

Nanomateriály

Bohumil Kratochvíl
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze



Praha, 2009

Od makra k nano - historie

Richard Feynman – americký fyzik, nositel Nobelovy ceny (1965):

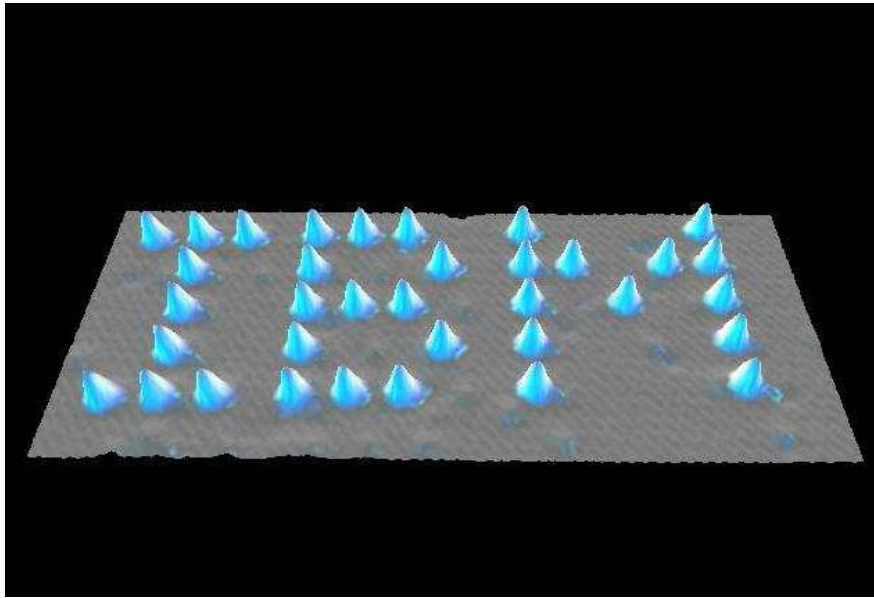
„ There is Plenty of Room at the Bottom“

Vizionářská přednáška z roku 1959

I would like to describe a field, in which little has been done, but in which an enormous amount can be done in principle. This field is not quite the same as the others in that it will not tell us much of fundamental physics (in the sense of, 'What are the strange particles?') but it is more like solid-state physics in the sense that it might tell us much of great interest about the strange phenomena that occur in complex situations. Furthermore, a point that is most important is that it would have an enormous number of technical applications. What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale.

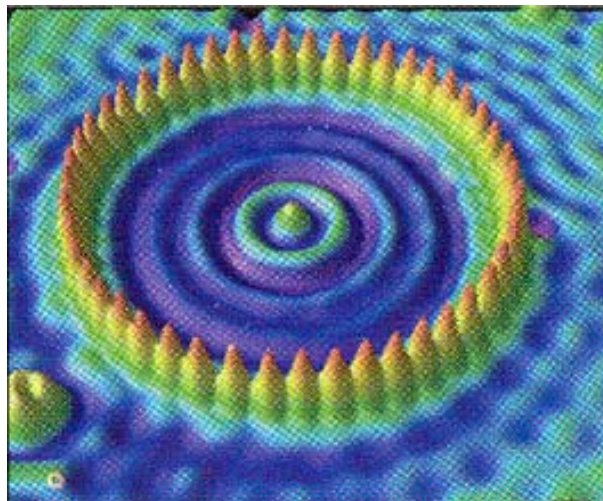
Od makra k nano - historie

Dynamický rozvoj nanověd lze datovat přibližně rokem 1990



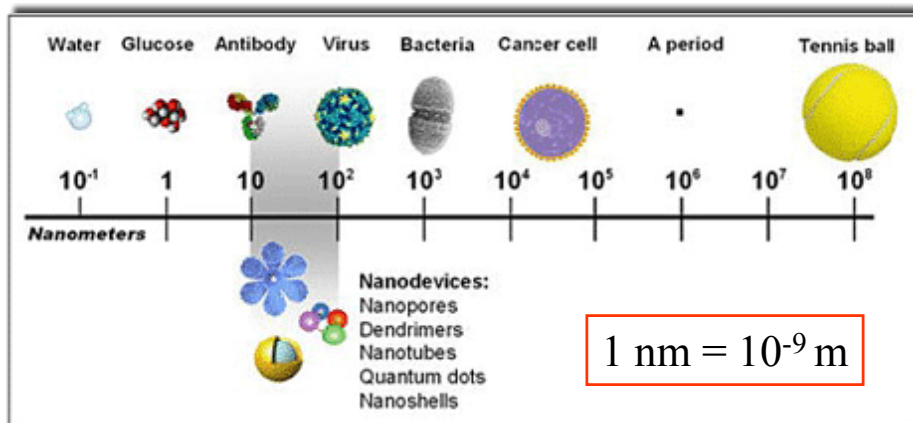
Logo společnosti IBM vytvořené manipulací 35 atomů xenonu na plátku niklu (110), 1990.
Pořízeno Johnem Fosterem metodou SPM – Scanning Probe Microscopy
<http://users.jyu.fi/~mmannine/BasicNanoSci/slides2-MA.pdf>

Od makra k nano - historie



Kvantová ohrádka 48 atomů železa na povrchu mědi (poloměr 7,3 nm).
Obrázek z mikroskopu STM (materiál firmy IBM).

Od makra k nano – základní pojmy



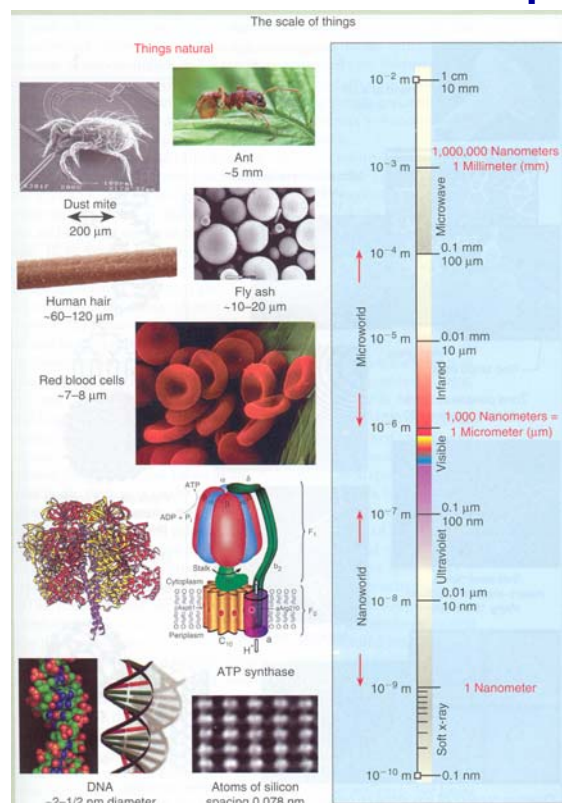
<http://nanotechnologie.vsb.cz/>

Nanostrukturované materiály (**nanomateriály**):
 oblast velikostí stavebních částic (zrn) 1 - 100 nm

Vytváření cílených nanostruktur: **nanotechnologie** – pokročilé
 manipulační, charakterizační a syntetické techniky

Konstrukčními prvky nanotechnologií jsou až **samotné atomy**

Od makra k nano – základní pojmy



Od makra k nano – základní pojmy

Metrika používaná v nanosvětě:

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m} = 0,001 \text{ nm}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$$

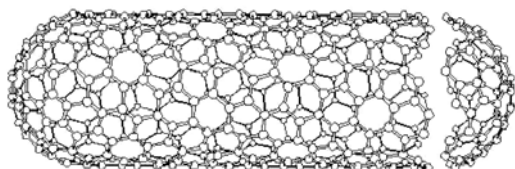
$$1 \text{ \mu m} = 10^{-6} \text{ m} = 1000 \text{ nm}$$

Od makra k nano – klasifikace nanomateriálů

Nanočástice - atomové klastry (0-D), se uplatní např. v katalýze. Zde se s výhodou využívá především velkého povrchu nanočástic. Příkladem je oxidace CO na CO₂ kyslíkem nebo oxidem dusným, za katalytického působení klastrů atomů Pt, které jsou v plynné fázi. Ultrajemné prášky.

Nanodrátky (nanovlákná) (1-D). Nanodrátky se uplatní např. jako spojovací elementy aktivních komponent v nanostrojích. Příkladem jsou zlaté nanodrátky o průměru okolo 20 nm. V roce 2002 byl poprvé do chodu uveden nanomotorek skládající se z jedné molekuly polymeru azobenzenu. Nanovlákná se používají v netkaných textiliích

Nanovrstvy (2-D). Příkladem nanovrstev jsou různé nanostrukturované polymerní filmy. Např. blokový kopolymer polyakrylové kyseliny a polycinnamoyloxyethylmethakrylátu.



Uhlíková nanotrubička

př. nanotrubičky uzavřené. Uhlík v nanotrubičce je vázaný v síťové struktuře, která umožňuje vodíku pro v



stočením perspektivní

Image courtesy of Atil K. Raz, Department of Biology, the Metropolitan State University, Denver, Colorado. With permission.

Od makra k nano – aplikace nanomateriálů

elektronika (paměťová média, spintronika, bioelektronika, kvantová elektronika)

zdravotnictví (cílená doprava léčiv, umělé klouby, chlopně, náhrada tkání, desinfekční roztoky nové generace, analyzátoři, ochranné roušky)

strojírenství (supertvrdé povrchy s nízkým třením, samočisticí nepoškrabatelné laky, obráběcí nástroje)

stavebnictví (nové izolační materiály, samočisticí fasádní nátěry, antiadhezni obklady)

chemický průmysl (nanotrubice, nanokompozity, selektivní katalýza, aerogely)

textilní průmysl (nemačkávané, hydrofóbní a nešpinící se tkaniny, izolační netkané textilie z nanovláken)

elektrotechnický průmysl (vysokokapacitní záznamová média, fotomateriály, palivové články)

optický průmysl (optické filtry, fotonické krystaly a fotonická vlákna, integrovaná optika)

automobilový průmysl (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel)

kosmický průmysl (odolné povrchy satelitů, nanokeramika)

vojenský průmysl (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů)

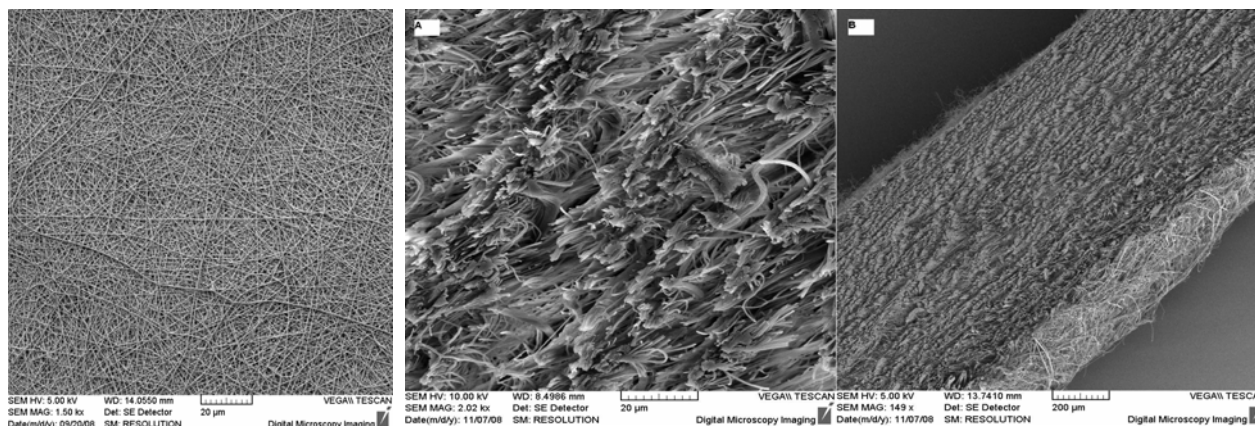
životní prostředí (odstraňování nečistot, biodegradace, značkování potravin).

<http://nanotechnologie.vsb.cz/>

Od makra k nano – aplikace nanomateriálů

Nanovláknna: tloušťka < 1 μ m, délka o jeden až dva řády vyšší

Lineární nanovláknno, vrstevnaté struktury (netkané a tkané textilie), nanovláknové vaty



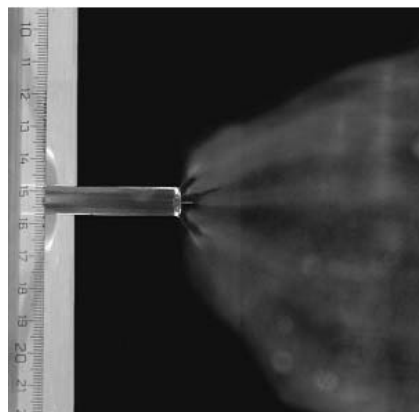
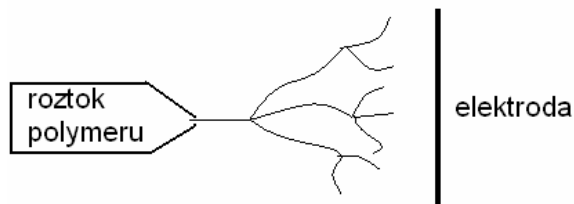
netkaná textilie

nanovláknová vata

Petráš D., Kimmer D., Soukup K., Klusouň P.: Bezpečná nanovláknna. Chem. Listy. Bude publikováno (2009).

Od makra k nano – aplikace nanomateriálů

Nanovláknna : příprava nanovláken a nanovláknenných forem –
elektrostatické zvlákňování



Princip elektrostatického
zvlákňování (potenciál 100 kV) –
planární forma

polyurethan, polystyren,
polyethylen, polyamidy, polyester
polysacharidy (celulóza, chitin,
chitosan), polypeptidy (kolagen,
želatina)

elektrostatické zvlákňování v praxi
0,1 – 1g vláken / hod
Nanospider, Elmarco Liberec, až
1000x větší produkce

Petráš D., Kimmer D., Soukup K., Klusoň P.: Bezpečná nanovláknna. Chem. Listy. Bude publikováno (2009).

Od makra k nano – zobrazení nanostruktur („klasické techniky“) : RTG (monokrystalová) strukturní analýza



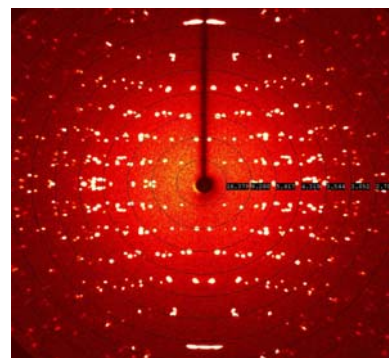
Vstupní materiál (výběr):

- monokrystal $\sim 10^{-1}$ mm (výjimečně i menší)
- bez zjevných defektů
- průhledný
- pokud monokrystal nestabilní - kapilára



Přístrojová technika:

- monokrystalový RTG difraktometr
- měření i za nízkých teplot (150 K)
- doba měření řádově jednotky hod (několik tisíc až desítek tisíc reflexí ze tří dimenzí)



Výsledek experimentu:

- RTG difrakční obraz (polohy a intenzity indexovaných difrakcí) - vstupní data pro výpočetní zpracování,

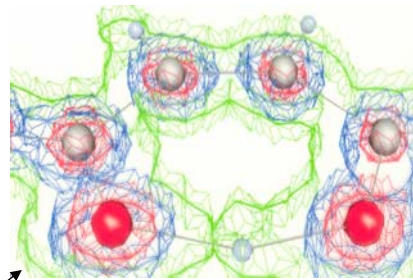
soubor Ihkl, dhkl

RTG (monokrystalová) strukturní analýza



Výpočetní část:
(vstupní soubor Ihkl, dhkl)

- určení mřížkových parametrů
- prostorová grupa symetrie
- výpočet mapy elektronové hustoty
- upřesnění polohových a teplotních parametrů atomů
- faktor věrohodnosti (R-faktor): porovnání experimentálního a zpětně vypočteného modelu struktury ($\approx 5\%$)
- software (SHELXS, CRYSTALS...)

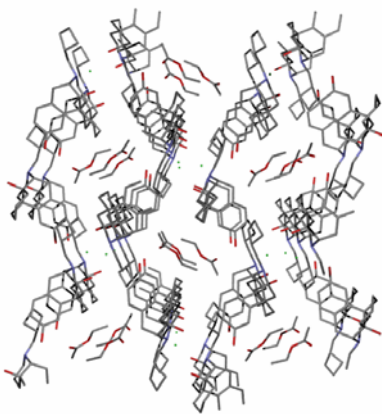


$$\rho(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

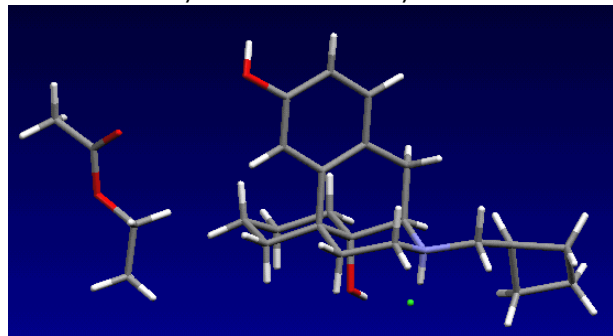
Identifikační část:

- přiřazení atomů maximům na mapě el.hustoty

RTG (monokrystalová) strukturní analýza

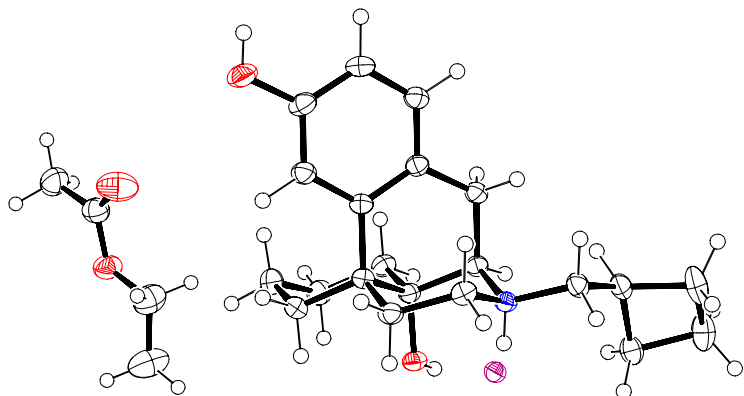


Butorfanol hydrochlorid ethylacetát solvát



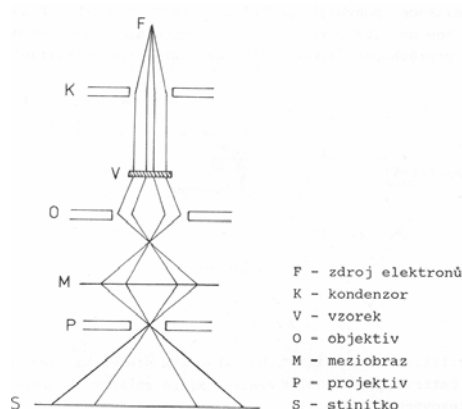
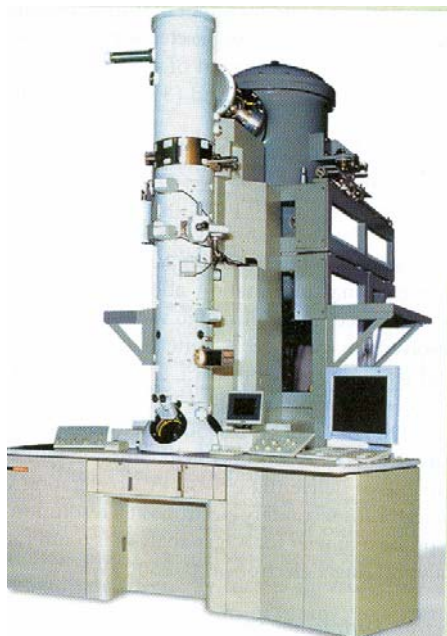
Výsledky a vizualizace:

- krystalová struktura
- molekulová struktura
- meziatomové vzdálenosti, úhly, parametry rovin ...
- absolutní a relativní chiralita
- parametry teplotních vibrací atomů



Cambridgeská strukturní databáze

Od makra k nano – zobrazení nanostruktur („klasické techniky“): elektronová mikroskopie, TEM, SEM



Elektronový svazek je urychlen potenciálem 30 – 350 kV

velmi tenká vrstva vzorku ~ 2000 Å,
náročná příprava (napařování, otisky, řezy...)

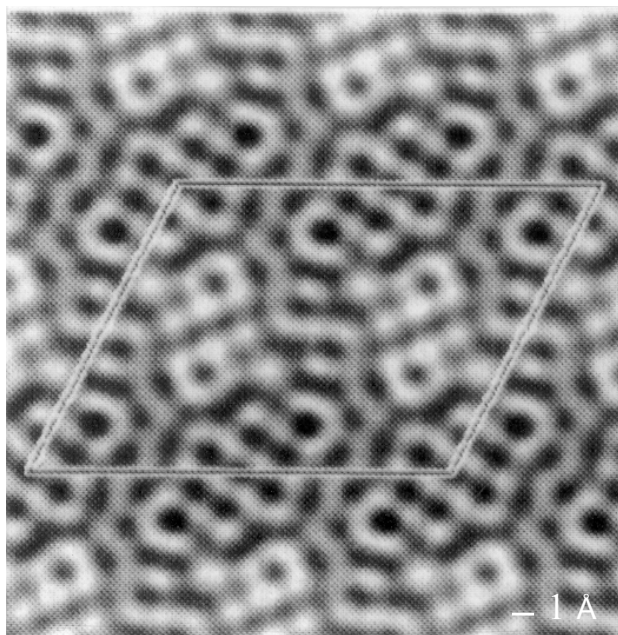
HREM (High Resolution Electron Microscopy)

Rozlišení: 1 mm - 1 Å

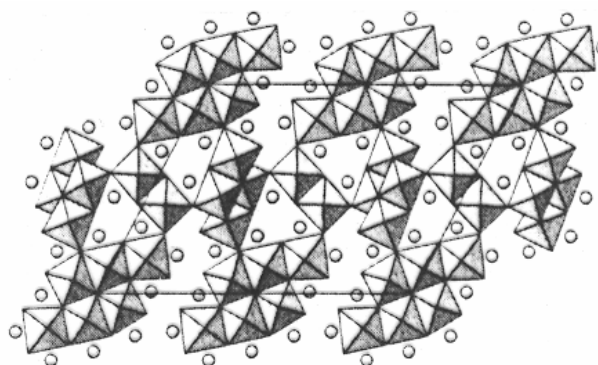
Zajištění mimořádné stability přístroje a jeho izolace od okolí

Od makra k nano – zobrazení nanostruktur („klasické techniky“): elektronová mikroskopie

HREM a RTG difrakce fáze $\text{Ti}_{11}\text{Se}_4$



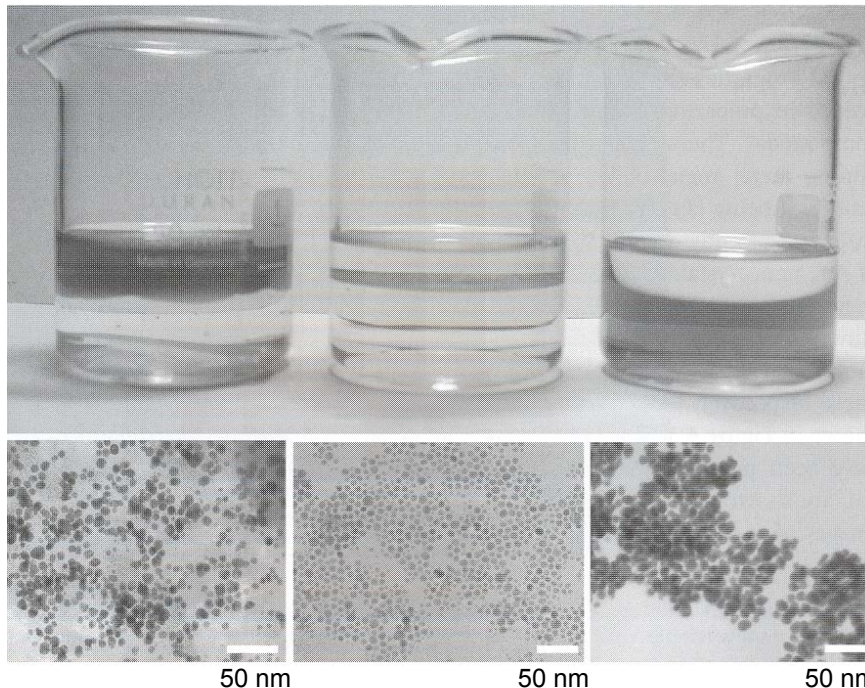
HREM



RTG difrakce

Od makra k nano – zobrazení nanostruktur („klasické techniky“) : elektronová mikroskopie

Vyredukované nanočástice Au na fázovém rozhraní voda-toluen



Rao C.N.R. et al.: The Chemistry of Nanomaterials. Vol 1. Wiley-VCH, 2005.

Od makra k nano – zobrazení nanostruktur a manipulace s nanočásticemi – nové techniky

Mikroskopie STM (Scanning Tunelling Microscopy – Řádkovací Tunelový Mikroskop), 1981
Varianta SPM (Scanning Probe Microscopy)

Mikroskopie AFM (Atomic Force Microscopy – Mikroskopie Atomových Sil), 1986

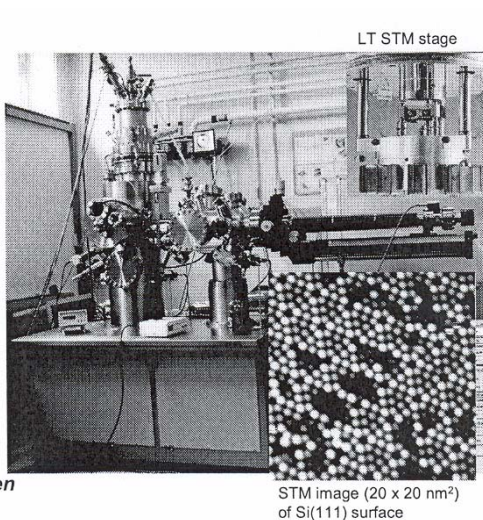
Rozlišení obou metod : $10\mu\text{m}$ – 1Å tzn. možnost pozorovat i jednotlivé atomy

Specifications

Lowest temperature at the sample: < 5 K
Initial cool down time to 5 K: < 6 h
Time between LHe refills: > 15 h
Coarse movement: X/Y/Z = 5 x 5 x 10 mm
Scan range (and offset range) : X/Y/Z = 10x10x1 μm at 300 K
X/Y/Z = 1.8x1.8x0.2 μm at 5 K
Z-resolution: < 0.01 nm
Gap Voltage: ± 0.5 mV to ± 10 V
Tunneling current setpoint: 50 pA... 50 nA
Bakeout temperature: up to 150°C
Vacuum achievable: 10^{-11} mbar range

440 kEuro

Katholieke Universiteit Leuven



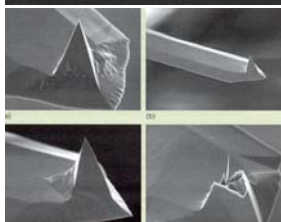
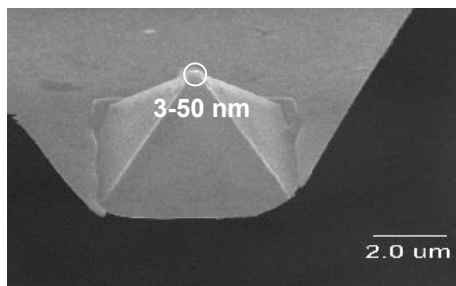
zajištění mimořádné stability přístroje a jeho izolace od okolí

teplotní vibrace atomů

(1000 x lepší rozlišení než u elektronové mikroskopie):

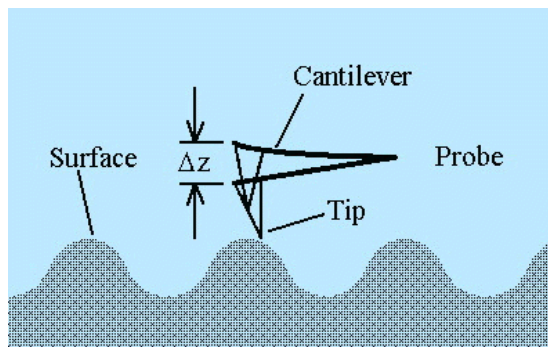
Od makra k nano – zobrazení nanostruktur a manipulace s nanočásticemi

STM – zkoumaný povrch musí být vodivý: nekontaktní mód



Veeco Instruments

Hrot-sonda: pyramida atomů Si nebo W



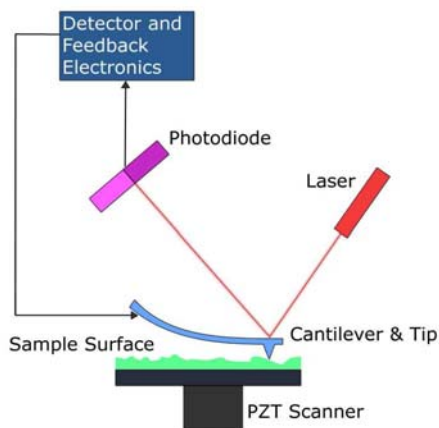
Tunelovací proud elektronů přes mezeru Δz se udržuje konstantní – hrot se k povrchu přibližuje nebo od něho vzdaluje a tak se zobrazuje reliéf povrchu

Nanomanipulace: Pokud se na hrot vloží vyšší napětí, je hrot schopen z povrchu vytrhnout atom (nanočástici), ten podržet a jako jeřáb ho přemístit jinam! Nebo se atomy (nanočástice) na povrchu dají hrotem postrkovat.

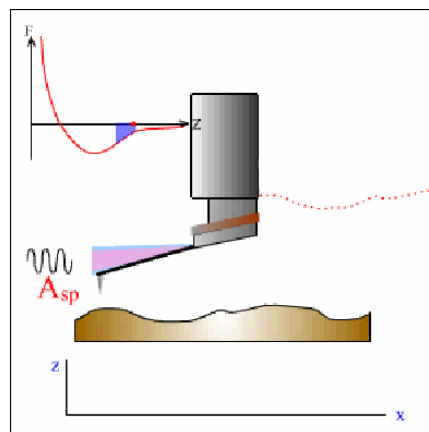
Od makra k nano – zobrazení nanostruktur a manipulace s nanočásticemi

AFM – zkoumaný povrch nemusí být vodivý: kontaktní mód, 1986

Hrot klouže po povrchu vzorku a působí na něj přitažlivé a odpuzivé síly [$10^{-8} - 10^{-11}$ N] (VdW síly, elektrostatické interakce, chemické síly, kapilární síly, magnetické síly atd.) Kopírování povrchu stlačuje hrot a na principu piezoelektrického jevu se mechanická deformace transformuje na el. proud. Registrují se změny reliéfů povrchu až řádu 0,1 nm.

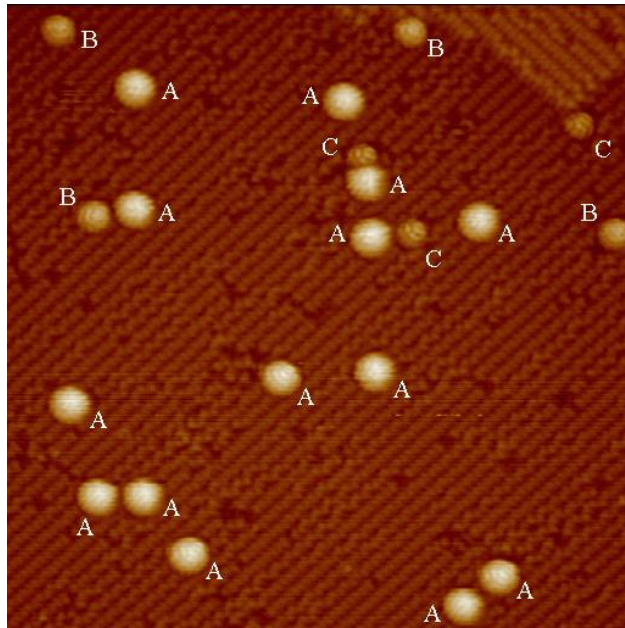


Nevýhodou kontaktního módu je zašpinění hrotu

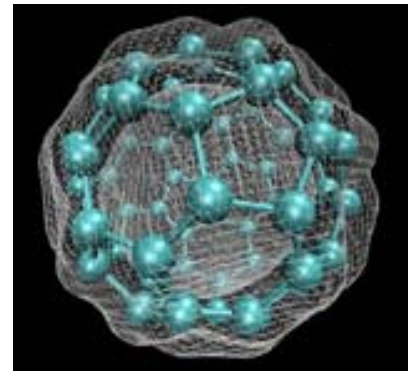


„Tapping“ mód (hrot se povrchu jen lehce dotýká v oscilačním cyklu)

Od makra k nano – příklady výstupů z STM a AFM



Rozmístění molekul fullerenu C60 na povrchu křemíku, AFM



Fulleren C60

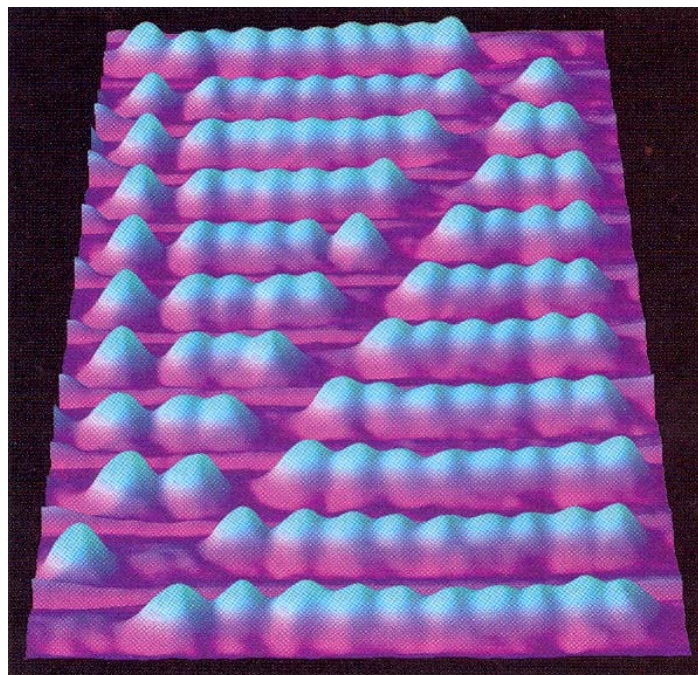
<http://en.wikipedia.org/wiki/C60>



Courtesy of Professor Anil K. Rao, Department of Biology, the Metropolitan State College of Denver.

Krystal fulleridu

Od makra k nano – příklady výstupů z STM a AFM

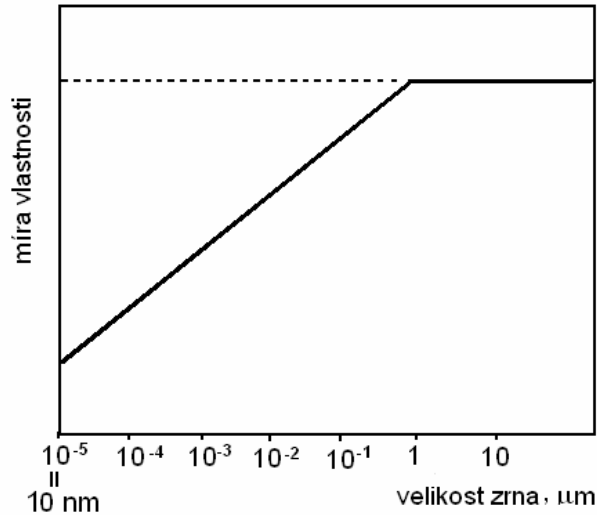


Rozmístění molekul fullerenu C60 na měděném substrátu (příklad nanomanipulaci), STM

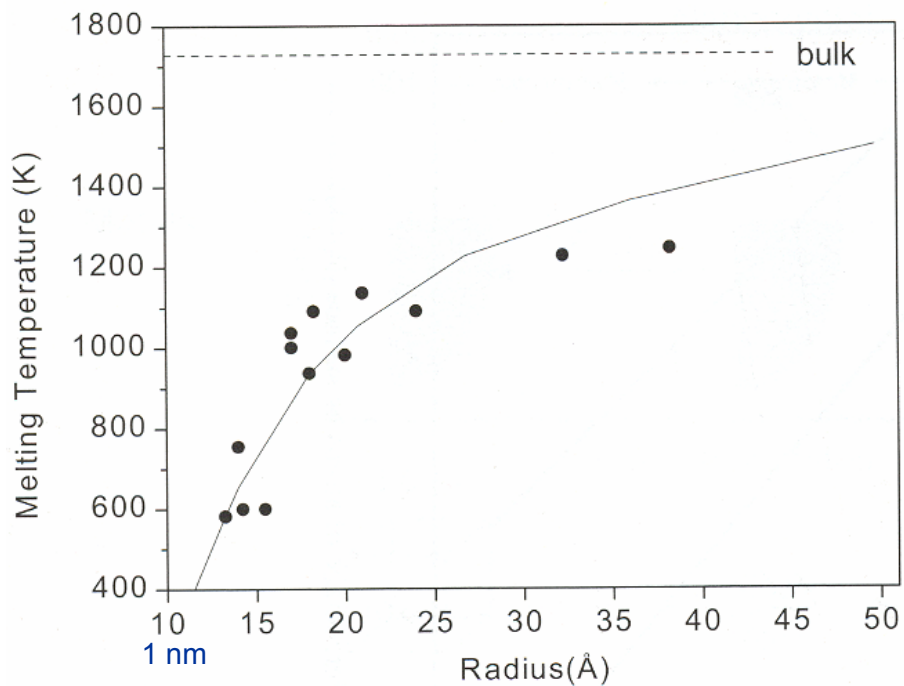
Od makra k nano – základní princip nanomateriálů

- 1) Míra vlastnosti je funkcí velikosti zrna
- 2) Nanomateriály mají daleko větší povrch než makromateriály

Efekt velikosti stavebních částic (zrna)



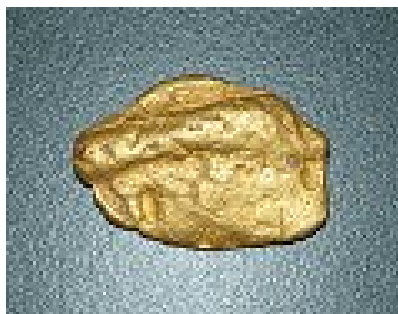
Od makra k nano – základní princip nanomateriálů



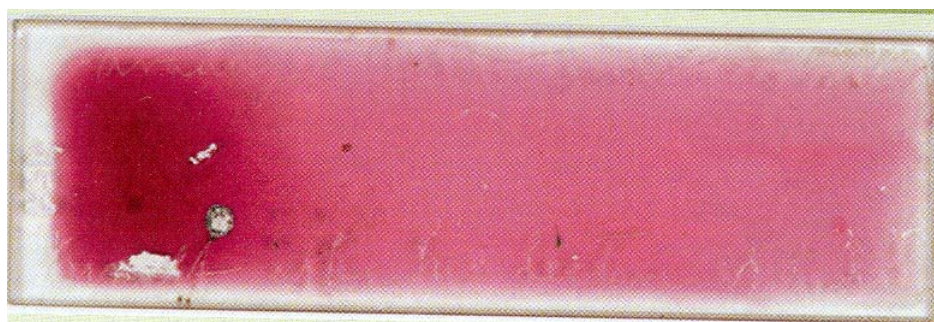
Závislost bodu tání CdS na velikosti zrna
(Alivisatos A.P.: J.Phys.Chem. 100, 13226 (1996)).

Od makra k nano – základní princip nanomateriálů

Změna barvy



Barva zlata v „bulkových“ materiálech
<http://www.gold-net.com.au/pictures.html>

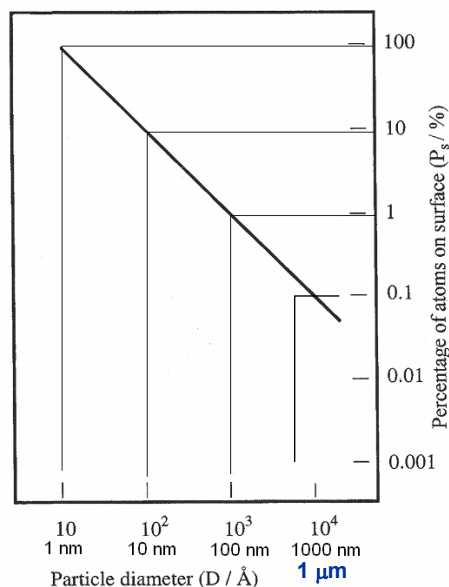


Faradayovo zbarvení skla nanočásticemi zlata, 20-40 nm. Rok 1856.

Hornyak G.L., Dutta J., Tibbals H.F., Rao A.K.: Introduction to Nanoscience. CRC Press. Boca Raton-London-New York, 2008

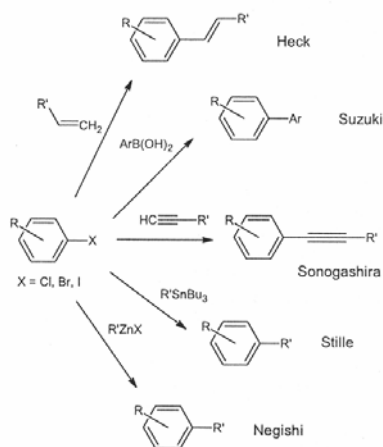
Od makra k nano – základní princip nanomateriálů

Efekt velkého povrchu nanomateriálů – využitelné v katalýze nanočásticemi

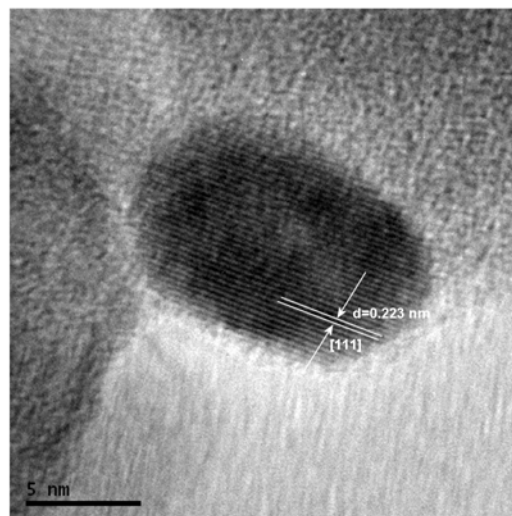


Efekt velikosti zrna na počet atomů na povrchu pro atom o velikosti ~ 1 nm
Rao C.N.R. et al.: The Chemistry of Nanomaterials. Vol 1. Wiley-VCH, 2005.

Od makra k nano – základní princip nanomateriálů katalýza nanočásticemi



Obr. 1. Spojovací reakce vedoucí ke vzniku vazeb C-C katalyzované palládiem; reakce probíhají s různými typy substrátů; pro názornost jsou však v obrázku uvedeny pouze arylhalogenidy



Problém agregace nanočástic – adsorpce na porézní nosiče (zeolity, aktivní uhlí, uhlíkové nanotrubičky...)

Demel J., Čejka J., Štěpnička P.: Palladiové nanočástice v katalýze spojovacích reakcí. Chem. Listy. 103, 145 (2009).

Od makra k nano – kvantové projevy nanočástic

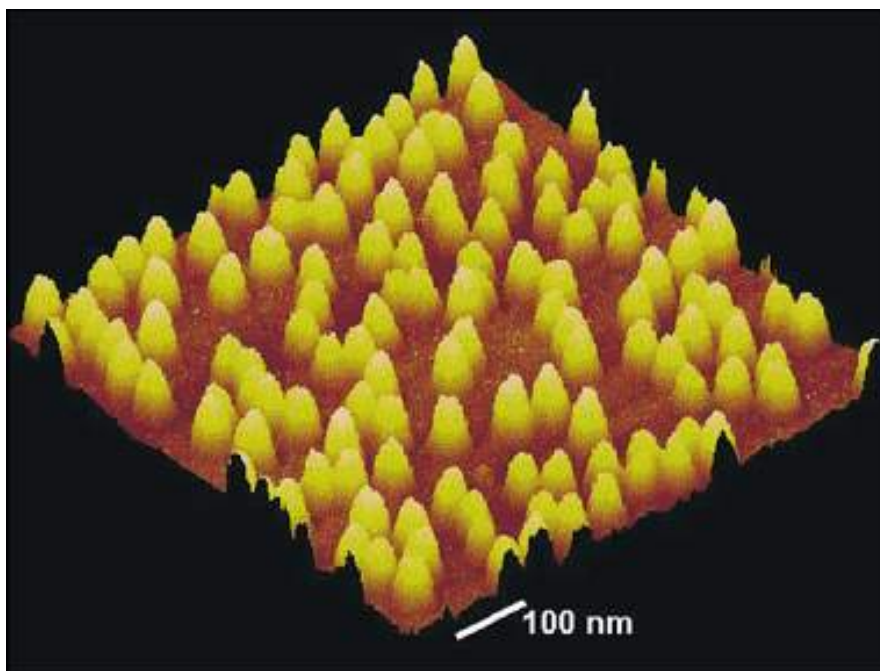
Kvantová tečka – umělý útvar, klastr atomů

Kvantová tečka – quantum dot, ohraničená oblast polovodiče o průměru kolem 30 nm a výšce 8 nm, schopná v důsledku nižší energie ve srovnání s energií vodivostního pásu okolního polovodiče vázat elektrony. Ty mohou nabývat pouze diskretních hodnot energie, podobně, jako je tomu u atomu. Kvantové tečky se využívají ve speciálních součástkách, které jsou schopny pracovat s jednotlivými elektrony či fotony.

V polovodičových strukturách se místo spojitých struktur vytváří tečkové struktury. Množství elektronů v tečce je omezeno (kapacita tečky) a kvantové tečky se chovají jako pastě na elektrony. Pro polovodičové aplikace musí být hladiny elektronů v kvantové tečce vzdáleny od sebe více než je tepelná energie fononů (asi 25 meV za pokojové teploty) – jinak elektrony v kvantové tečce přeskakují pouze tepelným šumem.

Důležitou vlastností je také optická schopnost teček se zabarvovat. Tato schopnost je opět vázána na velikost kvantové tečky. Velké tečky se zabarvují do červené části spektra a naopak malé se zabarvují do modré části spektra. Tato schopnost je opět spojena s rozložením energetických vrstev v tečce a její schopnosti pohlcovat nejenom elektrony, ale i fotony. Velikost opět omezuje množství energie, kterou je schopna tečka absorbovat, a z toho plyne i zmiňované zabarvení.

Od makra k nano – kvantové projevy nanočástic



Vrstva kvantových teček InAs. Zobrazeno metodou AFM

Od makra k nano – principy nanotechnologií

1. Nanotechnologie je výzkumná činnost nebo technologický vývoj provozovaný na atomární, molekulární nebo makromolekulární úrovni v rozsahu přibližně 1 až 100 nanometrů.

V některých případech rozumíme nanotechnologiemi i činnost, která za určitých okolností manipuluje i s útvary o velikosti až několika mikrometrů.

2. Při těchto činnostech se musí vytvářet nebo používat struktury, zařízení nebo systémy, které mají nové vlastnosti a funkce vyplývající mimo jiné právě z jejich malé velikosti. Tedy musíme přijmout skutečnost, že na nanoúrovni se částice a vytvářené struktury chovají jinak než v makrosvětě. Je to dáno mimo jiné tím, že hlavními faktory, které ovlivňují chování nanočástic, jsou atomární síly, vlastnosti chemických vazeb a především kvantové jevy.

3. Za nanotechnologický postup je možné označit pouze takovou metodiku, která umožňuje z nanočástic vytvářet funkční systémy a celky. Tyto celky také musíme být schopni objektivními postupy jejich funkčnost nastavovat, kontrolovat a regulovat, tzn., musíme být schopni s nimi manipulovat. Toto kritérium je jednoznačně tím hlediskem, které rozhoduje o tom, zdali můžeme v konkrétním případě hovořit o nanotechnologickém postupu, nebo nikoli.

<http://mealtiner.net/publikace/tecky.pdf>

Od makra k nano – vytváření funkčních nanostruktur

1. Přístup „bottom up“ (odspoda nahoru):

*Konvergentní skládání: 1nm → 2nm → 4nm → 8nm (30 kroků) ...
→ 1 m*

2. Přístup „top down“ (odshora dolů):

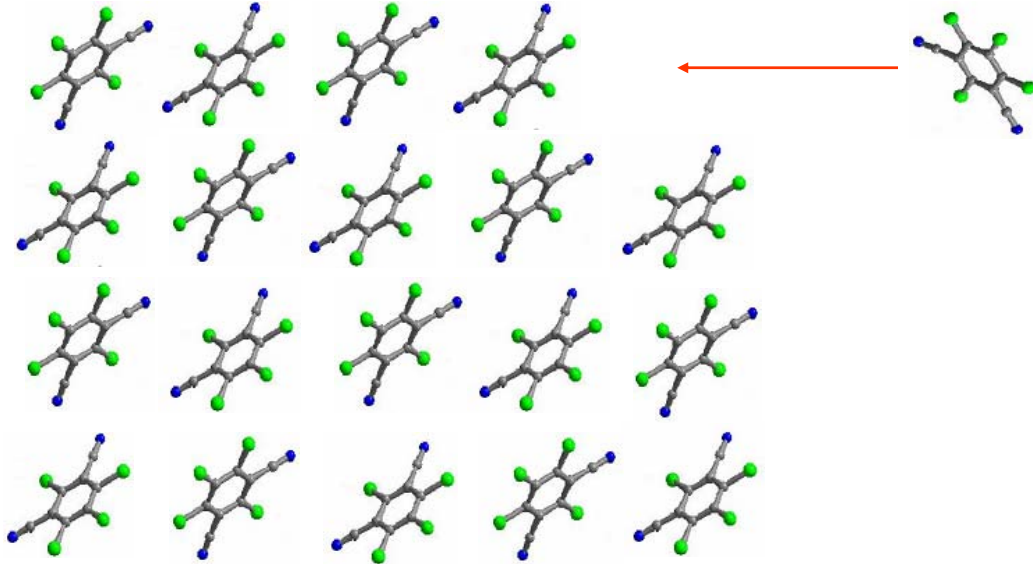
Obrácený postup od makro objektů jejich miniaturizací

Metody Top-Down , odshora dolů

1. **Nanomletí** : produkce nanočástic <5 nm. Jsou užívány kuličky (tryskové, akustické mlýny). Výsledkem je polydisperzní produkt, který je bohužel kontaminován materiálem kuliček.
2. **Válcování (rozklepávání)**: Některé kovy lze rozklepat do velmi tenkých vrstev (např. Au do tloušťky plíšku 50 nm).
3. **Protahování**: Vysokotlakými procesy se materiál přivede do plastického stavu a pak je protahován jemnými póry. Např. nanodrátky Bi skrz póry aluminy.
4. **Řezání**: Ultrajemné řezy (např. diamantové pilky), plátky <100 nm
5. **Elektrostatické zvlákňování**

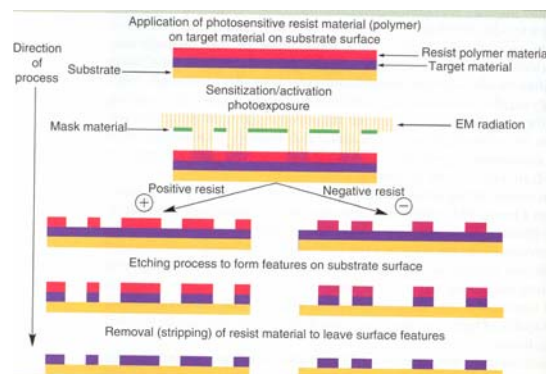
Bottom up - Odspoda nahoru

Krystalizace - samouspořádvající supramolekulární proces. Přírodní „nanotechnologie“ *par excellence*.

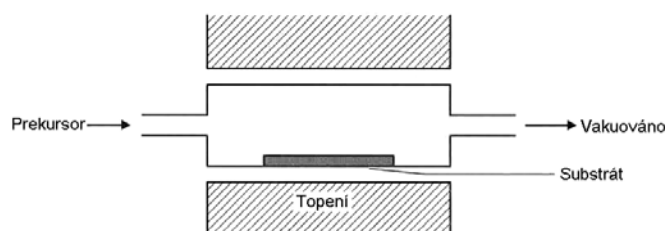


Metody Bottom up , odspoda nahoru

1. **CVD (Chemical Vapour Deposition)** : produkce povlaků z plynné (atomové, molekulární) fáze. Příbuzné techniky ALD (Atomic Layer Deposition), MOCVD (Metal Oxide Chemical Vapour Deposition)
2. **MBE (Molecular Beam Epitaxy)**: schopna vytvořit monomolekulární vrstvu, např. GaAs, AlGaAs 1,13 nm, kvantové tečky InGaAs. Používána teplota 750-1050°C a vodík jako nosné médium.
3. **Spalování**: Spalováním SiH_4 se vytvoří nanočástice Si
4. **Litografické techniky**: výroba integrovaných obvodů



CVD (Chemical Vapour Deposition)



Povlakování substrátu kvůli zvýšení jeho tvrdosti, tloušťka vrstvy 10nm –10μm.

Molekulární prekursor se skládá do orientované vrstvy (odspoda nahoru, bottom up) !!

Nanotoxikologie

Potenciální problém expirace ultrajemných částic (prášky, vlákna) při výrobě nanomateriálů, především vdechnutí – zatím příliš neprozkoumaná oblast, nejsou k dispozici žádné rozsáhlejší studie.

Nanočástice by mohly vykazovat zatím neznámé toxické účinky ???