



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta strojní

ÚVOD DO NANOTECHNOLOGIE

Ing. Jan Hošek, Ph.D.

Česká technika – nakladatelství ČVUT upozorňuje autory na dodržování autorských práv. Za jazykovou a věcnou správnost obsahu díla odpovídá autor. Text neprošel jazykovou ani redakční úpravou.

Lektor: prof. Ing. Ladislav Kavan

© Jan Hošek, 2010

ISBN 978-80-01-04555-8

Obsah

Obsah.....	3
Předmluva	5
1. Úvod.....	6
2. Stavba hmoty na úrovni atomů a molekul.....	9
3. Krystalická stavba hmoty.....	20
4. Vlastnosti povrchů a nanomateriálů	33
5. Metody metrologie nanostruktur metody	40
<i>Iontový autoemisní mikroskop.....</i>	<i>40</i>
<i>Rastrovací tunelovací mikroskop</i>	<i>41</i>
<i>Mikroskopie atomárních sil.....</i>	<i>46</i>
<i>Transmisní elektronový mikroskop.....</i>	<i>52</i>
<i>Rastrovací elektronový mikroskop</i>	<i>54</i>
<i>Využití rentgenova záření.....</i>	<i>55</i>
6. Typy nanoobjektů a metody jejich přípravy	57
6.1 Metody přípravy 0 dimenzionálních nanoobjektů.....	58
<i>Metody syntézy nanočástic z plynné fáze</i>	<i>59</i>
<i>Metody syntézy a stabilizace nanočástic Sol-Gel procesy</i>	<i>60</i>
<i>Příprava nanočástic Top Down metodami.....</i>	<i>61</i>
6.2 Příprava nanokrystalických materiálů	62
6.3 Metody přípravy 1 dimenzionálních nanoobjektů.....	65
<i>Metody elektrosvlákňování</i>	<i>65</i>
<i>Metoda Vapor-Liquid-Solid</i>	<i>68</i>
<i>Elektrochemické metody</i>	<i>68</i>
6.4 Metody přípravy 2 dimenzionálních nanoobjektů.....	70
<i>Metody fyzikální depozice vrstev.....</i>	<i>70</i>
<i>Metody chemické depozice vrstev</i>	<i>73</i>
<i>Příprava monokrystalických vrstev.....</i>	<i>75</i>
<i>Příprava vrstev samoorganizací</i>	<i>78</i>
6.5 Litografické techniky 2 dimenzionálních nanoobjektů	81
<i>Maskové litografické techniky</i>	<i>82</i>
<i>Bezmaskové litografické techniky</i>	<i>87</i>
6.6 Nanokompozitní materiály a jejich příprava	95
<i>Nanokompozity s kovovou maticí</i>	<i>96</i>
<i>Nanokompozity s keramickou maticí</i>	<i>97</i>
<i>Nanokompozity s polymerní maticí</i>	<i>98</i>
<i>Nanotekutiny a jejich příprava</i>	<i>103</i>
7. Nanomateriály a jejich použití	106
7.1 Kovové nanomateriály.....	106
<i>Ag nanočástice</i>	<i>107</i>
<i>Au nanočástice</i>	<i>108</i>
<i>Pt nanočástice</i>	<i>109</i>

<i>Další typy kovových nanočástic</i>	109
7.2 Uhlíkové nanomateriály	110
<i>Diamanty</i>	111
<i>Fullereny</i>	116
<i>Uhlíkové nanotuby</i>	119
7.3 Nanomateriály anorganických sloučenin	132
<i>TiO₂ nanomateriály</i>	132
<i>ZnO nanomateriály</i>	135
<i>Al₂O₃ nanomateriály</i>	136
<i>Fe₂O₃ nanomateriály</i>	137
7.4 Nanomateriály pro elektrotechniku	138
<i>Spintronika</i>	140
<i>Nanofotonika</i>	141
7.5 Nanomateriály a bionanotechnologie	147
8. Současnost a budoucnost nanotechnologií	154
8.1 Příklady současných dostupných typů nanoproduktů	156
8.2 Budoucnost nanotechnologií	157
8.3 Možnosti zneužití nanotechnologií.....	159
9. Zdravotní rizika nanotechnologií	161
Seznam použité literatury	166

Předmluva:

Toto skriptum slouží jako základní učební text k předmětu Nanotechnologie vyučovaném na Fakultě strojní ČVUT a zajišťovaném odborem Přesné mechaniky a optiky ústavu Přístrojové a řídicí techniky od školního roku 2005/2006.

Cílem předmětu Nanotechnologie je připravit absolventy fakulty strojní na pozvolný, ale nezadržitelný nástup nanotechnologií a techniky s ní související ve vědě, technice i praxi. Záměrem předmětu je, aby studenti získali pojem, co to jsou a co představují nanotechnologie, jak je vyrábět a měřit, a znalost, kde lze očekávat jejich použití a využití v technické praxi. To vše s důrazem na možnosti, výroby a aplikace mechanických a optických prvků, jako další rozšíření přesné mechaniky směrem k menším rozměrům.

Nanotechnologie v současnosti představují nejdynamičtější se rozvíjející vědní disciplínu s nesmírně širokým znalostním a aplikačním potenciálem překračující vymezení jednotlivých vědních a technických oborů. Přes tuto obsáhlost popisované problematiky se skriptum snaží podat celkový přehled o většině hlavních oblastech, které jsou s pojmem nanotechnologie spojovány. Pro pochopení důvodu současného rozvoje tohoto oboru je nezbytná určitá znalost a představa o dějích odehrávající se na úrovni atomů a molekul. Nicméně protože čtenáři tohoto skriptu nejsou kvantoví fyzici a chemici, byla snaha autora maximálně zjednodušit matematickou stránku věci a pouze popsat a vysvětlit především důsledky dějů v nanosvětě pro jejich aplikační použití. Po krátké úvodní kapitole se tak čtenář ve druhé kapitole seznámí se základními zákonitostmi stavby atomů a molekul, včetně typů a charakteru vazeb a jejich prostorové orientaci. Třetí kapitola je pak věnována krystalické stavbě hmoty, jejím zákonitostem a makroskopickému popisu krystalů. Čtvrtá kapitola obsahuje souhrn základních informací o vlastnostech povrchů krystalických látek a jejich důsledky na odlišné chování materiálu v nanorozměrech. Po získání uvedeného základu teoretických znalostí nutných k pochopení významu nanotechnologií je čtenář v páté kapitole seznámen s přehledem a principy funkce přístrojového vybavení používaného v současné době ke studiu nanomateriálů. Obsahově nejrozsáhlejší šestá kapitola je věnována metodám přípravy různých typů nanomateriálů, po které následuje v sedmé kapitole přehled jednotlivých typů používaných nanomateriálů a možností jejich využití. Předposlední kapitola pak čtenáři přiblíží současný stav vývoje nanotechnologií s předpokládaným vývojem do nadcházející budoucnosti, přičemž v poslední kapitole jsou uvedeny také negativní stránky vývoje nanotechnologií a potenciální nebezpečí s nanotechnologiemi spojené.

Přestože skriptum bylo psáno s použitím aktuálních informací, rychlost současného vývoje nanotechnologií a širší jejich oborového záběru nedovoluje detailní popis všech používaných metod a technik přípravy a měření nanomateriálů. Z těchto důvodů a pro možnost nalezení aktuálních informací o uvedené problematice na internetu a v dalších zdrojích je ve skriptech kromě českých názvů uváděno i původní anglické značení.

Závěrem bych také rád poděkoval všem, kteří se podíleli na zavádění výuky předmětu Nanotechnologie přednesem svých přednášek, jmenovitě Prof. RNDr. Ladislavu Kavanovi, DSc. z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, RNDr. Janu Kočkovi, DrSc. z Fyzikálního ústavu AV ČR, Ing. Dušanovi Nohavicovi, CSc. z Ústavu fotoniky a elektroniky AV ČR a Prof. Ing. Josefu Steidlovi, CSc. a Ing. Janu Rybníčkovi Ph.D. z Ústavu materiálového inženýrství FS ČVUT a také všem zprostředkovatelům exkurzí studentů předmětu Nanotechnologie k jednotlivým zařízením, zejména RNDr. Antonínu Fejfarovi, CSc. z Fyzikálního ústavu AV ČR, Ing. Zdeňku Jarchovskému z Ústavu fotoniky a elektroniky AV ČR, Ing. Vladimíru Jechovi z Ústavu fyziky FS ČVUT a Ing. Liboru Kotačkovi, Ph.D. z firmy Optaglio s. r. o.

1. Úvod

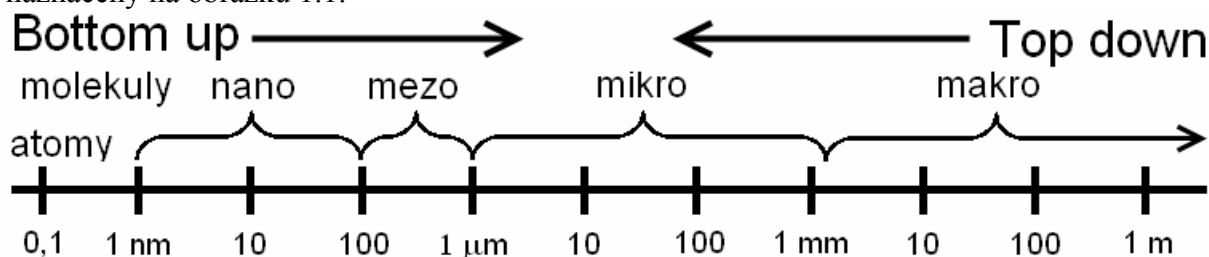
Pojem nanotechnologie je v posledních letech jeden z nejskloňovanějších termínů řady vědních oborů, techniky i laické veřejnosti. Pojem „nano“ je v inženýrské praxi běžně znám a vyjadřuje násobek – jednu miliardtinu (10^{-9}) základní jednotky. Nanotechnologie je pak relativně nový pojem obsahující jevy, techniky, zařízení nebo struktury, jejichž rozměry odpovídají úrovni nanometrů – jedné miliardtiny metru, tedy atomové a molekulární úrovni. Takto zavedený pojem by však byl příliš široký, protože celý hmotný svět včetně nás samých je složen z atomů a molekul, jejichž stavy a ději se již dlouhodobě zabývají obory jako je fyzika, chemie, biologie a další. Nový pojem „nanotechnologie“ tak musí znamenat více, než pouze obsah částí zmíněných vědních disciplín. Za Nanotechnologie lze tedy označit jen takové materiály, systémy, jejich aplikace nebo způsoby tvorby, které splňují následující podmínky:

1. Mají alespoň jeden rozměr nebo svoji vnitřní strukturu v intervalu velikostí 1 – 100 nm (0,001 – 0,1 μm)
2. Využívají fyzikálních nebo chemických vlastností na úrovni atomů a molekul, takže mají neobvyklé charakteristiky v porovnání se stejným materiálem nebo systémem, který nemá složky s nanorozměry
3. Mohou být kombinovány tak, aby vytvářely větší struktury s důsledky do makrosvěta

Omezení spodní rozměrové hranice nanotechnologií na 1 nm slouží k vyčlenění samostatných molekul a atomů, tedy objektů mikrosvěta v klasické terminologii (správně by se mělo říkat například pikosvěta). I přesto lze za nanotechnologie označit celou řadu různých aktivit a materiálů ve širokém rozsahu rozměrů. Pro lepší představu o rozměrové škále lze připomenout rozměry, v jakých se běžně pohybují obvyklé technologie opracování materiálů:

- Opakovatelná přesnost výroby klasickými strojírenskými technologiemi: **1 μm** , při drsnosti povrchu **0,2 μm** .
- Velikost jednotlivých detailů součástek používaných v přesné mechanice: až **0,005 mm** při drsnosti povrchu **0,1 μm** .
- Velikost mechanických součástek vyráběných litograficky nebo částicovým obráběním: až **30 nm**.
- Obvyklá kvalita mechanicky obráběných optických ploch: **~100 nm = 0,1 μm** , maximální kvalita geometrie optických ploch: **~2 – 10 nm**.
- Tloušťky vrstev vytvářené vakuovými technologiemi: **1 – 1500 nm**.

Z uvedeného výčtu je patrné, že jsou k dispozici technologie, kterými lze vytvářet struktury splňující definici pro nanotechnologie. Výše uvedené přístupy jsou obecně nazývány fyzikálním nebo inženýrským přístupem k nanotechnologiím od větších struktur k menším, označovaným názvem **Top-down**. Nicméně minimálně po stejnou dobu jsou vyvíjeny principy a technologie založené na chemickém přístupu, tedy vytváření větších a složitějších struktur z menších základních prvků – od atomů, přes molekuly až po makromolekuly, označovaný názvem **Bottom-up**. Oba tyto základní technologické přístupy jsou orientačně naznačeny na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1 Rozdělení rozměrové škály a směry základních přístupů tvorby nanostruktur.

Přestože se o Nanotechnologiích jako oboru hovoří teprve v posledních dvou desetiletích některé jevy, které bychom dnes mohli označit za nanotechnologie, jsou známy a využívány již velmi dlouhou dobu. Takovým příkladem jsou například tvary krystalů různých minerálů vzniklých za vhodných podmínek, které jsou důsledkem jejich vnitřního uspořádání na atomové a molekulové úrovni. Stejně tak existence živých organismů je důsledkem přírodou aplikovaného nanotechnologického přístupu označovaného jako samoorganizace a samosestavování. Dokonce i řada rostlin a živočichů využívá mnoho nanostruktur pro svoji potřebu, jejichž princip a funkce byla odhalena teprve nedávno, díky technickému pokroku v oboru nanotechnologií. Stejně tak historie využití nanotechnologií lidmi sahá až do dávnověku. Asi nejstarší známý případ technologie, kterou bychom dnes označili za nanotechnologii, je datován do 4. století našeho letopočtu. Z této doby se dochoval římský pohár vyrobený ze sodnovápenatého skla obsahující nanočástice zlata a stříbra, které způsobují jeho velmi estetické zabarvení od zelené po temně červenou barvu, závislé na směru jeho osvětlení. Dalším příkladem důsledků jevů na „nano“ úrovni je objev Brownova pohybu (perikinetické seskupení částic) Janem Ingenhouszem (1785) při pozorování částic prachu na hladině alkoholu a později Robertem Brownem (1824), který pozoroval pohyb částic ve vakuolách pylu. První všeobecně rozšířenou technikou založenou na principu nanotechnologií je fotografie založená na halidech stříbra, které se po expozici rozkládají na stříbrné nanočástice.

V průběhu 19. a 20. století pak následuje velký rozmach postupů v chemii, fyzice, optice a obecně i technice, které by bylo možné ze současného pohledu označit za nanotechnologie. Přesto je za zakladatele myšlenky využití možností nanotechnologií považován americký fyzik a nositel Nobelovy ceny Richard Feynman, který přednesl na výročním zasedání American Physical Society v California Institute of Technology (Caltech) Pasadena, USA, dne 29.12.1959 přednášku „There's Plenty of Room at the Bottom“, ve které předpověděl možnost vytváření materiálů a mechanismů na úrovni atomů a molekul s tím, že příroda umí tyto struktury vytvářet a využívat. Feynman tehdy naznačil, naplnění jeho předpovědi až ve chvíli, kdy bude k dispozici experimentální technika, která umožní manipulovat s "nano" objekty a měřit jejich vlastnosti. Řada jeho předpovězených úvah, ve své době považovaných za pouhé utopie, se však v současné době již dočkala uskutečnění.

A biological system can be exceedingly small. Many of the cells are very tiny, but they are very active; they manufacture various substances; they walk around; they wiggle; and they do all kinds of marvelous things – all on a very small scale. Also, they store information. Consider the possibility that we too can make a thing very small, which does what we want – that we can manufacture an object that maneuvers at that level.

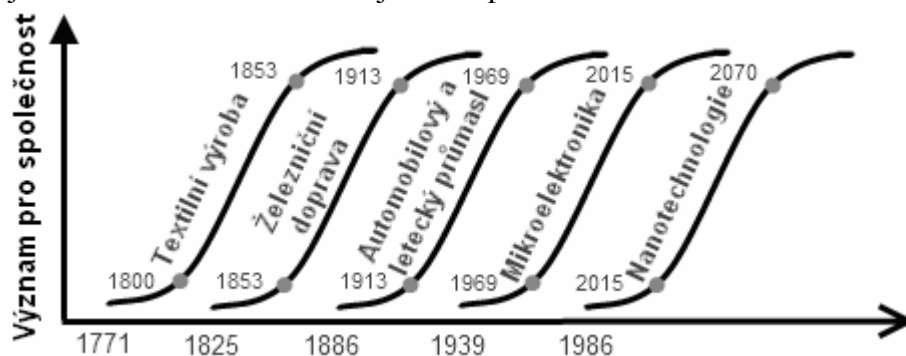
Výňatek z přednášky Richarda Feynmana „There's Plenty of Room at the Bottom“, 1959.

Od roku 1960 tak dochází k postupnému vývoji metod tvorby nanočástic nebo fotolitografických metod. Nicméně zásadní zlom v rozvoji nanotechnologií přinesl až objev mikroskopových metod Scanovacího (rastrovacího) tunelovacího mikroskopu (STM) a Mikroskopu atomových sil (AFM) v 80. letech minulého století, umožňující sledovat a měřit děje až na úrovni jednotlivých atomů. Od této doby dochází k exponenciálnímu nárůstu objevů, publikací, patentů a praktického použití nanotechnologií ve všech oborech lidské činnosti. Hlavní výhodou aplikací nanotechnologií je, že veškeré strukturální změny nastávají na atomární a molekulární úrovni, avšak se zřetelnými důsledky do makrosvěta. Protože vše kolem nás, včetně nás, je složeno z atomů a molekul, jsou nanotechnologie aplikovatelné na veškeré lidské aktivity od tvorby materiálů nových vlastností, přes vytváření mikro a nanostrojů zajímavých schopností a jejich aplikace v technice, biologii i v běžném životě.

Potenciál nanotechnologií a intenzitu jejich současného rozvoje lze srovnat se zkušenostmi s předchozími významnými technickými událostmi, jak je naznačeno na obrázku

1.2, kdy lze vývoj každé technické revoluce ohraničit dobou přibližně 75 let. V první fázi trvající přibližně 25 let dochází k pozvolnému vývoji základů příslušné techniky s exponenciálním dopadem na stav společnosti vyjádřený například ročním počtem patentů, publikací, výrobků či aplikací. Pak následuje etapa přibližně 50 let, kdy vyvinutá technika a technologie má přibližně lineární růst aplikací, je intenzivně šířena a ovlivňuje vývoj a stav znalostí a techniky ostatních oborů lidské činnosti. Tato etapa vývoje dané techniky je zakončena stabilizací počtu nových příspěvků k lidskému vědění na přibližně konstantní úrovni, čímž se plynule přizpůsobuje novým objevům v jiných oblastech vývoje vědy a techniky. Takovýto vývoj lze dokumentovat od počátků průmyslové revoluce v 18. století, kdy potřeba hromadné výroby textilních výrobků vyústila v zakládání manufaktur a vývoji konstrukce nezbytného strojního vybavení. Vývoj této první technické revoluce podnítl hledání nových zdrojů energie k pohonu používaných strojů a vedl k objevu funkce parního stroje. Vývoj parního stroje pak vedl k rozvoji železnice a tím i k revoluci v dopravě. Energetická omezení, která limitovala použití parního stroje, vedla na konci 19. století k rozvoji elektrotechniky fungující na fyzikálním principu a spalovacího motoru využívající chemický přístup využití energie. Omezení železniční dopravy pak v první polovině 20. století překonal rozvoj letectví a automobilizmu. Limity klasické elektrotechniky omezené na prvky rezistoru, kapacity a cívky, později doplněné o elektronku, překonal až objev tranzistoru v roce 1947 a s ním revoluce v oboru mikroelektroniky, jíž jsme v současné době svědky. Lineární fáze vývoje této revoluce, která započala s rozšířením prvních počítačů, lze dokumentovat na Mooreově zákoně, který hovoří o zdvojnásobování počtu tranzistorů na jednotku plochy každé dva roky a který je platný již od přelomu 60. a 70. let minulého století. I revoluce mikroelektroniky však již naráží na své technologické bariéry dané hustotou tranzistorů a možnostmi odvodu tepla. Dodržení Moorova zákona je tak v současné době realizováno jenom díky rozvoji nanotechnologií, konkrétně fotolitografickými technologiemi a spintronicou. Vzhledem k uvedeným analogiím a počátku exponenciálního růstu nanotechnologií datovaného do počátku 90. let minulého století lze konstatovat, že nanotechnologická revoluce přechází v současné době z fáze vývoje technických základů k fázi rozvoje aplikací, které ovlivní rozvoj všech oblastí lidské společnosti. Pokud připustíme, že nanotechnologie jsou další fází vědeckotechnické revoluce se stejným scénářem jako všechny předešlé, lze si udělat představu o stavu a rozšíření nanotechnologií za 40 let srovnáním se stavem vývoje a rozšířením elektroniky mezi lety 1969 a 2009.

Základní otázkou zůstává, co dává nanotechnologiím takový inovační potenciál, že za 40 let by měly ovlivňovat nebo být přítomny prakticky všech dostupných produktech či službách, jako je to v současné době s elektronikou. Nanotechnologie totiž nespočívají pouze ve zmenšení v současné době používaných principů nebo zařízení, ale nabízejí kvalitativní změnu vlastností a funkcí oproti identickému makroskopickému materiálu nebo řešení. Pro pochopení těchto skutečností je třeba si uvědomit jak vlastně funguje svět na nanometrické úrovni, což je obsahem několika následujících kapitol.



Obrázek 1.2 Charakter průběhu jednotlivých fází vědeckotechnického vývoje společnosti.

Skriptu lze zakoupit v prodejně technické literatury ČVUT

ČVUT - Česká technika - nakladatelství ČVUT
prodejna technické literatury
Bílá 6/2751
160 00 Praha 6

Internetový obchod: <https://eobchod.cvut.cz/>

Ing. Jan Hošek, Ph.D.

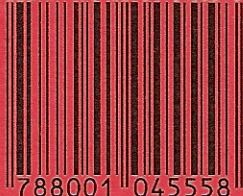
ÚVOD DO NANOTECHNOLOGIE

Vydalo České vysoké učení technické v Praze,
Česká technika – nakladatelství ČVUT, Thákurova 1, 160 41 Praha 6
v roce 2010 jako svou 11349. publikaci.

Vytiskla Česká technika – nakladatelství ČVUT, výroba, Žitkova 4, 166 36 Praha 6
170 stran

Vydání 1. Náklad 100 výtisků. Rozsah 21,68 AA, 22,01 VA.

ISBN 978-80-01-04555-8



9 788001 045558