

# **NANOMATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ**

## **KFY/P516**

# Sylabus

- Cílem kurzu je **shrnout dosavadní znalosti** studentů v oblasti materiálového inženýrství v oblasti nanotechnologií.
- Seznámit je s metodami přípravy, vlastnostmi a aplikacemi základních struktur, s vlastnostmi jednotlivých typických materiálů
- Seznámit s materiály používanými pro vytváření mikro- a nanoelektromechanických systémů (MEMS, NEMS).

# Obsah

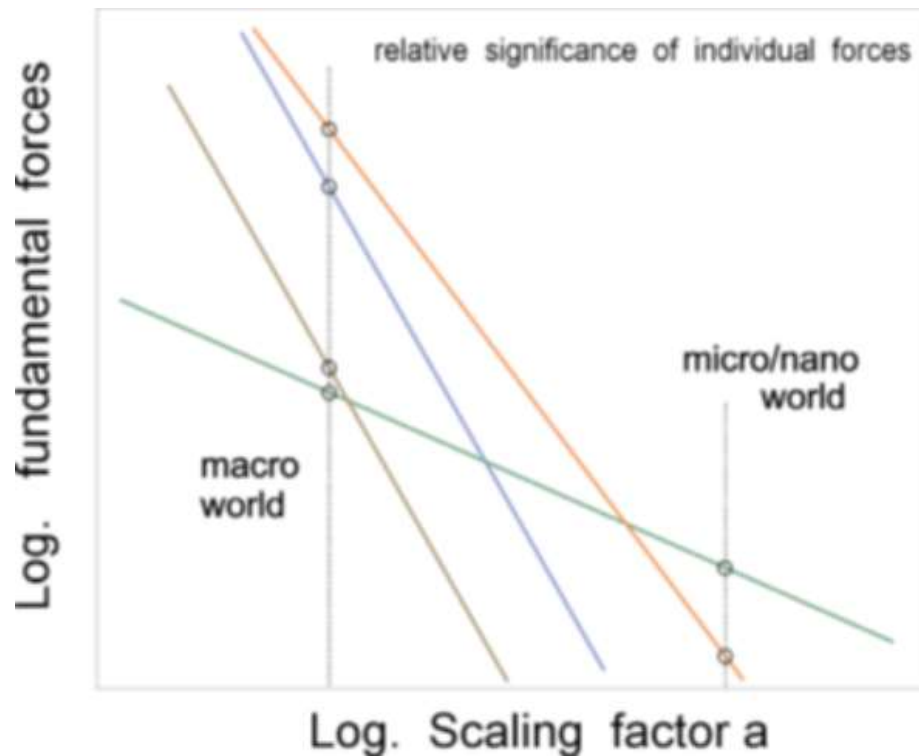
- 1. Vazby a síly v nanostrukturách (i obecně)**
- 2. Molekulární bloky, molekulární přepínače**
- 3. Velmi tenké vrstvy**
- 4. Uhlíkové nanostruktury**
- 5. Materiály pro MEMS**
- 6. Materiály na bázi křemíku**
- 7. Materiály mikrofluidních systémů**

# Síly kolem nás

- I v oboru nanotechnologií působí silová pole jaká známe z makrosvěta, avšak jejich význam pro činnost nanostrojů se liší.

# Síly v nanosvětě

- Naznačuje to tento graf, z něhož vyplývá, že dominantní postavení mají elektrostatické síly, v menší míře se uplatňuje gravitace.



Each direction (x,y,z) is scaled by the same factor  $1/a$

$$x_i \rightarrow x_i \cdot \frac{1}{a}$$

Gravity Force  $\sim a^{-3}$

Inertia Force  $\sim a^{-4}$

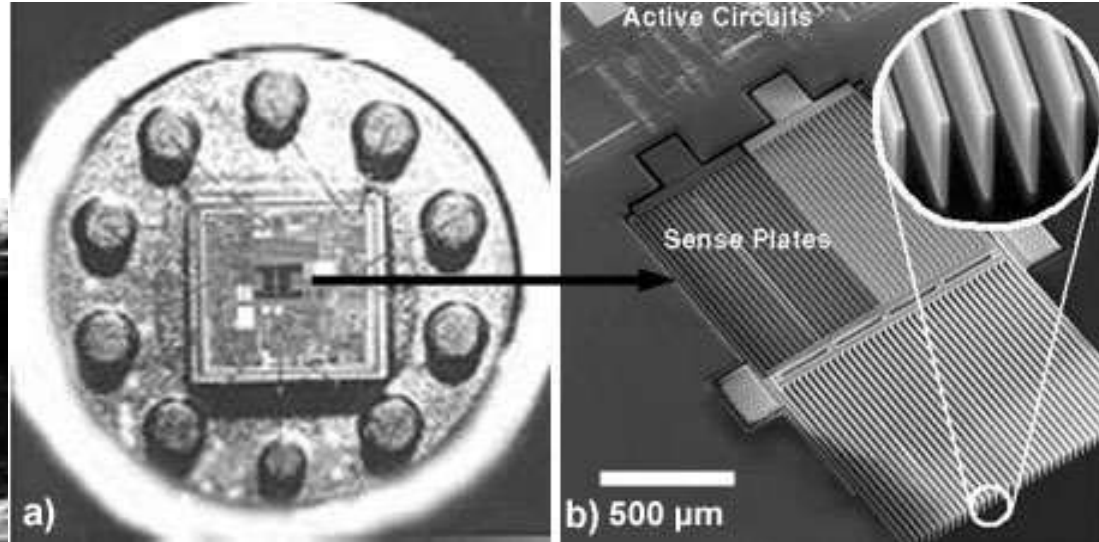
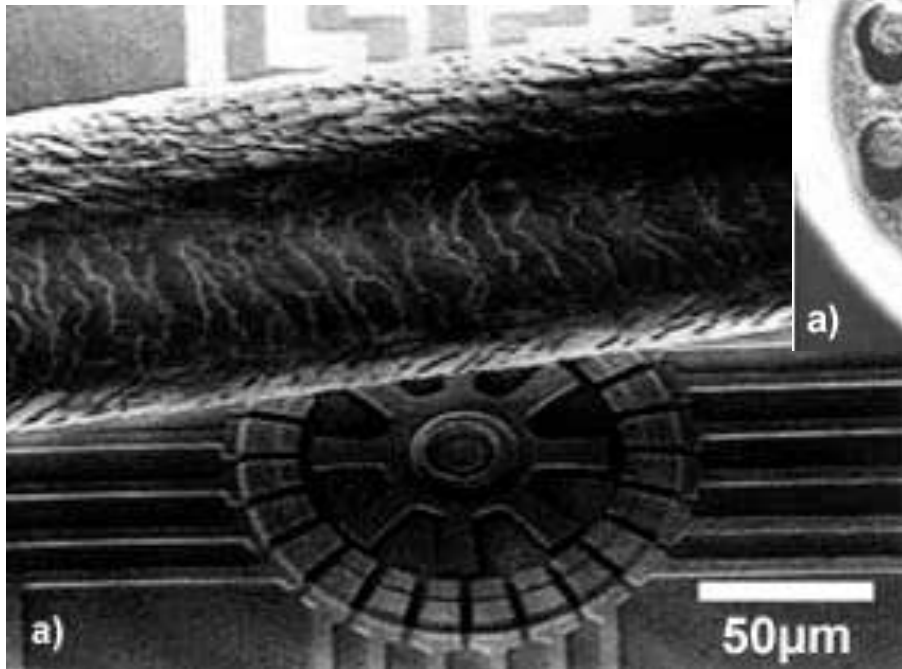
Magnetic Force  $\sim a^{-2...4}$

Electrostatic Force  $\sim a^{-0...2}$

Thermal expansion Force  $\sim a^{-2}$

# Micro systémy - příklady

## Vlas a mikromotor



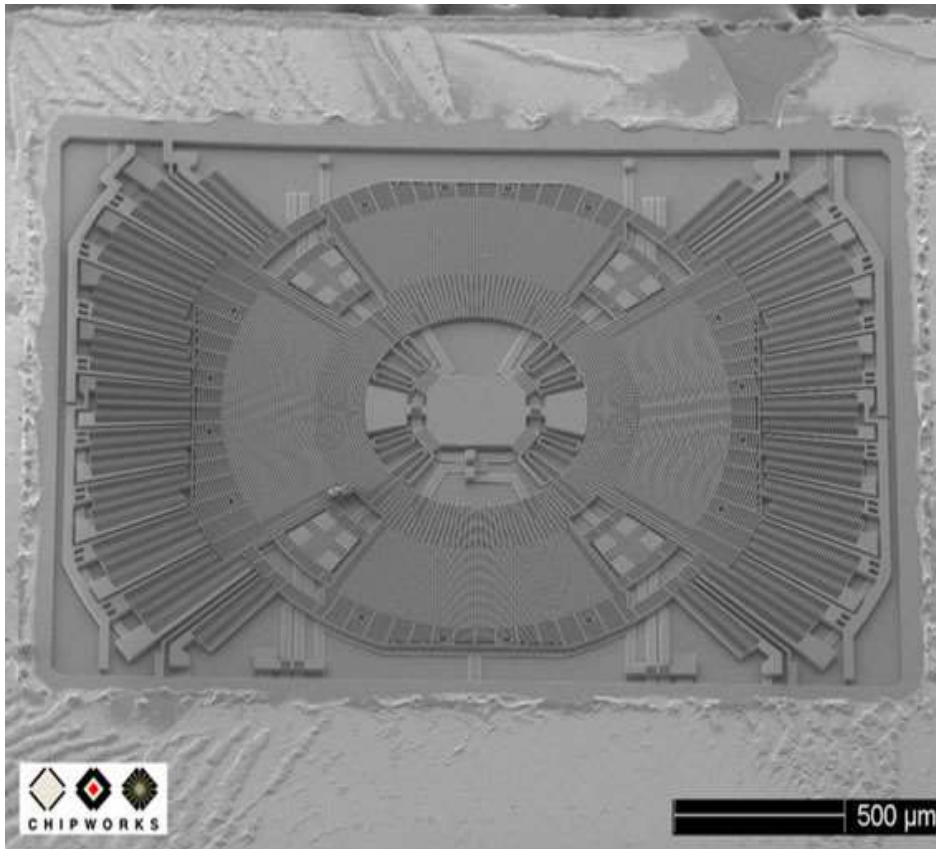
The first commercial accelerometer from Analog Devices (1990); 10 x 10 mm



Prime Faraday Technology Watch, An Introduction to MEMS

# Micro systémy - příklady

Akcelerometr



<http://www.eeweb.com/news/browse/all/clock>

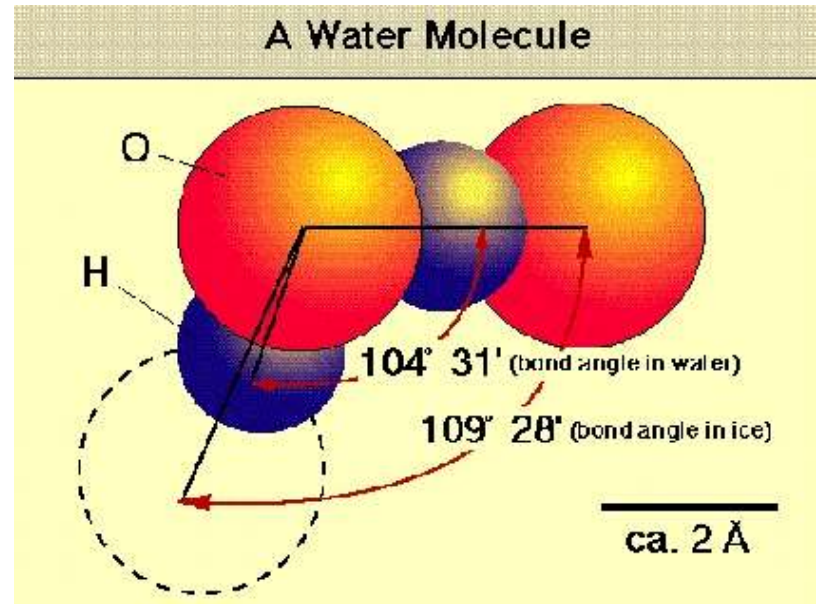
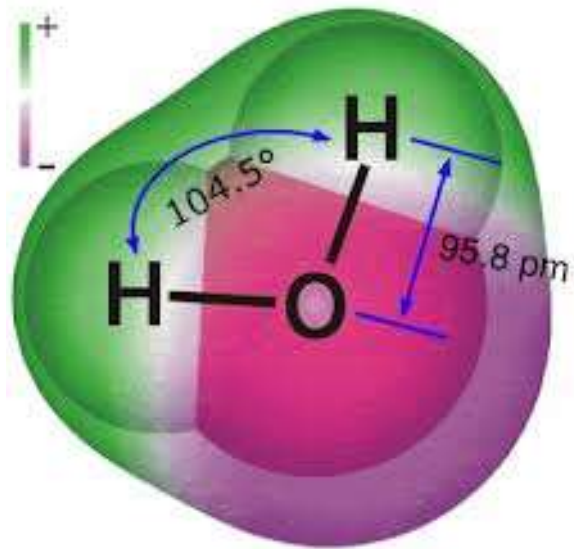
# Kovalentní vazba

- Valenční elektrony mohou sdílet orbit valenčního elektronu sousedního atomu, který je energeticky blízký a který je obsazen pouze jedním elektronem.
- Vytvoří se společný orbit, vazba je směrovaná.
- Čistě kovalentní vazba je jen u látek tvořených jedním prvkem.
- U různých prvků se posouvá těžiště elektronové hustoty, vazba má kromě kovalentní i složku iontovou.



# Příklady – kovalentní

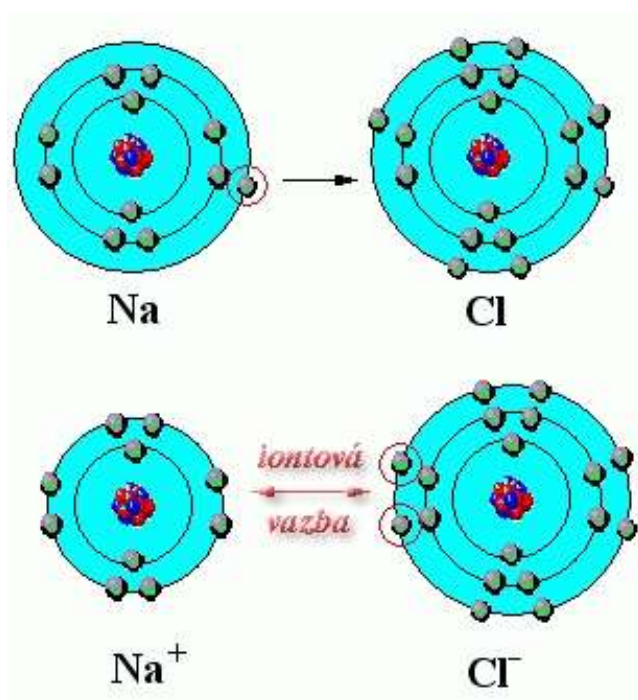
- H<sub>2</sub>O – kapalná, pevná



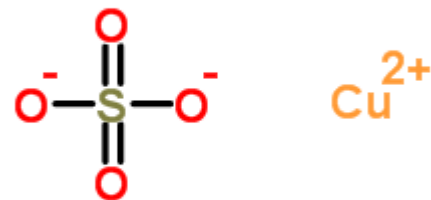
# Iontová vazba

- Pro látky tvořené prvky s velkým rozdílem elektronegativit (NaCl, CsCl) je posunutí náboje tak velké, že iontová část vazby převládá nad kovalentní.
- Atomy se chovají jako kulové elektricky nabitě částice vázané coulombovskými silami.
- Elektrony jsou k atomům vázány poměrně silně a látky jsou proto izolátory.
- Na povrchu iontových krystalů v nepolárních rovinách je tvar velmi dobře definován a reprodukuje se jako v celém objemu (typicky NaCl, CuSO<sub>4</sub>).

# Příklady - iontová



Vlastně fungicid, houby nerady měď.



<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22870.html>

[https://cs.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADran\\_m%C4%9B%C4%8Fnat%C3%BD](https://cs.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADran_m%C4%9B%C4%8Fnat%C3%BD)

# Kovová vazba

- Valenční elektrony jsou slabě vázány k atomům, v látce se vytvoří **plyn téměř volných elektronů** vyplňující prostor mezi kladně nabitými zbytky atomů.
- **Vazební síly mají kolektivní charakter a nejsou směrované.** Objem je možno rozdělit na tzv. Wignerovy-Seitzovy buňky, mezi které je prostorový náboj rovnoměrně rozložený.
- **Obvyklé krystalické struktury kovu jsou: kubická prostá, kubická plošně centrovaná (fcc), kubická objemově centrovaná (bcc) a hexagonální.**
- Na povrchu krystalu je porušena symetrie rozložení náboje a tato nerovnováha způsobí mírné narušení struktury krystalu v několika atomových vrstvách (relaxace).

# Vodíková vazba

- (často také vodíkový můstek) je druh slabé vazebné interakce mezi molekulami.
- Může se uplatnit i v rámci dvou částí jedné molekuly. Je podstatně slabší než iontová nebo kovalentní **vazba**, ale silnější než většina ostatních mezimolekulárních sil.
- Vodíkovou vazbu tvoří na jedné straně skupina vodík + silně elektronegativní prvek (například kyslík nebo dusík) a na druhé straně atom s volným elektronovým párem (například opět kyslík, fluor nebo dusík).

# Vodíková vazba

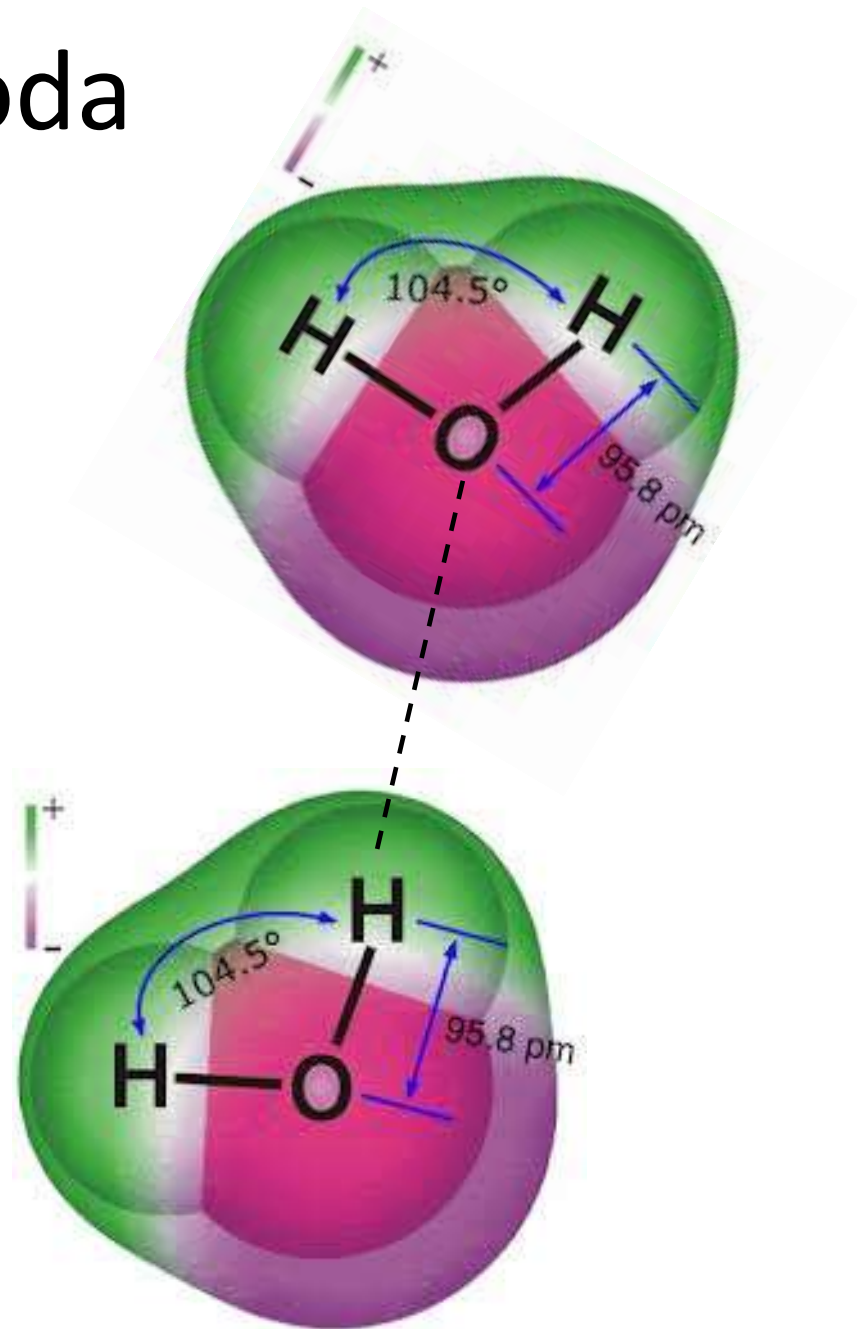
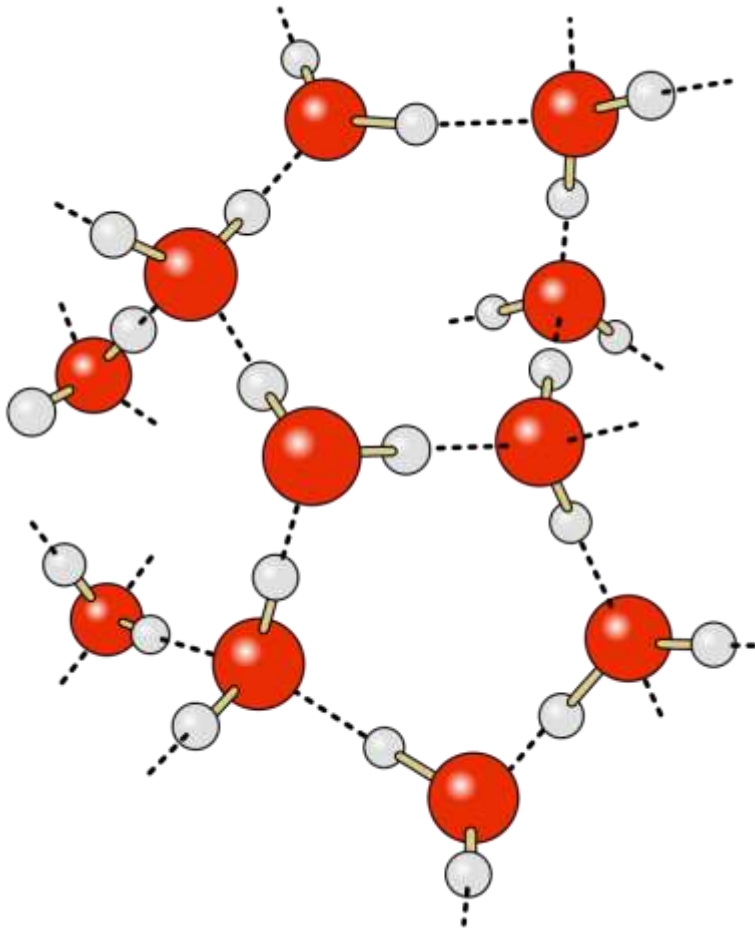
- Vodíková vazba zahrnuje elektrostatické a kvantově-mechanické interakce.
- Z elektrostatických je to hlavně dipól-dipólová interakce a Londonovy disperzní síly.

# Vodíková vazba

- Nejslabší vodíkové vazby mají vazební energii 1–2 kJ.mol<sup>-1</sup>, nejsilnější dosahují energií okolo 40 kJ.mol<sup>-1</sup> (u aniontu HF<sub>2</sub><sup>-</sup>). Jsou tedy řádově 10× slabší než iontové nebo kovalentní vazby.
- Délka vodíkové vazby závisí na energii vazby, teplotě a tlaku. Typická délka vodíkové vazby ve vodě je 1,97 Å.

# Voda

- $0.2 \text{ nm} = 2 * 100 \text{ pm}$



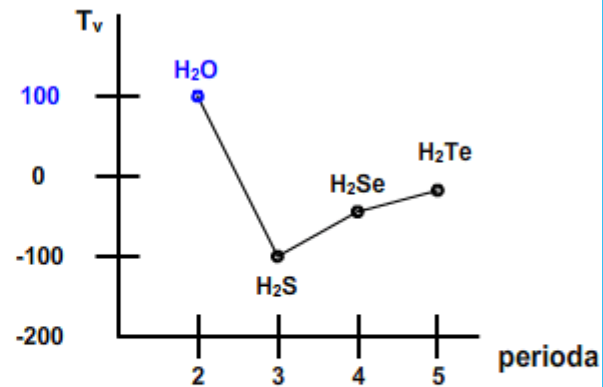
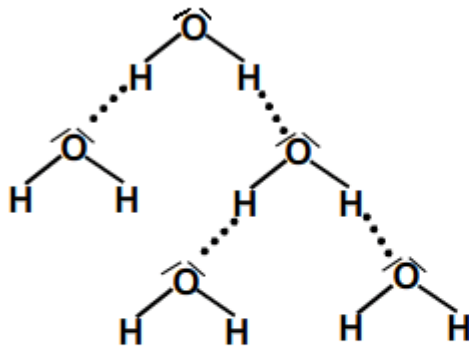


# Změny fyzikálních vlastností látek v důsledku vodíkové vazby

- Vodíková vazba způsobuje zvětšení mezimolekulárních přitažlivých sil, což silně ovlivní fyzikálně-chemické vlastnosti systému (teplotu varu a tání, hustotu, viskozitu, (všechny se zvyšují) atd.).
- Díky vodíkové vazbě má voda  $\text{H}_2\text{O}$  teplotu varu  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco sulfan  $\text{H}_2\text{S}$ , který vodíkové vazby nevytváří, vře při  $-60,75\text{ }^\circ\text{C}$ .

# Voda je divná

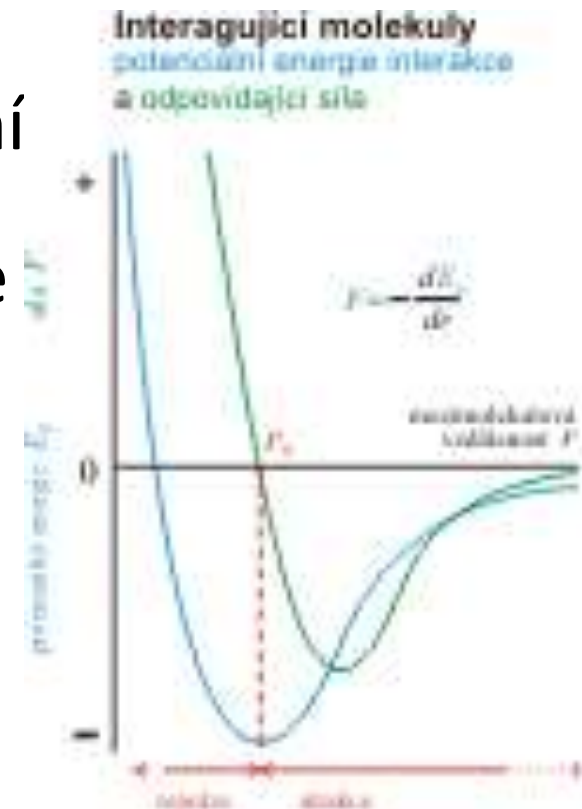
Vodíková vazba mezi molekulami vody a její vztah k teplotě varu



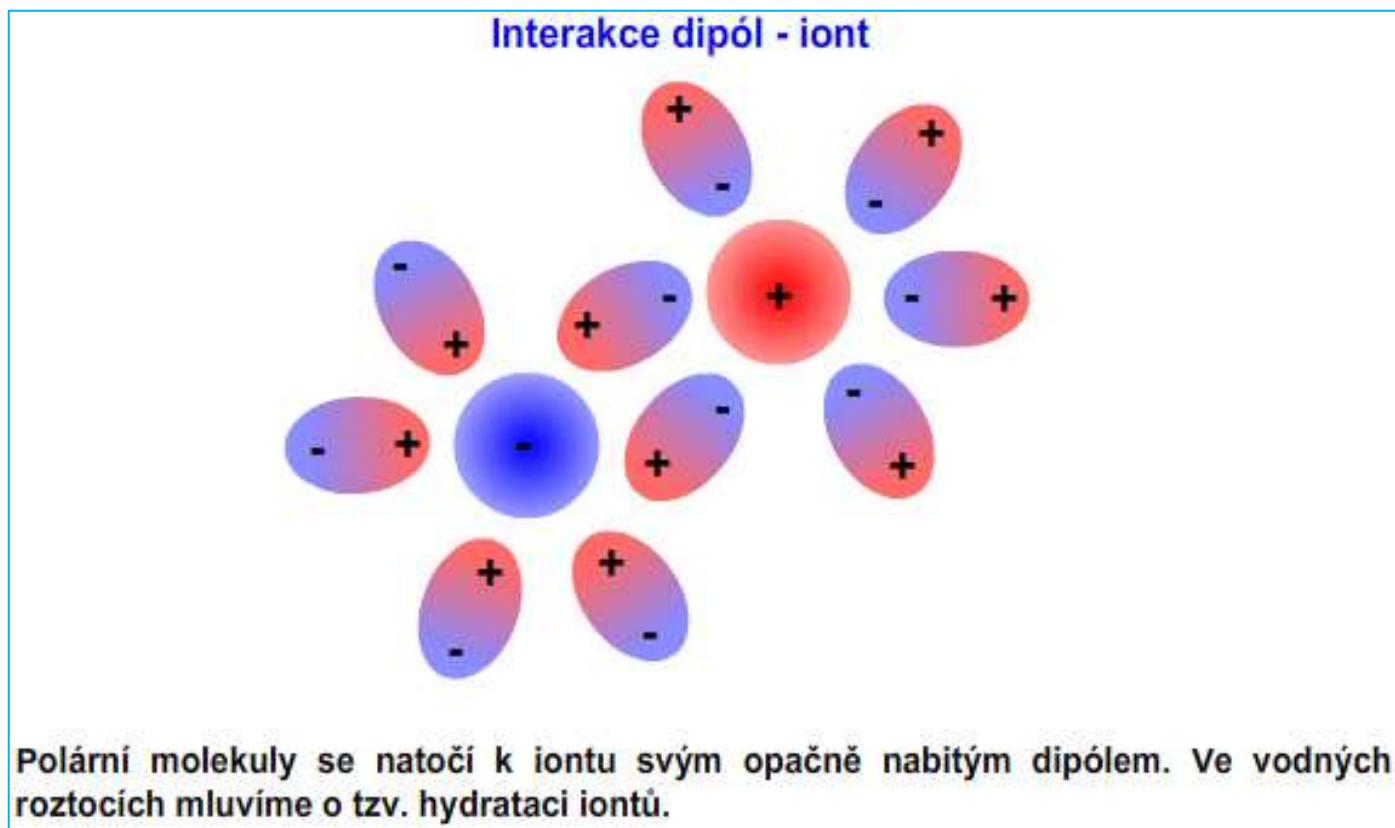
Obecně platí, že teplota varu u podobných sloučenin roste s jejich molární hmotností. V případě sloučenin vodíku a prvků 16. skupiny pozorujeme výjimku u molekul vody, která má vyšší teplotu varu než by bylo očekáváno. Toto zvýšení teploty varu mají na svědomí právě vodíkové vazby mezi molekulami vody, které jsou vyobrazeny na obrázku.

# Van der Waalsovy vazby

- Atomy jsou mezi sebou vázány jako celek, nedochází k vytvoření společných orbitů, vazebnými silami jsou výměnné síly (přitažlivé působení časově proměnných elektrických dipólů v atomech).
- **Tyto síly mají velký význam v nanotechnologiích**, protože s uplatňují nejen v objemu látky, ale při vzájemné povrchové interakci látek.

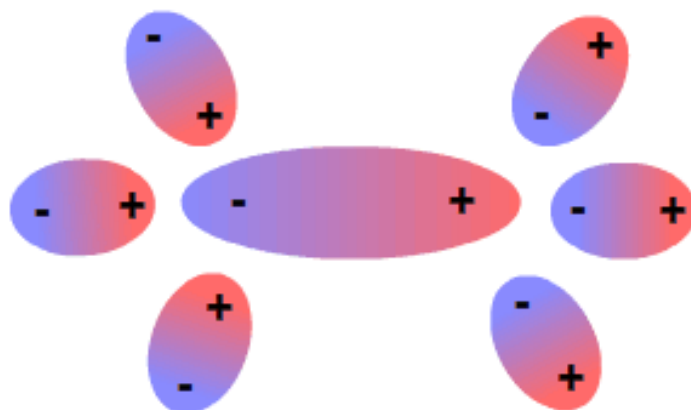


# Van der Waalsovy vazby



# Van der Waalsovy vazby

## Interakce dipól - dipól



Polární molekuly se k sobě natočí svými opačně nabitými polárními konci. Přitahování těchto opačně nabitých dipólů je podstatou přitažlivých sil. V polárním rozpouštědle je molekula polární rozpuštěné látky obklopena polárními molekulami rozpouštědla.

# Porovnání intenzity vazeb

Vazba	tuhost (kJ/mol)	vzdálenost (nm)
Van der Waals	0.4-4.0	0.3-0.6
vodíková	12-30	0.3
interakce dipól – ion	20	0.25
kovalentní vazba	400-800	0.07-0.15

# Silová pole

- V nanostrukturách se uplatňují silová pole známá z fyziky makrosvěta : vliv gravitačních sil mezi objekty je obvykle zanedbatelný, velmi často se využívají elektrostatické síly určené Coulombovým zákonem a magnetické síly .
- Kromě toho se můžeme setkat se specifickým silovým polem, které není v makrosvětě pozorovatelné – s Casimirovou silou.

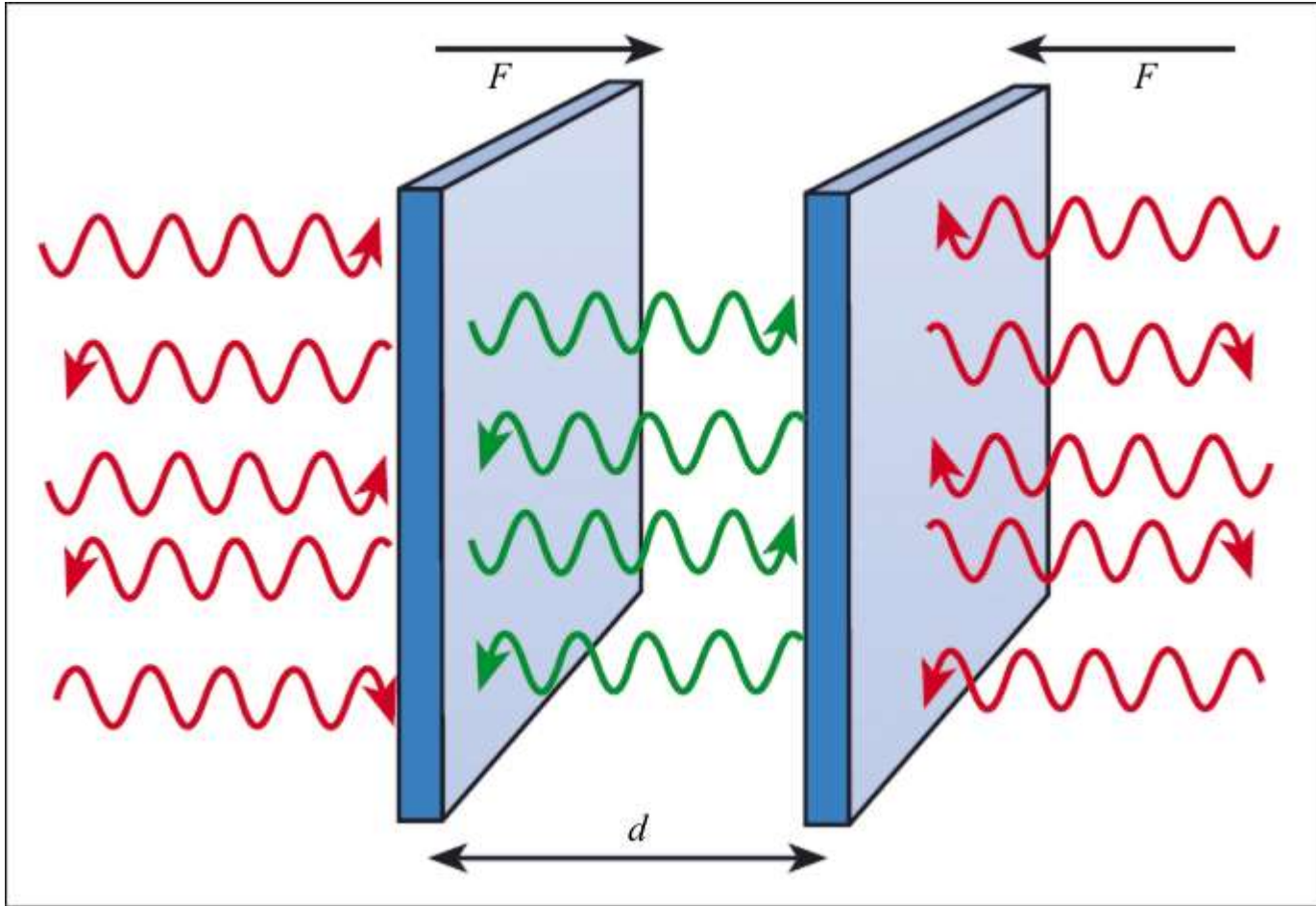
# Casimirova síla

- Jev nastává v případě, že se velmi blízko sebe ocitnou například dvě nenabitě desky, které by se vzhledem k absenci náboje neměly navzájem silově ovlivňovat. Materiál desek však ovlivňuje výslednou velikost síly.
- Dvě rovnoběžné **nenabitě** desky se vzájemně **přitahují** malou, avšak nenulovou silou (která je pro dostatečně tenké desky podstatně větší, než vzájemná gravitační přitažlivost). Jak v okolním prostředí, tak i mezi těmito deskami totiž vznikají **vakuové fluktuace (virtuální páry částic a antičástic)**. Ty, které vznikají mezi deskami, mají omezený soubor možných vlnových délek, neboť musí mít takovou vlnovou délku, aby vzdálenost mezi deskami byla jejím celočíselným násobkem. To znamená, že virtuálních párů částic vzniká v prostoru mezi deskami o něco méně než mimo ně, kde mohou nabývat libovolných vlnových délek.

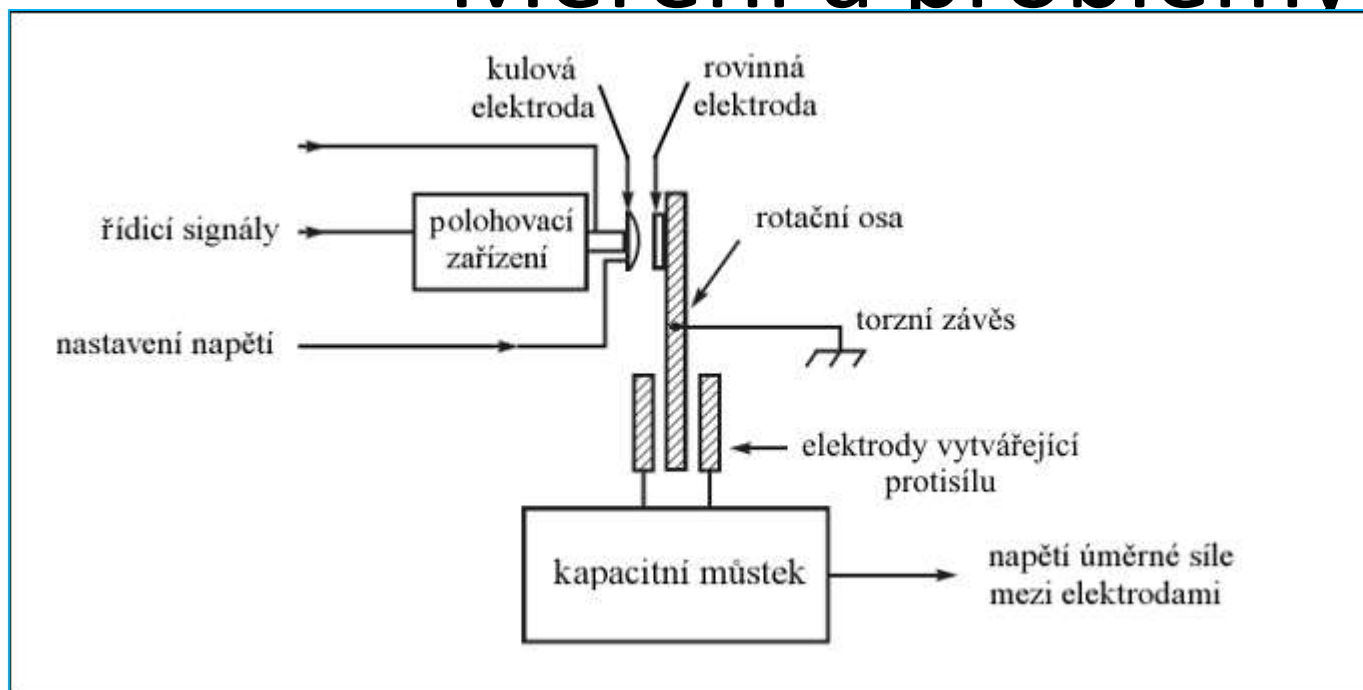


# Casimirova síla

- Casimirův jev není omezen na případ vakuové mezery, ale vyskytuje se i v případě, že mezera mezi deskami je vyplněna libovolnou reálnou tekutinou. Budou-li navíc materiál desek a tekutina mezi nimi mít rozdílnou permitivitu, může být **výsledný efekt** Casimirovy síly také **odpudivý**. Ten nastane tehdy, bude-li hodnota permitivity tekutiny ležet mezi hodnotami permitivity desek. Přitažlivá Casimirova síla (vakuová), úměrná součinu permitivity obou látek, pak bude mezi jednou deskou a tekutinou větší, než mezi deskami navzájem, což povede ke vnikání tekutiny do mezery s následkem výsledného odpuzování desek.
- Zatímco přitažlivý efekt Casimirovy síly působí v oboru nanotechnologií jisté problémy, protože způsobuje nechtěnou přilnavost nanosoučástek, odpudivý jev lze naopak velmi vhodně využít např. pro konstrukci usazení velmi citlivých mikrosoučástí přístrojů (tzv. **kvantová levitace**) nebo návrhy mikropřístrojů s velmi nízkým třením.
- Teoretický článek viz **DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.070404**



# Měření a problémy

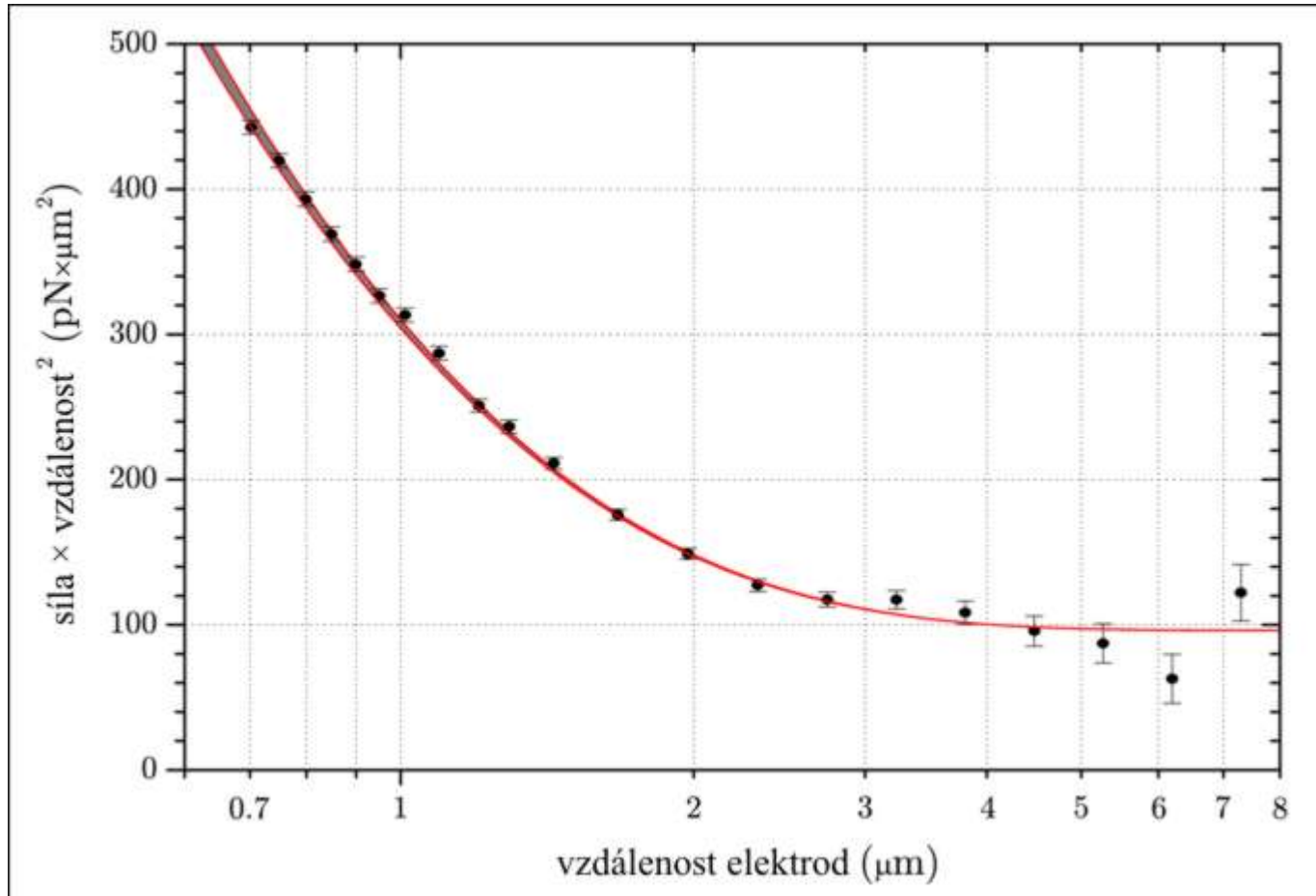


Připravit dokonale rovinné paralelní plochy je poměrně obtížné, a proto byl experiment prováděn s jednou rovinnou elektrodou a druhou elektrodou ve tvaru kulové plochy. Obě elektrody byly vyrobeny ze zlata s přesností 10 nm (kulová elektroda) a 1 nm (rovinná elektroda). Síla mezi elektrodami byla měřena pomocí torzního kyvadla, kde torzní síla wolframového drátku o průměru 25  $\mu\text{m}$  byla vyrovnávána přitažlivou silou mezi elektrodami. Kapacitní polohový senzor snímal výchylku torzního kyvadla. Celý experiment probíhal při teplotě 300 K.

# Měření a problémy

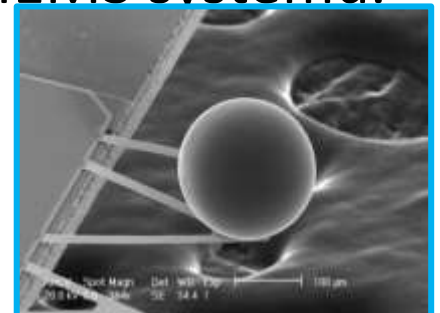
- Naměřené výsledky byly porovnávány se dvěma teoretickými modely – plazmovým modelem a Drudeho modelem. Tyto modely popisují chování permitivity elektrod v závislosti na frekvenci. Naměřené výsledky ukazují shodu s Drudeho modelem při teplotě 300 K. Podle tohoto modelu tepelná přitažlivá síla roste lineárně s teplotou a klesá s druhou mocninou vzdálenosti.
- To znamená, že zatímco Casimirova síla převládá na velmi malých vzdálenostech, tepelná Casimirova síla dominuje na velkých vzdálenostech. Tepelná Casimirova síla viz zdroj.
- Na obrázku níže je znázorněna přitažlivá síla násobená druhou mocninou vzdálenosti v závislosti na vzdálenosti mezi elektrodami. Podle Drudeho modelu bychom měli dostat konstantní závislost v místech, kde převládá síla způsobená tepelnými fluktuacemi. Na obrázku je patrné, že od vzdálenosti přibližně 3  $\mu\text{m}$  a dále skutečně dostáváme přibližně konstantní závislost.

# Měření a problémy



# Měření a problémy

- Kvantové a tepelné fluktuace elektromagnetického pole nejsou pouze laboratorní záležitostí. Projevy Casimirova efektu (kvantového i tepelného) je třeba brát v úvahu při návrhu miniaturních elektromechanických systémů (MEMS).
- MEMS akcelerometry jsou integrovány v mobilních telefonech.
- Přitažlivá síla působící na krátkých vzdálenostech může způsobit, že jednotlivé součásti MEMS systémů se k sobě budou lepit, čímž může dojít k omezení funkčnosti zařízení. Naopak vhodným tvarováním mikrosoučástek bychom mohli tyto jevy využít ke zlepšení vlastností MEMS systémů.



# Londonova síla

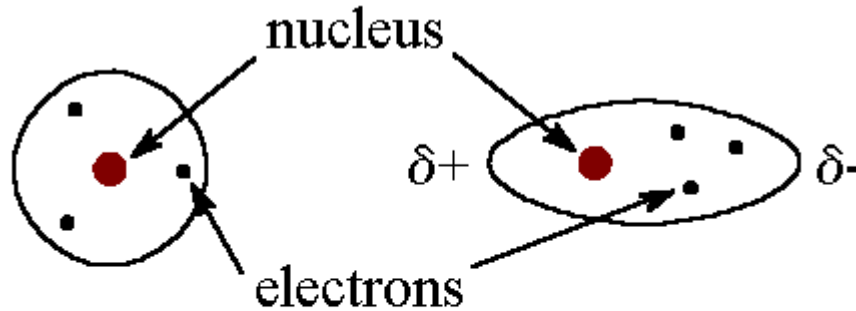
- The London dispersion force is the weakest intermolecular force.
- The London dispersion force is a temporary attractive force that results when the electrons in two adjacent atoms occupy positions that make the atoms form temporary dipoles.
- This force is sometimes called an induced dipole-induced dipole attraction.

# Londonova síla

- London forces are the attractive forces that cause nonpolar substances to condense to liquids and to freeze into solids when the temperature is lowered sufficiently.
- Because of the constant motion of the electrons, an atom or molecule can develop a temporary (instantaneous) dipole when its electrons are distributed unsymmetrically about the nucleus.



# Londonova síla



symmetrical  
distribution

unsymmetrical  
distribution

A second atom or molecule, in turn, can be distorted by the appearance of the dipole in the first atom or molecule (because electrons repel one another) which leads to an electrostatic attraction between the two atoms or molecules.



Dispersion forces are present between any two molecules (even polar molecules) when they are almost touching.

# Londonova síla

- $\text{Cl}_2$  and  $\text{Br}_2$  have approximately the same shape and neither is polar.
- - a. Upon cooling, both  $\text{Cl}_2$  and  $\text{Br}_2$  form solids. Why?
  - b. At  $25^\circ\text{C}$ , chlorine ( $\text{Cl}_2$ ) is a gas whereas bromine ( $\text{Br}_2$ ) is a liquid. Why?
- London dispersion forces are responsible for the formation of the solids. As the elements are cooled, the kinetic energy of the  $\text{Cl}_2$  and  $\text{Br}_2$  molecules decreases and the London forces are strong enough to overcome the kinetic energy and hold the molecules in a solid.
- London dispersion forces between the larger  $\text{Br}_2$  molecules are sufficient to cause them to form a liquid at  $25^\circ\text{C}$ , whereas London dispersion forces between the smaller  $\text{Cl}_2$  molecules are not.