

# VÝVOJ NOVÝCH POVRCHOVÝCH NANOŠTRUKTÚR – BUDÚCNOSŤ EFEKTÍVNYCH PAMÄŤOVÝCH JEDNOTIEK

**Soňa Halászová<sup>1</sup>, Monika Jerigová<sup>1,2</sup>, Dušan Velič<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4,  
sona.halaszova@gmail.com*

<sup>2</sup>*Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava*

## Abstrakt

Štúdium supramolekulových povrchových nanoštruktúr je dôležité z hľadiska ich využitia v oblasti výpočtovej techniky. Skúmaný systém sa skladá v prvom prípade zo zlatého substrátu a v druhom prípade zo skleneného substrátu. Na povrchu substrátov sú chemickou väzbou ukotvené supramolekulové komplexy. Komplexy sú zložené v prvom prípade z hostiteľskej molekuly monotiolovaného  $\beta$ -cyklodextrínu, do ktorých sú implementované nanočastice železa (host'). V druhom prípade je sklenený povrch modifikovaný použitím 3-(trimetoxysilyl) propyl metakrylátu, pričom supramolekulové komplexy majú rovnaký charakter. Na štúdium vzniku týchto povrchových nanoštruktúr sa používa hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov. V hmotnostných spektrách systému Au/C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>34</sub>S sa identifikovali fragmenty ako (C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>34</sub>S)Na<sup>+</sup>, (C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>35</sub>)Na<sup>+</sup> a (AuC<sub>42</sub>H<sub>69</sub>O<sub>34</sub>S)Na<sup>+</sup>. V hmotnostných spektrách systému Si-SiO<sub>5</sub>C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>/C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>34</sub>S sa pozorovali fragmenty C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>, Si<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>O<sup>-</sup>, Si<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>15</sub>O<sup>-</sup>, SiCH<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, SiC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>, SiC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Hlavným cieľom tohto projektu je podrobné štúdium a príprava povrchových nanoštruktúr s ich využitím ako efektívne pamäťové zariadenia.

**Keľúčové slová:** nanoštruktúry; supramolekulový komplex; hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov; cyklodextrín; železné nanočastice.

## Úvod

Pokroky v nanotechnológii priniesli mnoho nových nanomateriálov, ktoré sa vyznačujú unikátnymi vlastnosťami, či už optickými, magnetickými alebo katalytickými. Nové možnosti prináša aj štúdium tvorby a spôsobov prípravy nanovrstiev (napr. samousporiadané monovrstvy - z angl. Self-Assembled Monolayers, SAMs), ktoré síce nie sú v skutku novým objavom, ale sú stále jedným zo základných štruktúr nanotechnológie. Prvá zmienka o tvorbe SAMs sa objavila v roku 1946, kedy americký vedec William Albert Zisman publikoval spôsob tvorby SAMs pomocou adsorpcie surfaktantu na kovovom substráte [1]. Štúdium v tejto oblasti je aj v dnešnej dobe vysokoaktuálne [2-4].

V oblasti nanoelektroniky sa pri vývoji nových pamäťových médií kladie dôraz hlavne na vytvorenie pamäti, ktorá svojimi vlastnosťami splní nasledovné kritériá: bude mať rýchlosť porovnateľnú s rýchlosťou súčasnej RAM; cenou nebude presahovať ceny dnešných pamäťových médií; bude schopná uchovávať dáta aj po odpojení energie; dôležitý je aj pomer kapacity k veľkosti; vysoká spoľahlivosť; nízka spotreba energie.

V súčasnosti pamäťové médiá potrebujú na uchovanie 1 bytu (= 8 bitov) informácií pol miliardy atómov. Avšak podrobné skúmanie povrchových nanoštruktúr, ktoré v tejto práci z chemického hľadiska pozostávajú z molekúl  $\beta$ -cyklodextrínu umiestnených na povrchovom substráte, vedie k využitiu pripravených SAMs pri tvorbe supramolekulových komplexov ( $\beta$ -cyklodextrín – nanočastica železa), čím možno docieľiť uchovanie 1 bytu informácií pomocou približne 96 atómov železa. Čím by bolo splnené kritérium pomeru kapacity k veľkosti pamäťového média.

## Materiál a metódy

Povrchové substráty: zlatý povrchový substrát zložený z troch vrstiev - borosilikátové sklo (0,7 mm), medzivrstva chrómu (2,5 nm) a vrstva zlata (250 nm); sklený substrát.

Na depozíciu železa bola použitá Knudsenova cela typu SFC NW-40-CF. Experimentálne podmienky na Knudsenovej cele: napätie 40 V a prúd 8 A.

Princíp prípravy samousporiadaných monovrstiev spočíva v ponorení zlatého substrátu do roztoku obsahujúceho povrchovoaktívne látky, v našom prípade to bol roztok monotiolovaného  $\beta$ -cyklodextrínu o koncentrácii  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Čas tvorby samousporiadanej monovrstvy bol 1 hodina. Následne bol substrát vysušený.

Pred samotnou prípravou samousporiadaných monovrstiev na sklenom substráte bola potrebná modifikácia povrchového substrátu, ktorá sa uskutočnila pomocou 3-(trimetoxysilyl) propyl metakrylátu a koncentrovanej kyseliny octovej. Postup prípravy samousporiadaných monovrstiev bol rovnaký ako v prípade zlatého substrátu.

Na skúmanie pripravených povrchových nanoštruktúr bola použitá hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov. Princípom hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov s detekčným systémom založeným na separácii hmotností podľa doby letu iónov je bombardovanie povrchu vzorky pulzným fokusovaným zväzkom primárnych iónov na báze tekutého kovu (Bi<sup>+</sup>) s energiou 15 až 25 keV. Primárny ión (prúd = 1 pA) preniká vzorkou a prenáša svoju kinetickú energiu na zasiahnuté atómy vo vnútri vzorky, čoho výsledkom je emisia atómov, molekúl alebo klastrov z povrchu. Emitovaným sekundárnym iónom s rôznymi hmotnosťami sa udelí jednotným elektrostatickým potenciálom rovnaká kinetická energia a separujú sa na základe rôznej doby letu.

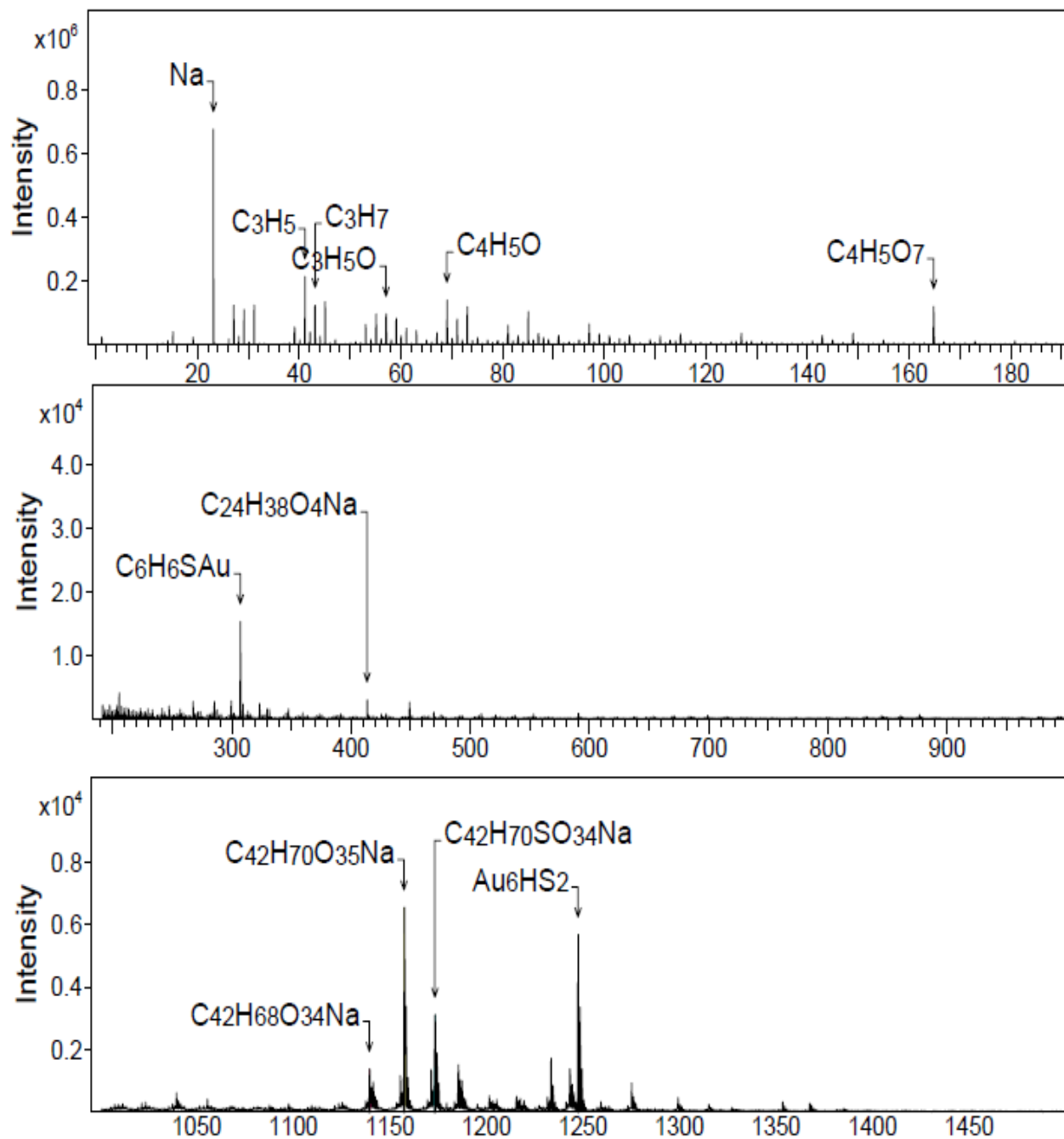
## Výsledky a diskusia

V hmotnostnom spektre povrchového zlatého substrátu boli analyzované klastre Au<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 1-7), pričom intenzita klastrov s nepárnym počtom atómov Au bola vyššia ako intenzita klastrov s párnym počtom atómov Au, čo možno pripísať vyššej stabilite klastrov s nepárnym počtom atómov Au. Hmotnostné spektrum povrchového Au substrátu slúžilo ako východiskové spektrum na porovnávanie zmien na povrchu po depozícii Fe a taktiež pri formovaní samousporiadaných monovrstiev.

V hmotnostnom spektre povrchového substrátu, na ktorom bolo nadeponované Fe (čas depozície 5 min.) boli identifikované píky, ktoré dokazujú, že nami zvolené experimentálne podmienky sú vhodné na depozíciu Fe.

V hmotnostnom spektre povrchového substrátu s vrstvou monotiolovaného  $\beta$ -cyklodextrínu (obr. 1) boli identifikované fragmenty zodpovedajúce vzniku chemisorpčnej väzby medzi zlatým povrchom a sírou pochádzajúcej z monotiolovaného  $\beta$ -cyklodextrínu.

V hmotnostnom spektre povrchovej nanoštruktúry na báze monotiolovaný  $\beta$ -cyklodextrín - 3-(trimetoxysilyl) propyl metakrylátu – sklený substrát nameranom v pozitívnej polarite boli identifikované fragmenty: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sup>+</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>O<sub>9</sub><sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>O<sub>12</sub>Si<sup>+</sup>, C<sub>28</sub>H<sub>51</sub>O<sub>13</sub>Si<sup>+</sup> a C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>O<sub>16</sub>Na<sup>+</sup>. V hmotnostnom spektre nameranom v negatívnej polarite boli identifikované fragmenty: C<sub>3</sub>HSO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SiO<sup>-</sup> a SiC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>SO<sup>-</sup>. Na základe identifikovaných fragmentov možno vyvodit' predpoklad vytvorenia vrstvy skúmanej povrchovej nanoštruktúry na sklenom povrchu, avšak je potrebné zefektívniť podmienky tvorby týchto vrstiev.



**Obrázok 1.** Príklad hmotnostného spektra povrchového zlatého substrátu s monotioloaným cyklodextrínom v pozitívnej polarite.

## Záver

Cieľom práce bolo vytvoriť samousporiadanú vrstvu monotiolovaného  $\beta$ -cyklodextrínu na zlatom a sklenom substráte, pričom bolo potrebné sklený substrát modifikovať použitím 3-(trimetoxysilyl) propyl metakrylátu. 3-(trimetoxysilyl) propyl metakrylát bol na modifikáciu skleného substrátu zvolený zámerne, pretože sa predpokladalo, že na základe Michaelovej adície môže dôjsť k vzniku väzby medzi monotiolovaným  $\beta$ -cyklodextrínom a 3-(trimetoxysilyl) propyl metakrylátom, čo by viedlo k vytvoreniu kvázi samousporiadanej vrstvy  $\beta$ -cyklodextrínu na modifikovanom sklenom substráte. Zvýšenie efektivity tvorby kvázi samousporiadanej vrstvy monotiolovaného  $\beta$ -cyklodextrínu na modifikovanom sklenom substráte je možné, ak sa do systému pridá katalyzátor. V budúcnosti sa preto chystáme preskúmať vplyv dekahydrátu tetraboritanu disodného na nami skúmaný reakčný systém. Boli taktiež optimalizované podmienky naparovania železa, ktoré sú potrebné k vytvoreniu komplexu host-hostiteľ. Vytvorené systémy boli skúmané pomocou hmotnostnej spektrometrie sekundárných iónov.

## Pod'akovanie

Táto práca vznikla za podpory grantov ERDF OP R&D, Projekt 'meta-QUTE Centrum excelentnosti kvantových technológií', APVV-0491-07 a UK/461/2013.

## Literatúra

- [1.] BIGELOW, W. C.; PICKETT, D. L.; ZISMAN, W. A. *Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids*. J. Colloid Interface Sci., 1946, roč. 1, č. 6, s. 513–538.
- [2.] GAMBARDELLA, A. A.; FELDBERG, S. W.; MURRAY, R. W. *Electron Transfer Dynamics of Iridium Oxide Nanoparticles Attached to Electrodes by Self-Assembled Monolayers*. J. Am. Chem. Soc., 2012, roč. 134, č. 134, s. 5774-5777.
- [3.] NEWTON, L.; SLATER, T.; CLARK, N.; VIJAYARAGHAVAN, A. *Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Metallic Surfaces (Gold and Graphene) for Electronic Applications*. J. Mater. Chem. C, 2013, roč. 1, č. 76, s. 376-393.
- [4.] OKABAYASHI, N.; PAULSSON, M.; KOMEDA, T. *Inelastic electron tunneling process for alkanethiol self-assembled monolayers*. Prog. Sur. Sci., 2013, roč. 1, č. 88, s. 1-38.

## Abstract

Investigation of the supramolecular surface nanostructures is important because of their application in computer technology. The studied systems were formed on a gold substrate and additionally on a glass substrate; there is a chemical bond between surfaces and substrates, which creates supramolecular complexes. In the former case, complexes are formed of a host  $\beta$ -cyclodextrin ( $C_{42}H_{70}O_{35}$ ) molecule, in which an iron nanoparticle is implemented as a guest. In the latter case, 3 - (3-methoxysilyl) propyl methacrylate was chosen in order to create the binding between monothiolated  $\beta$ -cyclodextrin and glass surface. We use the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) to study the formation of these surface supramolecular nanostructures. Molecular species:  $(C_{42}H_{70}O_{34}S)Na^+$ ,  $(C_{42}H_{70}O_{35})Na^+$  and  $(AuC_{42}H_{69}O_{34}S)Na^+$  were determined in the SIMS spectra of system Au/ $C_{42}H_{70}O_{34}S$ . Molecular species:  $C_6H_{15}O_2Si^+$ ,  $C_7H_7O_2Si^+$ ,  $C_8H_9O_2Si^+$ ,  $C_9H_{13}O_2Si^+$ ,  $Si_2C_4H_{13}O^-$ ,  $Si_2C_5H_{15}O^-$ ,  $SiCH_3O_2^-$ ,  $SiC_3H_5O^-$ ,  $SiC_2H_7O_2^-$  were determined in the SIMS spectra of the system: Si-SiO<sub>5</sub>C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>/ $C_{42}H_{70}O_{34}S$ . The main goal of this project is a detailed study and preparation of supramolecular nanostructures.