



Fakulta elektrotechniky  
a informatiky

# FLEXIBILNÁ ELEKTRONIKA

Nanotechnológia

ING. PETER LUKÁCS, PHD.

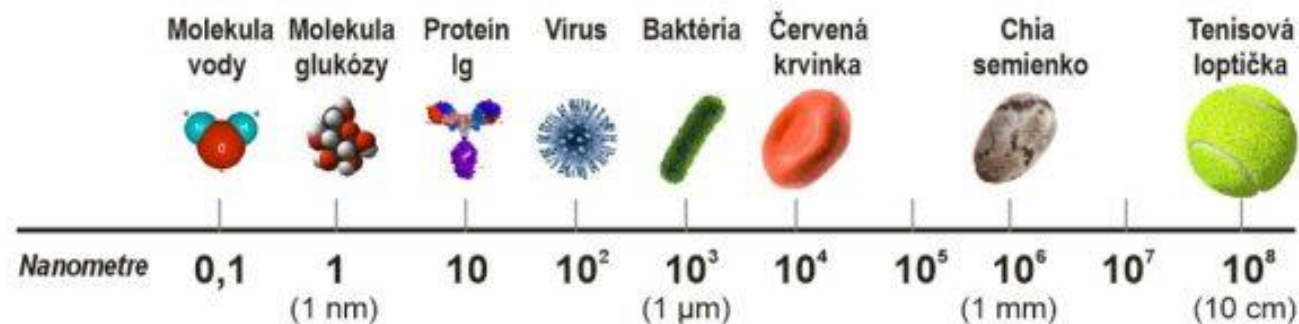
[peter.lukacs@tuke.sk](mailto:peter.lukacs@tuke.sk)

# ÚVOD

## Nanotechnológia:

- samostatná vedná oblasť zaoberajúca sa analýzou správania sa materiálov na ich atómovej úrovni.

- nano =  $10^{-9}$

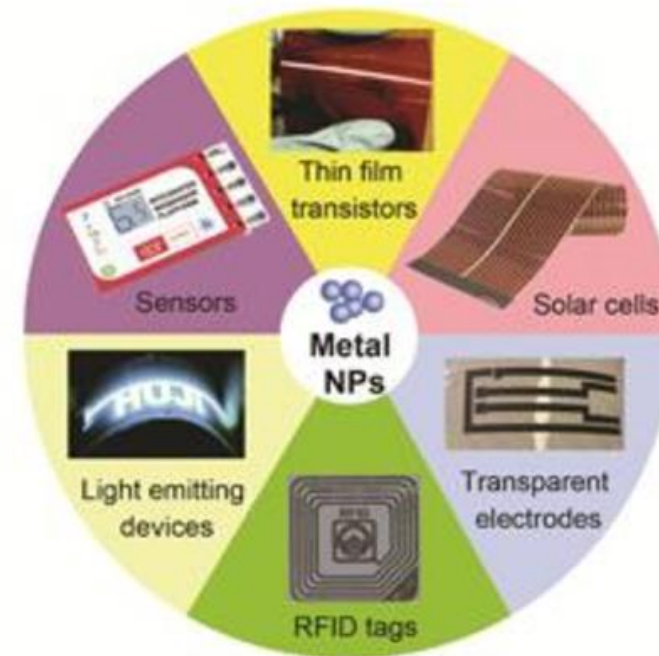


- Za nano-častice je možné považovať častice s rozmerom menším než 100 nm.
- Každá častica pozostáva z molekúl alebo atómov. Zmenšovaním rozmerov častíc dochádza k tomu, že sú ovplyvnené správaním sa atómov alebo molekúl a vykazujú odlišné vlastnosti, než častice väčších rozmerov (typicky mikročastice).

# ÚVOD

## Nanotechnológia:

- Priemer najmenšieho atómu:
  - vodíka je 0,074 nm,
  - medi je 0,2556 nm,
  - zlata 0,2884 nm,
  - striebra 0,289 nm a
  - relatívne veľkého atómu olova je 0,35 nm.



**Z toho vyplýva, že nano-častica rozmerov 2 nm obsahuje niekoľko desiatok až stoviek atómov.**

# ÚVOD

## Nanotechnológia

- Priemer nano

- vodíka

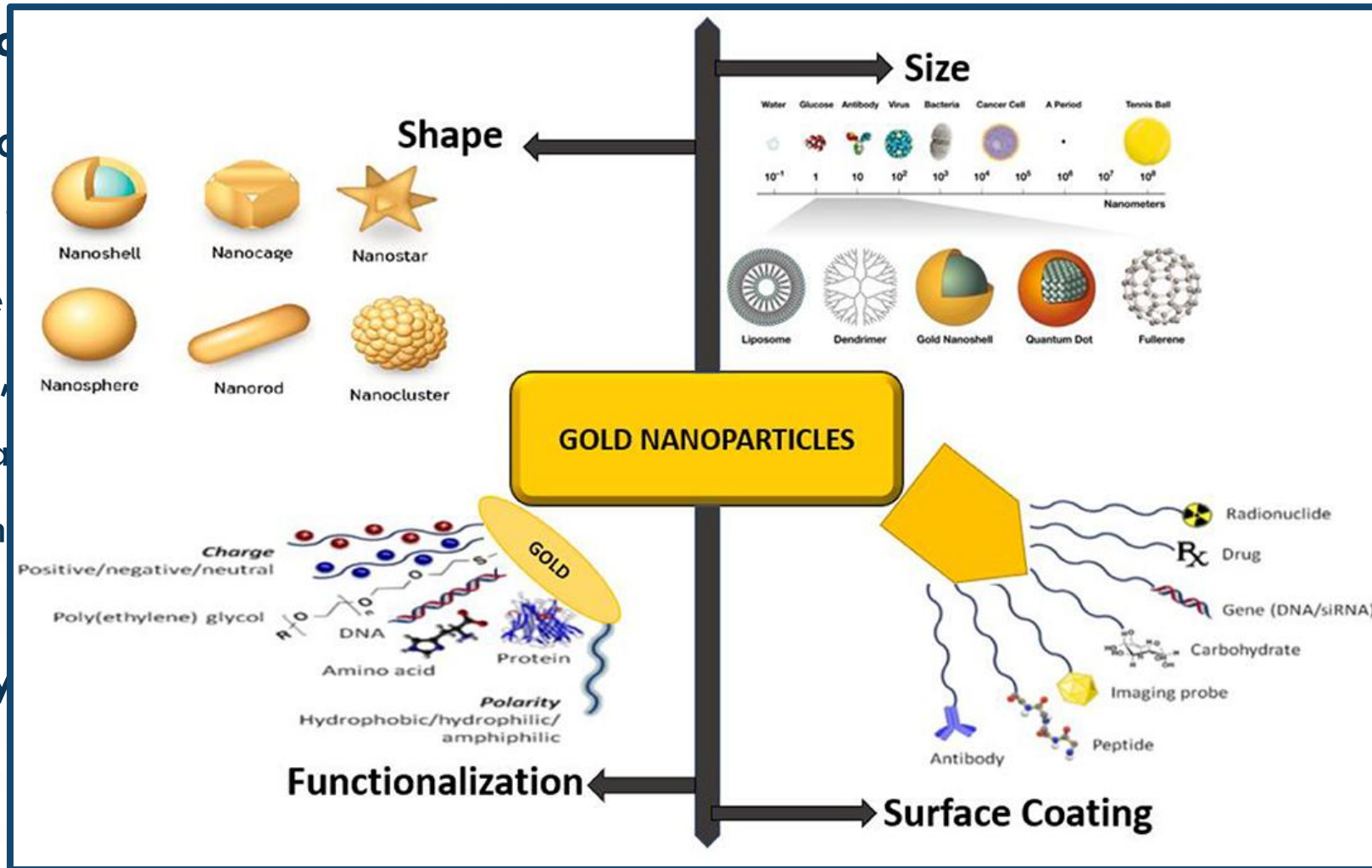
- medi je

- zlata 0,

- striebra

- relatívne

Z toho vy



...viek atómov.

# NANOTECHNOLÓGIA

## Nanotechnológia:

- **V porovnaní s mikročasticami, nano-častice majú veľký povrch a veľký počet atómov na jednotku hmotnosti.**
- Napríklad mikročastica uhlíka s priemerom  $60\ \mu\text{m}$  má hmotnosť  $0,3\ \mu\text{g}$  a povrch  $0,01\ \text{mm}^2$ . Rovnaké množstvo uhlíka v prípade nano-častíc, kde každá nano-častica má priemer  $60\ \text{nm}$  a povrch  $11,3\ \text{mm}^2$ , sa skladá z 1 biliónu nano-častíc. *Pomer plochy povrchu a objemu v prípade častíc s priemerom  $60\ \text{nm}$  je 1000 krát väčší, než v prípade častíc s priemerom  $60\ \mu\text{m}$ .*
- Vzhľadom k tomu, že materiál vo forme nano-častíc predstavuje oveľa väčšiu plochu pre chemické reakcie, reaktivita sa zvyšuje približne 1000 krát. Kým chemická reaktivita sa vo všeobecnosti zvyšuje so zmenšovaním rozmerov častíc, povrchové úpravy a iné modifikácie môžu spôsobiť komplikácie, príp. môžu znížiť reaktivitu s klesajúcou veľkosťou častíc.

# NANOTECHNOLÓGIA

## Nanotechnológia:

- Atómy nachádzajúce sa na povrchu nano-častíc majú menej susediacich atómov, než je to v prípade častíc väčších rozmerov, čo má za následok zníženú energetickú väzbu na atóm s klesajúcimi rozmermi častíc.
- Z dôvodu zníženia energetickej väzby sa so zmenšovaním rozmerov častíc znižuje výrazne, aj teplota spekania. Podľa Gibbs-Thomsonovho vzťahu je možné určiť teplotu spekania nasledovne:

$$T = T_{bulk} - \frac{C}{d_p}$$

pričom  $T_{bulk}$  je teplota tavenia materiálu,  $C$  je materiálová konštanta a  $d_p$  je priemer častíc.

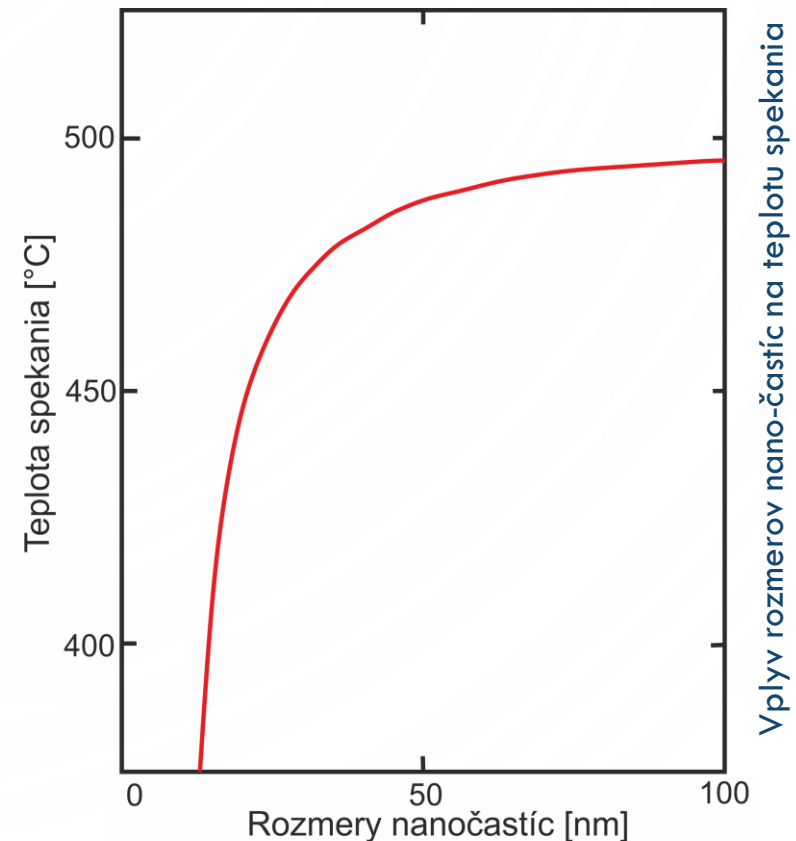


# NANOTECHNOLÓGIA

## Nanotechnológia:

- poklesom rozmeru častíc pod určitú „kritickú“ hodnotu, dochádza k radikálnemu poklesu teploty spekania.

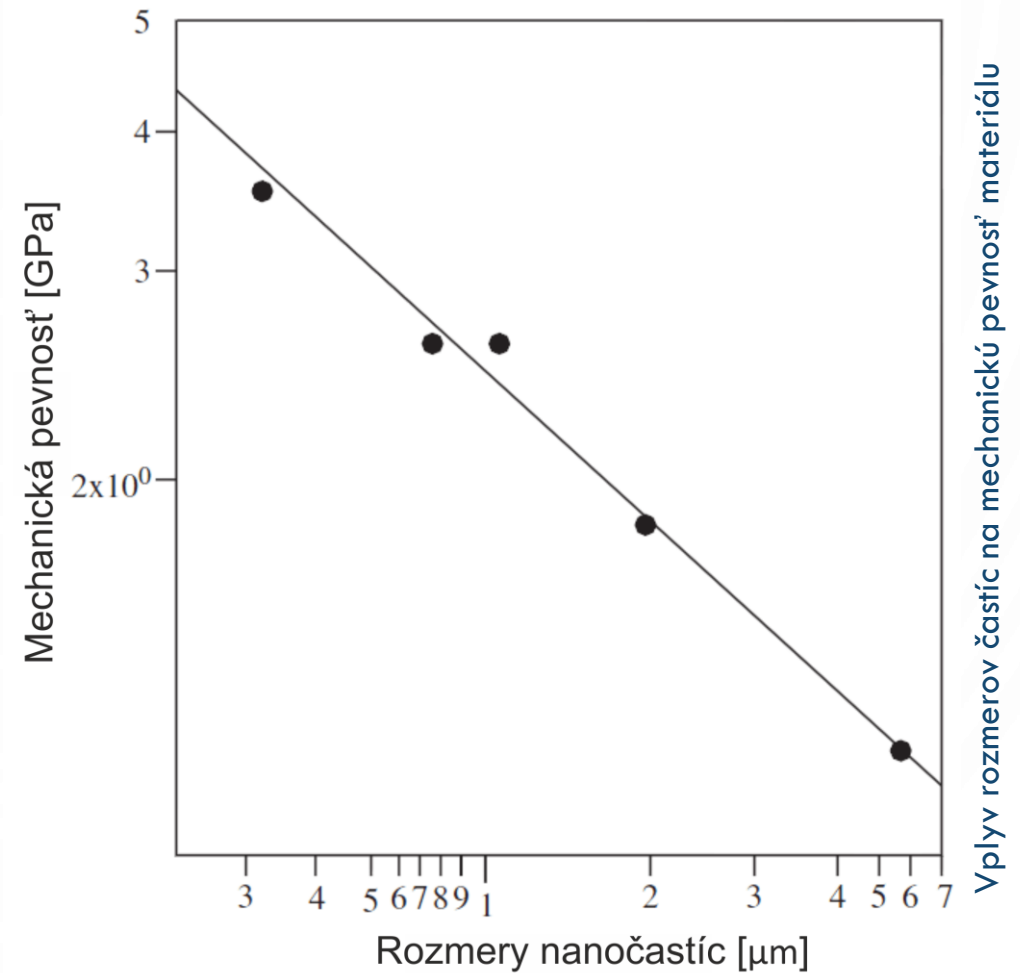
Rozmery nano-častíc zvyšujú pomer povrchu a objemu častice. Práve z dôvodu malých rozmerov nano-častíc sa teplota spekania vodivých častíc, ako sú napr. striebro a zlato, znižuje v porovnaní s ich objemovým stavom. Je to z dôvodu, že atómy a molekuly nachádzajúce sa na povrchu nano-častíc majú tendenciu sa pohybovať už pri nižších teplotách. Napríklad teplota tavenia zlata je  $1063^{\circ}\text{C}$  v objemovom stave, pričom teplota tavenia zlata drasticky klesá s rozmermi nano-častíc.



# NANOTECHNOLÓGIA

## Mechanické vlastnosti nano-častíc:

- **Tvrdosť kryštalických materiálov sa zvyšuje s klesajúcou veľkosťou rozmerov kryštálov, vplyvom čoho sa zmenšovaním rozmerov materiálu na nano úrovne zvyšuje mechanická pevnosť materiálov.**



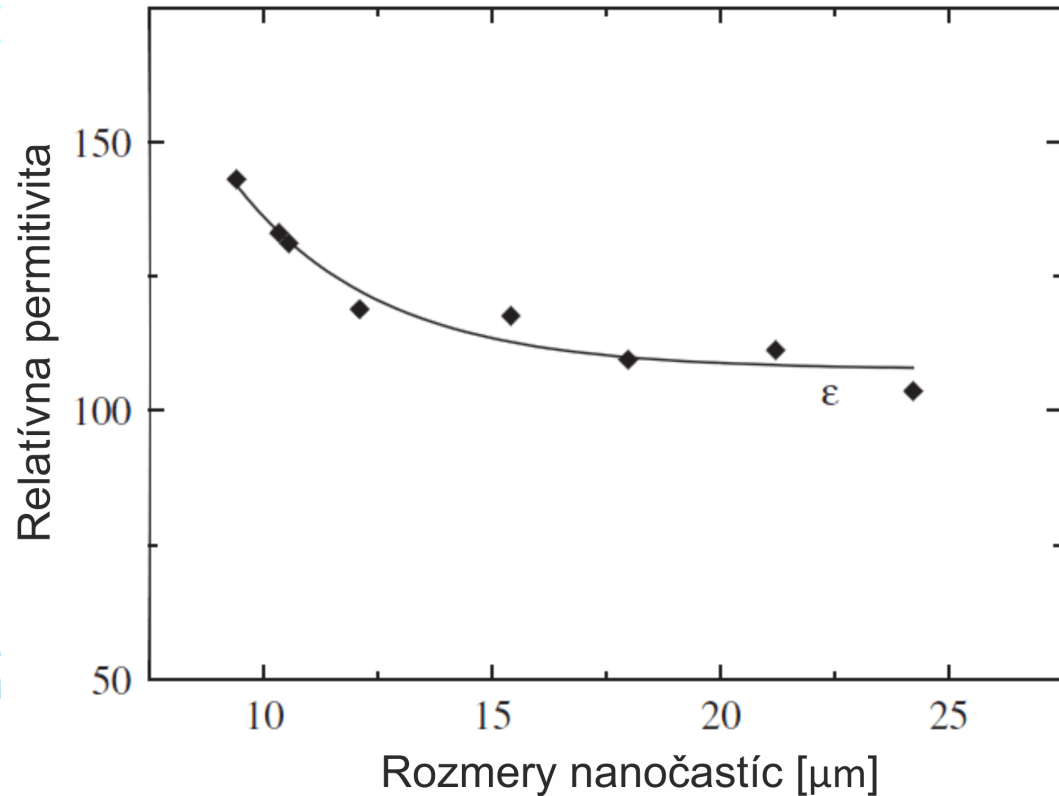


# NANOTECHNOLÓGIA

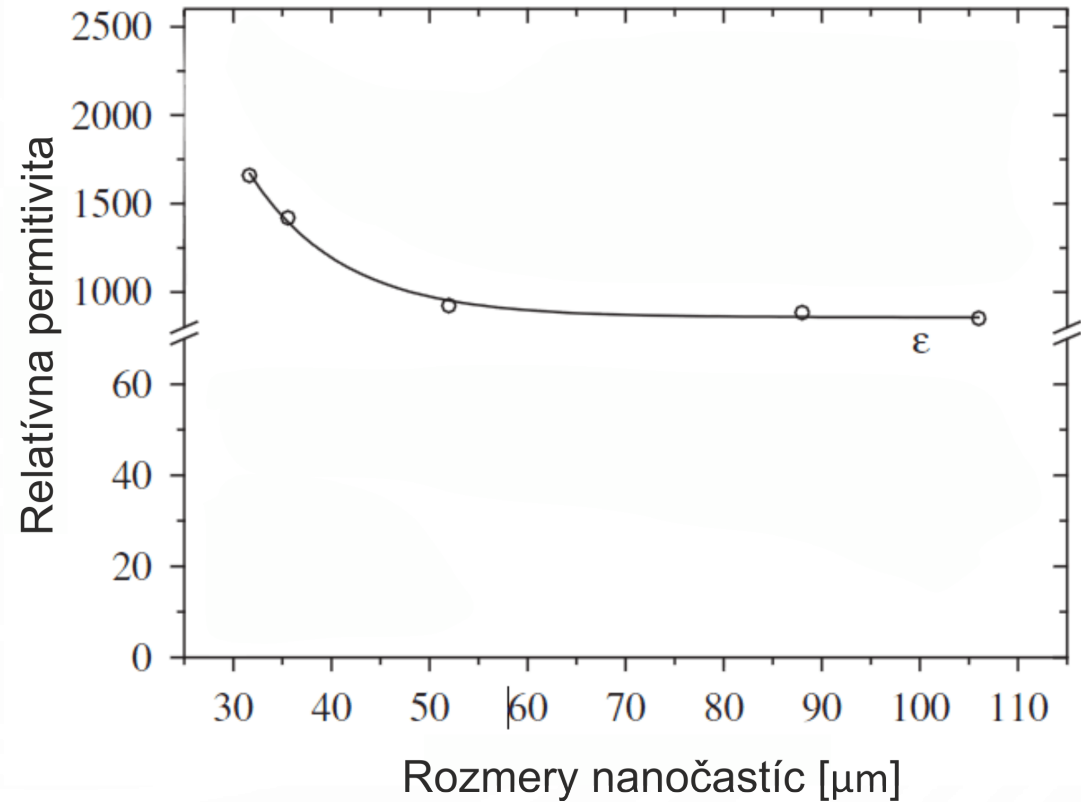
## Elektrické vlastnosti nano-častíc:

- Vo všeobecnosti platí, že elektrické vlastnosti materiálov nie sú závislé na fyzikálnych rozmeroch daného materiálu. Napriek tomu platí, že určenie elektrických vlastností nano-častíc je mimoriadne náročný proces. Napr. v prípade merania dielektrických vlastností materiálov sa používa proces, ktorý spočíva v určení kapacitnej reaktancie pomocou impedančného analyzátora a v následnom odmeraní hrúbky vzorky a plochy elektród. Relatívna permitivita materiálu je následne vypočítaná z odmeraných hodnôt. Tento spôsob určovania dielektrických parametrov je nerealizovateľná prakticky v prípade nano-častíc z dôvodu ich malých rozmerov.
- **Relatívnu permitivitu nano-častíc je možné odhadnúť analýzou fonónových módov Ramanovho spektra. Pri tejto metóde sa relatívna permitivita určuje pomocou Lyddane-Sachs-Tellerovho vzťahu.**

# NANOTECHNOLÓGIA



Závislosť relatívnej permitivity od rozmerov nano-častíc platiny



Závislosť relatívnej permitivity od rozmerov nano-častíc titaničitanu bárnatého

# NANOTECHNOLÓGIA

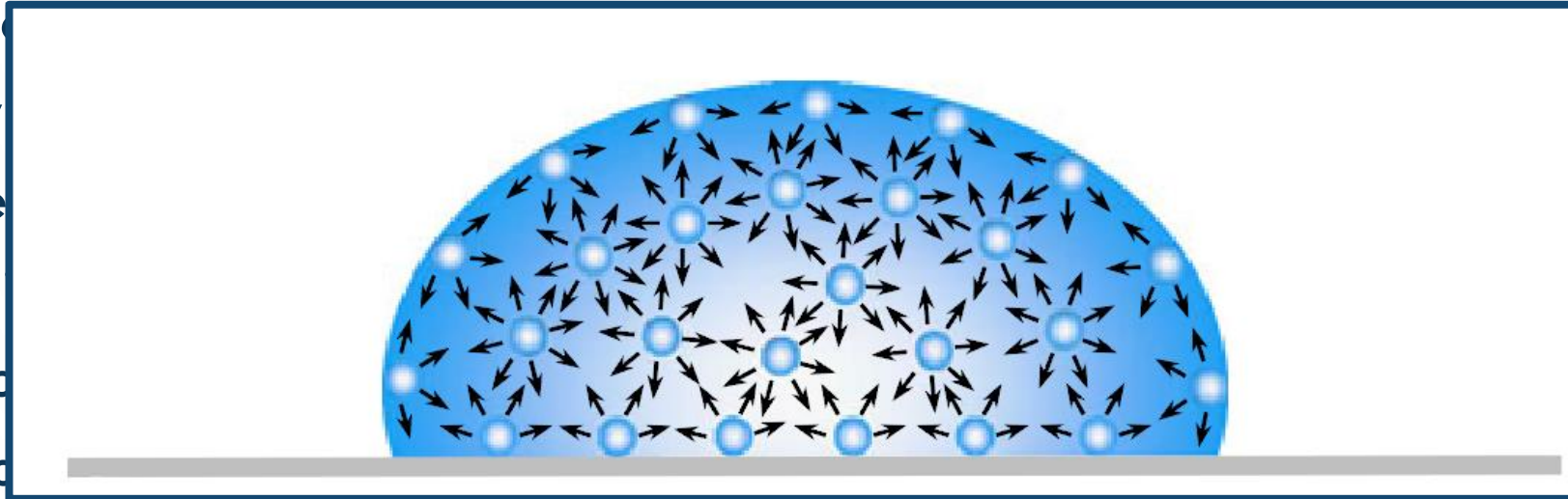
## Zhlukovanie nano-častíc:

- Nano-častice v atramente sa pohybujú Brownovým pohybom, vplyvom čoho sa zrážajú, čo môže mať za následok ich zoskupenie a to vedie k vytvoreniu nezvratných zrazenín a sedimentácií nano-častíc, pretože hustota kovových častíc je vyššia, než hustota kvapalného média. Najlepší spôsob, ako zabrániť zrážaniu a zhlukovaniu nano-častíc je prevencia agregácie nano-častíc kovu v počiatočných fázach ich vzniku vhodným prekurzorom (ochranou vrstvou). Výber vhodného stabilizátora, kvapalného média a organických rozpúšťadiel je dôležitým krokom pri výrobe atramentov na báze nano-častíc kovov.

# NANOTECHNOLÓGIA

## Zhlukovanie nano-častíc:

- Nano-častice v atramente sa pohybujú Brownovým pohybom, vplyvom čoho sa zrážajú, vytvoreniu nezvratný h častíc je vyššia, ne rážaniu a zhlukovaní čiatočných fázach id vhodného stabilizát m krokom pri výrobe atramentov na báze nano-častíc kovov.



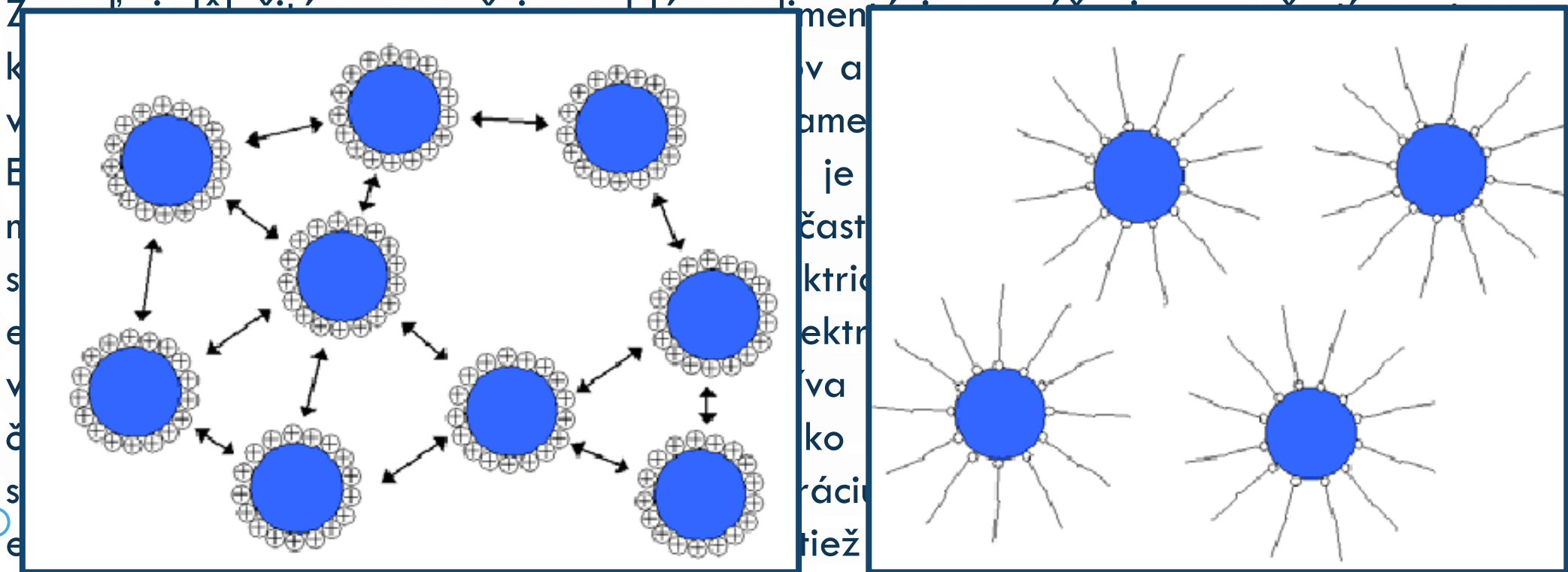
# NANOTECHNOLÓGIA

## Zhlukovanie nano-častíc:

Za veľmi dôležitý sa považuje problém sedimentácie a zrážania nano-častíc v atramentoch, ktoré sú príčinou krátkej životnosti atramentov a pást. Sú známe dve metódy na zabránenie vzniku zrážania nano-častíc kovu v atramente: **elektrostatická a sférická metóda**. **Elektrostatická stabilizácia** nano-častíc kovu je výsledkom elektrostatického odpudzovania medzi elektrickými dvojvrstvami okolo nano-častíc. Dôležitou podmienkou pre zabezpečenie stabilnej disperzie nano-častíc je hodnota elektrického potenciálu nano-častíc. Vyššia hodnota elektrického potenciálu znamená väčšie elektrostatického odpudzovanie nano-častíc. Na vyjadrenie elektrického potenciálu sa používa tzv. zeta potenciál  $\xi$ . Disperzia koloidných častíc vo vode sa považuje za stabilné, ako  $|\xi| > 35-40$  mV. Nevýhoda elektrostatickej stabilizácie spočíva v jej citlivosti na koncentráciu elektrolytov, čo výrazne ovplyvňuje hrúbku elektrickej dvojvrstvy okolo nano-častíc a taktiež je náročné zabezpečenie stabilnej disperzie nano-častíc kovu v polárnych médiách pri vysokej koncentrácii iónov. Navyše elektrostatická stabilizácia nano-častíc kovu je málo efektívna v prípade použitia organických rozpúšťadiel.

# NANOTECHNOLÓGIA

## Zhlukovanie nano-častíc:



nano-častíc kovu v polárnych médiách pri vysokej koncentrácii iónov. Navyše elektrostatická stabilizácia nano-častíc kovu je málo efektívna v prípade použitia organických rozpúšťadiel.

# NANOTECHNOLÓGIA

## Zhlukovanie nano-častíc:

Riešenie opisovaného problému spočíva v použití **sférickej stabilizácie**, ktorá je častejšie používaná, než elektrostatická stabilizácia. Sférická stabilizácia nano-častíc sa dosahuje tým, že sa nano-častica obklopí vrstvou priestorových objemových molekúl, ako sú polyméry.

Veľmi efektívnym stabilizátorom pre disperziu nano-častíc kovu, ktoré sa používajú pre výrobu atramentov pre technológiu InkJet Printing sú neiónové amfifilické polyméry obsahujúce aj hydrofóbne aj hydrofilné zložky. Ich molekuly sú schopné vytvoriť väzbu na povrchu nano-častíc kovu. Najčastejšie sa pre účely sférickej stabilizácie nano-častíc používa poly (N-vinyl-2-pyrrolidón) (PVP) rôznych molekulárnych hmotností, ktorý ponúka vysoko efektívnu ochrannú vrstvu v organických aj vodných rozpúšťadlách.

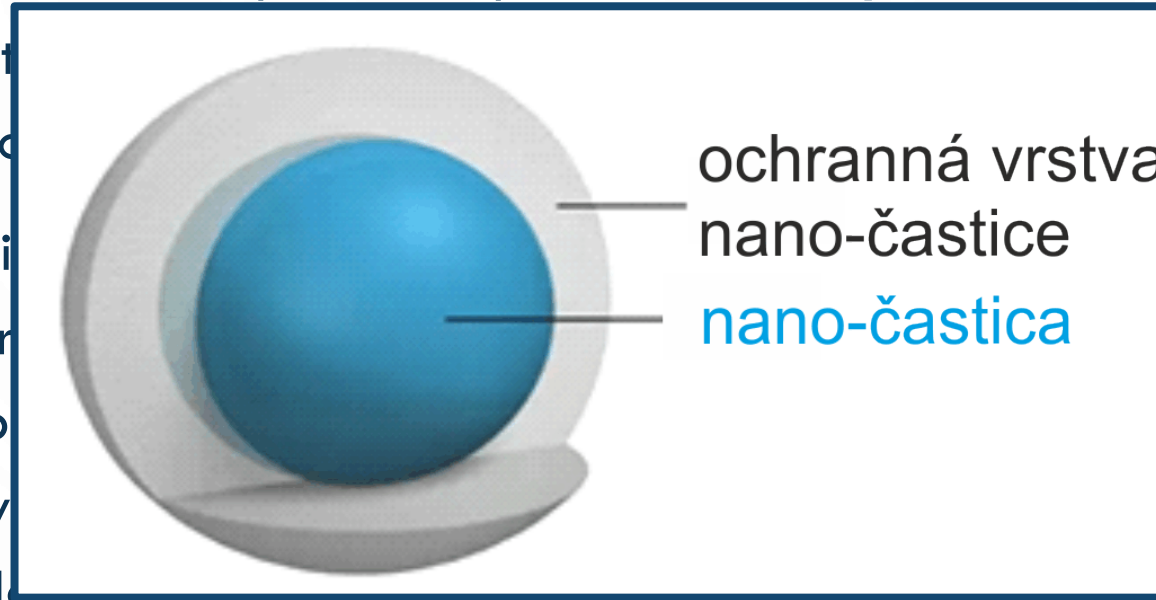


# NANOTECHNOLÓGIA

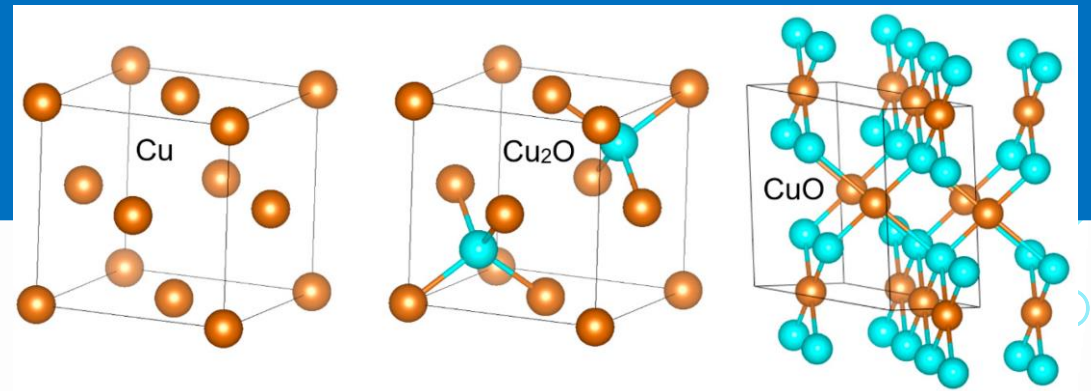
## Zhlukovanie nano-častíc:

Riešenie opísaného problému spočíva v použití **sférickej stabilizácie**, ktorá je častejšie používaná, než elektrostatická stabilizácia. Sférická stabilizácia sa dosahuje tým, že sa nano-častica obklopuje ochrannou vrstvou, ktorá môže byť z polymérov.

Veľmi efektívnym stabilizátorom je polyvinylpyrrolidón (PVP), ktorý sa používa pre stabilizáciu nano-častíc. PVP je amfifilický polymer, ktorý môže vytvoriť väzbu na povrchu nano-častíc kovových iónov. PVP je tiež schopný vytvoriť ochrannú vrstvu na povrchu nano-častíc kovových iónov. PVP (N-vinyl-2-pyrrolidón) je veľmi efektívny stabilizátor, ktorý ponúka vysoko efektívnu ochrannú vrstvu v organických aj vodných roztokoch.



# NANOTECHNOLÓGIA

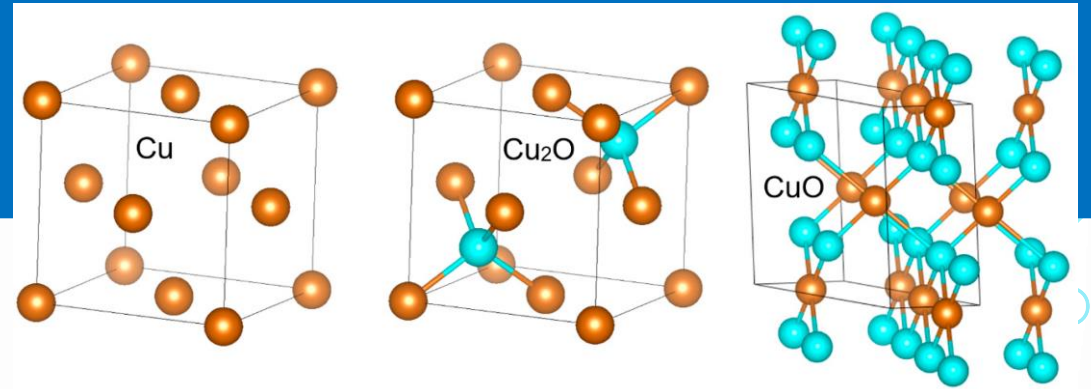


## Oxidácia nano-častíc:

Ďalší problém vzniká v prípade použitia nano-častíc kovov náchylných na oxidáciu, ako sú napr. meď alebo hliník, kde aj tenká vrstva oxidu môže výrazným spôsobom ovplyvniť fyzikálne a chemické vlastnosti nano-častíc. Z toho dôvodu je potrebné v prípade použitia takýchto nano-častíc zamedziť nielen ich zhlukovaniu, ale aj ich oxidácií.

Stabilizačné činidlá, ktoré chránia nano-častice medi pred zrážaním a zhlukovaním, výrazne spomaľujú proces oxidácie na povrchu týchto nano-častíc. V prípade použitia PVP ako stabilizačného činidla taktiež dochádza k spomaleniu oxidácie na povrchu nano-častíc medi z dôvodu vytvorenia ochrannej polymérnej vrstvy. Pridaním antioxidantov do atramentu, ako sú kyselina askorbová, sa výrazným spôsobom spomaľuje proces oxidácie nano-častíc medi.

# NANOTECHNOLÓGIA

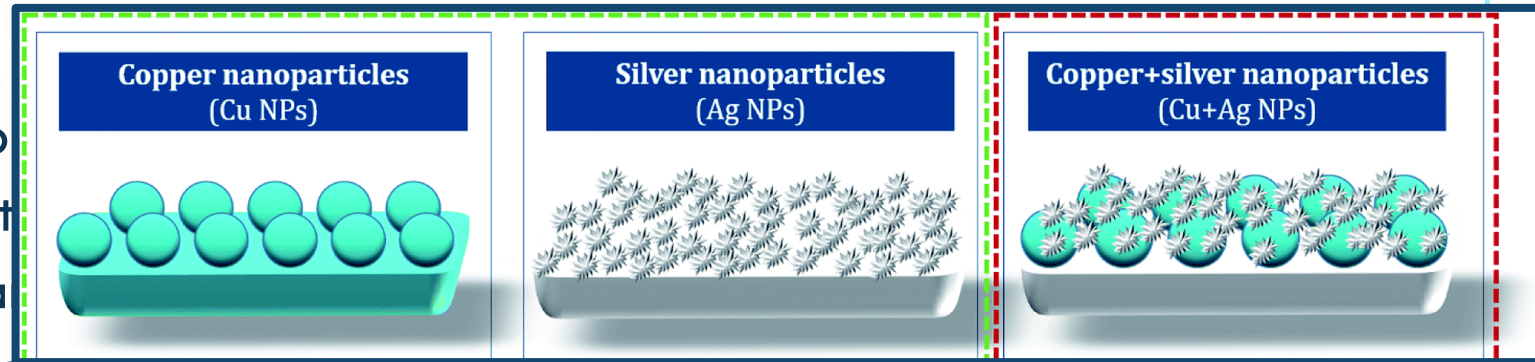
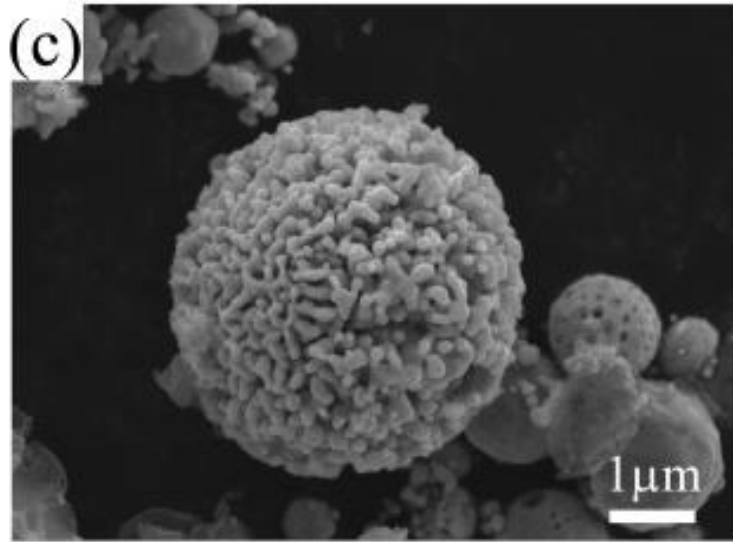
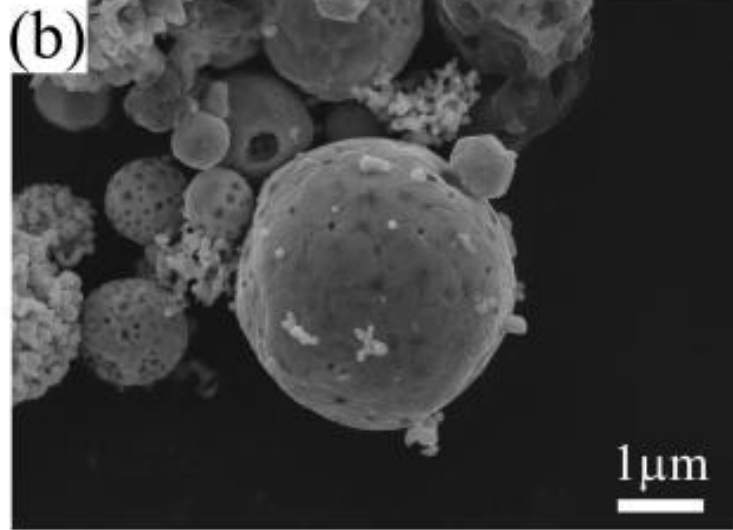


## Oxidácia nano-častíc:

Ďalší problém vzniká v prípade použitia nano-častíc kovov náchylných na oxidáciu, ako sú napr. meď alebo hliník, kde aj tenká vrstva oxidu môže výrazným spôsobom ovplyvniť fyzikálne a chemické vlastnosti nano-častíc. Z toho dôvodu je potrebné v prípade použitia takýchto nano-častíc zamedziť nielen ich zhlukovaniu, ale aj ich oxidácií.

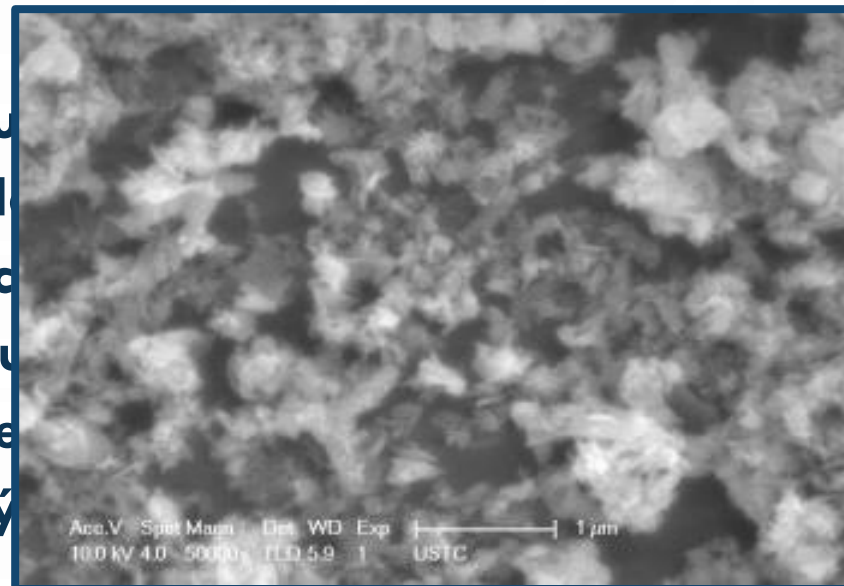
**Vytvorenie organických vrstiev na povrchu nano-častíc kovov proces oxidácie len spomaľujú, avšak nezabraňujú procesu oxidácie definitívne. Na tento účel sa používa proces obalenia nano-častíc kovu, ktorý je náchylný na oxidáciu, ušľachtilým kovom, čím sa vytvorí nano-častica, ktorá odoláva procesu oxidácie. Vytvárajú sa napr. nano-častice, kde jadro je vyrobené z medi a obal zo striebra. Tento nanokompozit vzniká pridaním deodekanoátu striebra do dispergentu medených nano-častíc.**

# NANOTECHNOLÓGIA



elektrolýzou, alebo oxidáciou.

v na povrchu  
procesu oxid  
ru, ktorý je ná  
doláva proces  
a obal zo strie  
argentu medený



ácie len  
používa  
vom, čím  
-častice,  
bridaním

# NANOTECHNOLÓGIA

## **Metódy výroby nano-častíc:**

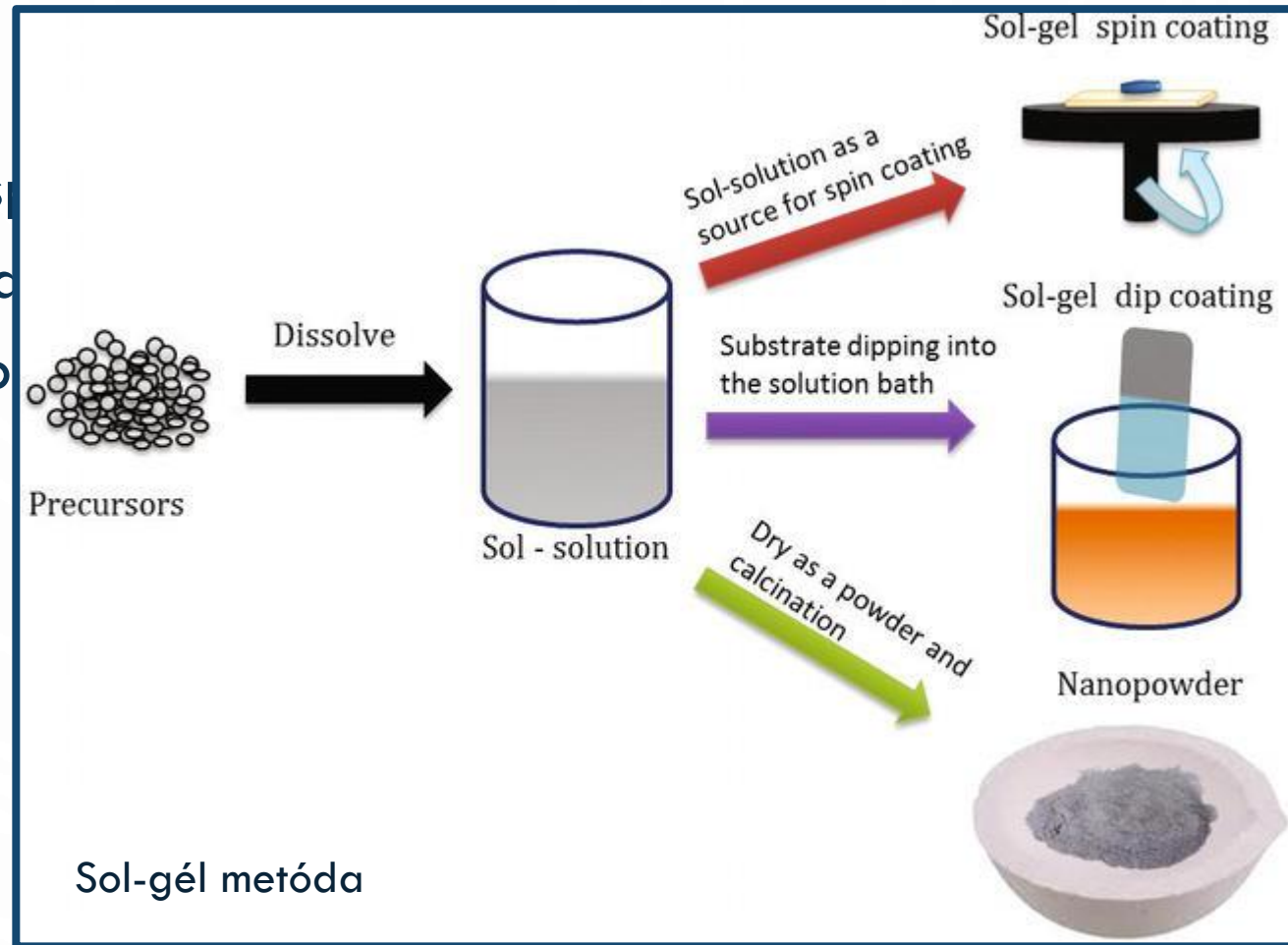
- Vo všeobecnosti existujú dva spôsoby výroby nano-častíc.
- Prvý spôsob výroby nano-častíc spočíva vo využití mechanickej alebo chemickej energie na štiepenie materiálu na menšie časti. Druhý spôsob výroby nano-častíc spočíva v budovaní nano-častíc z menších častíc na molekulárnej úrovni (napr. sol- gél metóda).



# NANOTECHNOLÓGIA

## Metódy výroby nano-častíc:

Vo všeobecnosti existujú dva spôsoby výroby nano-častíc. Prvý spôsob spočíva vo využití mechanického rozpadu väčších častí na menšie časti. Druhý spôsob spočíva v vytvorení menších častíc na molekulárnej úrovni.



no-  
iálu  
íc z

# NANOTECHNOLÓGIA

## Metódy výroby nano-častíc:

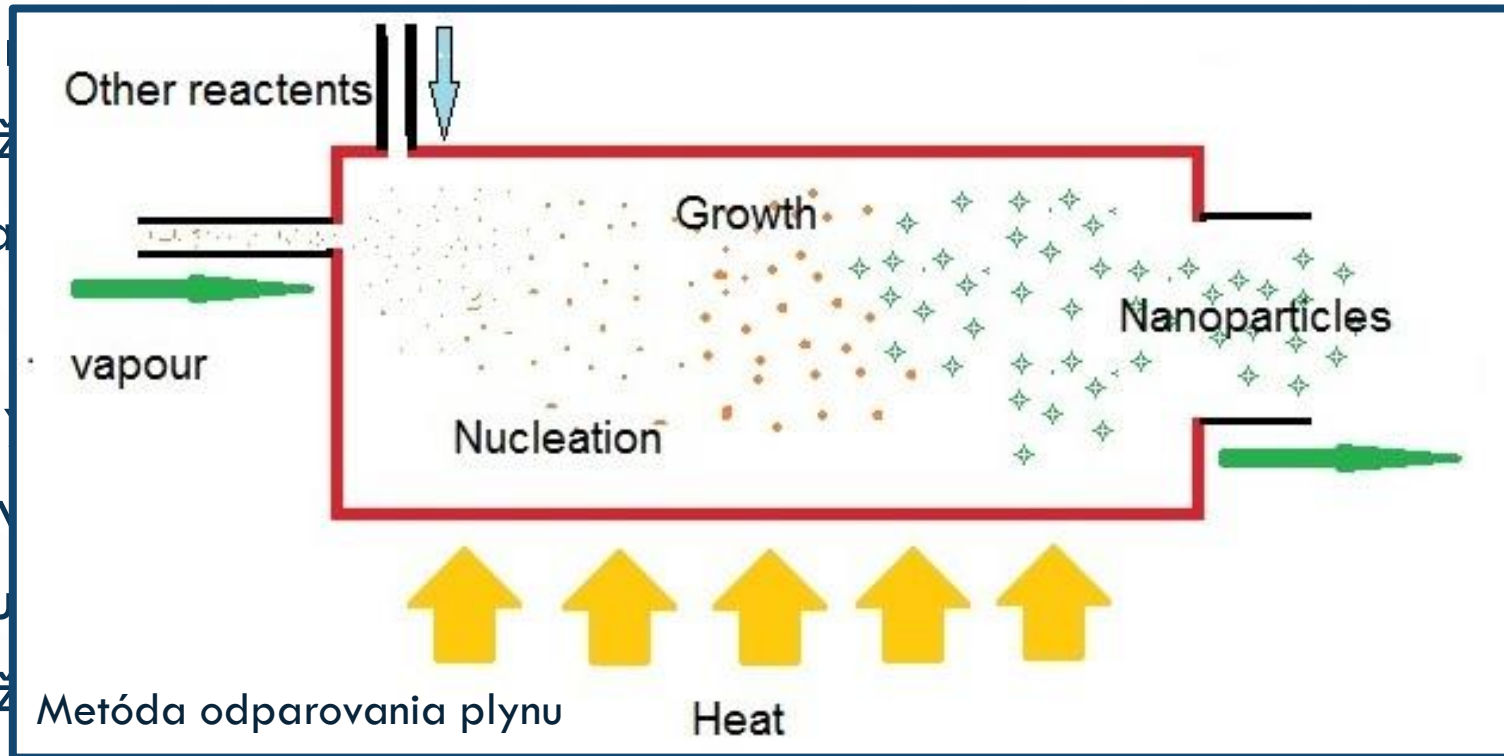
Vytvorená nano-častica musí byť chránená pred možnosťou aglomerácie. Z tohto dôvodu je možné použiť na výrobu nano-častíc iba tie metódy, ktoré poskytujú výrobu nano-častíc samostatne, bez možnosti ich zrážania a zhlukovania. Jedna z metód, ktorá vyrába nano-častice jednotlivo, je metóda na **báze odparovania plynu**. Medzi hlavné výhody tejto metódy patrí úzka distribúcia veľkosti nano-častíc a široká selektivita kovov. Nano-častice sú stabilizované a chránené disperzným činidlom, pričom vykazujú vlastnosti tekutiny z dôvodu stabilnej disperzie pri izbovej teplote. Je nutné, aby každá nano-častica bola obalená disperzným činidlom.



# NANOTECHNOLÓGIA

## Metódy výroby nano-častíc:

Vytvorená nano-častice z dôvodu je možná. Metódy výroby nano-častíc sa delia na dve skupiny: top-down a bottom-up. Metóda odparovania plynu je jednou z metód, ktorá vyrába nano-častice. Hlavné výhody tejto metódy sú selektivita kovov a široká škála možných činiteľov, pričom vyžaduje vysokú teplotu. Je nutné, aby každá



Metódy výroby nano-častíc. Z tohto dôvodu je možná výroba nano-častíc. Metódy výroby nano-častíc sa delia na dve skupiny: top-down a bottom-up. Metóda odparovania plynu je jednou z metód, ktorá vyrába nano-častice. Hlavné výhody tejto metódy sú selektivita kovov a široká škála možných činiteľov, pričom vyžaduje vysokú teplotu. Je nutné, aby každá

# NANOTECHNOLÓGIA

## Metódy výroby nano-častíc:

Jeden zo známych spôsobov získavania strieborného prášku s časticami atómovej veľkosti je uvoľňovanie striebra z nasýtených kyselín soli striebra v priebehu ich tepelnej dekompozície v bez kyslíkatej atmosfére. Počas získavania prášku nano rozmerov je potrebné zamedziť ich zrážaniu, napr. ochrannou vrstvou mastných kyselín.

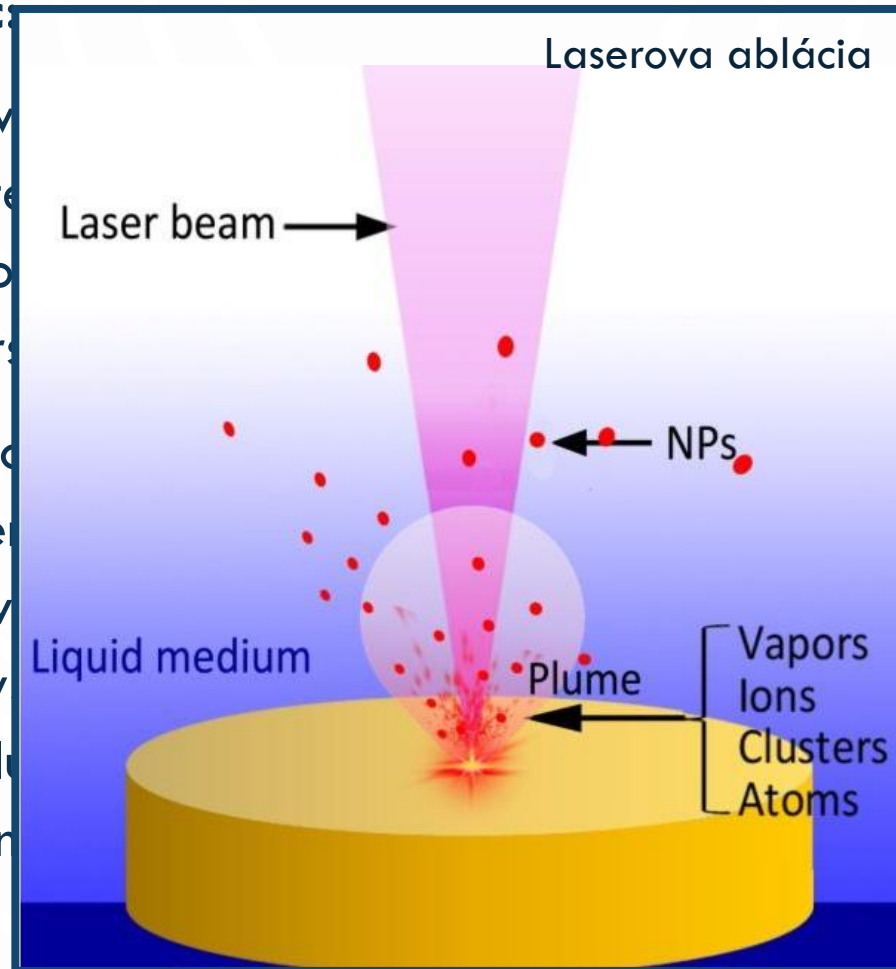
Ďalší spôsob získavania nano-častíc striebra spočíva v ablácii kovu laserom. Očistené striebro sa umiestni na dno sklenenej nádoby vyplnenej etanolom, deionizovanou vodou alebo acetónom, ktoré vytvára kvapalné prostredie. Použitá kvapalina zohráva kľúčovú úlohu v technologickom procese. Vysoko polárne molekuly poskytujú silnú okolitú elektrickú dvojitú vrstvu, ktorá bráni rastu, zhlukovaniu a zrážaniu nano-častíc. Zmenou charakteru kvapalného prostredia je možné jednoducho ovládať distribúciu veľkosti a stabilitu koloidných strieborných nano-častíc.

# NANOTECHNOLÓGIA

## Metódy výroby nano-častíc

Jeden zo známych spôsobov výroby nano-častíc je laserová ablácia. Tento proces zahŕňa uvoľňovanie striebra z nasýteného roztoku bez kyslíkatej atmosféry. Po laserovom zrážaní, napr. ochrannou vrstvou.

Ďalší spôsob získavania nano-častíc je laserová ablácia v kvapalnom prostredí. V tomto procese sa umiestni na dno skleného nádobky roztok acetónom, ktoré vytvára kvapalné prostredie. V tomto prostredí sa vytvára ochranná vrstva, ktorá bráni rastu, zhlukovaniu častíc. V tomto prostredí je možné jednoducho vyrobiť strieborných nano-častíc.



časticami atómovej veľkosti je potrebné zamedziť ich tepelnej dekompozície v kvapalnom prostredí. Je potrebné zamedziť ich

laserom. Očistené striebro ionizovanou vodou alebo zohráva kľúčovú úlohu v stabilizácii okolitú elektrickú dvojitého charakteru kvapalného prostredia a stabilitu koloidných

# NANOTECHNOLÓGIA

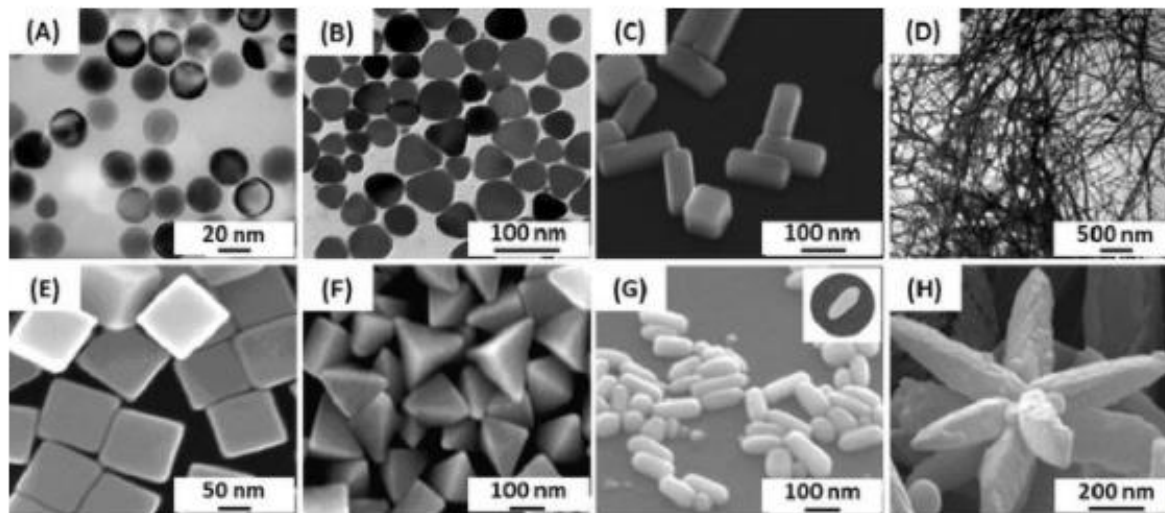
## Metódy výroby nano-častíc:

**Chemické metódy** získavania nano-častíc striebra sú založené na báze chemických redukcií solí striebra použitím rôznych redukčných činidiel, ako napr. redukcia použitím bórohydrátu v kvapalnej forme, redukcia acetylacetonátu striebra použitím dimetylamínu boránu v prítomnosti fluorovaných činidiel v oxide uhličitého alebo redukcia jodidu striebra pomocou alkalického kovu v amoniaku. Nano-častice striebra môžu byť získané aj aplikáciou iných elektrochemických metód, mikrovlnným ožarovaním alebo sonochemickou syntézou.

# NANOTECHNOLÓGIA

## Tvary nano-častíc:

Nano-častice môžu mať rôzne tvary v závislosti od technológie výroby (získania) samotných nano-častíc.



## Figure

### Caption

Figure 3. TEM images of silver nanoparticles with different shapes: (A) nanospheres, (B) nanoprisms, (C) nanobars and (D) nanowires. SEM images of (E) nanocubes, (F) pyramids, (G) nanorice and (H) nanoflowers. Adapted from [54,56]. Copyright (2009), Springer Science Business Media, LLC.

Available via license: [CC BY](#)

Content may be subject to copyright.

Ďakujem za pozornosť.

---



**Faculty of Electrical Engineering  
and Informatics**

**Peter Lukacs, Ph.D.**

Department of Technologies in Electronics  
Faculty of Electrical Engineering and Informatics  
Technical University of Košice  
Košice, Slovakia  
[peter.lukacs@tuke.sk](mailto:peter.lukacs@tuke.sk)