] HAAHEIM, Jason; NAFDAY, Omkar A. Dip Pen Nanolithography : A Desktop Nanofabrication Approach Using High-Throughput Flexible Nanopatterning. *Microscopy Today*. 2009, roč. 17, č. 2, s. 30–33. ISSN 2150-3583. Dostupné z DOI: [10.1017/S1551929500054468](https://doi.org/10.1017/S1551929500054468).
- [100] VANĚK, Kamil. *Výzkum pokročilých mikroskopických a litografických technik AFM*. Brno, 2022. Bakalářská práce. VUT FSI.
- [101] MEISTER, André; GABI, Michael; BEHR, Pascal; STUDER, Philipp; VÖRÖS, János et al. FluidFM : Combining Atomic Force Microscopy and Nanofluidics in a Universal Liquid Delivery System for Single Cell Applications and Beyond. *Nano Letters*. 2009, roč. 9, č. 6, s. 2501–2507. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/nl901384x](https://doi.org/10.1021/nl901384x).
- [102] *Cytosurge FluidFM Function* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.3pnr.com/wp-content/uploads/2016/01/Cytosurge-FluidFM-Function.png>.
- [103] *How long can FluidFM probes be used?* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/forum/help-1/how-long-can-fluidfm-probes-be-used-31>.
- [104] *Are there other probe designs available?* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/forum/help-1/are-there-other-probe-designs-available-11>.
- [105] BEHR, Pascal. *FluidFM: Combining AFM with Micro-fluidics for Applications in Lifesciences and Multiparameter Surface Characterization*. Curych, 2015. Dostupné také z: <https://www.research-collection.ethz.ch/handle/20.500.11850/103662>. Dizertační práce. Spolková vysoká technická škola v Curychu.
- [106] *How can we know that the cantilever is filled?* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/forum/help-1/how-can-we-know-that-the-cantilever-is-filled-156>.
- [107] *I cannot fill the probe, what now?* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/forum/help-1/i-cannot-fill-the-probe-what-now-9>.

LITERATURA

- [108] *FluidFM Probes* [online]. [cit. 2024-04-15]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/shop/category/fluidfm-probes-1>.
- [109] MEISTER, A.; LILEY, M.; BRUGGER, J.; PUGIN, R.; HEINZELMANN, H. Nanodispenser for attoliter volume deposition using atomic force microscopy probes modified by focused-ion-beam milling. *Applied Physics Letters*. 2004, roč. 85, č. 25, s. 6260–6262. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.1842352](https://doi.org/10.1063/1.1842352).
- [110] SOUZA, Joao Ventrici de; LIU, Yang; WANG, Shuo; DÖRIG, Pablo; KUHL, Tonya L. et al. Three-Dimensional Nanoprinting via Direct Delivery. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2018, roč. 122, č. 2, s. 956–962. ISSN 1520-6106. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.jpccb.7b06978](https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b06978).
- [111] *Demo protocol: Glycerol spotting on glass* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/forum/help-1/demo-protocol-glycerol-spotting-on-glass-54>.
- [112] GRÜTER, Raphael R.; VÖRÖS, János; ZAMBELLI, Tomaso. FluidFM as a lithography tool in liquid : spatially controlled deposition of fluorescent nanoparticles. *Nanoscale*. 2013, roč. 5, č. 3, s. 1097–1104. ISSN 2040-3364. Dostupné z DOI: [10.1039/C2NR33214K](https://doi.org/10.1039/C2NR33214K).
- [113] GRÜTER, Robert R.; DIELACHER, Bernd; HIRT, Luca; VÖRÖS, János; ZAMBELLI, Tomaso. Patterning gold nanoparticles in liquid environment with high ionic strength for local fabrication of up to 100 nm long metallic interconnections. *Nanotechnology*. 2015, roč. 26, č. 17. ISSN 0957-4484. Dostupné z DOI: [10.1088/0957-4484/26/17/175301](https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/17/175301).
- [114] WANG, Shuo; LIU, Shuang; SULKANEN, Audrey; FOX, Joseph M.; JIA, Xinqiao et al. Controlled Molecular Assembly of Tetrazine Derivatives on Surfaces. *CCS Chemistry*. 2022, roč. 4, č. 1, s. 162–172. ISSN 2096-5745. Dostupné z DOI: [10.31635/ccschem.021.202101088](https://doi.org/10.31635/ccschem.021.202101088).
- [115] HELFRICHT, Nicolas; MARK, Andreas; BEHR, Marina; BERNET, Andreas; SCHMIDT, Hans-Werner et al. Writing with Fluid : Structuring Hydrogels with Micrometer Precision by AFM in Combination with Nanofluidics. *Small*. 2017, roč. 13, č. 31. ISSN 1613-6810. Dostupné z DOI: [10.1002/smll.201700962](https://doi.org/10.1002/smll.201700962).
- [116] AEBERSOLD, Mathias J.; DERMTUTZ, Harald; DEMKÓ, László; COGOLLO, José F. Saenz; LIN, Shiang-Chi et al. Local Chemical Stimulation of Neurons with the Fluidic Force Microscope (FluidFM). *ChemPhysChem*. 2018, roč. 19, č. 10, s. 1234–1244. ISSN 1439-4235. Dostupné z DOI: [10.1002/cphc.201700780](https://doi.org/10.1002/cphc.201700780).
- [117] HIGGINS, Stuart G.; STEVENS, Molly M. Extracting the contents of living cells. *Science*. 2017, roč. 356, č. 6336, s. 379–380. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: [10.1126/science.aan0228](https://doi.org/10.1126/science.aan0228).
- [118] GUILLAUME-GENTIL, Orane; GÄBELEIN, Christoph G.; SCHMIEDER, Stefanie; MARTINEZ, Vincent; ZAMBELLI, Tomaso et al. Injection into and extraction from single fungal cells. *Communications Biology*. 2022, roč. 5, č. 1. ISSN 2399-3642. Dostupné z DOI: [10.1038/s42003-022-03127-z](https://doi.org/10.1038/s42003-022-03127-z).

- [119] POTTHOFF, Eva; GUILLAUME-GENTIL, Orane; OSSOLA, Dario; POLESEL-MARIS, Jérôme; LEIBUNDGUT-LANDMANN, Salomé et al. Rapid and Serial Quantification of Adhesion Forces of Yeast and Mammalian Cells. *PLoS ONE*. 2012, roč. 7, č. 12. ISSN 1932-6203. Dostupné z DOI: [10.1371/journal.pone.0052712](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0052712).
- [120] GUILLAUME-GENTIL, Orane; ZAMBELLI, Tomaso; VORHOLT, Julia A. Isolation of single mammalian cells from adherent cultures by fluidic force microscopy. *Lab Chip*. 2014, roč. 14, č. 2, s. 402–414. ISSN 1473-0197. Dostupné z DOI: [10.1039/C3LC51174J](https://doi.org/10.1039/C3LC51174J).
- [121] MARTINEZ, Vincent; FORRÓ, Csaba; WEYDERT, Serge; AEBERSOLD, Mathias J.; DERMUTZ, Harald et al. Controlled single-cell deposition and patterning by highly flexible hollow cantilevers. *Lab on a Chip*. 2016, roč. 16, č. 9, s. 1663–1674. ISSN 1473-0197. Dostupné z DOI: [10.1039/C5LC01466B](https://doi.org/10.1039/C5LC01466B).
- [122] LI, Mi; DANG, Dan; LIU, Lianqing; XI, Ning; WANG, Yuechao. Atomic Force Microscopy in Characterizing Cell Mechanics for Biomedical Applications : A Review. *IEEE Transactions on NanoBioscience*. 2017, roč. 16, č. 6, s. 523–540. ISSN 1536-1241. Dostupné z DOI: [10.1109/TNB.2017.2714462](https://doi.org/10.1109/TNB.2017.2714462).
- [123] OSSOLA, Dario; DORWLING-CARTER, Livie; DERMUTZ, Harald; BEHR, Pascal; VÖRÖS, János et al. Simultaneous Scanning Ion Conductance Microscopy and Atomic Force Microscopy with Microchanneled Cantilevers. *Physical Review Letters*. 2015, roč. 115, č. 23. ISSN 0031-9007. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevLett.115.238103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.238103).
- [124] OSSOLA, Dario; AMAROUCH, Mohamed-Yassine; BEHR, Pascal; VÖRÖS, János; ABRIEL, Hugues et al. Force-Controlled Patch Clamp of Beating Cardiac Cells. *Nano Letters*. 2015, roč. 15, č. 3, s. 1743–1750. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/nl504438z](https://doi.org/10.1021/nl504438z).
- [125] NISSELROY, Cathelijn van; SHEN, Chunjian; ZAMBELLI, Tomaso; MOMOTENKO, Dmitry. Electrochemical 3D printing of silver and nickel microstructures with FluidFM. *Additive Manufacturing*. 2022, roč. 53. ISSN 22148604. Dostupné z DOI: [10.1016/j.addma.2022.102718](https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102718).
- [126] *Single cell omics with FluidFM®* [online]. [cit. 2024-04-15]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/applications/single-cell-omics>.
- [127] *Speed up single-cell adhesion measurements with FluidFM® systems* [online]. [cit. 2024-04-15]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/applications/mechanobiology>.
- [128] *Introducing the FluidFM® technology* [online]. [cit. 2024-04-16]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/technology>.
- [129] PEREZ-MURANO, Francesc; MARTÍN, José Ignacio; TERESA, José María De. Optical lithography. In: *Nanofabrication*. IOP Publishing, 2020, s. 2-1-2–40. ISBN 978-0-7503-2608-7. Dostupné z DOI: [10.1088/978-0-7503-2608-7ch2](https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2608-7ch2).
- [130] WURM, Stefan; KAISER, Winfried; DINGER, Udo; MÜLLENDER, Stephan; FONTAINE, Bruno La et al. EUV Lithography. In: *Microolithography*. Third edition. | Boca Raton: CRC Press : CRC Press, 2020, s. 163–246. ISBN 9781315117171. Dostupné z DOI: [10.1201/9781315117171-4](https://doi.org/10.1201/9781315117171-4).

LITERATURA

- [131] ERDMANN, Andreas; FÜHNER, Tim; EVANSCHITZKY, Peter; AGUDELO, Viviana; FREUND, Christian et al. Optical and EUV projection lithography : A computational view. *Microelectronic Engineering*. 2015, roč. 132, s. 21–34. ISSN 01679317. Dostupné z DOI: [10.1016/j.mee.2014.09.011](https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.09.011).
- [132] SCHIFT, Helmut; KRISTENSEN, Anders. Nanoimprint Lithography. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2007, s. 239–278. ISBN 978-3-540-29855-7. Dostupné z DOI: [10.1007/978-3-540-29857-1_8](https://doi.org/10.1007/978-3-540-29857-1_8).
- [133] GROVES, T.R. Electron beam lithography. In: *Nanolithography*. Elsevier, 2014, s. 80–115. ISBN 9780857095008. Dostupné z DOI: [10.1533/9780857098757.80](https://doi.org/10.1533/9780857098757.80).
- [134] ICHIMURA, Takashi; REN, Yan; KRUIT, P. A large current scanning electron microscope with MEMS-based multi-beam optics. *Microelectronic Engineering*. 2014, roč. 113, s. 109–113. ISSN 01679317. Dostupné z DOI: [10.1016/j.mee.2013.07.008](https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.07.008).
- [135] HU, Huan; KIM, Hoe; SOMNATH, Suhas. Tip-Based Nanofabrication for Scalable Manufacturing. *Micromachines*. 2017, roč. 8, č. 3. ISSN 2072-666X. Dostupné z DOI: [10.3390/mi8030090](https://doi.org/10.3390/mi8030090).
- [136] TERESA, José María De. Introduction to nanolithography techniques and their applications. In: *Nanofabrication*. IOP Publishing, 2020, s. 1-1-1–28. ISBN 978-0-7503-2608-7. Dostupné z DOI: [10.1088/978-0-7503-2608-7ch1](https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2608-7ch1).
- [137] *Nvidia reveals Blackwell B200 GPU, the ‘world’s most powerful chip’ for AI* [online]. [cit. 2024-04-14]. Dostupné z: <https://www.theverge.com/2024/3/18/24105157/nvidia-blackwell-gpu-b200-ai>.
- [138] *NVIDIA cuLitho* [online]. [cit. 2024-04-14]. Dostupné z: <https://developer.nvidia.com/culitho>.
- [139] PRASAD, Paras N. *Nanophotonics*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-471-64988-0.
- [140] KOENDERINK, A. Femius; ALÙ, Andrea; POLMAN, Albert. Nanophotonics : Shrinking light-based technology. *Science*. 2015, roč. 348, č. 6234, s. 516–521. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: [10.1126/science.1261243](https://doi.org/10.1126/science.1261243).
- [141] MCGURN, Arthur. *Nanophotonics*. Cham : Springer International Publishing, 2018. ISBN 978-3-319-77071-0. Dostupné z DOI: [10.1007/978-3-319-77072-7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-77072-7).
- [142] IQBAL, Muhammad Aamir; MALIK, Maria; ANWAR, Nadia; BAKHSH, Sunila; JAVEED, Saher et al. Basic concepts, advances and emerging applications of nanophotonics. *Arabian Journal of Chemistry*. 2023, roč. 16, č. 9. ISSN 18785352. Dostupné z DOI: [10.1016/j.arabjc.2023.105040](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105040).
- [143] YAO, Yuhan; LIU, He; WANG, Yifei; LI, Yuanrui; SONG, Boxiang et al. Nanoimprint lithography : an enabling technology for nanophotonics. *Applied Physics A*. 2015, roč. 121, č. 2, s. 327–333. ISSN 0947-8396. Dostupné z DOI: [10.1007/s00339-015-9438-z](https://doi.org/10.1007/s00339-015-9438-z).
- [144] DVOŘÁK, Petr. *Nanofotonika*. Brno, 2018. Dizertační práce. VUT FSI.

- [145] CHENGFENG, Pan; SHUTAO, Zhang; FARSARI, Maria; OH, Sang Hyun; YANG, Joel K. W. Nanofabrication : the unsung hero in enabling advances in nanophotonics. *Nanophotonics*. 2023, roč. 12, č. 8, s. 1359–1361. ISSN 2192-8606. Dostupné z DOI: [10.1515/nanoph-2023-0217](https://doi.org/10.1515/nanoph-2023-0217).
- [146] CHEN, Hsiang-An; LIN, Hsin-Yu; LIN, Heh-Nan. Localized Surface Plasmon Resonance in Lithographically Fabricated Single Gold Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, roč. 114, č. 23, s. 10359–10364. ISSN 1932-7447. Dostupné z DOI: [10.1021/jp1014725](https://doi.org/10.1021/jp1014725).
- [147] BEK, Alpan; JANSEN, Reiner; RINGLER, Moritz; MAYILO, Sergiy; KLAR, Thomas A. et al. Fluorescence Enhancement in Hot Spots of AFM-Designed Gold Nanoparticle Sandwiches. *Nano Letters*. 2008, roč. 8, č. 2, s. 485–490. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/nl1072602n](https://doi.org/10.1021/nl1072602n).
- [148] D'ORLANDO, Angéline; BAYLE, Maxime; LOUARN, Guy; HUMBERT, Bernard. AFM-Nano Manipulation of Plasmonic Molecules Used as “Nano-Lens” to Enhance Raman of Individual Nano-Objects. *Materials*. 2019, roč. 12, č. 9. ISSN 1996-1944. Dostupné z DOI: [10.3390/ma12091372](https://doi.org/10.3390/ma12091372).
- [149] BORODIN, B R; BENIMETSKIY, F A; DAVYDOV, V Yu; ELISEYEV, I A; LEPESHOV, S I et al. Mechanical scanning probe lithography of nanophotonic devices based on multilayer TMDCs. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021, roč. 2015, č. 1. ISSN 1742-6588. Dostupné z DOI: [10.1088/1742-6596/2015/1/012020](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2015/1/012020).
- [150] CHEN, Jianmei; SUN, Yinghui; ZHONG, Liubiao; SHAO, Weijing; HUANG, Jing et al. Scalable Fabrication of Multiplexed Plasmonic Nanoparticle Structures Based on AFM Lithography. *Small*. 2016, roč. 12, č. 42, s. 5818–5825. ISSN 1613-6810. Dostupné z DOI: [10.1002/sm11.201602250](https://doi.org/10.1002/sm11.201602250).
- [151] KIM, Jongwoo; LEE, Jeong Seop; KIM, Ji-woong; WOLF, Peter De; MOON, Seunghyun et al. Fabrication of plasmonic arrays of nanodisks and nanotriangles by nanotip indentation lithography and their optical properties. *Nanoscale*. 2021, roč. 13, č. 8, s. 4475–4484. ISSN 2040-3364. Dostupné z DOI: [10.1039/D0NR08398D](https://doi.org/10.1039/D0NR08398D).
- [152] LIU, He; SCHWENKE, Almut M.; KRETSCHMER, Florian; HOEPPENER, Stephanie; SCHUBERT, Ulrich S. Gold Nanoparticle Cluster Arrays for High-Performance SERS Substrates Fabricated by Electro-oxidative Lithography. *ChemNanoMat*. 2016, roč. 2, č. 8, s. 781–785. ISSN 2199-692X. Dostupné z DOI: [10.1002/cnma.201600063](https://doi.org/10.1002/cnma.201600063).
- [153] ZHAO, Wenyu; LI, Hongyuan; XIAO, Xiao; JIANG, Yue; WATANABE, Kenji et al. Nanoimaging of Low-Loss Plasmonic Waveguide Modes in a Graphene Nanoribbon. *Nano Letters*. 2021, roč. 21, č. 7, s. 3106–3111. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.nanolett.1c00276](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00276).
- [154] YOKOO, Atsushi; TANABE, Takasumi; KURAMOCHI, Eiichi; NOTOMI, Masaya. Ultrahigh-Q Nanocavities Written with a Nanoprobe. *Nano Letters*. 2011, roč. 11, č. 9, s. 3634–3642. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/nl201449m](https://doi.org/10.1021/nl201449m).

LITERATURA

- [155] SHAGURINA, A. Yu.; SKRYABIN, I. O.; NOGTEV, D. S.; SEDOVA, I. E.; NOVIKOVA, O. A. et al. AFM-induced deposition of metallic nanoarrays for photonic devices. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2017, roč. 81, č. 12, s. 1454–1457. ISSN 1062-8738. Dostupné z DOI: [10.3103/S1062873817120279](https://doi.org/10.3103/S1062873817120279).
- [156] WOLF, Heiko; RAWLINGS, Colin; MENSCH, Philipp; HEDRICK, James L.; COADY, Daniel J. et al. Sub-20 nm silicon patterning and metal lift-off using thermal scanning probe lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 2015, roč. 33, č. 2. ISSN 2166-2746. Dostupné z DOI: [10.1116/1.4901413](https://doi.org/10.1116/1.4901413).
- [157] RAWLINGS, Colin D.; ZIENTEK, Michal; SPIESER, Martin; URBONAS, Darius; STÖFERLE, Thilo et al. Control of the interaction strength of photonic molecules by nanometer precise 3D fabrication. *Scientific Reports*. 2017, roč. 7, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z DOI: [10.1038/s41598-017-16496-x](https://doi.org/10.1038/s41598-017-16496-x).
- [158] MICHEL, Ann-Katrin U.; MEYER, Sebastian; ESSING, Nicolas; LASSALINE, Nolan; LIGHTNER, Carin R. et al. The Potential of Combining Thermal Scanning Probes and Phase-Change Materials for Tunable Metasurfaces. *Advanced Optical Materials*. 2021, roč. 9, č. 2. ISSN 2195-1071. Dostupné z DOI: [10.1002/adom.202001243](https://doi.org/10.1002/adom.202001243).
- [159] LASSALINE, Nolan; THUREJA, Deepankur; CHERVY, Thibault; PETTER, Daniel; MURTHY, Puneet A. et al. Freeform Electronic and Photonic Landscapes in Hexagonal Boron Nitride. *Nano Letters*. 2021, roč. 21, č. 19, s. 8175–8181. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.nanolett.1c02625](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02625).
- [160] LASSALINE, Nolan; BRECHBÜHLER, Raphael; VONK, Sander J. W.; RIDDERBEEK, Korneel; SPIESER, Martin et al. Optical Fourier surfaces. *Nature*. 2020, roč. 582, č. 7813, s. 506–510. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: [10.1038/s41586-020-2390-x](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2390-x).
- [161] BISWAS, Soma; BRINKMANN, Falko; HIRTZ, Michael; FUCHS, Harald. Patterning of Quantum Dots by Dip-Pen and Polymer Pen Nanolithography. *Nanofabrication*. 2015, roč. 2, č. 1. ISSN 2299-680X. Dostupné z DOI: [10.1515/nanofab-2015-0002](https://doi.org/10.1515/nanofab-2015-0002).
- [162] SU, Ming; DRAVID, Vinayak P. Colored ink dip-pen nanolithography. *Applied Physics Letters*. 2002, roč. 80, č. 23, s. 4434–4436. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: [10.1063/1.1483911](https://doi.org/10.1063/1.1483911).
- [163] JANG, Jae-Won; PARK, ByeongChan; NETTIKADAN, Saju. Generation of plasmonic Au nanostructures in the visible wavelength using two-dimensional parallel dip-pen nanolithography. *Nanoscale*. 2014, roč. 6, č. 14. ISSN 2040-3364. Dostupné z DOI: [10.1039/c4nr00568f](https://doi.org/10.1039/c4nr00568f).
- [164] CHEN, Lina; WEI, Xiaoling; ZHOU, Xuechang; XIE, Zhuang; LI, Kan et al. Large-Area Patterning of Metal Nanostructures by Dip-Pen Nanodisplacement Lithography for Optical Applications. *Small*. 2017, roč. 13, č. 43. ISSN 1613-6810. Dostupné z DOI: [10.1002/smll.201702003](https://doi.org/10.1002/smll.201702003).

- [165] RATH, Patrik; HIRTZ, Michael; LEWES-MALANDRAKIS, Georgia; BRINK, Dietmar; NEBEL, Christoph et al. Diamond Nanophotonic Circuits Functionalized by Dip-pen Nanolithography. *Advanced Optical Materials*. 2015, roč. 3, č. 3, s. 328–335. ISSN 2195-1071. Dostupné z DOI: [10.1002/adom.201400434](https://doi.org/10.1002/adom.201400434).
- [166] DOUPAL, Antonín. *Tvorba nanostruktur využitím mikroskopu AFM*. Brno, 2008. Bakalářská práce. VUT FSI.
- [167] KONEČNÝ, Martin. *Studium selektivního růstu kovů na matrici připravené pomocí AFM nanolitografie*. Brno, 2011. Bakalářská práce. VUT FSI.
- [168] PŘIKRYL, Vojtěch. *In-situ mapování rozložení náboje a transportní odezvy nanostruktur připravených pomocí rastrovací sondové mikroskopie na grafenových Hallových strukturách*. Brno, 2019. Diplomová práce. VUT FSI.
- [169] BARTOŠÍK, M; SKODA, D; TOMANEC, O; KALOUSEK, R; JÁNSKÝ, P et al. The influence of humidity on the kinetics of local anodic oxidation. *Journal of Physics: Conference Series*. 2007, roč. 61, s. 75–79. ISSN 1742-6588. Dostupné z DOI: [10.1088/1742-6596/61/1/016](https://doi.org/10.1088/1742-6596/61/1/016).
- [170] BARTOŠÍK, Miroslav; ŠKODA, David; TOMANEC, Ondřej; KALOUSEK, Radek; JÁNSKÝ, Pavel et al. Role of humidity in local anodic oxidation : A study of water condensation and electric field distribution. *Physical Review B*. 2009, roč. 79, č. 19. ISSN 1098-0121. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevB.79.195406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195406).
- [171] BARTOŠÍK, Miroslav; KOLÍBAL, Miroslav; ČECHAL, Jan; MACH, Jindřich; ŠIKOLA, Tomáš. Selective Growth of Metallic Nanostructures on Surfaces Patterned by AFM Local Anodic Oxidation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009, roč. 9, č. 10, s. 5887–5890. ISSN 15334880. Dostupné z DOI: [10.1166/jnn.2009.1251](https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1251).
- [172] *Correct storage for FluidFM probes* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/forum/help-1/correct-storage-for-fluidfm-probes-27>.
- [173] *Can I exchange the liquid in the probe?* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.cytosurge.com/forum/help-1/can-i-exchange-the-liquid-in-the-probe-7>.

Seznam použitých zkratek a symbolů

AFM	Atomic Force Microscopy (mikroskopie atomárních sil)
DOS	Density of States (hustota energiových stavů)
DPN	Dip Pen
DUV	Deep Ultraviolet (spectrum) (hluboké ultrafialové spektrum)
DWL	Direct Write Laser (litografie laserovým svazkem)
EBL	Electron Beam Lithography (litografie elektronovým svazkem)
EUV	Extreme Ultraviolet (spectrum) (extrémní ultrafialové spektrum)
HDL	Hydrogen Depassivation Lithography (vodíková depasivační litografie)
MHDA	Mercaptohexadecanoic Acid
NIL	Nanoimprint Lithography
NPs	Nanoparticles (nanočástice)
OL	Optical Lithography (optická litografie)
ODT	Octadecanethiol
PPA	Polyphthalamide
PMMA	Polymethyl methacrylate
RIE	Reactive Ion Etching (reaktivní iontové leptání)
SAM	Self-assembled Monolayer (samospořádaná monovrstva)
SPL	Scanning Probe Lithography (litografie rastrovací sondou)
m-SPL	Mechanic Scanning Probe Lithography (mechanická litografie rastrovací sondou)
o-SPL	Oxidation Scanning Probe Lithography (oxidační litografie rastrovací sondou)
t-SPL	Thermal Scanning Probe Lithography (tepelná litografie rastrovací sondou)
STM	Scanning Tunneling Microscopy (rastrovací tunelovací mikroskopie)