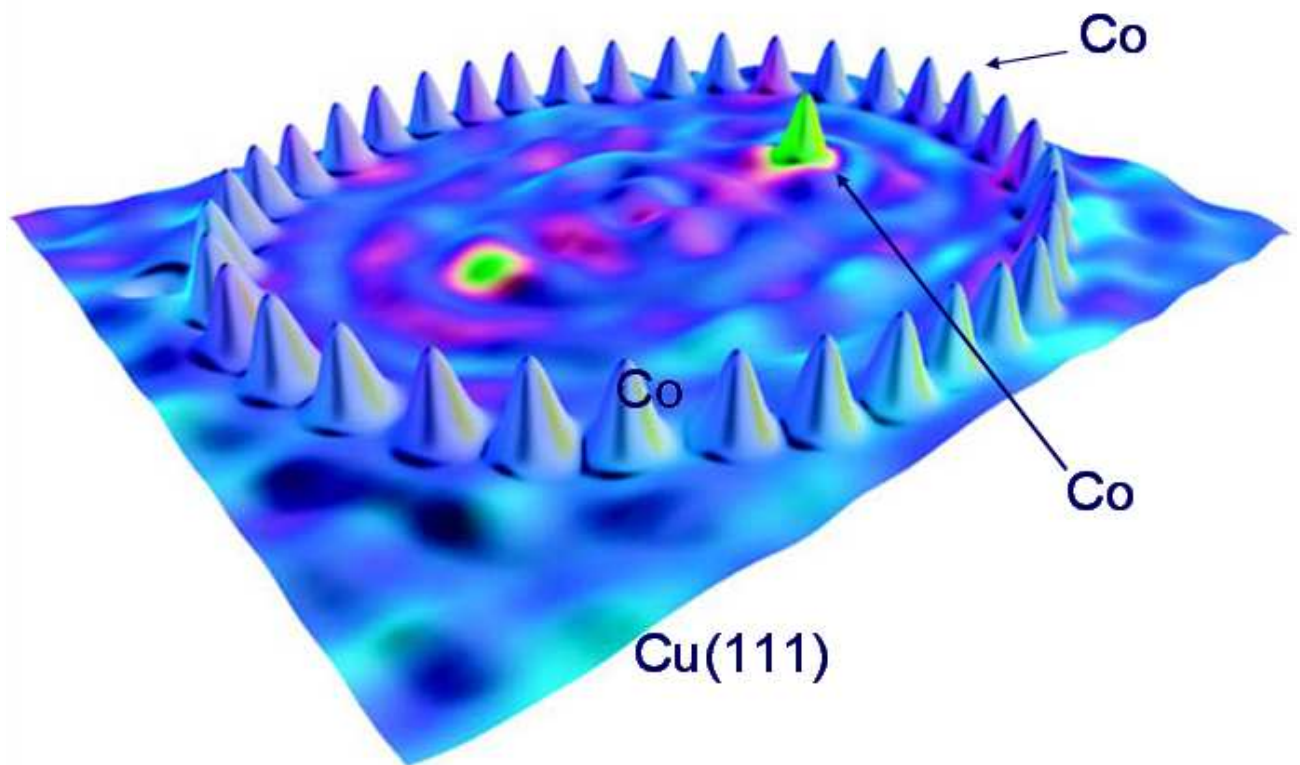


# Fizikalne osnove nanotehnologije



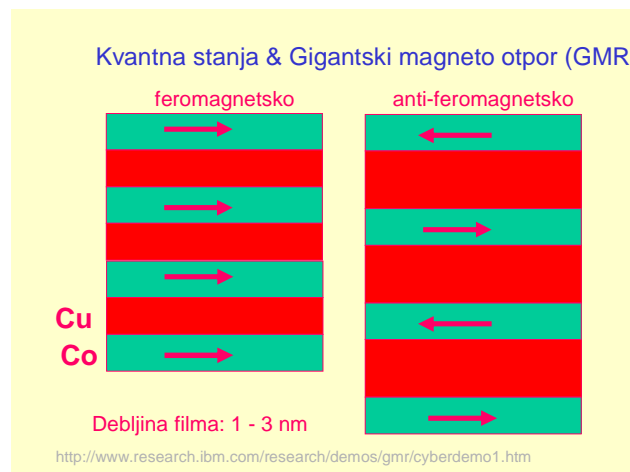
Milorad Milun  
Zagreb, 2010

# 1. Uvod

Nanotehnologije, njihov utjecaj na razvoj društva i mogućnosti koje pružaju su vrlo popularna tema u posljednjih desetak godina. Očekivanja su velika u svim područjima, posebno u elektronici, medicini i novim materijalima. Veliki dio očekivanja vezanih uz nanotehnologije vjerojatno se neće ostvariti u nekom kratkom roku, dok se jedan manji dio već ostvario. Najbolji primjer za velikog ostvarenja je pojava tvrdih diskova velikih memorijskih kapaciteta krajem devedesetih godina. Fizikalna osnova za njihovu proizvodnju je otkriće da se magnetska informacije može spontano prenositi iz jednog magnetskog metalnog sloja u drugi, i to kroz nemagnetski metalni sloj, tako da se debljinom nemagnetskog sloja određuje smjer inducirane magnetizacije u slijedećem magnetskom sloju (slika 1). Ovdje treba uočiti da se kontroliranjem debljine nemagnetskog međusloja određuje da li će magnetsko uređenje cijelog višeslojnog sistema biti feromagnetsko ili antiferomagnetsko. Kada pustimo struju kroz takav sistem ona će poprimiti znatno veću vrijednost kada imamo feromagnetsko uređenje, odnosno manju vrijednost ako imamo antiferomagnetsko uređenje. Tim efektom nazvanim Gigantski magneto-otpor (GMR) postigla se osjetljivost čitača zapisa bitova na tvrdim diskovima stotine puta veća nego do tada. Ključna stvar kod ovog efekta je da su debljine slojeva svega nekoliko nanometara (nm). Kod tih dimenzija dolazi do pojave posebnih energetskih stanja elektrona u smjeru okomitom na sloj. Elektronska stanja možemo zamisliti kao stojne valove koji prolaze kroz cijeli sloj i na taj način povezuju dva susjedna sloja. Zbog nanometarske veličine dolazi do pojave elektronskih nivoa specifičnih za određenu debljinu sloja. Tu pojavu nazivamo kvantizacija. U nemagnetiziranom sloju koji je u kontaktu sa magnetiziranom podlogom dolazi do cijepanja kvantnih stanja na one sa spinom elektrona „gore“ ( $g$ ) i „dolje“ ( $d$ ). Ta dva stanja (stojna vala) nalaze se na različitim energijama. Kod određene debljine sloja samo se jedna od njih nalazi na tako zvanom Fermijevom nivou, t.j. najvišoj energiji koju imaju elektroni u vodljivoj vrpici metala. Upravo ti elektroni su oni koji određuju električna i magnetska svojstva materijala. Dakle, kod jedne debljine će na Fermijevom nivou biti samo elektroni sa spinom  $g$  a kod druge samo oni sa spinom  $d$ . Ovisno o tome koji spinovi su na Fermijevom nivou magnetizirat će se elektroni u slijedećem magnetskom sloju i time uvjetovati fero- ili antiferomagnetsko uređenje sloja. Slika 1 prikazuje shematski gore opisane efekte.

Za pojavu GMR efekta bitna je debljina slojeva koja je nanometarskih dimenzija. Kod slojeva debljina većih od mikrometra ne dolazi do pojave kvantizacije, odnosno efekti kvantizacije su zanemarivi u odnosu na postojeća svojstva karakteristična za materijale „normalnih“ dimenzija.

Možemo zaključiti da je fizikalna osnova nanotehnologija pojava kvantizacije elektronskih sistema materijala što dovodi do niza novih, često sasvim neočekivanih svojstava.

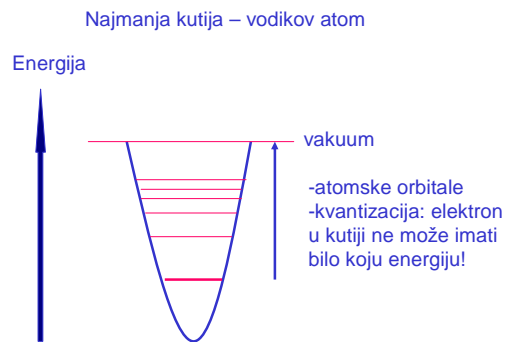


Slika 1

U najširem smislu definicija nanotehnologije obuhvaća svu upotrebu materijala na nano-skali. Naravno da sa takvom definicijom u nanotehnologije ulaze i procesi koji nisu direktno vezani uz kvantizaciju. Značajan primjer toga je kataliza kemijskih reakcija. U mnogim se reakcijama koriste vrlo skupi katalizatori (platina, rodij, paladij, srebro,...). Ako ih se priredi u obliku nanočestica, onda s malom količinom materijala dobivamo veliku površinu čestica, a u katalizi bitna je upravo površina katalizatora.

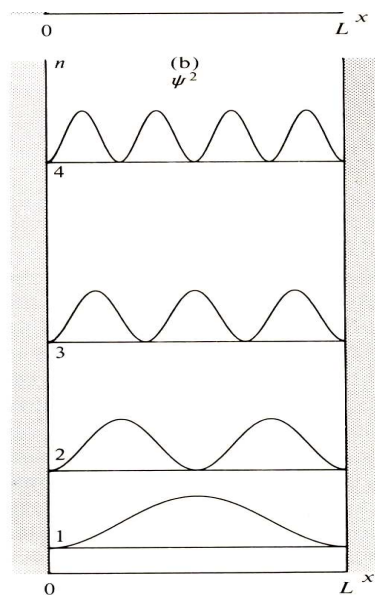
## 2. Kvantizacija elektronskog sistema

Pogledajmo sada поблиže proces nastajanja kvantnih stanja. Najjednostavnije se to može ispitati na primjeru jednog elektrona u nekoj potencijalnoj jami. Vodikov atom je najjednostavniji mogući primjer takve potencijalne jame: jezgra atoma (jedan proton) predstavlja dno potencijalne jame u kojoj se nalazi jedan elektron (slika 2).



Slika 2

Spektroskopski pokusi su pokazali da taj elektron može imati, ne bilo kakvu energiju nego, samo neke energijske vrijednosti odnosno energetska stanja. Ta stanja nazivamo atomskim orbitalama a opisujemo ih valnim funkcijama. Sama valna funkcija nema neko točno određeno značenje ali kvadrat valne funkcije je vjerojatnost nalaženja elektrona u nekoj točki prostora.



Slika 3

Pogledajmo kako izgledaju kvadrati elektronskih valnih funkcija ( $\psi^2$ ) na primjeru elektrona u kvadratnoj potencijalnoj jami beskonačno visokih zidova. Slika 3 (na y-osi energija a na x-osi udaljenost među zidovima potencijalne jame) shematski pokazuje bitne karakteristike takvih sistema:

- stanje najniže energije nije na dnu jame, odnosno njegova energija je veća od nule (elektron u vodikovom atomu se ne nalazi u jezgri atoma).
- stanja elektrona odgovaraju točno određenim valnim funkcijama ( $\psi$ ) čija je valna duljina višekratnik valne duljine funkcije stanja najniže energije (osnovno stanje).
- višekratnik je cijeli broj (zovemo ga kvantni broj  $n$ ) koji raste po 1 za svako slijedeće stanje više energije. Na slici 3 jasno se vidi da je osnovno stanje valna funkcija za koju vrijedi  $L=\lambda/2$ , zatim slijede funkcije za koje je  $L=n\lambda/2$  ( $2\lambda/2$ ,  $3\lambda/2$ ,...).
- maksimumi odgovaraju najvećoj vjerojatnosti nalaženja elektrona.
- širina potencijalne jame  $L$  ima utjecaj na energiju elektronskog stanja! U ovom konkretnom primjeru izrazi za valnu funkciju i za energiju su

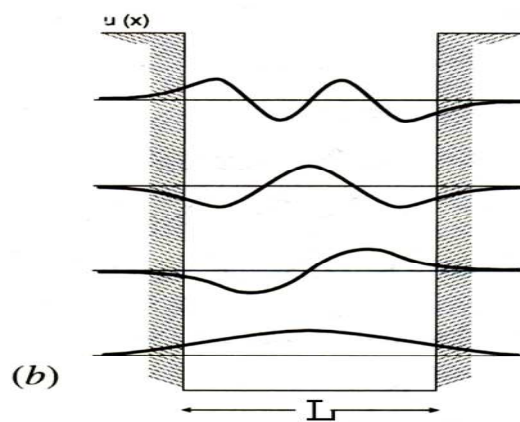
$$\Psi(n) = (2/L)^{1/2} \sin(n\pi x/L)$$
$$E_n = n^2 (h^2 / 8mL^2), \dots n = 1, 2, 3, \dots$$

gdje  $h$  je Planckova konstanta a  $m$  masa elektrona.

**Činjenica da energije kvantnih stanja ovise o dimenzijama sistema su fizikalna osnova nanotehnologija.**

Slika 3 pokazuje kvadratnu jamu beskonačno visokih potencijalnih zidova. Zbog toga je vrijednost valne funkcije svakog stanja na zidu jednaka nuli. Beskonačno duboke potencijalne jame ne postoje u stvarnosti – vrijednosti potencijala su konačne i vjerojatnost da se elektron nađe unutar potencijalnog zida je različita od nule. Slika 4 pokazuje valne funkcije elektrona (ne njihove kvadrate) u kvadratnoj jami konačnih zidova. Vidi se kako vjerojatnost nalaženja elektrona unutar potencijalnog zida eksponencijalno trne.

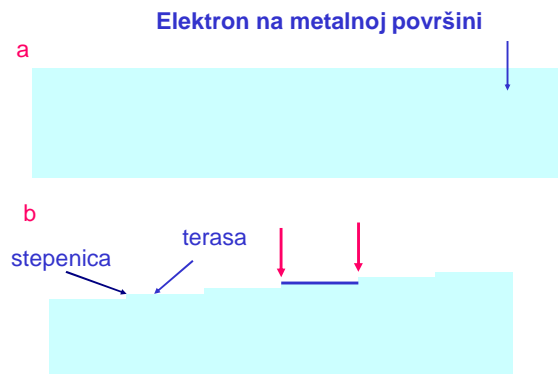
## Jama konačnih zidova



Slika 4

### 3. Eksperimentalna potvrda kvantizacije u nano-sistemu

U metalima su, pod određenim uvjetima, elektroni koji se nalaze na površini skoro potpuno odvojeni od elektrona u volumenu metala. Ti površinski elektroni tvore tzv. „površinska“ stanja. Slika 5a shematski prikazuje glatku površinu nekog metalnog monokristala. Ako je metal makroskopskih dimenzija utjecaj rubova je zanemariv a površinski elektroni se gibaju slobodno kao ravni valovi, jer za njih je površina metala praktički neizmjerljivo velika.



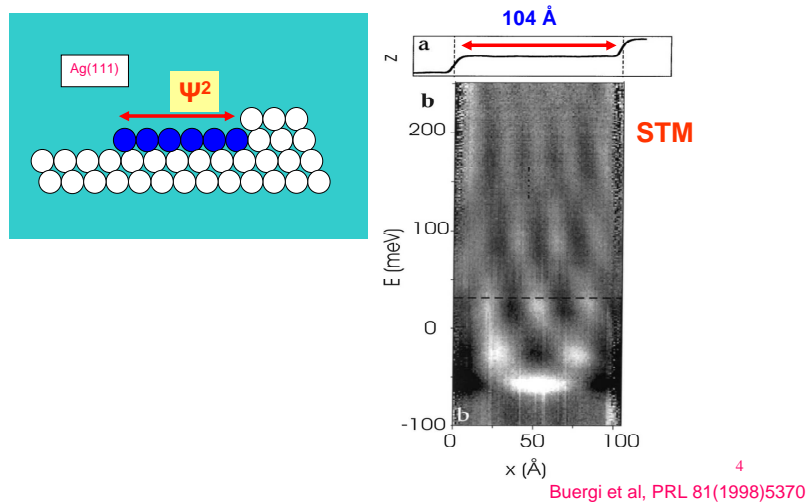
Slika 5

Kada se takovu površinu izreže pod nekim malim kutom dolazi do pojave stepenica i terasa na površini (slika 5b). Terasa koje nastaju su veličine nekoliko nanometara tako da njihovi rubovi (susjedne stepenice označene crvenim strelicama koje omeđuju plavu terasu na slici 5b) predstavljaju potencijalne barijere za površinske elektrone. Tako nastaju potencijalne jame za površinske elektrone te dolazi do kvantizacije njihovih energetskih stanja. Od svih mogućih elektronskih stanja površinskih elektrona formiraju se samo ona stanja koja formiraju stabilne stojne valove, odnosno kvantna stanja kakva smo opisali u primjeru elektrona u kvadratnoj potencijalnoj jami.

Takav sistem je prije desetak godina realiziran na stepeničastoj površini dobivenoj iz (111) površine monokristala srebra. Shema površine i terase kao i rezultati mjerenja gustoće elektrona (na toj terasi) kod različitih energija prikazana je na slici 6.

Na slici desno se vidi da su površinski elektroni srebra zaista kvantizirani jer se maksimumi njihove gustoće nalaze samo na nekim a ne na svim energijama. Pored toga vidi se da osnovno stanje ima samo jedan maksimum, slijedeće dva, zatim tri itd. Sličnost ovih rezultata i valnih funkcija na slici 3 je zaista velika.

### Kvantizacija na terasama (STS)



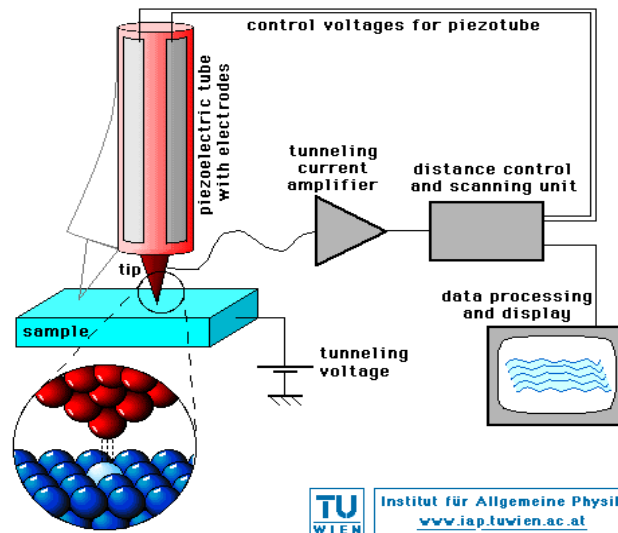
Slika 6

## 4. Pretražni mikroskop tuneliranjem (STM)

Mjerenje gustoće elektrona na terasi tako malih dimenzija ne bi bilo moguće bez upotrebe mikroskopa vrlo visoke prostorne rezolucije, STM-a (*scanning tunnelling microscope*). Takav uređaj razvijen je početkom osamdesetih godina i do danas postao nezaobilazan uređaj u znanstvenim istraživanjima u području nanoznanosti.

Slika 7 nam pokazuje princip rada STM-a: metalni šiljak (obojen crveno) utaknut je u cijev s četiri piezo-električne elektrode koje pod utjecajem upravljačkih napona svojim istezanjem i stezanjem omogućavaju vrlo fino pomicanje (u koracima ispod 0.1 nm) šiljka u  $x$ ,  $y$  i  $z$  smjeru. Kada se šiljak postavi iznad neke metalne površine (obojeno plavo) na udaljenosti od nekoliko desetinki nm pa se šiljak i metal međusobno povežu preko izvora napona, može doći do toka elektrona (električne struje) između šiljka i

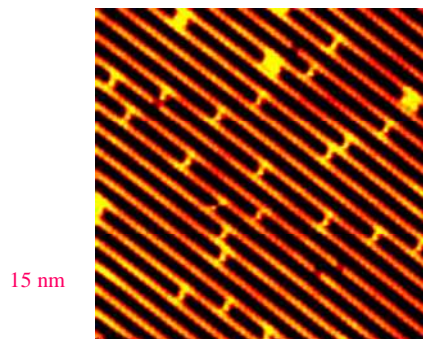
površine. Ako se šiljak nalazi točno iznad nekog atoma teći će nešto jača struja nego ako se nalazi na istoj visini ali između dva atoma. Pomicanjem šiljka po površini možemo oslikati površinu tako da svakoj točki površine pridružimo vrijednost očitane struje. Ako tu ovisnost prikazemo na monitoru računala vidjet ćemo realnu sliku raspodjele gustoće elektrona na površini. Vrlo često se maksimumi elektronske gustoće mogu neposredno povezati sa pozicijama atoma na površini pa kažemo da imamo atomsko razlučivanje.



Slika 7

Slika 7 pokazuje STM sliku (110) površine platine koja je karakterizirana „kanalima“ među redovima atoma. Svijetle točke su atomi platine. Atomi platine koji su namjerno dodani na površinu smjestili su se u „kanale“ u obliku monomera, dimera i trimera. Uočite da se u nekim redovima vide defekti površine i to kao nedostatak pojedinog atoma.

Pt(110)-1x2, 334 K



<http://www.dfi.aau.dk/camp/stmmovies.htm>

Slika 8

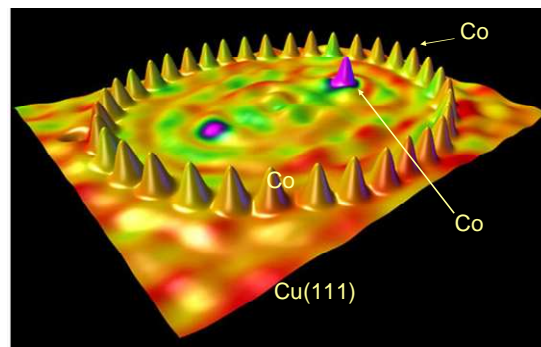


Na sobnoj temperaturi dodani atomi mogu se slobodno gibati duž kanala. Smanjivanjem temperature pokretljivost atoma pada pa se kod vrlo niskih temperatura njihovo gibanje može potpuno zaustaviti.

Upotrebom STM-a kod vrlo niskih temperatura moguće je manipulirati pojedinačnim atomima i postavljati ih na unaprijed određena mjesta na površini te slagati neke potpuno nove strukture kakve se inače u prirodi ne pojavljuju.

Slika 9 pokazuje takav primjer. Eksperiment je izveden je na temperaturi tekućeg helija od 4 K. Na (111) površinu bakra koja je gusto slagana i vrlo glatka dodana je mala količina atoma kobalta. Šiljkom STM-a atomi kobalta su pojedinačno „pokupljeni“ i potom premješteni na željeno mjesto.

### Kvantni koral



Manoharan, Lutz, Eigler, *Nature*, 2000

11

Slika 9

Tako je atom-po-atom izgrađena elipsa od 35 atoma kobalta. Dodatno je u jedan fokus elipse stavljen jedan atom kobalta. Rubni atomi kobalta vide se kao šiljci a valovi unutar elipse su stojni valovi površinskih elektrona bakra. Oni su posljedica kvantizacije stanja površinskih elektrona koji se nalaze unutar ove dvodimenzionalne potencijalne jame. Dakle, ovdje vidimo sliku STM-a u atomskoj rezoluciji ali istovremeno i kolektivnu oscilaciju elektronske gustoće naboja u obliku stojnih valova.

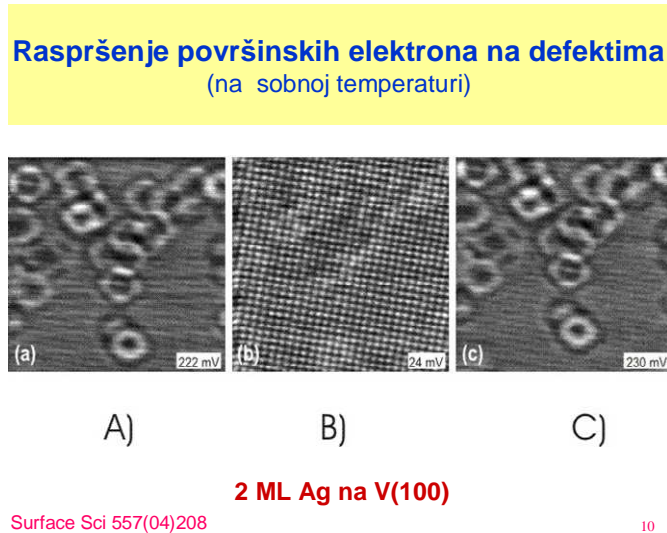
Sličan primjer dan je na STM Slici 10 koja je snimljena na sobnoj temperaturi: tu se površinski elektroni srebra raspršuju na defektima.

Defekti se jasno vide na slikama A i C koje su snimljene uz slični napon između šiljka i uzorka, zbog snažnog ogiba površinskih elektrona na njima, dok se kod nekog drugog napona njih više ne vidi ali se vidi raspored atoma na površini (slika B).

U ovim primjerima vidimo kako se STM može upotrijebiti za ispitivanje i izradu nano-struktura i to s razlučivanjem ispod jednog atoma.

STM predstavlja izvor cijele skupine metoda koje se danas koriste u nano-znanostima i tehnologijama. Od tih metoda najčešća je mikroskopija atomskim silama-AFM (*atomic*

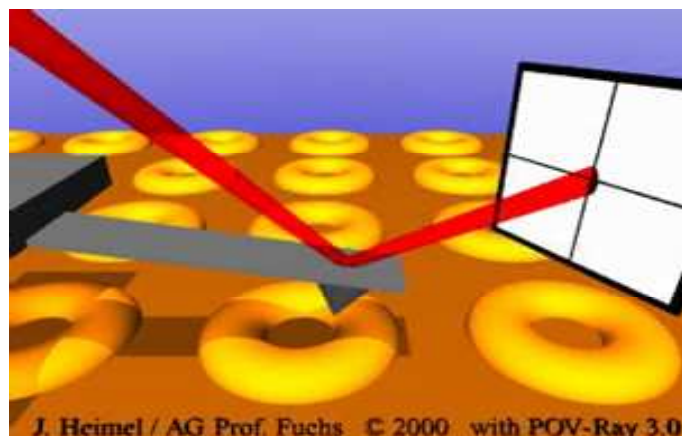
*force microscope*) koja za razliku od STM-a ne zahtjeva električki vodljiv uzorak. AFM mjeri silu između šiljka i površine.



Slika 10

Na slici 11 vidi se princip rada takozvanog „kontaktnog“ načina rada mikroskopa koji predstavlja osnovu za ostale izvedenice. Šiljak mikroskopa se nalazi na slobodnom kraju lisnate opruge koja ga tiska prema površini. Površinski atomi se opiru šiljku i guraju ga natrag. Pomicanjem šiljka po površini na svakoj točki površine uspostavlja se ravnoteža između ove dvije sile. Na lisnatu oprugu uperen je laserski snop koji se reflektira na fotosjetljivi detektor i tako opisuje reljef površine preko koje se kreće šiljak.

## Mikroskop atomske sile (AFM)



Slika 11

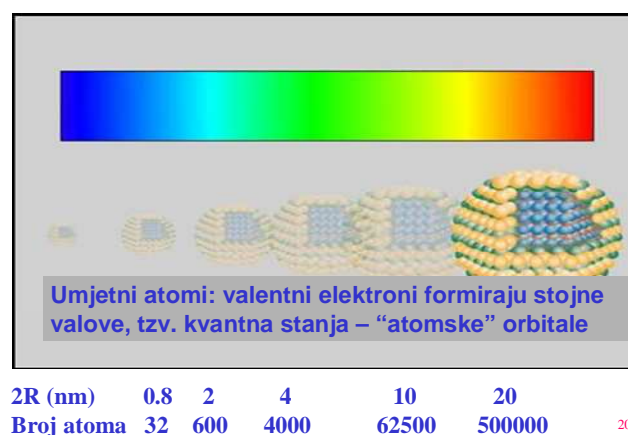
AFM može dati slike atomske rezolucije ali mu je najveća upotreba danas u oslikavanju bioloških sistema i nano-sklopova priređenih u laboratorijima. Kombinacija bioloških i neorganskih komponenti je od sve većeg interesa u različitim područjima nanotehnologija a STM i AFM omogućavaju da se topologija tih sistema ispita sa najvećom mogućom preciznošću.

## 5. Primjeri nanosistema

### **Poluvodičke kvantne točke**

Kvantnim točkama nazivamo sferične nakupine poluvodiča čiji dijametar iznosi do nekoliko desetaka nanometara. Valentni elektroni atoma unutar sfere stvaraju diskretna energetska stanja čiju energiju određuje promjer sfere, odnosno veličina te nano-čestice.

Različito velike sfere istog poluvodiča formiraju različite kvantne točke. Budući da svaka kvantna točka ima svoj vlastiti karakteristični raspored elektronskih nivoa (stanja) možemo ih smatrati nekom vrstom golemih atoma. Svaki takav "atom" apsorbira i emitira (emitira) elektromagnetsko zračenje na svoj karakterističan način. Baš kao što se spektar vodikovog atoma razlikuje od onoga litijevog atoma tako će i različite kvantne točke istog materijala imati različite apsorpcijske spektre. Isto vrijedi i za emisiju svjetla nakon pobuđenja. Dvije kvantne točke različitih radijusa emitiraće različitu svjetlost nakon što ih se obasja nekim zračenjem više energije. Manja točka će emitirati svjetlost kraćih valnih duljina. To je rezultat činjenice da se širenjem kvantne (potencijalne) jame razmak između pojedinih energetskih nivoa smanjuje. Kod jako velikih jama se svi nivoi sliju u jedan kontinuum unutar mogućeg energetskog prozora (u fizici čvrstog stanja takove kontinuumove zovemo "elektronske vrpce").

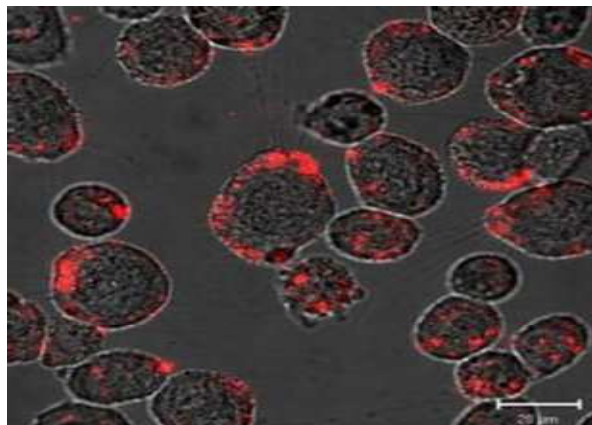


Slika 12

Slika 12 pokazuje niz kvantnih točaka. Iznad njih je spektar boja koje emitiraju te točke nakon što ih se obasja ultraljubičastim zračenjem. Ispod njih je dan podatak kako se otprilike mijenja broj atoma u kvantnoj točki sa porastom njenog promjera.

Ovo svojstvo kvantnih točaka da emitiraju svjetlost u vidljivom području elektromagnetskog spektra koristi se danas za identifikaciju pojedinih vrsta stanica u tkivima. Na primjer, ako kvantne točke koje zrače crveno kada su obasjane ultraljubičastim zračenjem obučemo u neki peptid koji se specifično veže za stanice karcinoma možemo takove stanice detektirati. Takav primjer karcinogenih stanica snimljenih pod optičkim mikroskopom je dan u slici 13. Za medicinu su zapravo puno interesantnije kvantne točke koje emitiraju u bliskom infracrvenom području jer takovo zračenje slobodno prolazi kroz tkivo. Time se postiže daleko jači i jasniji signal i ujedno se omogućava neinvazivna dijagnostika u živom tkivu.

#### Kvantne točke vezane za stanice karcinoma



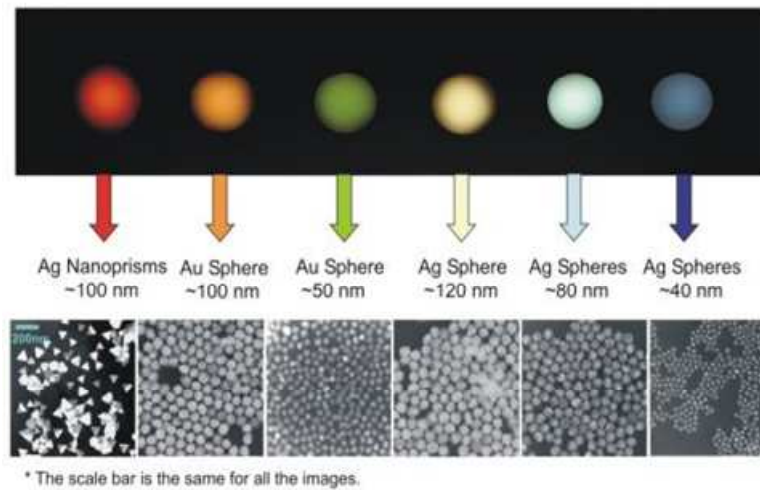
Slika 13

#### ***Metalne nanotočke***

Metalne nanotočke također emitiraju svjetlost kada ih se obasja zračenjem više energije. Slika 14 pokazuje nekoliko nanosistema pripremljenih od srebra i zlata. Tu se nanotočke razlikuju i po veličini i po obliku pa se može zaključiti da emisija ovisi o oba parametra.

Mehanizam koji dovodi do emisije kod metalnih točaka nije isti kao kod poluvodičkih. Kod metala se efekti kvantizacije vrlo brzo gube i značajni su jedino kod vrlo malih promjera sfera (oko 2 nm). Proces koji je ovdje bitan je pobuda takozvanog površinskog plazmona. Naime, u međudjelovanju elektromagnetskog zračenja i elektrona metalne površine dolazi do kolektivnog pobuđenja elektrona (plazmona). To kolektivno pobuđenje može dugo postojati kod točaka veličine nanometra a energija pobuđenja

ovisi o veličini nanotočke. Kod velikih metalnih sistema se takvo pobuđenje brzo raspadne u sudarima sa okolinom.



<http://chemgroups.northwestern.edu/mirkingroup/BioNanomaterials2003rev1.htm>

Slika 14

### Zlatna nanočestica u bakteriji



*E.coli* svijetli na zahtjev  
© Q.Sun/Uni of Texas.

<http://www.nature.com/nsu/021202/021202-12.html>

Slika 15

Daljinski upravljana bakterija je sve izglednija – pokazalo se da se radio valovima mogu uključivati i isključivati neki stanični procesi. To vodi ka “**mikrobiološkim mašinama**” jednom od ciljeva nanotehnologija.

Joseph Jacobson,  
Massachusetts Institute of  
Technology, Cambridge, USA

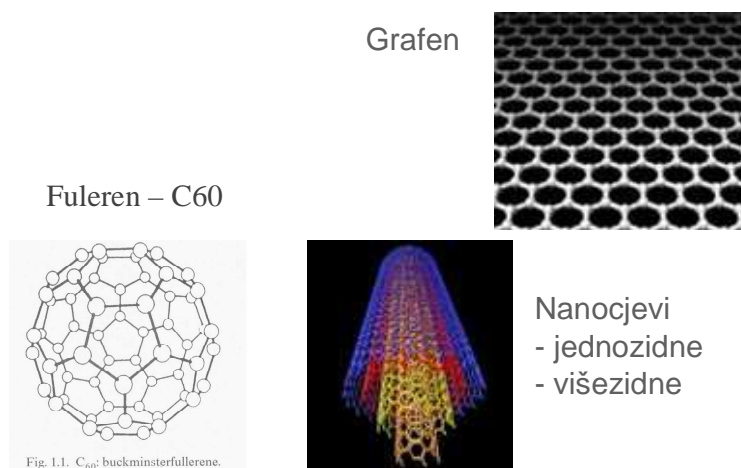
U Metalne nanotočke, posebno one od zlata se također jako često koriste u istraživanjima u nano-biomedicini i staničnoj biologiji. Zlato se s obzirom da je

nereaktivno može bez većih rizika unijeti u stanicu i tamo može poslužiti kao prijemnik elektromagnetskog zračenja koje se potom može koristiti za poticanje ili zaustavljanje određenih staničnih procesa. Jedan od prvih primjera je dan u slici 15.

### ***ugljikovi nanosistemi***

Sve do 1985 godine smatralo se da se ugljik pojavljuje u svega nekoliko alotropskih modifikacija: grafit, dijamant i čađa. Otkriće *fulerena* (C<sub>60</sub>), molekule koja se sastoji od 60 ugljikovih atoma, pokazalo je da ugljikovih formi ima jako mnogo. Osim C<sub>60</sub> postoji ogroman broj molekula koje se sastoje isključivo od ugljikovih atoma. Godine 1991. otkrivene su *ugljikove nanocjevčice*, molekule koje mogu biti dugačke desetke mikrona a promjera svega nekoliko nanometara. Dobivaju se rolanjem *grafena*. Grafen je izolirana ploha grafita građena od jednog jedinog sloja ugljikovih atoma. Slika 16 pokazuje ove tri forme ugljika u idealiziranoj formi.

### **Novi materijali – nove forme ugljika**



Slika 16

Sve ove forme ugljika imaju vrlo interesantna i tehnološki obećavajuća kemijska i fizikalna svojstva i svaka od njih predstavlja svoje poglavlje u nanoznanostima, nanoinženjeringu i nanotehnologijama općenito.