

Nanotechnologia, czyli co?

Jakub S. Prauzner-Bechcicki

Instytut Fizyki UJ

Wstęp

Nanotechnologia – chyba już każdy słyszał ten termin. Być może niektórzy mogliby wymienić jakieś szczególne obiekty, które kojarzą im się z nanotechnologią, takie jak grafen czy nanorurki węglowe. Ktoś może jeszcze wspomnieć o nanocząstkach, np. srebra, bo przecież zapewniają działania antybakteryjne. Czymże jednak jest nanotechnologia? Czym jest produkt nanotechnologii? W szczególności odpowiedź na to drugie pytanie okazuje się dość trudna, nawet dla studentów uczących się na kierunku mającym nanotechnologię w swojej nazwie. Co się tyczy nanotechnologii, moim zdaniem, patrząc na prace publikowane pod jej szyldem, to można ją rozumieć dwojako. Po pierwsze, jako naukę o układach, których rozmiary mieszczą się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, czasem nawet powyżej stu nanometrów (do kwestii rozmiaru jeszcze wrócimy). Po drugie, można o nanotechnologii mówić jako o gałęzi przemysłu, jako technologii operującej w skali nanometrów. Technologii oferującej klasę produktów, których nie można uzyskać inaczej. Osobiście uważam, że pierwsze rozumienie jest nieco naciągane, gdyż badaniami we wspomnianej skali fizyka, chemia i biologia zajmują się od dawna. Być może jednak powiedzenie „zajmuję się nanotechnologią” brzmi bardziej atrakcyjnie niż stwierdzenie „badam fizyczne i chemiczne właściwości struktur molekularnych...”. Drugie rozumienie nanotechnologii jest mi bliższe, mimo tego, że wywodzę się ze środowiska ludzi zajmujących się raczej badaniami podstawowymi, a nie aplikacyjnymi.

Chciałbym w poniższym eseju zaproponować pewną definicję nanotechnologii, która w moim mniemaniu ukaże na jak wiele obszarów naszego życia nanotechnologia może mieć wpływ. W tym miejscu pragnę podkreślić, że daleki jestem od stwierdzenia, że nanotechnologia jest panaceum i rozwiąże wszelkie bolączki współczesnej cywilizacji, jak świat długi i szeroki. Przedstawię zatem swoją propozycję definicji nanotechnologii, a następnie pokrótce przedyskutuję niektóre jej aspekty. Podam również ciekawe przykłady nanomateriałów.

Definicja nanotechnologii

Zacniemy od przypomnienia, czym jest technologia. Według *Słownika Języka Polskiego* technologia jest to „metoda przeprowadzania procesu produkcyjnego lub przetwórczego”, a także „dziedzina techniki zajmująca się opracowywaniem

nowych metod produkcji wyrobów lub przetwarzania surowców”¹. Ten sam *Słownik* dla nanotechnologii podaje następującą definicję – „technologia wykorzystująca mikroskopijne elementy elektroniczne o rozmiarach rzędu kilku nanometrów”². W tym drugim przypadku jest to opis nader zubożony, redukujący nanotechnologię do elektroniki tylko. A co z zastosowaniami medycznymi, biologicznymi czy w innych gałęziach przemysłu (budownictwo, motoryzacja etc.)? Przeformułuję teraz definicję technologii tak, by można było na jej bazie określić czym jest nanotechnologia. Zatem, *technologia* jest to zbiór technik i metod, uzupełniony związaną z nimi wiedzą i umiejętnościami, koniecznych do wytworzenia pewnej klasy produktów. *Nanotechnologia* zaś, to szczególnie rodzaj technologii, który wykorzystuje techniki i metody o precyzji atomowej i molekularnej, które pozwalają na wytwarzanie wyjątkowej klasy produktów. Produkt nanotechnologii posiada dwie kluczowe i ściśle ze sobą związane cechy. Po pierwsze, można w tym produkcie wyróżnić co najmniej jeden wymiar charakterystyczny, który zawiera się w przedziale od 1 do 100 nm³. Po drugie, właściwości produktu silnie zależą od tego charakterystycznego rozmiaru.

Poza dwoma wspomnianymi cechami można by jeszcze oczekiwać, że produkty nanotechnologii, choć same mogą być bardzo małe, będą dawały możliwość integracji, tak jak to obecnie obserwujemy w przemyśle mikroelektronicznym, gdzie w jednym procesorze mamy połączonych ze sobą miliony nanoskopowych tranzystorów. Nie zawsze taka integracja będzie jednak pożądana. Na koniec, co nie pozostaje bez znaczenia, najkorzystniej by było, gdyby produkty nanotechnologii stały się kompatybilne z produktami obecnej technologii, zarówno pod względami produkcyjnymi, jak i użytkowymi. To ostatnie wymaganie jest też związane z możliwością wdrożenia produktów nanotechnologii. Jeśli produktem ma być np. nowy rodzaj nanomateriału konstrukcyjnego, to oczekiwalibyśmy, że [1, 2]:

1. przy użyciu tego materiału będzie możliwe wytwarzanie obiektów o różnych kształtach i dowolnych, nawet bardzo dużych, wymiarach,
2. ów materiał musi znacząco różnić się pod względem właściwości od obecnie dostępnych materiałów,
3. na koniec materiał ten musi być tani w produkcji, jeśli jego użycie ma być powszechne.

Rozmiar charakterystyczny

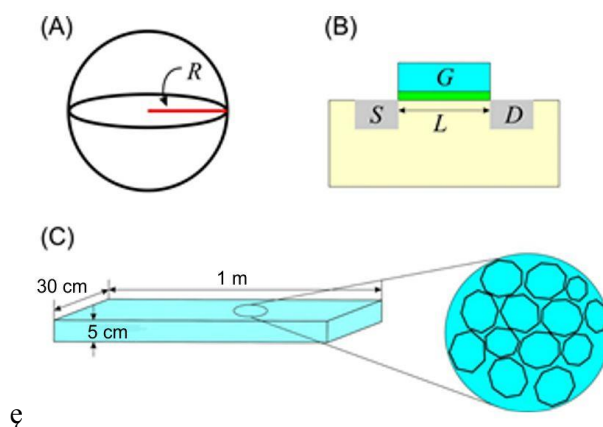
Wróćmy teraz do cechy wymienionej jako pierwsza, do rozmiaru. Chciałbym tutaj podkreślić, że w proponowanej definicji ograniczenie rozmiarowe dotyczy wymiaru charakterystycznego, a nie wielkości całego, końcowego produktu.

¹ <http://sjp.pwn.pl/szukaj/technologia.html> (dostęp 22.06.2016).

² <http://sjp.pwn.pl/szukaj/nanotechnologia.html> (dostęp 22.06.2016).

³ Górna granica 100 nm nie jest bardzo ostra, np. w przypadku włókien, te o średnicach kilku-set nanometrów wciąż mogą być traktowane jako nanowłókna.

Idąc dalej tym tropem, produktem nanotechnologii wbrew pozorom nie są tylko małe, nanoskopowe obiekty. Czym zatem jest wymiar charakterystyczny? Zaczniemy od prostych przykładów (rys. 1).

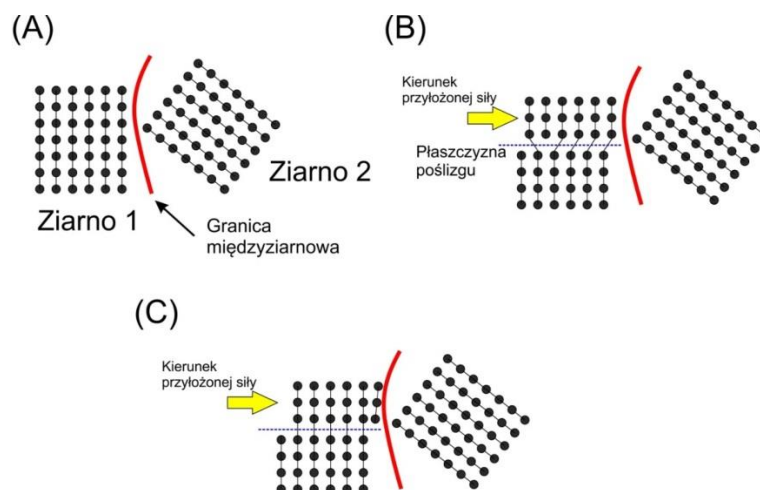


Rys. 1. Wymiary charakterystyczne dla różnych obiektów: (A) kula o promieniu R , (B) schemat tranzystora polowego, odległość od źródła (S) do drenu (D) oznaczono L , to jest tzw. długość kanału, G oznacza bramkę tranzystora, (C) sztaba metalowa o zadanych rozmiarach – tu wymiarem charakterystycznym będzie rozmiar ziaren tworzących ten polikrystaliczny materiał

Weźmy kulę (niech będzie to nasz model nanocząstki), aby ją opisać geometrycznie potrzebujemy podać jej promień R . Wtedy od razu możemy powiedzieć, że jej powierzchnia zmienia się jak R^2 , jej objętość jak R^3 , a stosunek powierzchni do objętości jak $1/R^4$. Teraz przykład trudniejszy – tranzystor polowy. „Serce” tranzystora polowego jest tzw. kanał, który wytwarzamy przykładając ustalone napięcie do bramki tranzystora. W uproszczeniu, jeśli nie przyłożymy napięcia przekraczającego napięcie progowe, to kanał nie wytworzy się i przez nasz tranzystor nie popłynie prąd. Dokonując kolejnego daleko idącego uproszczenia można powiedzieć, że im krótszy kanał, tym lepszy tranzystor. Charakterystycznym wymiarem będzie zatem długość kanału L , a nie długość, szerokość czy grubość całego tranzystora. A teraz jeszcze jeden przykład potencjalnego produktu nanotechnologii – metalowa sztaba o rozmiarach 1 m długości, 30 cm szerokości i 5 cm grubości. „Hola, hola” może ktoś zakrzyknąć, „przecież jest to obiekt makro i ani jeden z wymienionych wymiarów nie jest rzędu kilkudziesięciu nanometrów”. Przypominam jednak, że mamy zwrócić uwagę na wymiar charakterystyczny, od którego zależą właściwości produktu. A o jakich właściwościach metalowej sztaby możemy mówić i od czego one zależą? Jeśli będziemy chcieli użyć owej sztaby jako elementu kon-

⁴ Jest to przykład bardzo prostego prawa skalowania. Widzimy, że wraz ze zmniejszaniem rozmiarów obiektów efekty powierzchniowe będą odgrywać coraz istotniejszą rolę.

strukcyjnego, to ważna dla nas będzie granica plastyczności. Granica plastyczności określa, jakiemu naprężeniu musi zostać poddany materiał, aby uległ plastycznemu odkształceniu, tj. by nie wrócił już do pierwotnego kształtu. Nie chcielibyśmy, aby konstrukcje przez nas wykonane zmieniały swoje kształty i wymiary pod wpływem obciążenia. Istnienie granicy plastyczności wiąże się z budową wewnętrzną naszej belki. W tym miejscu niektórzy mogą powiedzieć: „No tak, już wiem czemu chodzi o nano. Przecież metale mają budowę krystaliczną, a odległości między atomami w sieci krystalicznej są rzędu ułamków nanometrów”. Nie o to jednak chodzi. Metal jako materiał inżynierski ma budowę polikrystaliczną, tj. składa się z bardzo wielu ziaren o budowie krystalicznej, różnorodnie względem siebie zorientowanych. Od tego, jak duże są te ziarna, zależy jak wytrzymały jest materiał. Istotą plastycznego odkształcenia jest poślizg, tj. przemieszczanie się względem siebie części kryształu (rys. 2) [3]. Granice między ziarnami stanowią barierę dla propagacji takiego poślizgu z ziarna do ziarna (rys. 2Rys. 1C). Im mniejsze ziarna, tym więcej granic, a tym samym trudniej jest plastycznie odkształcić materiał.



Rys. 1. (A) Schematyczne przedstawienie granicy międzyziarnowej; (B) i (C) Odkształcenie plastyczne – mechanizm poślizgu i rola granicy między ziarnami jako bariery dla ruchu dyslokacji (rysunek przygotowany wg [5])

Wyrażenie wiążące wartość granicy plastyczności σ z rozmiarem R ziarna nazywane jest zależnością Halla-Petcha i ma wyjątkowo prostą postać [3, 4]:

$$\sigma = \sigma_0 + k R^{-1/2}$$

gdzie σ_0 to tzw. naprężenia tarcia sieci, a k to tzw. parametr Petcha – stała materiałowa. Okazuje się jednak, że zależność ta jest spełniona do momentu, aż ziarna osiągną optymalny rozmiar (dla metali w granicach 10–50 nm). Dalsze

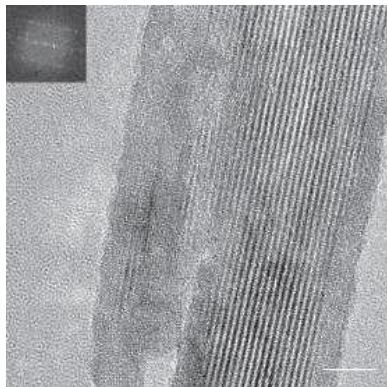
zmniejszanie rozmiaru ziaren prowadzi do zmiany podstawowego mechanizmu odkształcenia – istotny staje się poślizg na granicy ziaren. Zatem w przypadku naszej metalowej sztabki wymiarem charakterystycznym będzie rozmiar ziarna. Jeśli tylko ziarna będą miały rozmiary poniżej 100 nm, oznaczać to będzie, że mamy do czynienia z nanomateriałem. I to mimo tego, że obiekt wykonany z takiego materiału nie jest mały.

Przykłady

Teraz uzbrojeni w przedyskutowaną definicję nanotechnologii, możemy się przyjrzeć dwóm interesującym produktom nanotechnologii. Co ciekawe, metoda wytwarzania jednego z nich zaginęła na przełomie XVIII i XIX wieku [6, 7], a drugi z nich dopiero od niedawna produkowany jest na skalę przemysłową [8].

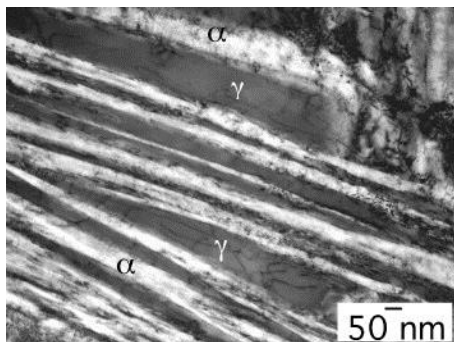
Wiemy już, że musimy się uważnie przyglądać strukturze analizowanego materiału, by zidentyfikować wymiar charakterystyczny. Nim jednak przyglądniemy się zapowiedzianym materiałom, konieczna jest pewna uwaga. Często w trakcie procesu technologicznego wprowadza się dodatkowy materiał, mówimy inną fazę, do materiału podstawowego. Materiał podstawowy i wspomniane wtrącenia są wyraźnie rozróżnialne, a wprowadzany dodatek pełni rolę wzmacniającą dla naszego wyjściowego materiału. W takiej sytuacji o właściwościach wzmocnionego materiału będą między innymi decydować rozmiary fazy wzmacniającej. To wprowadzenie fazy wzmacniającej niekoniecznie musi oznaczać dodanie nowej substancji. Nowa faza może być z tej samej substancji, ale posiadać inne uporządkowanie, tj. inną strukturę krystaliczną. Kształty cząstek fazy wzmacniającej mogą być różnorodne, np. mogą to być wielościany, bądź dyski, bądź długie włókna czy rurki. W każdym z tych przypadków można jednak wprowadzić wymiar charakterystyczny – dla wielościanów promień, dla dysków może to być grubość, a dla włókien i rurek – średnica. Oba zapowiadane przykłady mają wspólną cechę – faza wzmacniająca ma rozmiary rzędu dziesiątek nanometrów.

Pierwszy przykład dotyczy stali damasceńskiej [6, 7], która słynęła ze swej ostrości, wytrzymałości i giętkości, a której europejscy kowale nie potrafili wytworzyć. Europejczycy spotykali się z bronią wytwarzaną z tej stali w trakcie swych konfrontacji zbrojnych z mieszkańcami Bliskiego Wschodu. Szable ze stali damasceńskiej wytwarzano jeszcze na przełomie XVIII i XIX wieku, a wyrabiano je z kawałków zwanych bułatami (ang. *wootz*). Badania z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) wykazały, że w próbkach historycznej stali damasceńskiej znajdują się nanorurki węglowe (rys. 3) i nanowłókna/nanodruty cementytu (Fe_3C) [7]. Cementyt zwiększa twardość materiału, a nanorurki wytrzymałość. Ponadto cząstki cementytu tworzą na powierzchni coś w rodzaju tarki, wpływając w ten sposób na wyjątkową ostrość wykonanej broni.



Rys. 3. Wysokorozdzielczy obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiający nanorurki węglowe w próbce pobranej z oryginalnego, historycznego ostrza ze stali damasceńskiej. Podziałka w postaci białego odcinka odpowiada 10 nm. Ilustracja przedrukowana za zgodą Macmillan Publishers Ltd. z pozycji [7]

Drugi, współczesny przykład dotyczy nanostrukturyzowanego bainitu, który charakteryzuje się granicą plastyczności 2,5 GPa [8]. Czy to dużo? Dla zobrazowania, jak dużo to jest 2,5 GPa, posłużę się pewnym uproszczonym przykładem. Siła ciężkości w ziemskim polu grawitacyjnym blisko powierzchni Ziemi, działająca na 100 g tabliczkę czekolady wynosi w przybliżeniu 1 N. Przyłożenie takiej siły do powierzchni 1 m² daje nam 1 Pa. Czyli wspomniana granica odpowiada ciężarowi 2,5 miliarda tabliczek czekolady, które zostały ustawione w stos na powierzchni 1 m². Bainit jest metastabilną mikrostrukturą powstającą w stali w trakcie rozpadu austenitu⁵. Przyjmuje kształt płytek (rys. 4), które zwykle składają się z cementytu oraz ferrytu⁶. W dyskutowanym przypadku płytki mają grubość w granicach 20–40 nm [8] i są przedzielone obszarami austenitu. Nanostal o tej budowie jest obecnie dostępna komercyjnie na skalę przemysłową (rys. 5 Rys. 5), a cechuje się wyjątkowym połączeniem wytrzymałości, kowalności, twardości, odporności na zmęczenie i zużycie [8].



Rys. 4. Obraz z mikroskopu elektronowego przedstawiający nanostrukturyzowany bainit. Literą α oznaczono płytki bainitu o grubości 20–40 nm, oddzielone obszarami austenitu (γ). Ilustracja przedrukowana z [8], artykuł udostępniony na zasadach otwartego dostępu (CC BY-NC-SA 3.0)

⁵ Austenit to jeden ze składników strukturalnych stopów żelaza z węglem, roztwór stały jednego lub większej liczby pierwiastków w żelazie gamma, Fe_γ (jedna z form alotropowych żelaza), najczęściej dotyczy to roztworów stałych węgla w Fe_γ.

⁶ Ferryt jest kolejnym ze składników strukturalnych stopów żelaza z węglem; roztwór stały węgla w żelazie alfa, Fe_α (inna z form alotropowych żelaza). Struktura ta nadaje stali własności magnetyczne.



Rys. 5. Nanostrukturizowana stal w dużych ilościach. Zdjęcia przedrukowane z [8], artykuł udostępniony na zasadach otwartego dostępu (CC BY-NC-SA 3.0). Zdjęcia oryginalne, udostępnione przez Rolls Royce Plc i Tata Steel

Jest jeszcze jeden produkt nanotechnologii, który jest bardzo powszechny. Chodzi o procesory znajdujące się w komputerach osobistych, tabletach, telefonach. Od mniej więcej 2004 roku procesory produkowane są w technologii, która może pretendować do określenia nanotechnologia. Wtedy to zaczęto produkować w oparciu o tzw. technologię 90 nm. Tu charakterystycznym wymiarem jest długość kanału tranzystora polowego użytego do konstrukcji procesora. Obecnie w sprzedaży są już procesory wykonane w technologii 14 nm, a niedawno IBM ogłosił⁷, że jest w stanie produkować tranzystory w technologii 5 nm.

Mam nadzieję, że przedstawione przykłady dobrze ilustrują, czym jest nanotechnologia i że nie ogranicza się ona do grafenu, nanorurek węglowych i nanocząstek srebra (jakkolwiek każdy z tych obiektów jest sam w sobie interesujący). Niewykluczone również, że korzystamy już z bardzo wielu produktów nanotechnologii, nie zdając sobie nawet z tego sprawy.

Posłowie

Na sam koniec chciałbym poczynić jeszcze dwie uwagi. Pierwsza jest historyczna. Mianowicie warto wspomnieć, kto i kiedy po raz pierwszy użył terminu nanotechnologia oraz w jakim kontekście to uczynił. Po raz pierwszy terminu nanotechnologia użył prof. Norio Taniguchi, który był czternastym przewodniczącym Japońskiego Towarzystwa Precyzyjnej Inżynierii. Prof. Taniguchi zatytułował swoje wystąpienie na konferencji w 1974 roku „On the Basic Concept of ‘Nano-Technology’” [9], w której to prezentacji odniósł się do obróbki materiałów z precyzją nanometrową. Takie użycie terminu nanotechnologia jest całkowicie zbieżne z dyskutowaną w powyższym eseju definicją. Druga uwaga ma charakter prawny. Otóż, dnia 18 października 2011

⁷ <https://arstechnica.co.uk/gadgets/2017/06/ibm-5nm-chip/> (dostęp 21.06.2017).

roku Komisja Europejska wydała zalecenie 2011/696/UE dotyczące definicji nanomateriału⁸. Przytoczę tu jedynie punkt drugi tegoż zalecenia:

„Nanomateriał” oznacza naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 nm–100 nm.

W określonych przypadkach, uzasadnionych względami ochrony środowiska, zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, zamiast wartości progowej liczbowego rozkładu wielkości cząstek wynoszącej 50% można przyjąć wartość z zakresu 1–50%.

Istnieje pewne podobieństwo pomiędzy zaleceniem Komisji Europejskiej a zaproponowaną przeze mnie definicją produktu nanotechnologii. Choć moja propozycja dotyczy szerszej klasy produktów, wydaje się wygodniejsza w użyciu.

- [1] H.K.D.H. Bhadeshia, Nanostructured bainite, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 466 (2010) 3–18.
- [2] H.K.D.H. Bhadeshia, 52nd Hatfield Memorial Lecture Large chunks of very strong steel, *Materials Science and Technology*, 21 (2005) 1293–1302.
- [3] L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2003.
- [4] K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
- [5] B. Rogers, S. Pennathur, J. Adams, *Nanotechnology: Understanding Small Systems*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2008.
- [6] C. Srinivasan, Do Damascus swords reveal India’s mastery of nanotechnology?, *Curr. Sci.*, 92 (2007) 279–280.
- [7] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke, D.C. Meyer, Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre, *Nature*, 444 (2006) 286–286.
- [8] H.K.D.H. Bhadeshia, The first bulk nanostructured metal, *Science and Technology of Advanced Materials*, 14 (2013) 014202.
- [9] N. Taniguchi, On the Basic Concept of ‘Nano-Technology’, *Japan Society of Precision Engineering, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II* (1974) 18–23.

⁸ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32011H0696> (dostęp 21.06.2017).