

Universitat Catalana d'Estiu

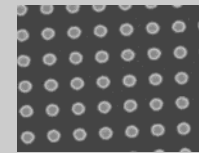
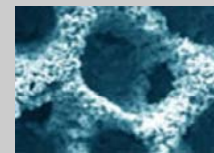
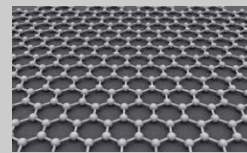
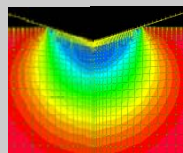
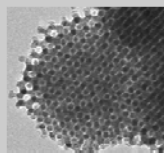
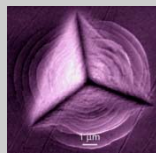
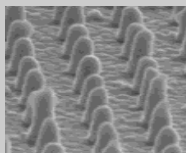


Nanomaterials i dispositius per a aplicacions emergents: magnetisme, robòtica i biomedicina

Dra. Eva Pellicer

Departament de Física

Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)

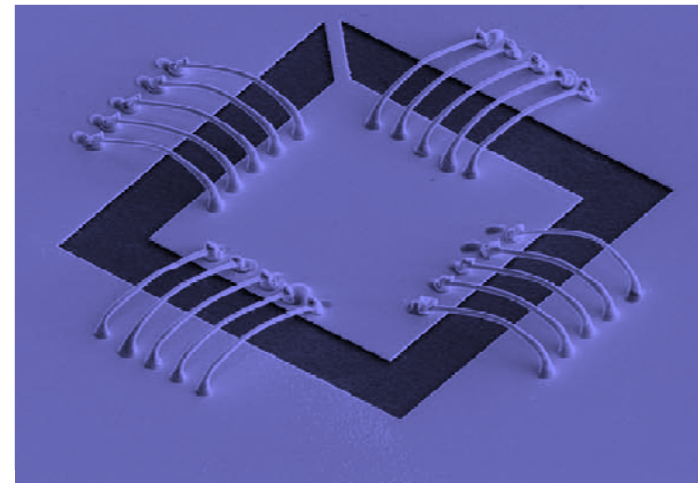


1 Nanomaterials

- Què entenem per nanomaterials. Tot canvia quan reduïm la mida de les coses
- Els materials nanoestructurats: de 3D a 0D
- Nous fenòmens i... noves aplicacions

2 Aplicacions emergents

- Magnetisme (17 agost)
 - Efectes de mida
 - Enregistrament magnètic
 - Nanoestructures 1D magnètiques
 - Exemples
- Biomedicina i robòtica (18 agost)
 - Nanotecnologia i biomedicina
 - Exemples: nanobiosensors i implants
 - Nanorobòtica aplicada a biomedicina



3 Conclusions i qüestions

Les dimensions a la natura



Àcar
200 μm



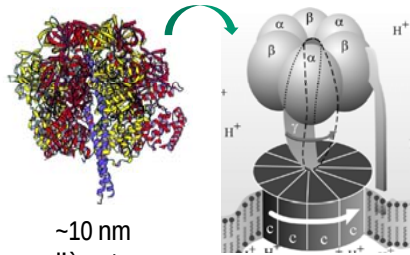
Formiga
~ 5 mm



Cabell humà
~ 10-50 μm gruix

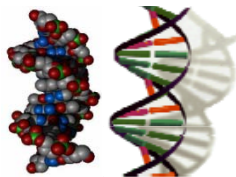


Glòbuls vermells
~ 2-5 μm

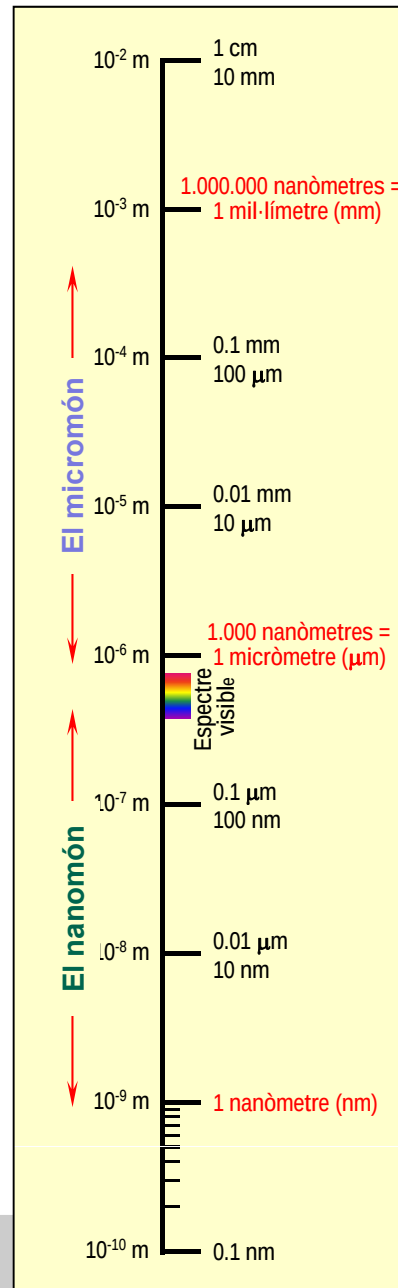


~10 nm
diàmetre

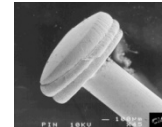
ATP sintasa



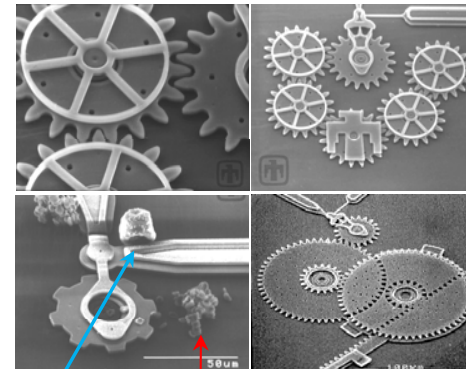
DNA
~2-1/2 nm diàmetre



Les dimensions que l'home pot crear

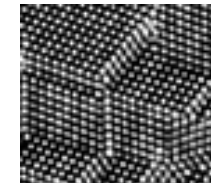


Cap d'agulla
1-2 mm

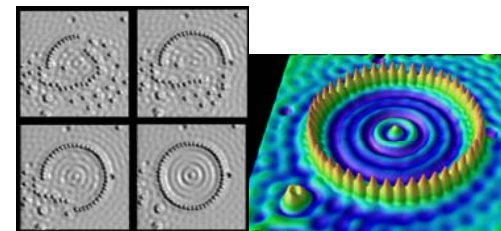


Sistemes microelectromecànics
10-100 μm grandària

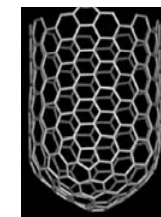
Gra de pol·len — Glòbuls vermells



Àtoms de silici
espaïat ~desenes de nm



Corral quàntic de 48 àtoms de Fe sobre una superfície de Cu col·locats un a un mitjançant una punta de STM. Diàmetre del corral 14 nm

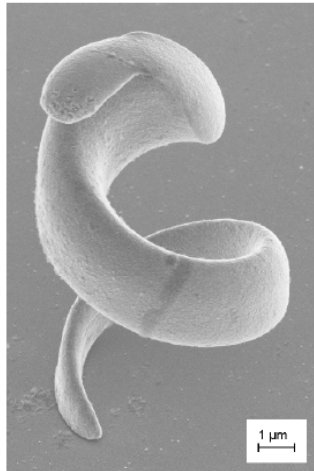


Nanotub de carboni
~2 nm diàmetre

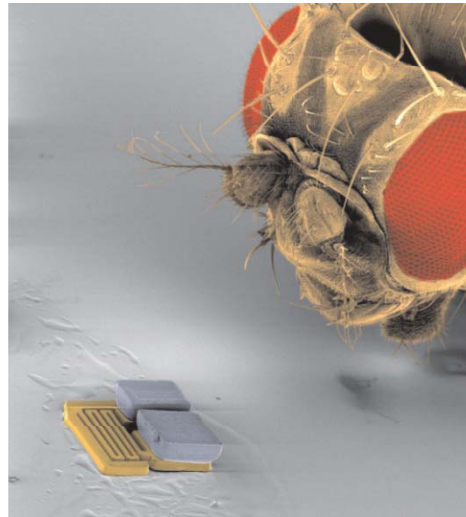
1 Nanomaterials

Mesoescala	100 nm -1 μ m
Nanoescala	1 nm -100 nm

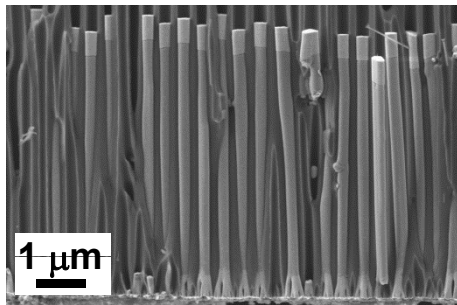
Física de la matèria condensada



Microhèlices de Co-Ni

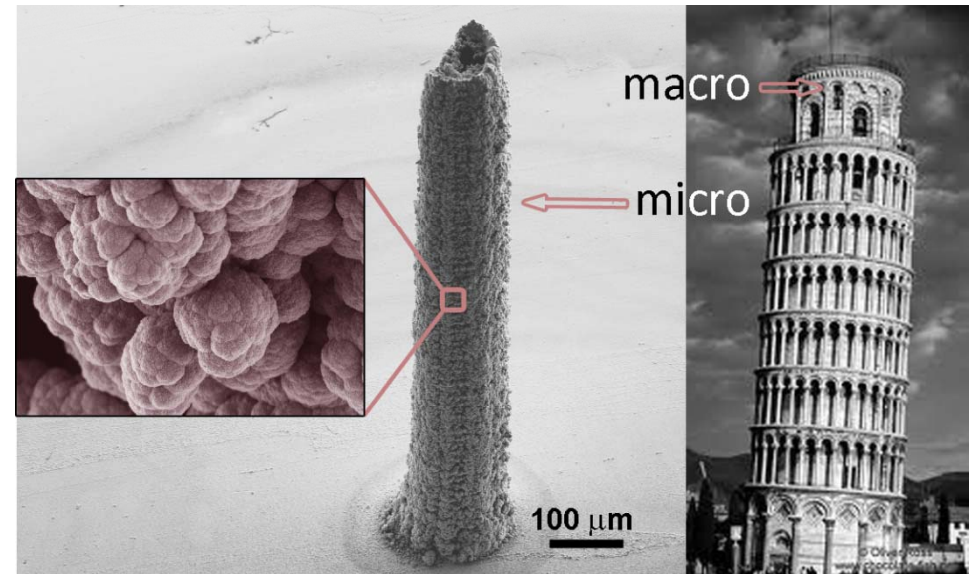


Ressonadors magnètics d'Au i Ni



Nanofils de Au-Co

Microcolumnes de Cu-Ni

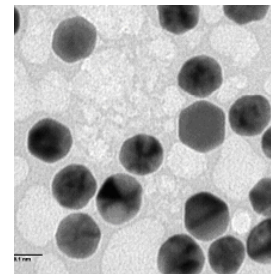
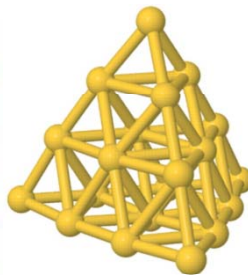
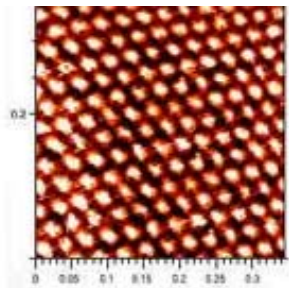


1 Nanomaterials

Disminuint les dimensions de la matèria...

Tot canvia quan reduïm la mida de les coses...

L'OR



**Mida de
partícula**

Àtom
0.1 nm

Clúster
2 at. - 1 nm

Nanopartícula
1 - 100 nm

Col·loide
 $\approx 1 - 10^2$ nm

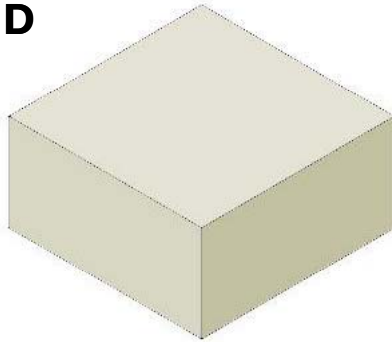
Làmina
 $>> 10^3$ nm

... començant pel color

1 Els materials nanoestructurats: de 3D a 0D

Disminuint les dimensions de la matèria...

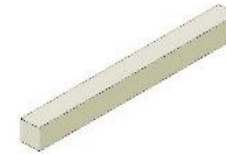
3D



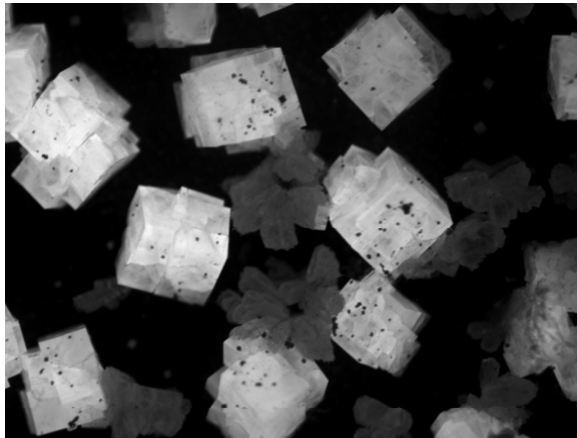
2D



1D



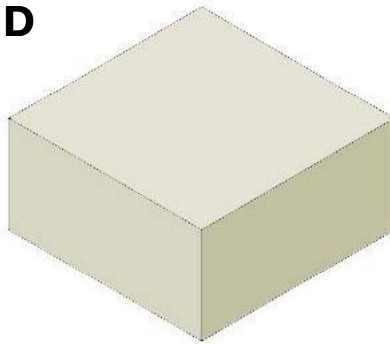
0D



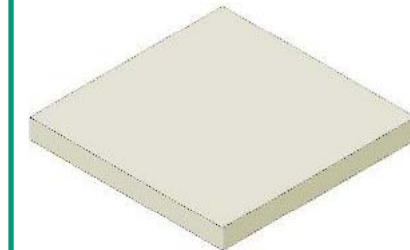
1 Els materials nanoestructurats: de 3D a 0D

Disminuint les dimensions de la matèria...

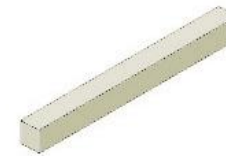
3D



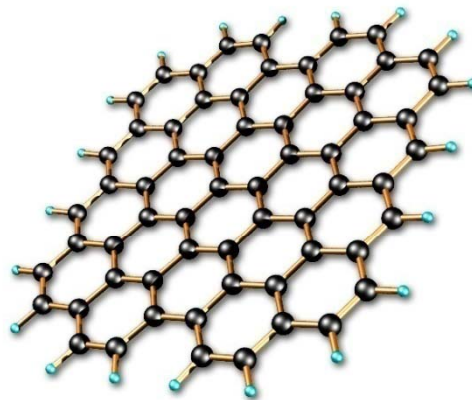
2D



1D



0D

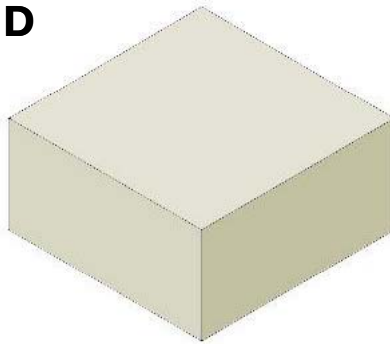


Grafè

1 Els materials nanoestructurats: de 3D a 0D

Disminuint les dimensions de la matèria...

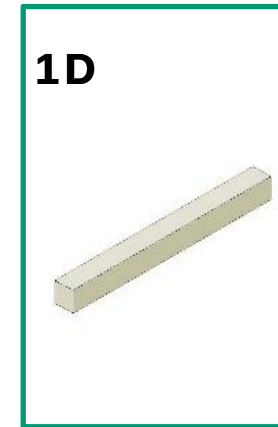
3D



2D



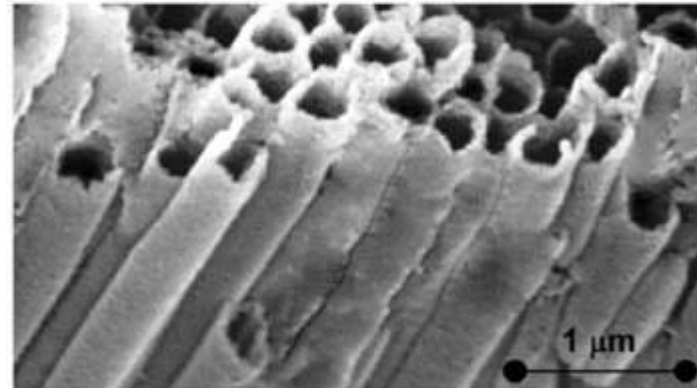
1D



0D



Nanobastons de ZnO

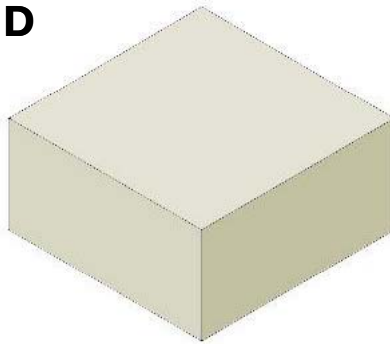


Nanotubs de CeO₂

1 Els materials nanoestructurats: de 3D a 0D

Disminuint les dimensions de la matèria...

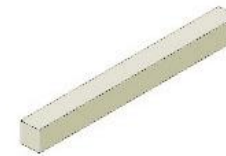
3D



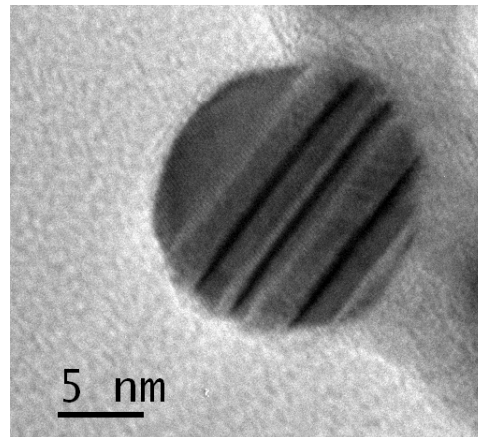
2D



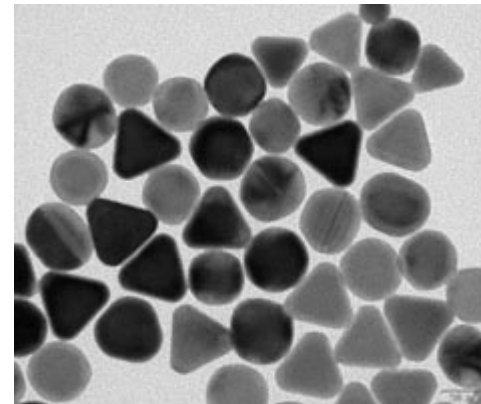
1D



0D



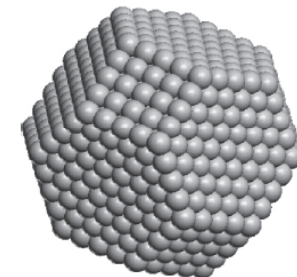
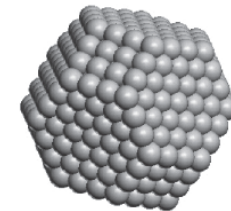
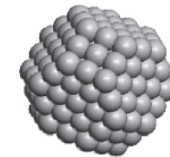
Nanopartícula de Ag



Nanopartícules de Au

1 ➤ Nous fenòmens i... noves aplicacions

- Efectes d'escalat: augment de les freqüències mecàniques en sistemes miniaturitzats
- Efecte túnel, efecte Schottky i emissió de camp
- Força de fricció ultra petita en sistemes simètrics de mida molecular
- Vòrtexs magnètics i superparamagnetisme



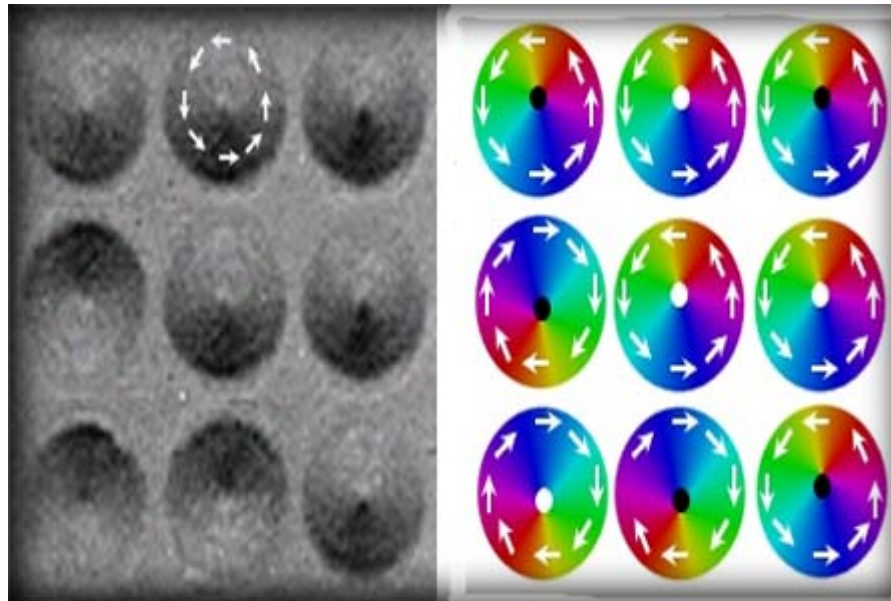
1 ➤ Nous fenòmens i... noves aplicacions

Nous fenòmens...



MAGNÈTICS

**Podem
gravar la
informació
en
microdiscs
magnètics**

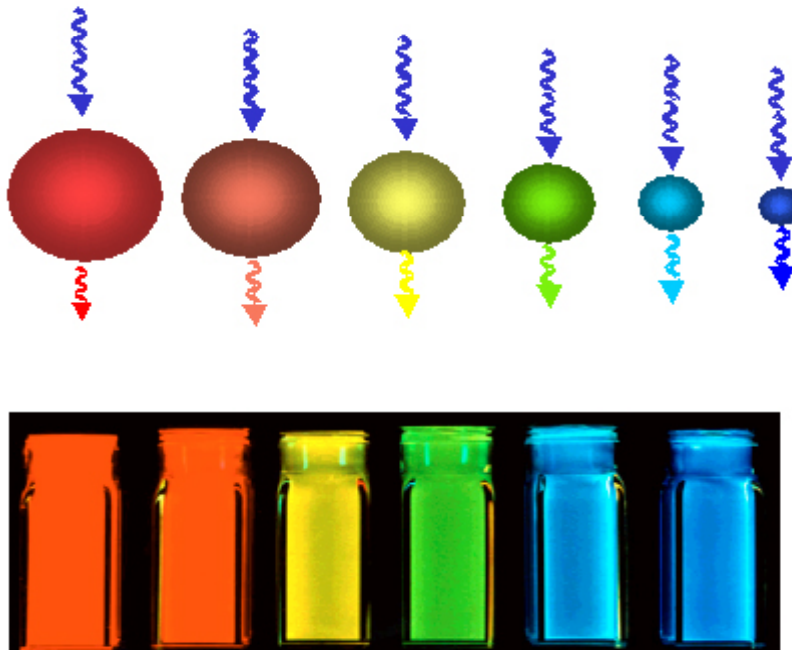


**Dispositius
cada
vegada
més
petits...**

1 ➤ Nous fenòmens i... noves aplicacions

Nous fenòmens...

ÒPTICS

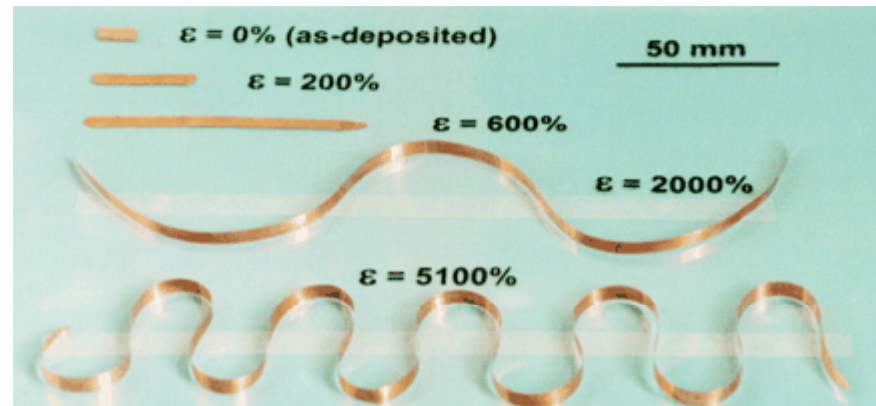


Nanocristalls (*quantum dots*) que absorbeixen llum d'una determinada λ (p.e. UV) i emeten en el visible. La mida del nanocristall determina el color de la llum emesa

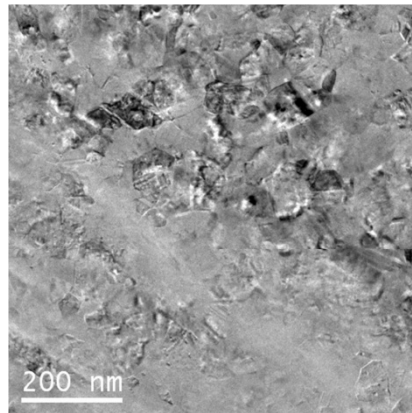
1 ➤ Nous fenòmens i... noves aplicacions

Nous fenòmens...

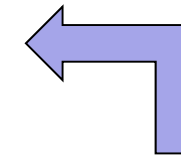
MECÀNICS



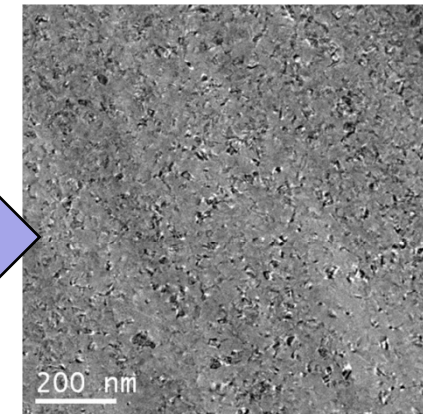
NO NANO



Podem allargar una cinta metàl·lica (p.e. Cu) fins a un 5100% de la seva longitud inicial aprofitant que presenta efecte *superplàstic*

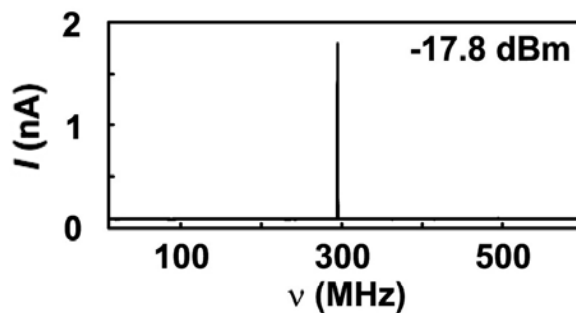
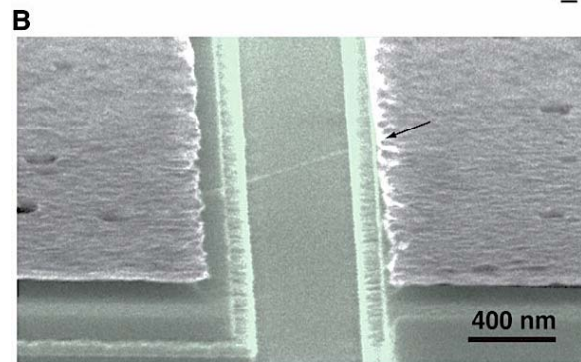
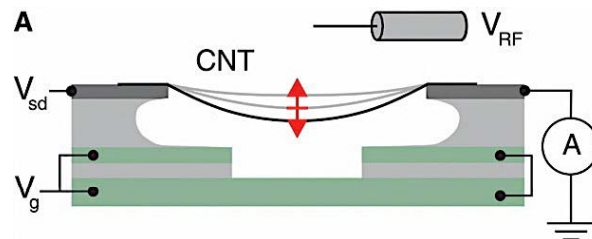


SÍ NANO



1 Nous fenòmens i... noves aplicacions

MECÀNICS



Com a conseqüència del camp elèctric altern, el nanotub comença a vibrar a una certa freqüència (fins a 300 MHz!!!). El nanotub actua com a feix ressonador impulsat per $E(t)$.

Freqüència de ressonància per a un feix ressonador

$$\omega = \frac{22.4}{L^2} \sqrt{\frac{YI}{\rho A}}$$

ω : freqüència angular

Y : Mòdul de Young

I : Moment d'inèrcia

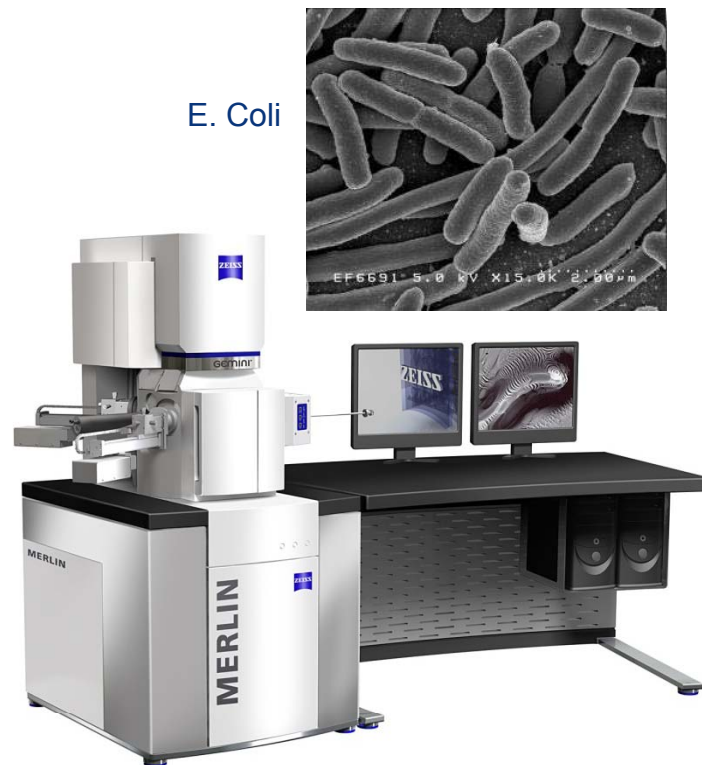
ρ : Densitat del material

A : Secció

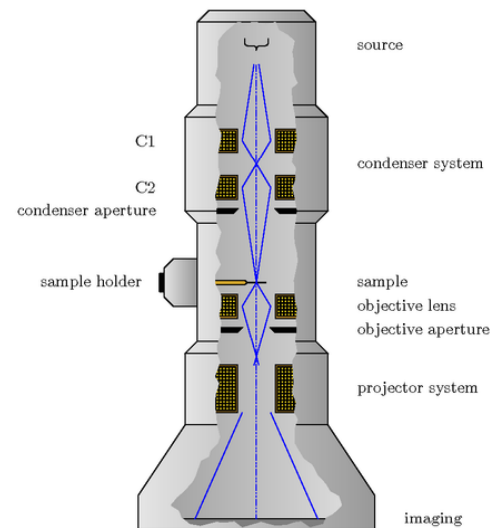
A. K. Hüttel et al., Nano Lett. 9 (2009) 2547

1 Nous fenòmens i... noves aplicacions

Però res hagués estat possible sense la construcció de potents microscopis...



Microscopi electrònic de rastreig d'emissió de camp

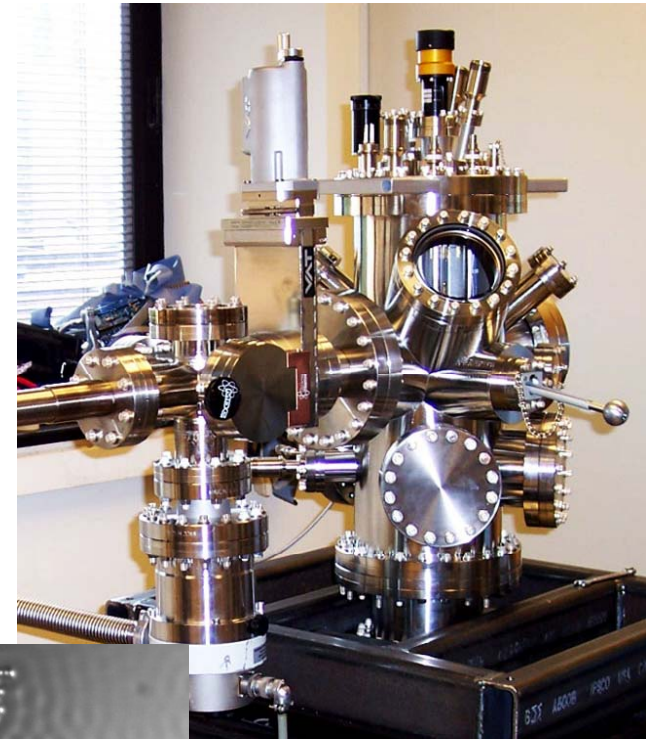
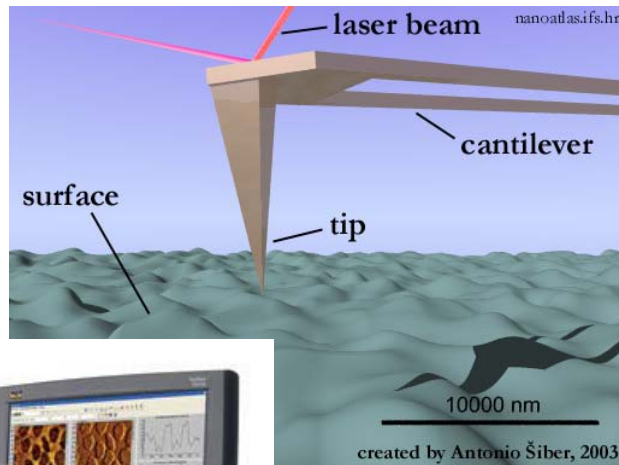
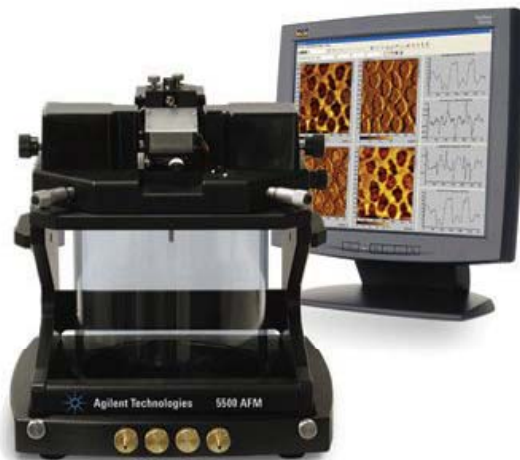


Microscopi electrònic de transmissió

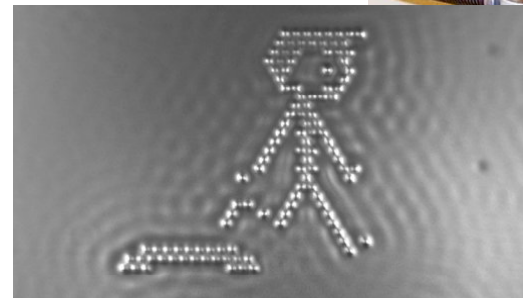
1 ➤ Nous fenòmens i... noves aplicacions

Però res hagués estat possible sense la construcció de potents microscopis...

Microscopi de forces atòmiques



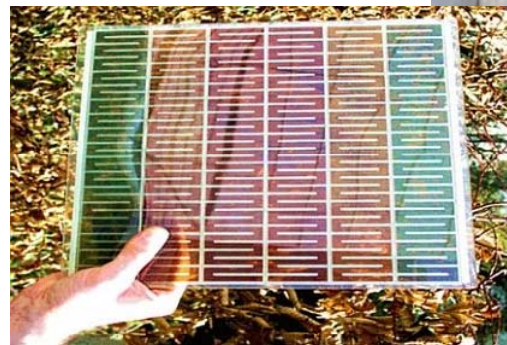
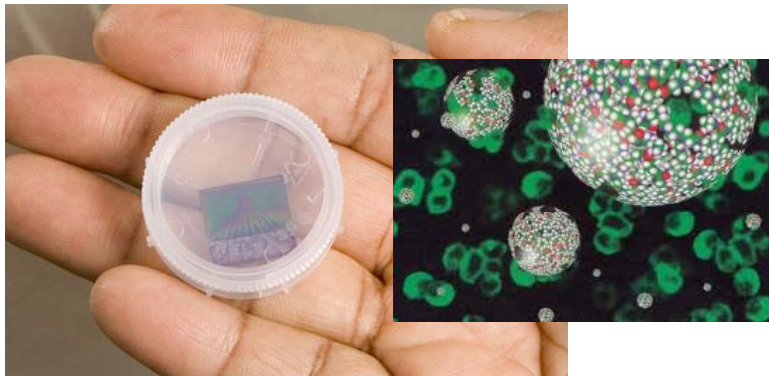
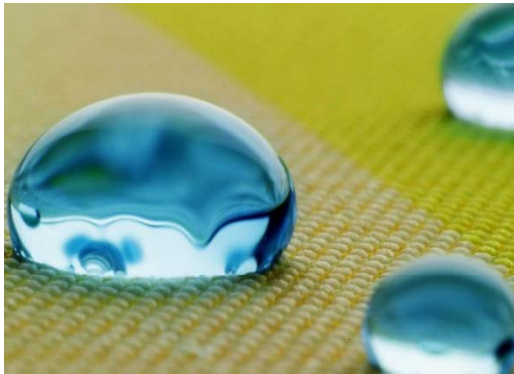
Microscopi d'efecte túnel



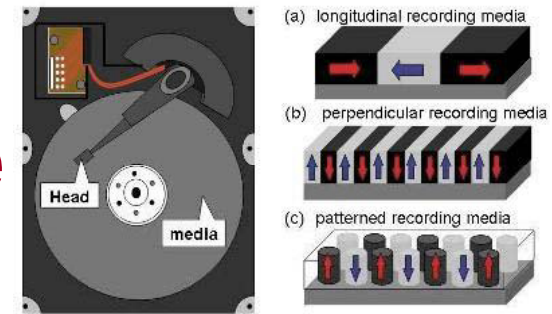
A Boy and His Atom, IBM

1 ➤ Nous fenòmens i... noves aplicacions

I noves o millors propietats... i aplicacions!



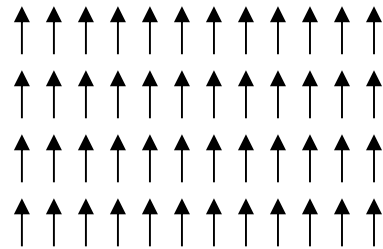
Magnetisme



2 Classificació materials magnètics

Material ferromagnètic

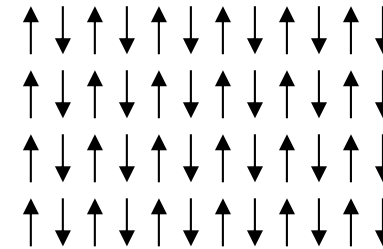
(Interacció entre espins positiva)



(Ni, Co, Fe i aliatges)

Material antiferromagnètic

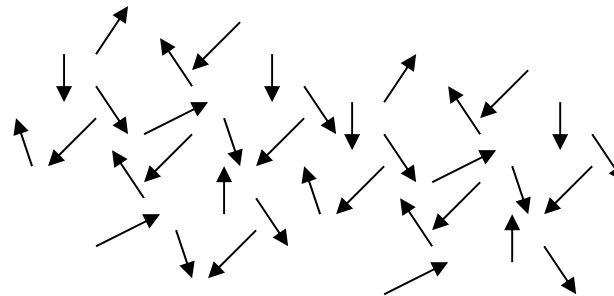
(Interacció entre espins negativa)



(NiO, CoO, FeMn, etc.)

Material paramagnètic

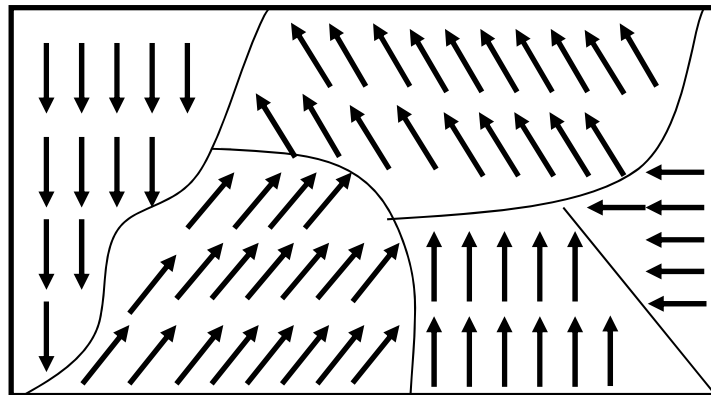
(Interacció d' "exchange" nul·la o massa feble/agitació tèrmica)



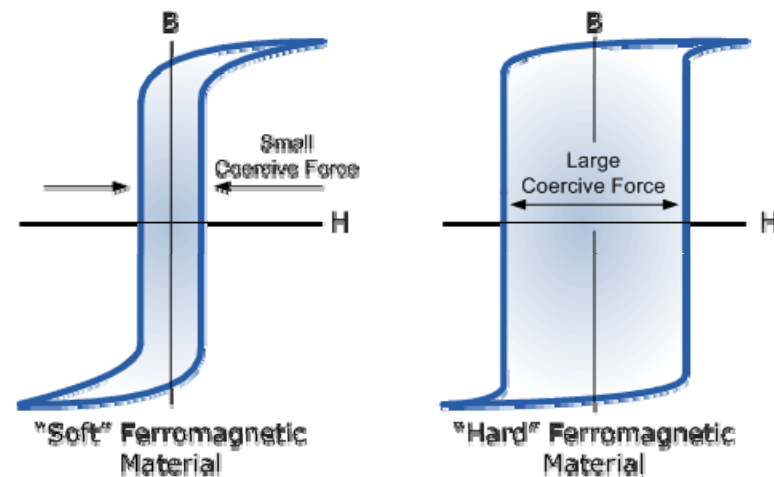
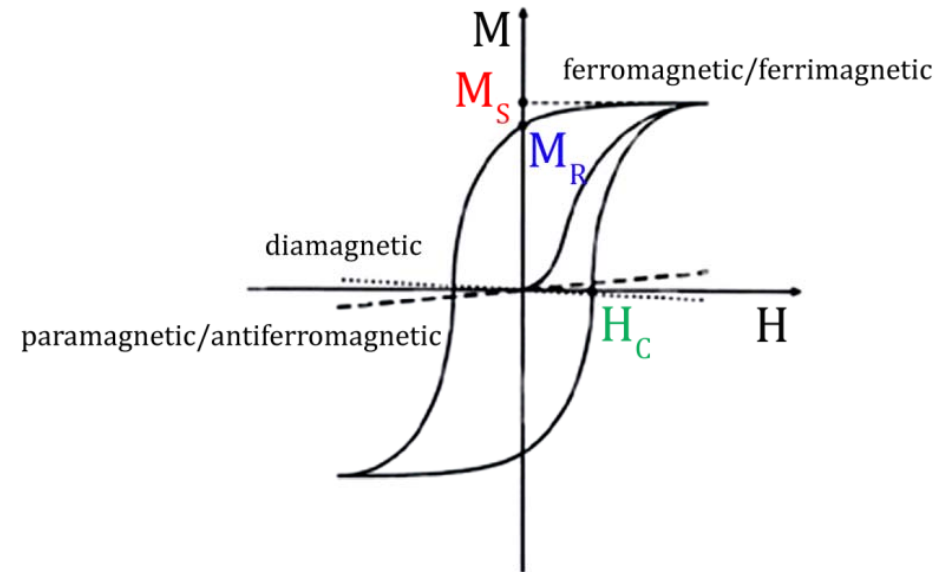
- Els materials **ferromagnètics** o **antiferromagnètics** es tornen **paramagnètics** a la temperatura de Curie (T_C) o de Néel (T_N), respectivament.

2 Classificació materials magnètics

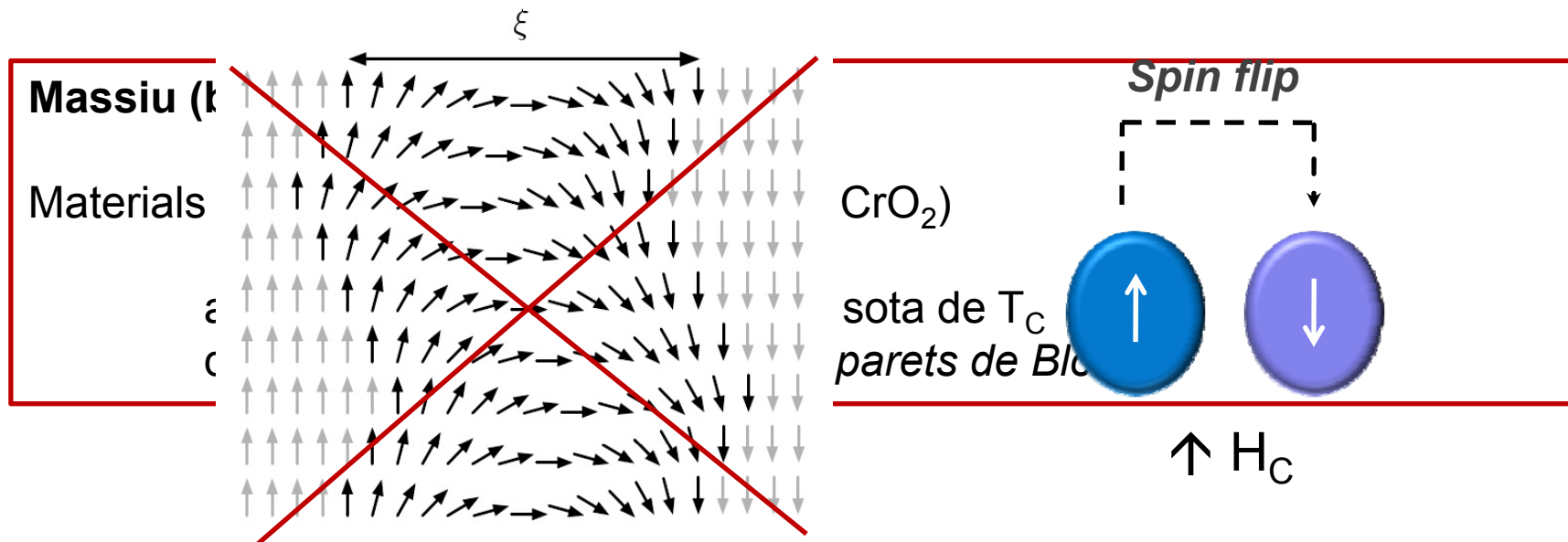
Els materials ferromagnètics tendeixen a formar **dominis magnètics** quan sobre ells no ha actuat cap camp magnètic. Aquests dominis són regions amb els moments paral·lels (energia d'*exchange*) i alineats al llarg de determinades direccions (anisotropia).



La mida dels dominis magnètics és d'unes desenes de micres.



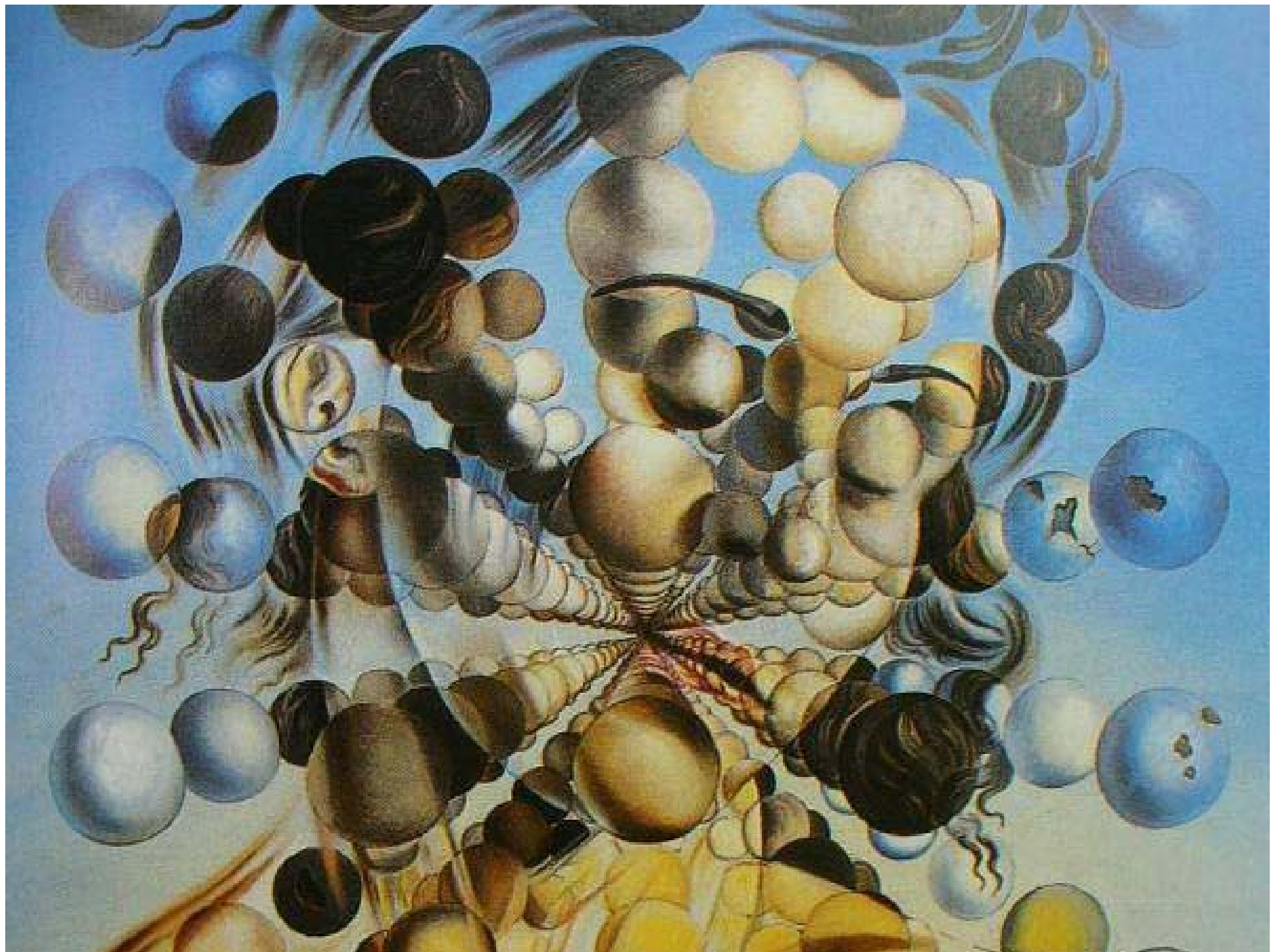
2 Efectes de mida



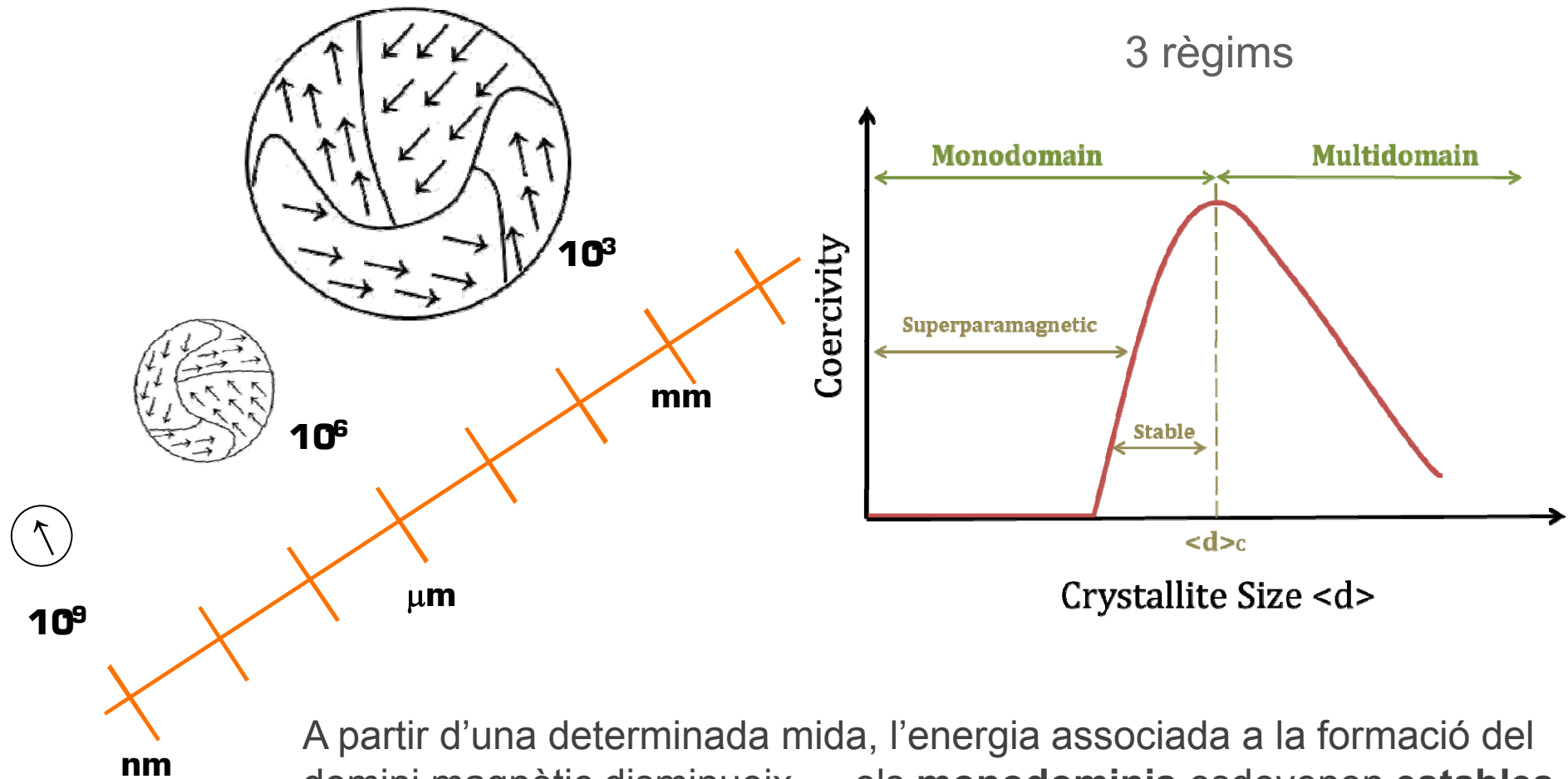
Nano

Mida partícula semblant a la del domini → un domini per nanopartícula

H_C (camp necessari per invertir la magnetització) és major en partícules monodomini PERQUÈ l'espí NO pot rotar mitjançant el moviment de la paret de Bloch



2 Efectes de mida



A partir d'una determinada mida, l'energia associada a la formació del domini magnètic disminueix → els **monodominis** esdevenen **estables**

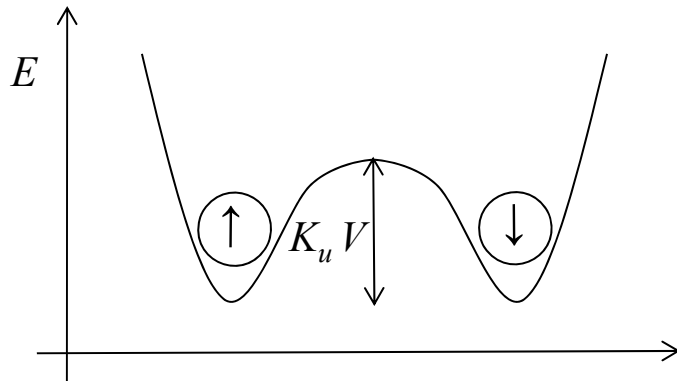
2 Efectes de mida

Superparamagnetisme

↓ Mida partícules magnètiques → $M_r \neq f$ (forma partícula, anisotropia cristal·lina)

Material magnetitzat → **Metaestable**

$$P_{M \rightarrow S} = \nu_0 e^{-\frac{K_u V}{k_B T}}$$



M. J. Bonder et al., Advanced Magnetic Nanostructures, Springer (2006)

$P_{M \rightarrow S}$: **Probabilitat per unitat temps que M → S**
 ν : **Frequency Factor** ($\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$)

K_u : **Anisotropy Energy Density**

V : **Volum**

k_B : **Constant de Boltzmann**

T : **Temperatura**

$k_B T$: **Energia tèrmica**

$K_u V$: **Barrera energètica (M → S)**

Quan $k_B T \sim K_u V$, $P_{M \rightarrow S} \uparrow$

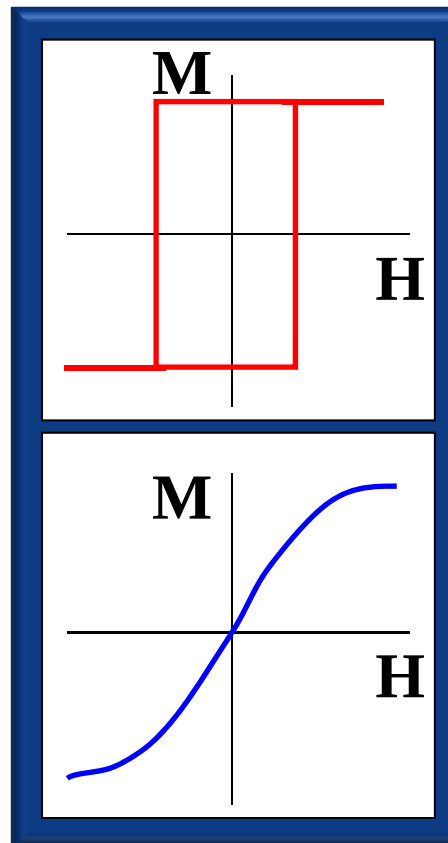
Les partícules superparamagnètiques perden la seva capacitat de “memòria” magnètica com a conseqüència de l’agitació tèrmica

2 Efectes de mida

Superparamagnetisme

Partícules magnètiques grans:

Ferromagnètic – $M_R, H_C > 0$



Partícules molt petites:

Superparamagnètic – $M_R, H_C = 0$

Criteri d'estabilitat magnètica

$$K V > 25 k_B T$$

(k_B : constant de Boltzmann)

- **Augmentar K** – difícil sintetitzar nanopartícules amb elevada anisotropia magnètica
- **Disminuir T** – inconvenient de tenir ordinadors que operin a baixes temperatures
- **Augmentar el volum** – va en detriment de la densitat de gravació magnètica

2 Efectes de mida

Dimensions objectes comparables a distàncies característiques

	Fe	Co	Fe ₃ O ₄
DM	14 nm	70 nm	128 nm

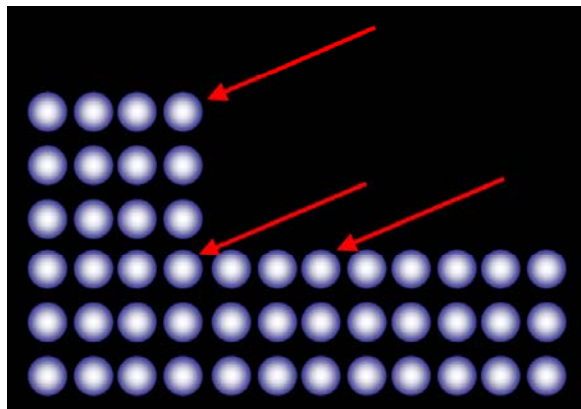
DM: mida crítica domini magnètic

Canvis en la densitat d'estats electrònics

Energia anisotropia $\sim KT$

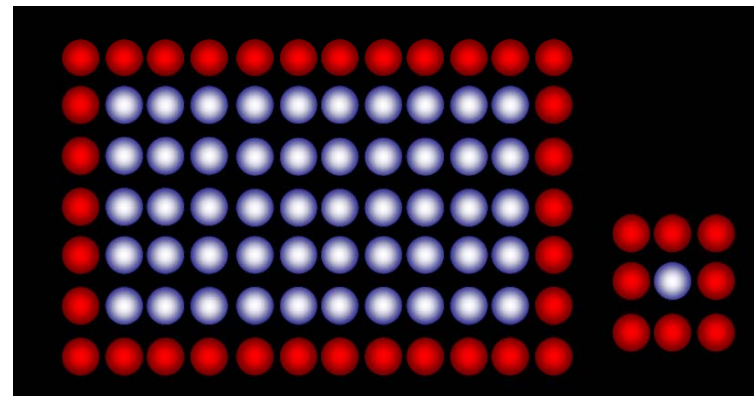
Una nanopartícula de Co d'1.6 nm té un 60% d'àtoms a la superfície

Major proporció d'àtoms a la superfície



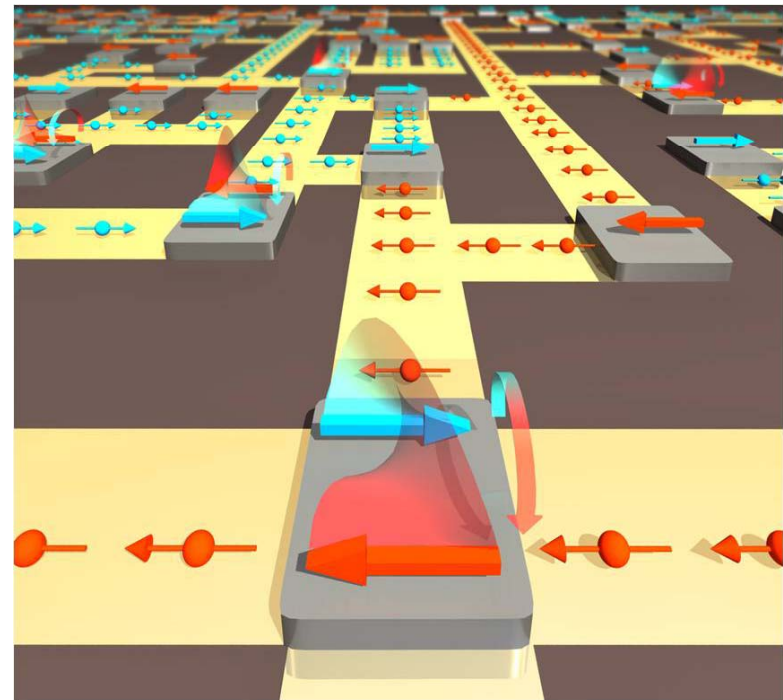
Números de coordinació reduïts

font: A.P. Guimarães



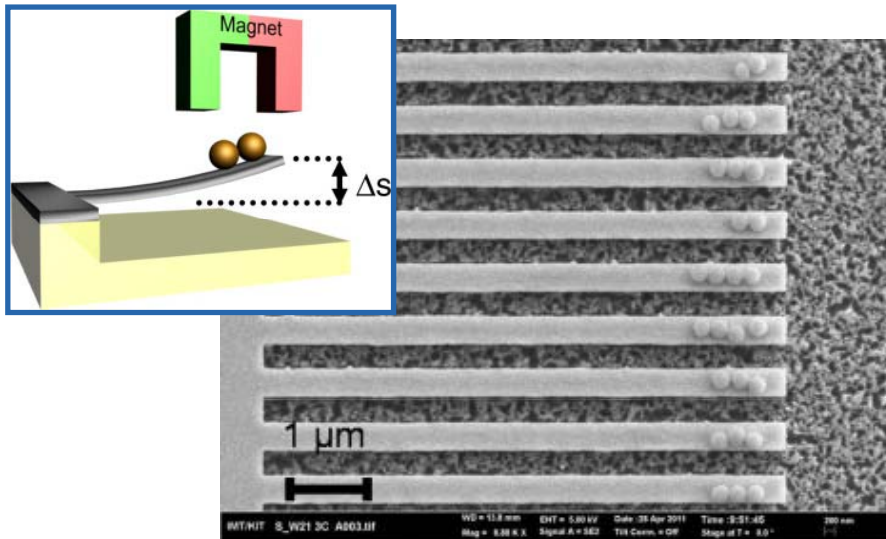
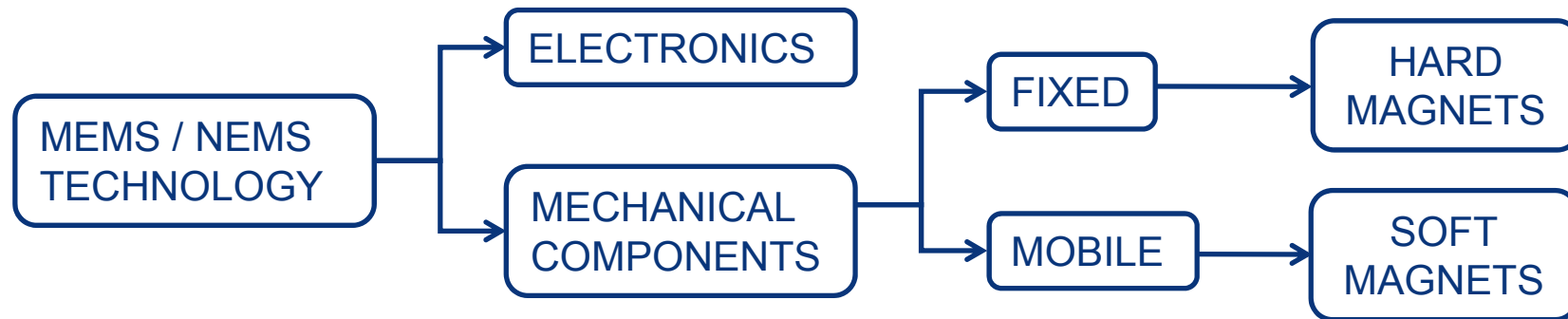
2 ➤ Nous fenòmens magnètics

- ✓ Magnetoresistència gegant → capçals de lectura
- ✓ Magnetoresistència túnel → memòries MRAM
- ✓ Injecció d'espí
- ✓ *Spin torque*
- ✓ *Exchange bias*, efecte *Spin Hall*, etc.

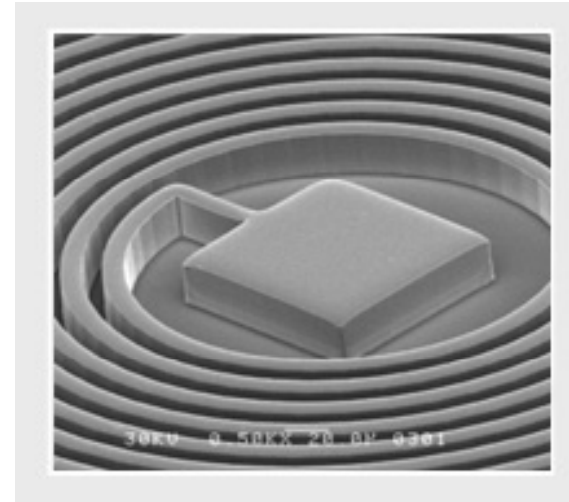


<http://nanohub.org/topics/Spin>

2 Components magnètics

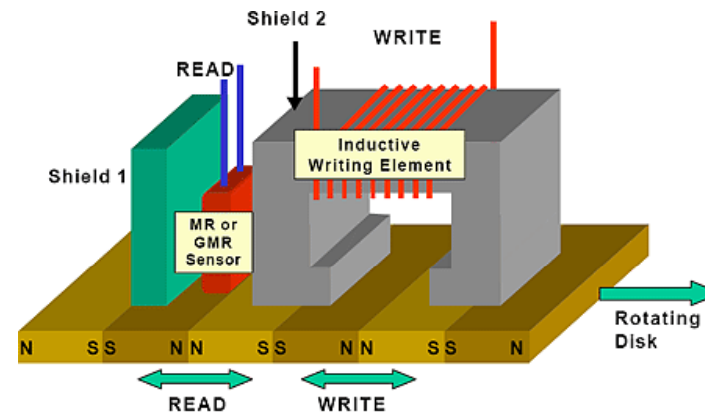
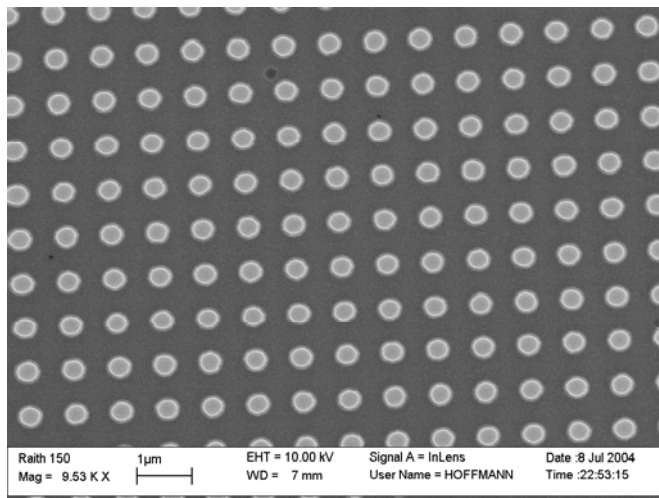
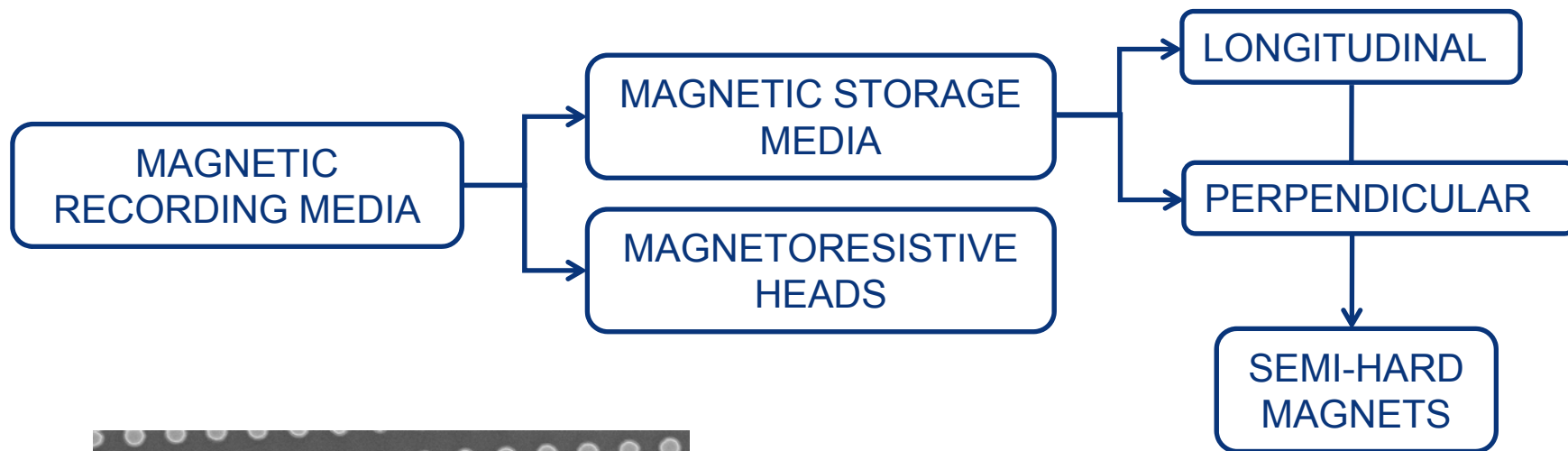


J. Hartbaum, et al. Micro. Eng. 98 (2012) 582



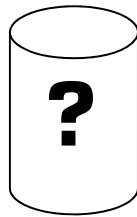
<http://futurrex.com/en>

2 Components magnètics

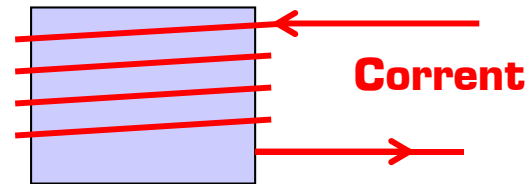


<http://www.promconversia.com/eng/magnet/gmr>

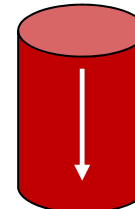
2 Suport d'enregistrament magnètic



**Cilindre ferromagnètic
amb un estat magnètic
desconegut**

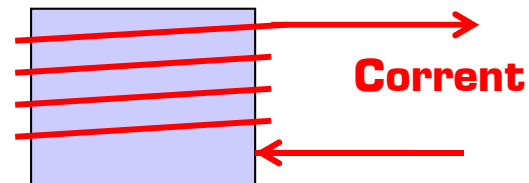


S

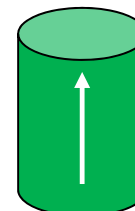


N

'0'



N

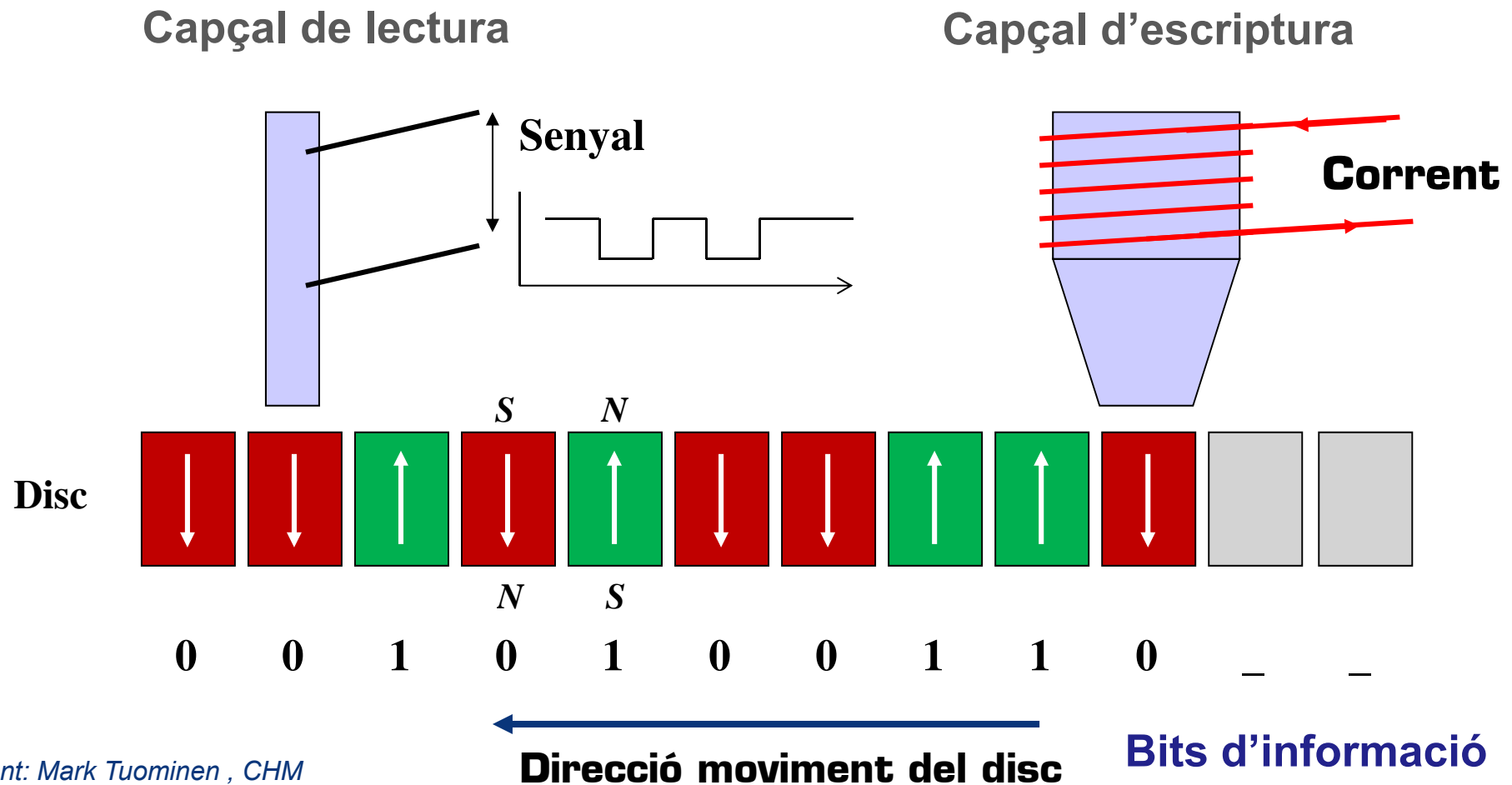


S

'1'

font: Mark Tuominen , CHM

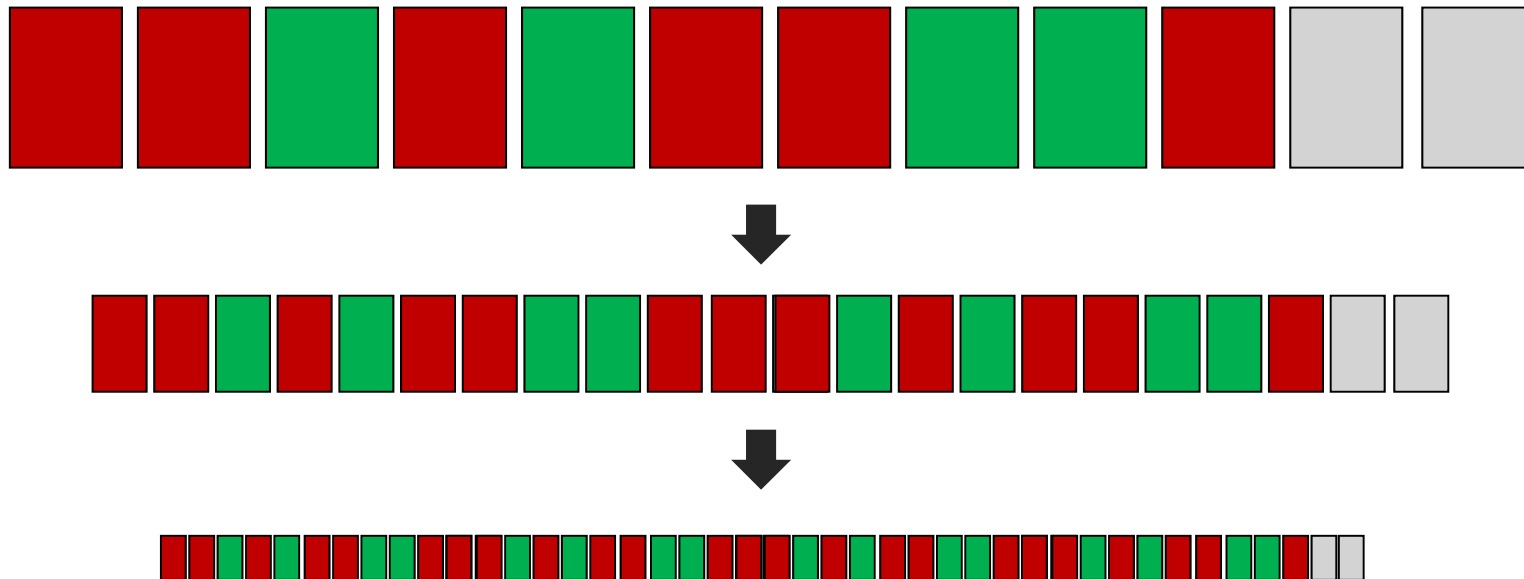
2 Suport d'enregistrament magnètic



font: Mark Tuominen , CHM

2 Suport d'enregistrament magnètic

MINIATURITZACIÓ



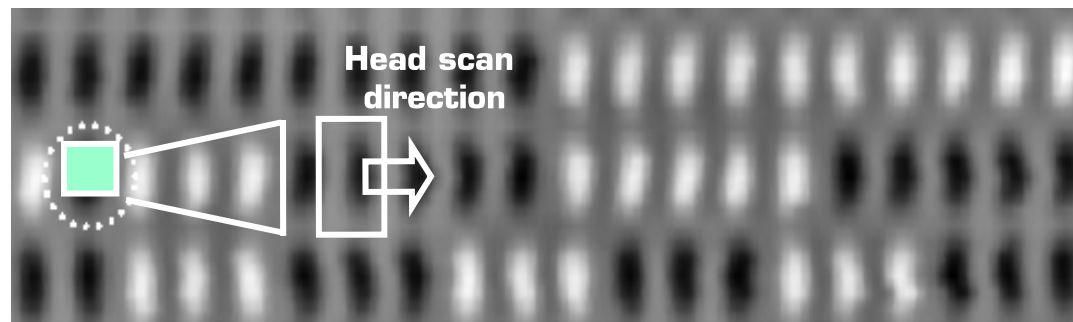
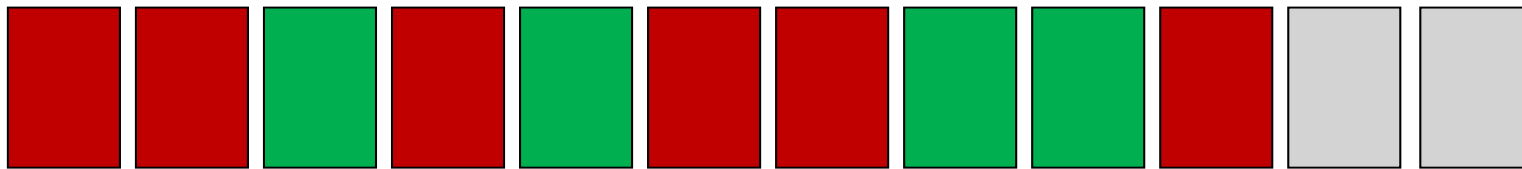
Augmenta la quantitat de dades que es poden emmagatzemar per àrea!

Actualment ~ 100 bilió bits/polsada², es preveu 1 trilió bits/polsada²

25 DVD en un disc de la mida d'una moneda

2 Suport d'enregistrament magnètic

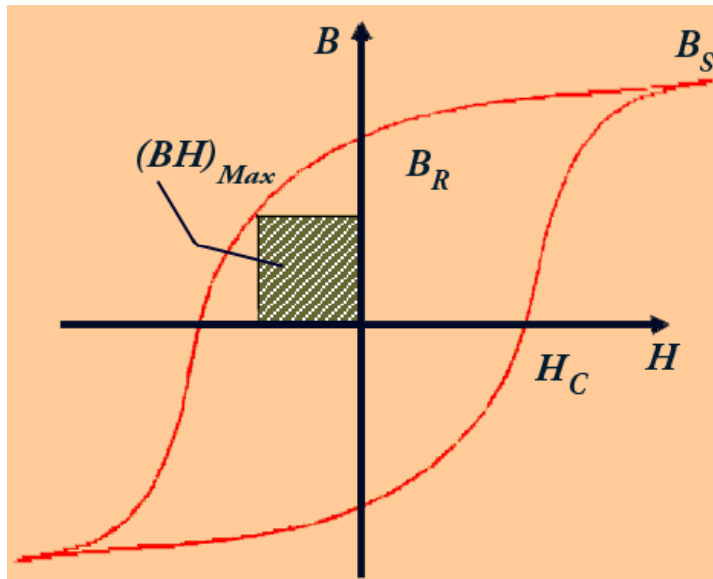
MINIATURITZACIÓ



B. Dieny, Headway 2004

mida nanoestructures
100 nm x 200 nm

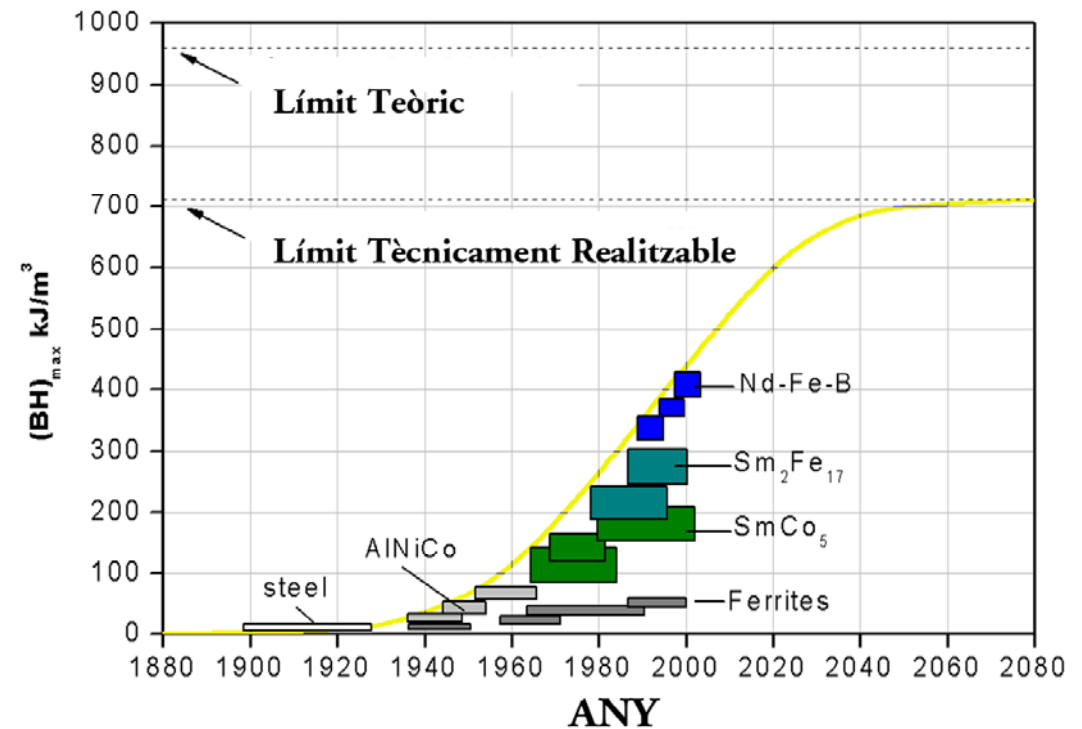
2 Dispositius de gravació magnètica



$$B = 4\pi M + H$$

B = inducció magnètica
 H = camp magnètic
 M = imantació

L'energia que un imant pot emmagatzemar és proporcional a l'àrea del cicle d'histeresi $(BH)_{Max}$



J. Sort, tesi doctoral, 2002

2 Suport d'enregistrament magnètic

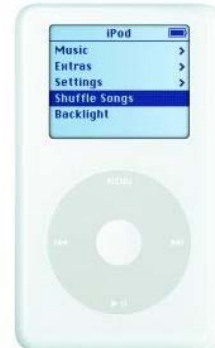
... Evolució de l'*iPod classic*



**10 GB
2001**



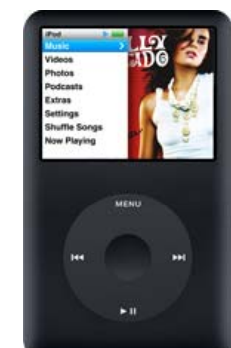
**20 GB
2002**



**40 GB
2004**



**80 GB
2006**



**160 GB
2007**



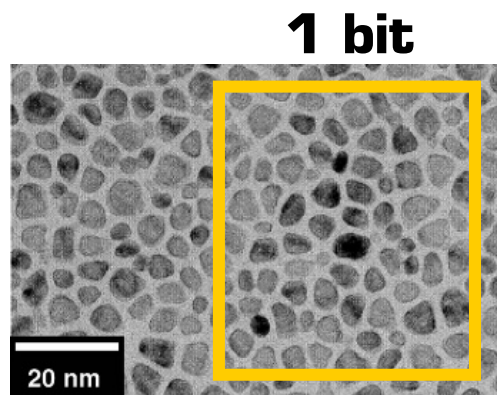
Disc dur

Empra nanotecnologia!

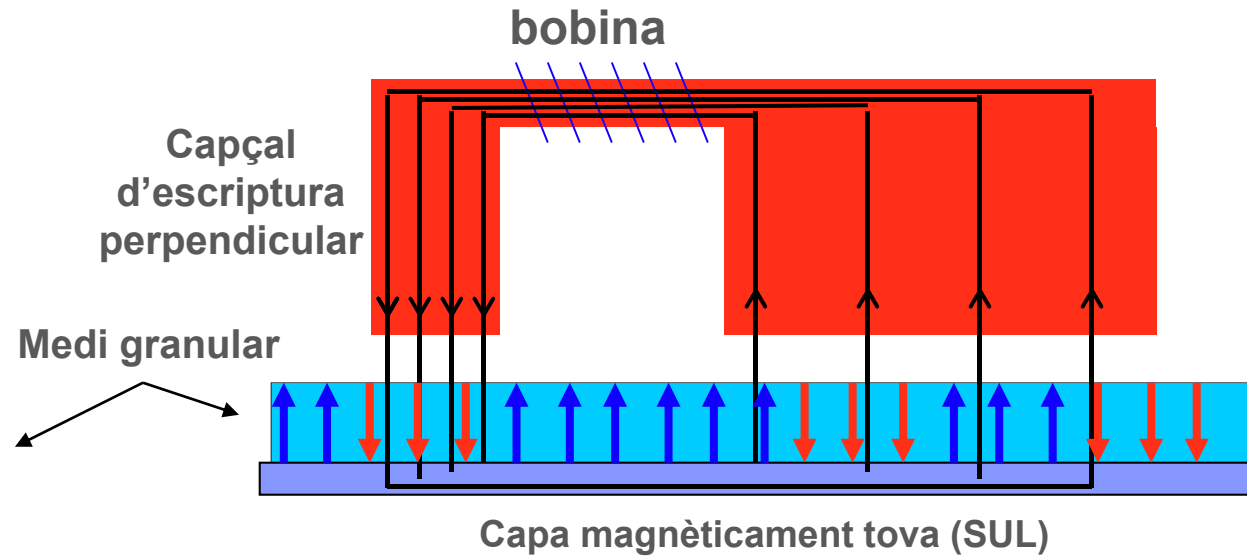
font: Mark Tuominen , CHM

2 Suport d'enregistrament magnètic

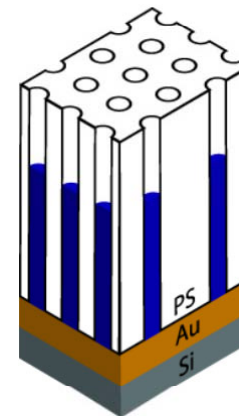
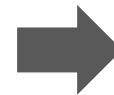
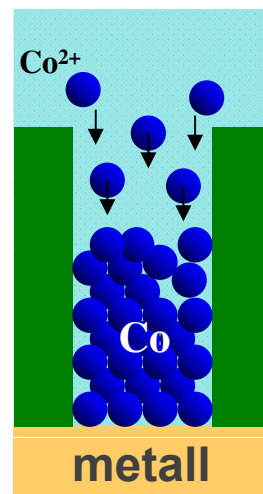
1a opció...



Y. Sonobe, et al., JMMM (2006)



2a opció...



Matrius ordenades de nanopunts, nanobastons o nanofils magnètics

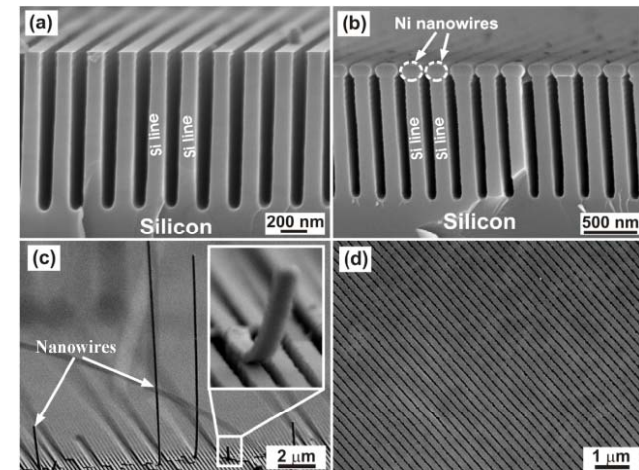
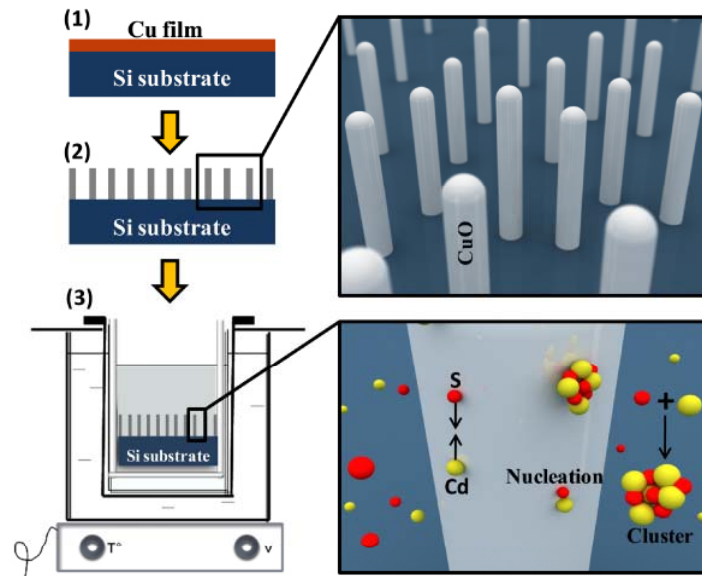
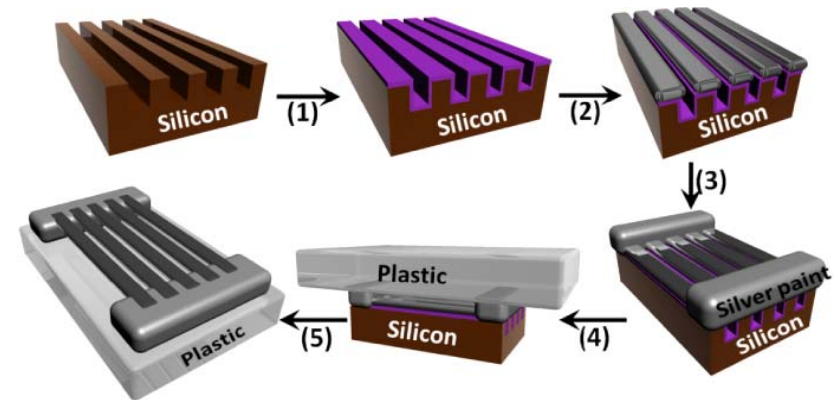
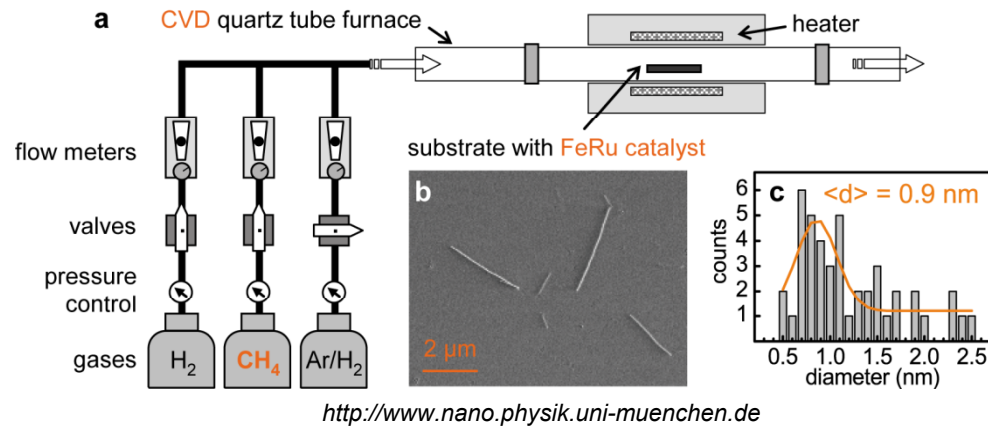
2 Suport d'enregistrament magnètic

El geni del segle XXI



Suart Parkin, IBM

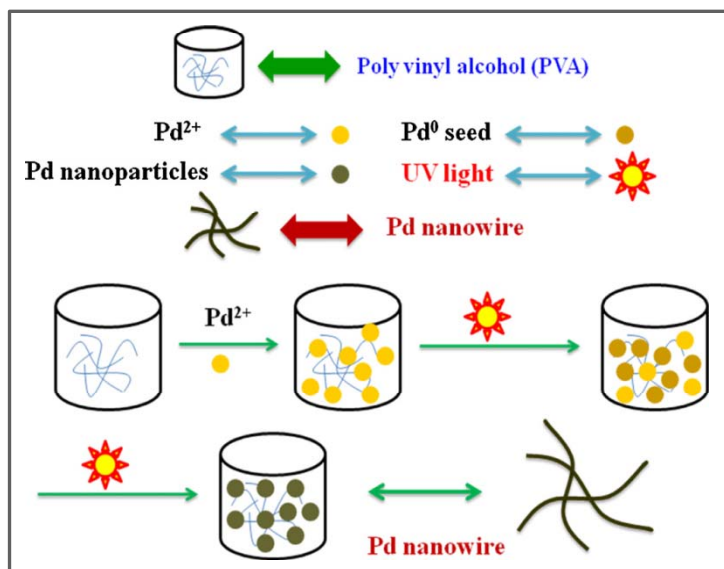
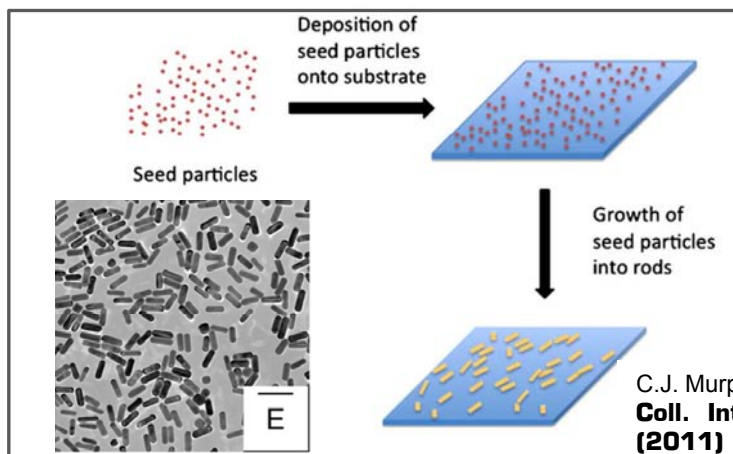
2 Tècniques de fabricació nanoestructures 1D



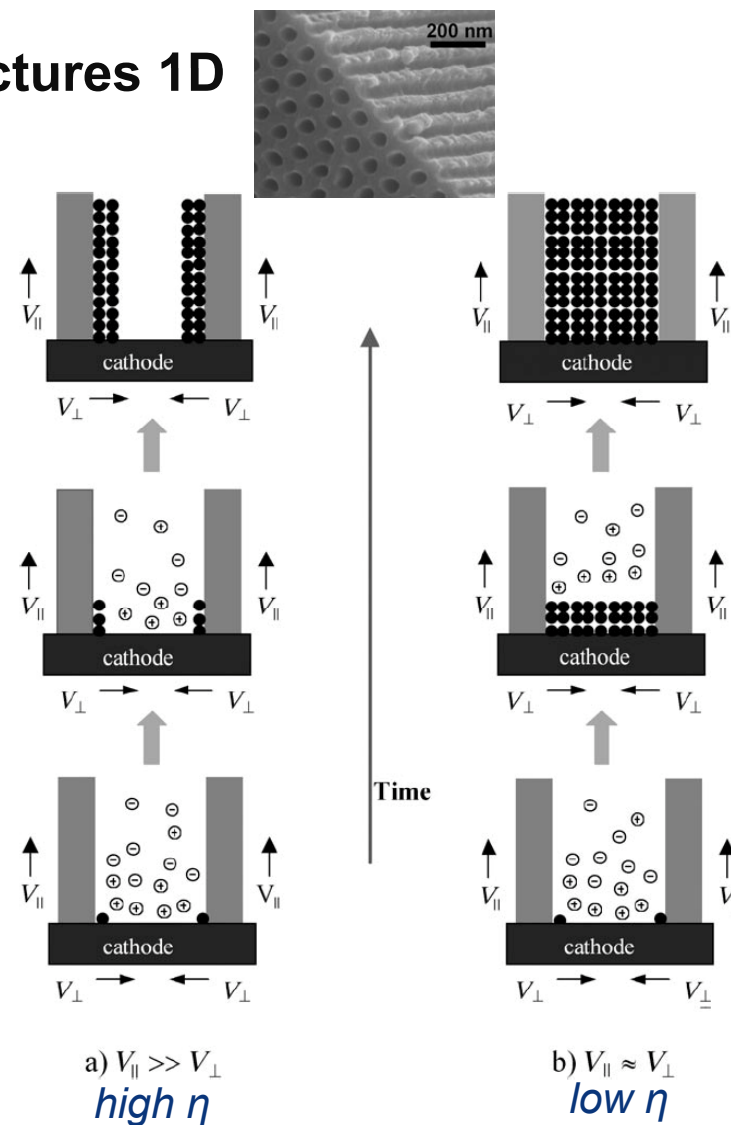
A. A. El Mel et al., *Nanotechnology* 23 (2012) 275603

A. A. El Mel et al., *Nanotechnology* 24 (2013) 265603

2 Tècniques de fabricació nanoestructures 1D



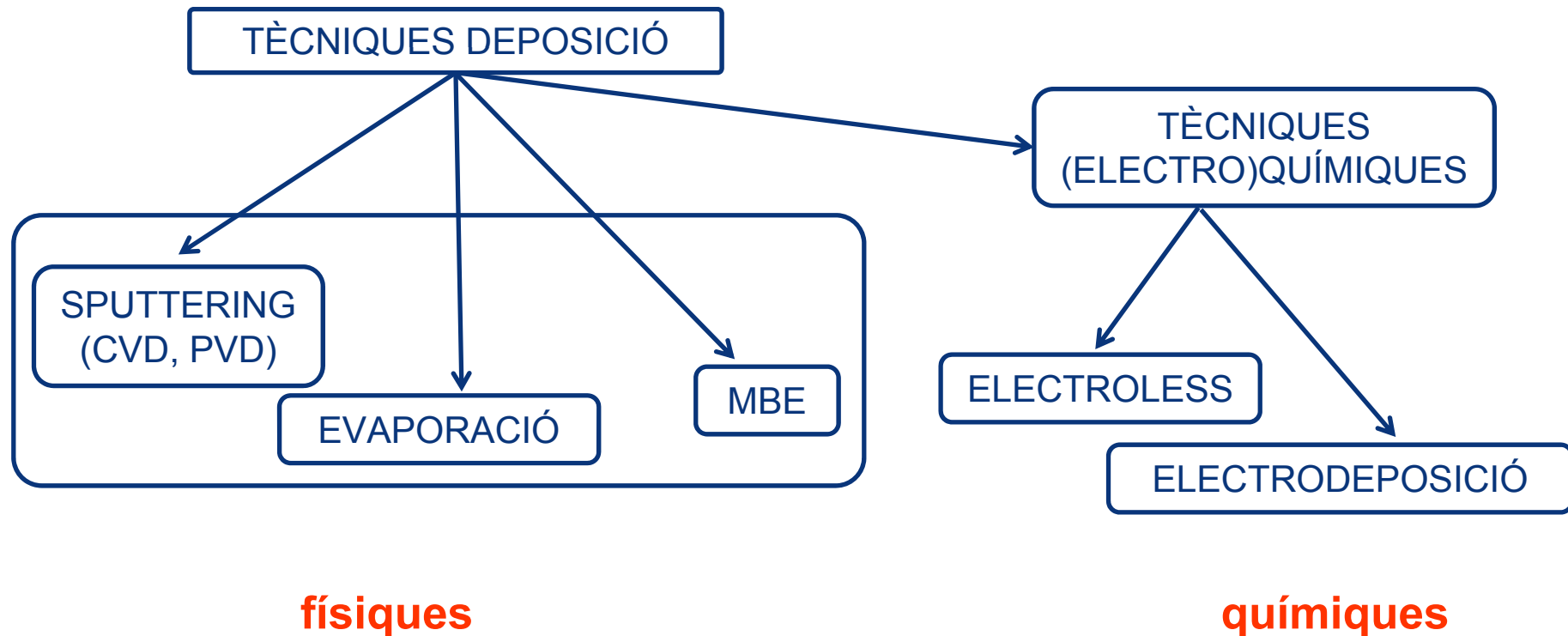
S. Kundu et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 360 (2010) 129



T. N. Narayanan et al., *J. Phys. Chem. C* 112, (2008) 14281
H. Cao et al., *ChemPhysChem* 7 (2006) 1500

2 Tècniques de fabricació nanoestructures 1D

➤ Tècniques de deposició de materials

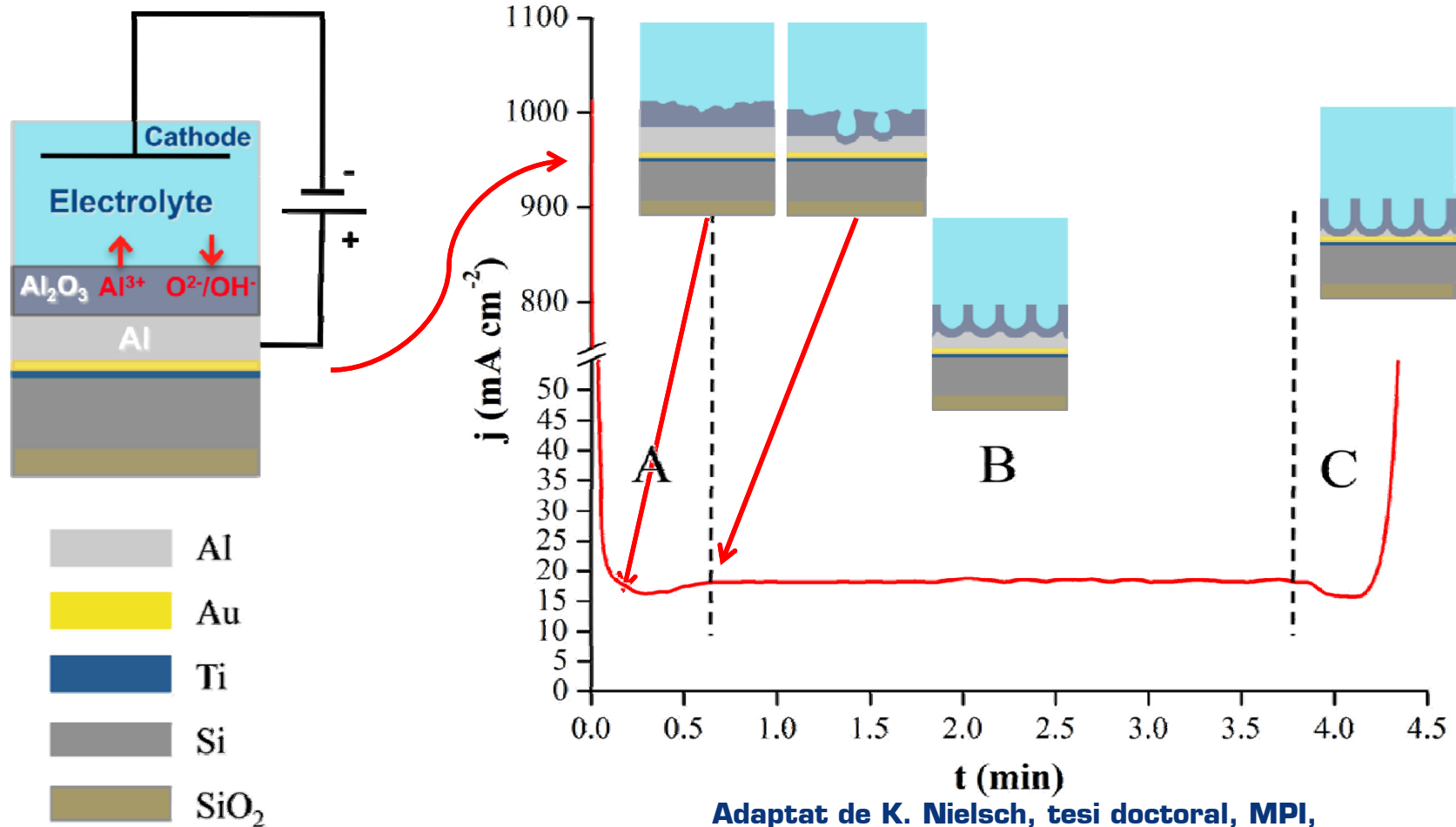


2 Exemple 1

➤ Nanofil·ls metàl·lics

1. Síntesi membranes d'alúmina

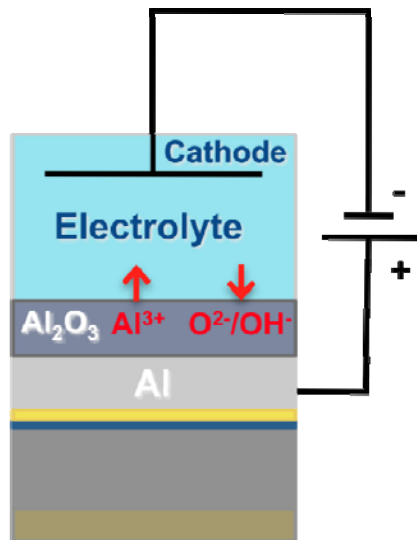
Medi àcid, baixa temperatura



Adaptat de K. Nielsch, tesi doctoral, MPI, Alemanya

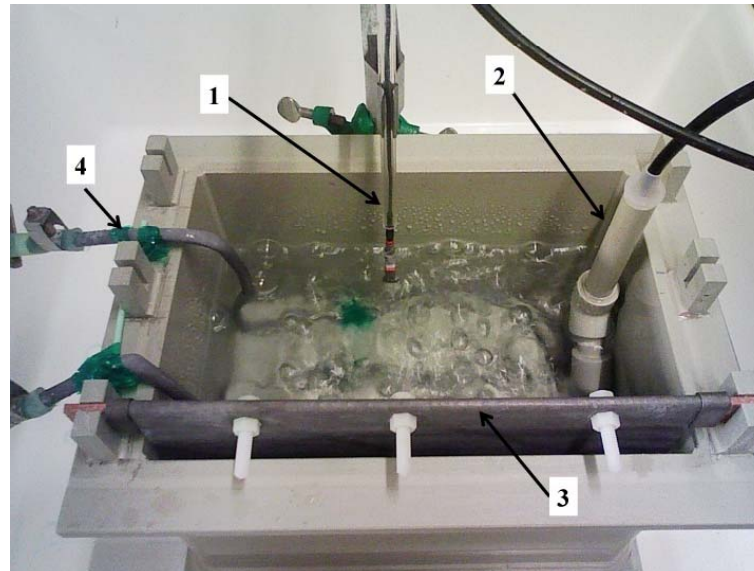
2 Exemple 1

➤ Nanofil·ls metàl·lics



	Al
	Au
	Ti
	Si
	SiO ₂

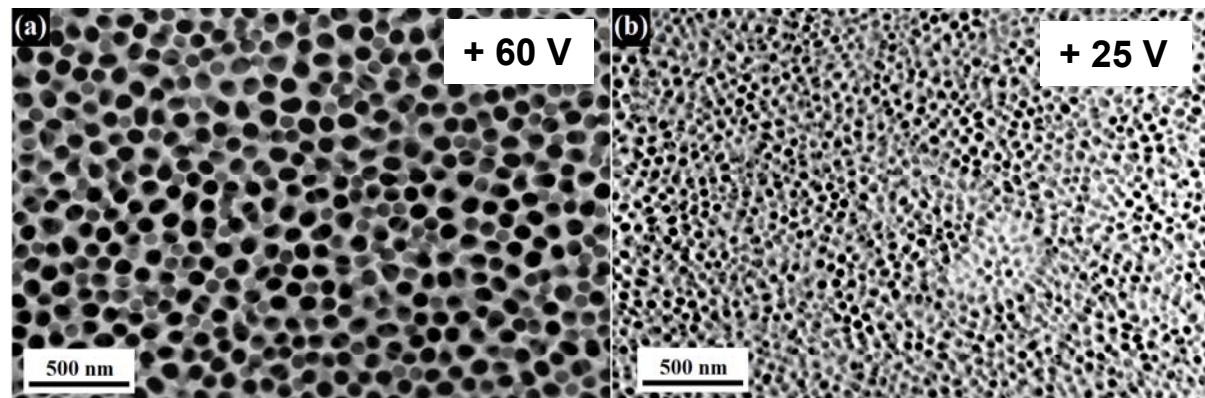
1. Síntesi membranes d'alúmina



M.A. Zeeshan, tesi doctoral, 2013

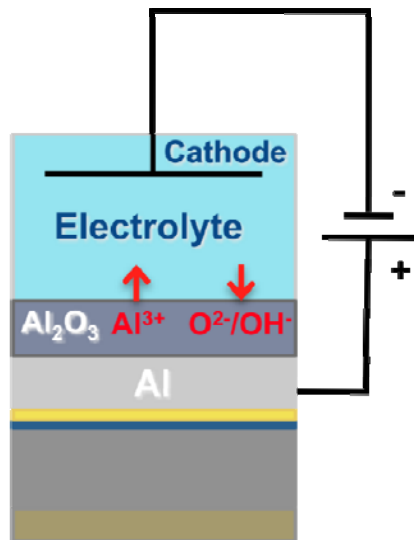
1. Peça alumini
2. Agitació N₂
3. Contraelèctrode
4. Controlador T

0.3 M àcid oxàlic, 5°C



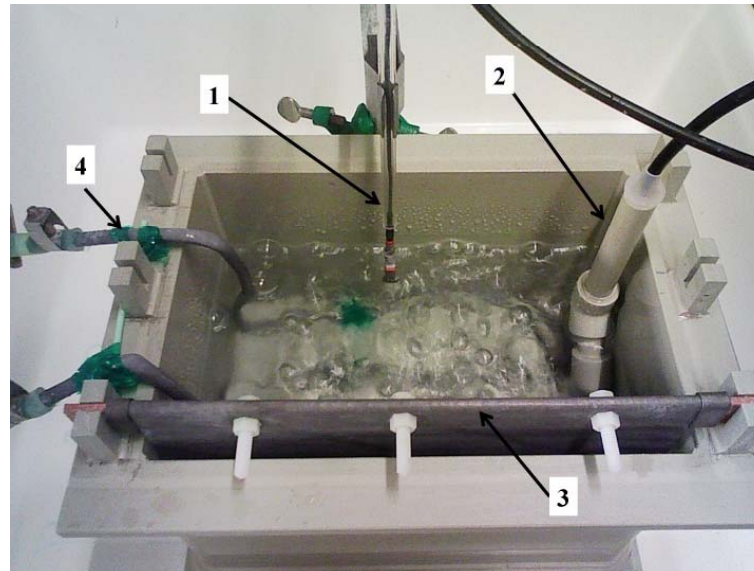
2 Exemple 1

➤ Nanofil·ls metàl·lics



	Al
	Au
	Ti
	Si
	SiO ₂

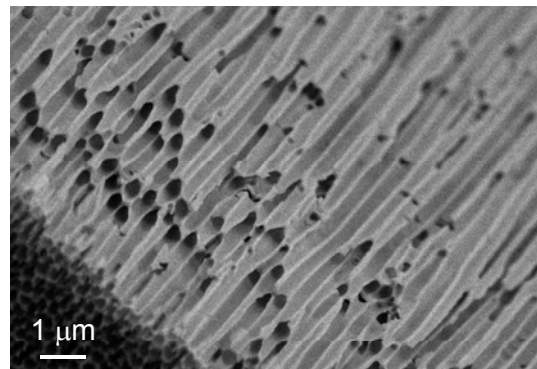
1. Síntesi membranes d'alúmina



M.A. Zeeshan, tesi doctoral, 2013

1. Peça alumini
2. Agitació N₂
3. Contraelèctrode
4. Controlador T

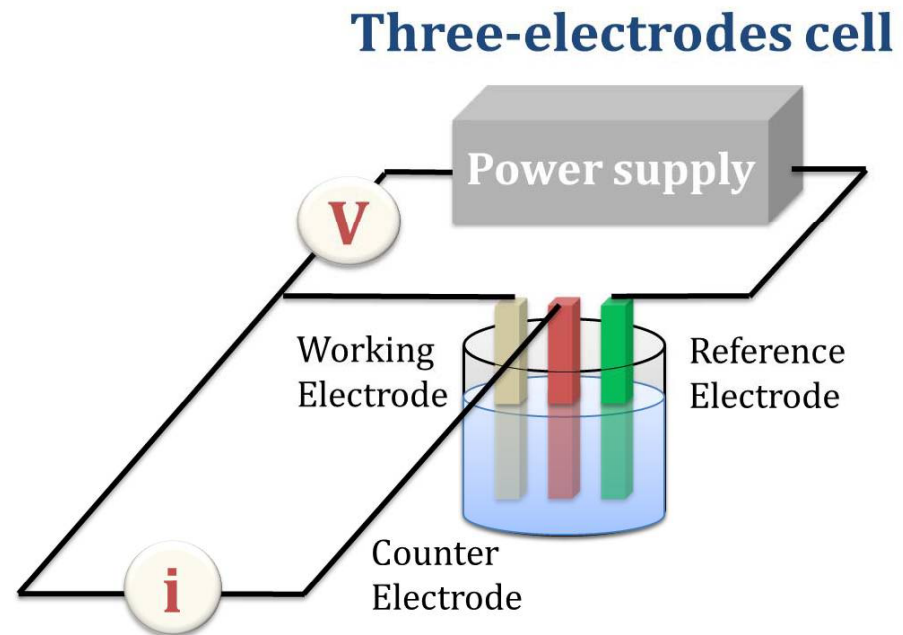
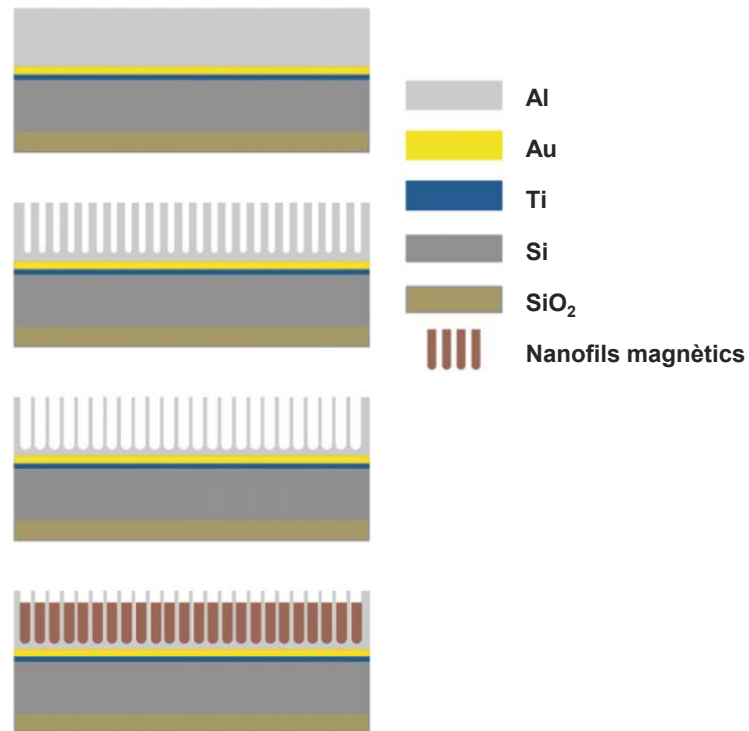
0.3 M àcid oxàlic, 5°C



2 Exemple 1

➤ Nanofil·ls metàl·lics

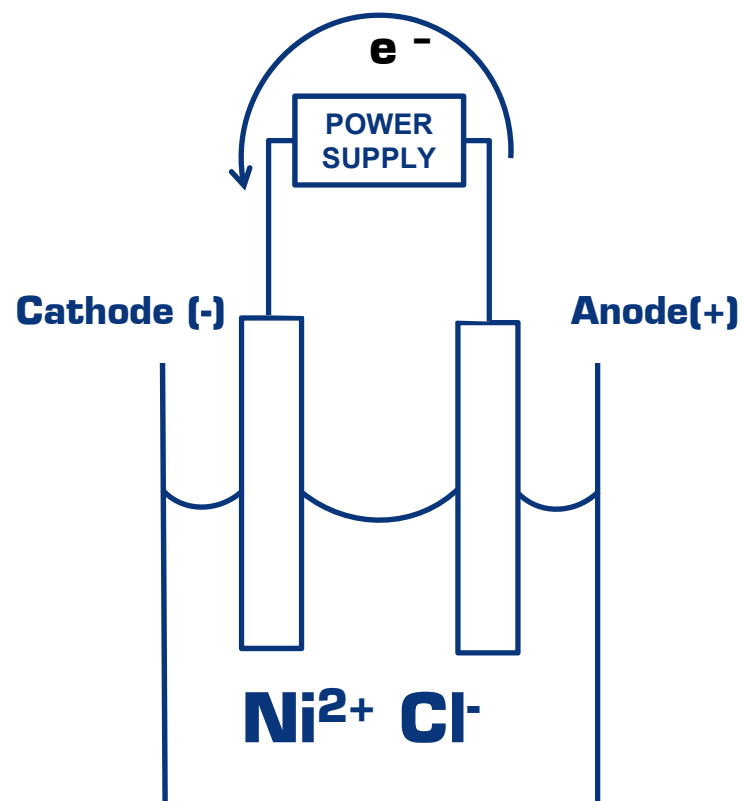
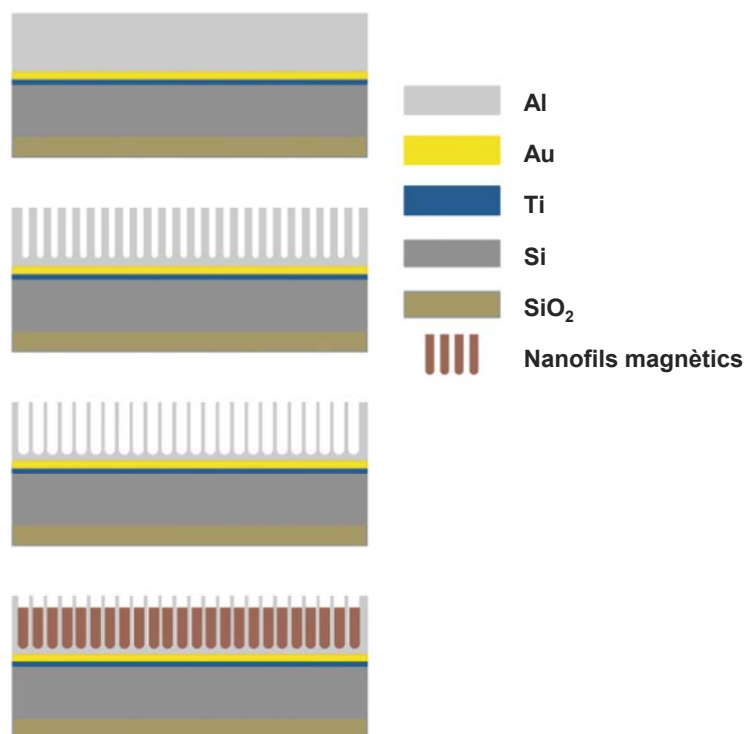
2. Electrodeposició en membranes d'alúmina



2 Exemple 1

➤ Nanofil·ls metàl·lics

2. Electrodeposició en membranes d'alúmina



Càtode (Reducció): $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(s)}$

Ànode (Oxidació): de sacrifici (a) o inert (b)

a) $\text{Ni(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$

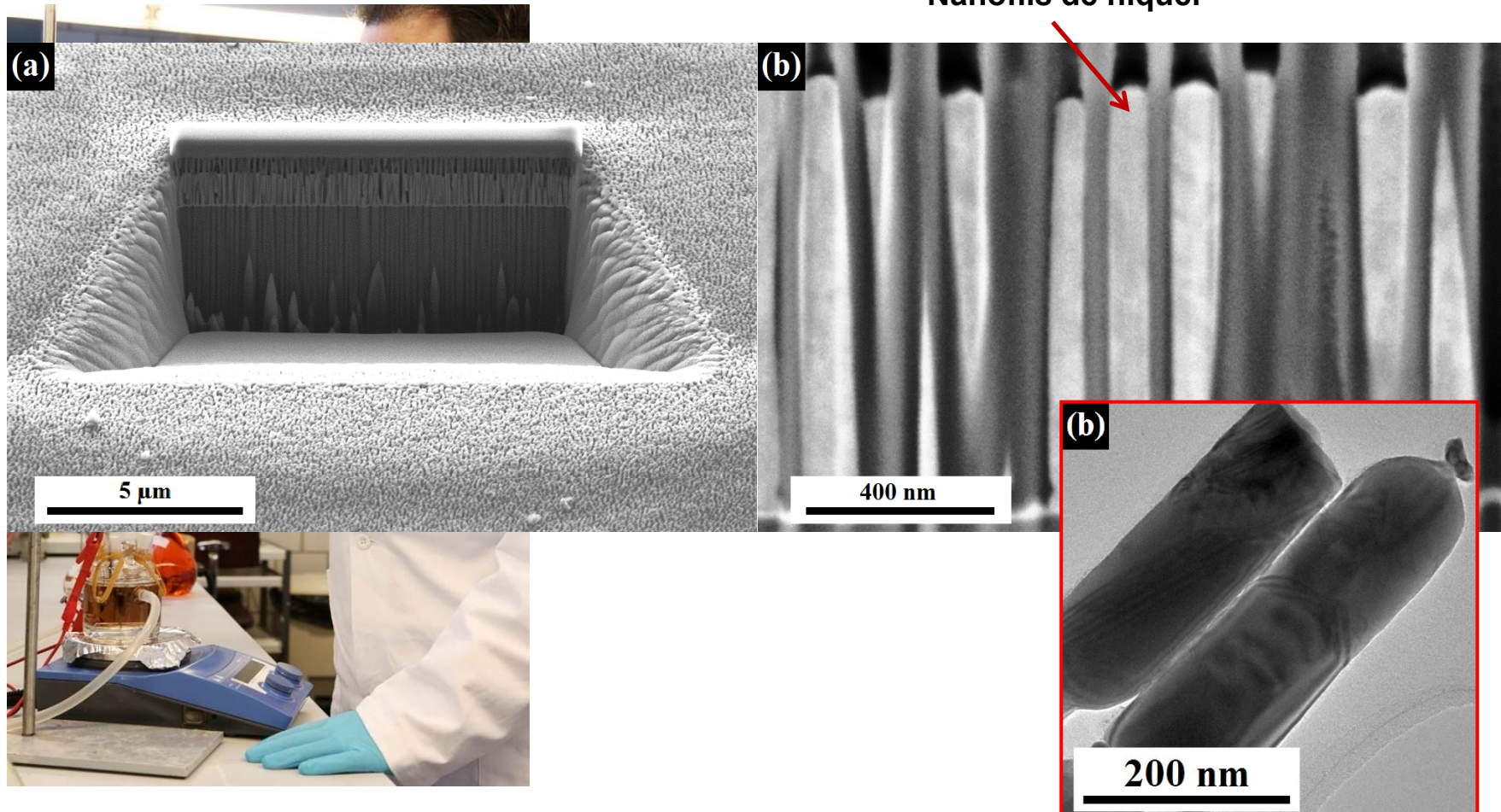
b) $\text{Pt: } 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Prada de Conflent, agost de 2013

2 Exemple 1

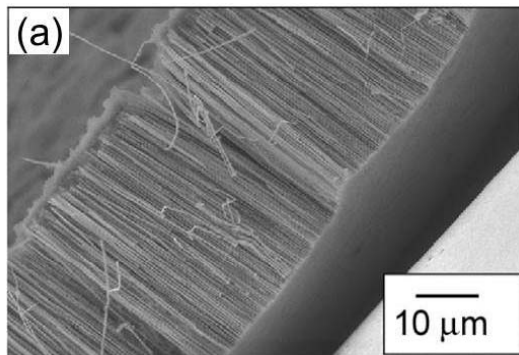
➤ Nanofils metàl·lics

Nanofils de níquel

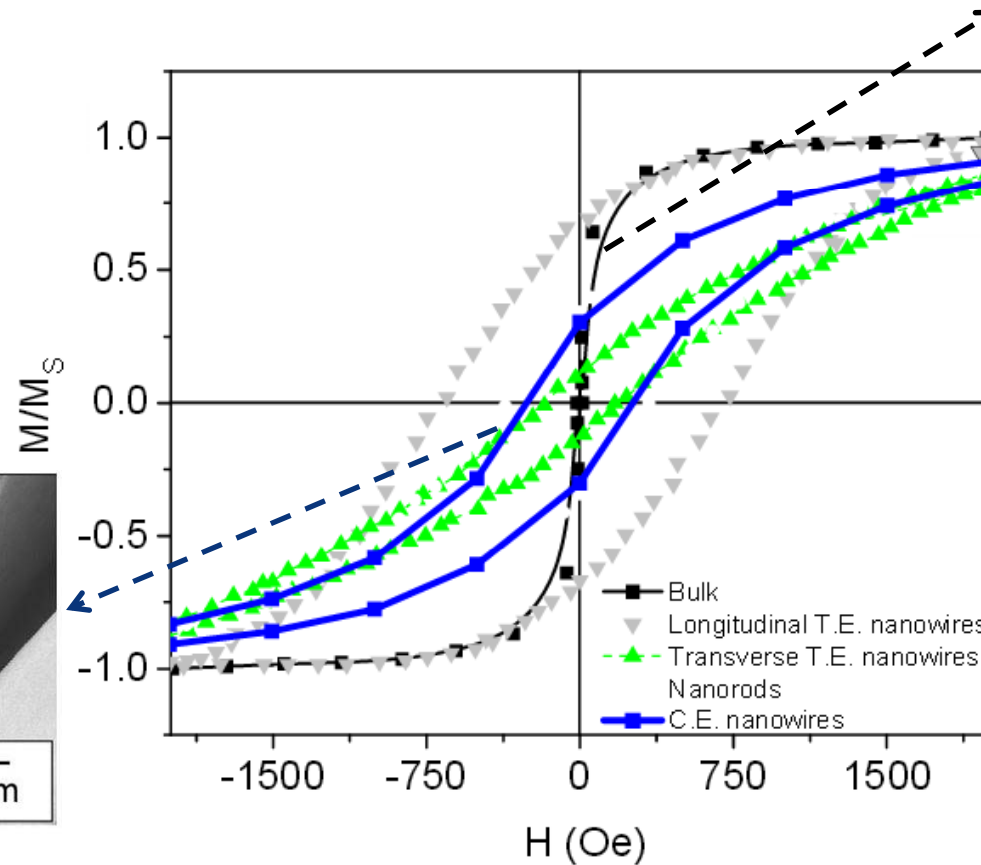


2 Exemple 1

➤ Nanofils metàl·lics



matriu nanofils Ni
10 nm diàmetre

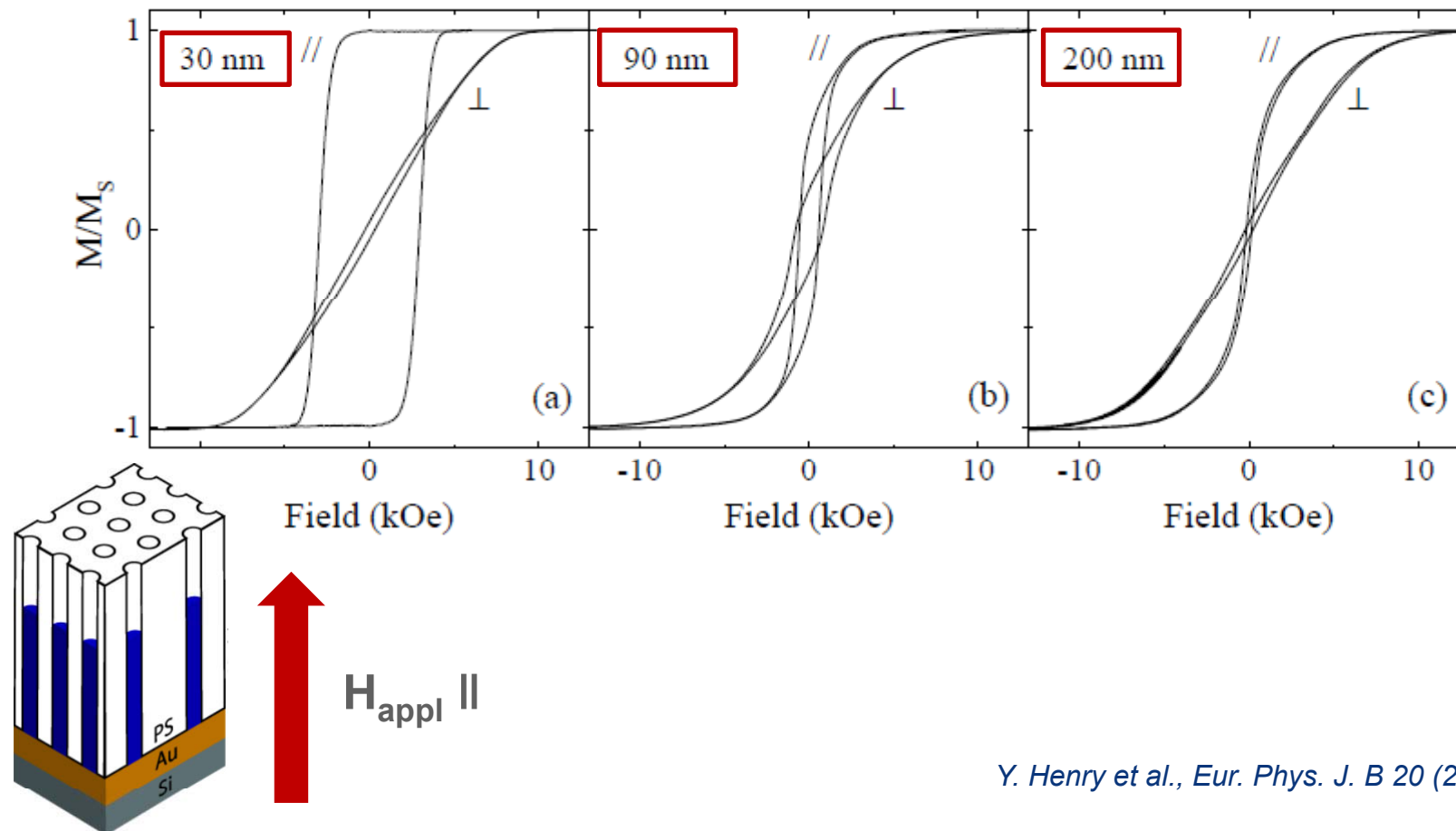


P. K. Choudhury, 2013

2 Exemple 1

➤ Nanofils metàl·lics

Matriu nanofils de cobalt diàmetre variable



Y. Henry et al., Eur. Phys. J. B 20 (2001) 35

2 Exemple 2

➤ Nanopilars de Cu-Ni

Ordered $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanopillars

Preparació substrat

1. Resin spin-coating
2. E-beam lithography
60 μm x 60 μm arrays of cylindrical holes
D = 100-200 nm L = 500 nm
3. Substrate cleaning

Electrodeposició

1. 10 min of stabilization at immersion
2. Potentiostatic mode
-0.9 $\leq E$ (V) $\leq$ -1.075
T = 30 $^{\circ}\text{C}$; 200 rpm
3. Resist stripping

Si (111) substrate

Electrodeposition
and resist stripping

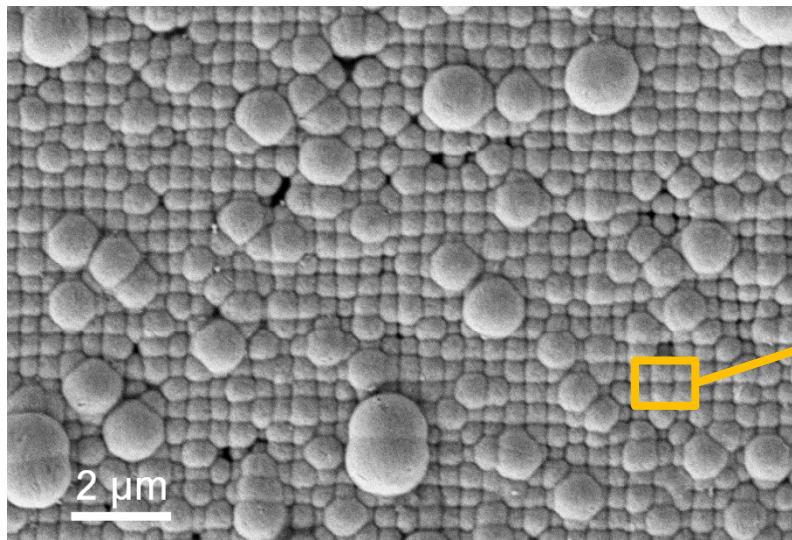
2 Exemple 2

➤ Nanopilars de Cu-Ni

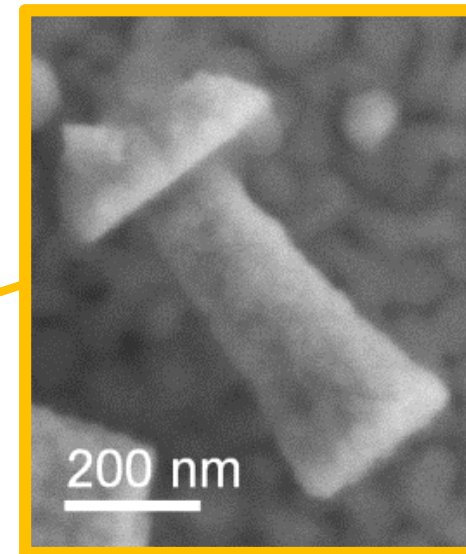
Optimització paràmetres de creixement...

... per evitar overplating

Vista des de dalt

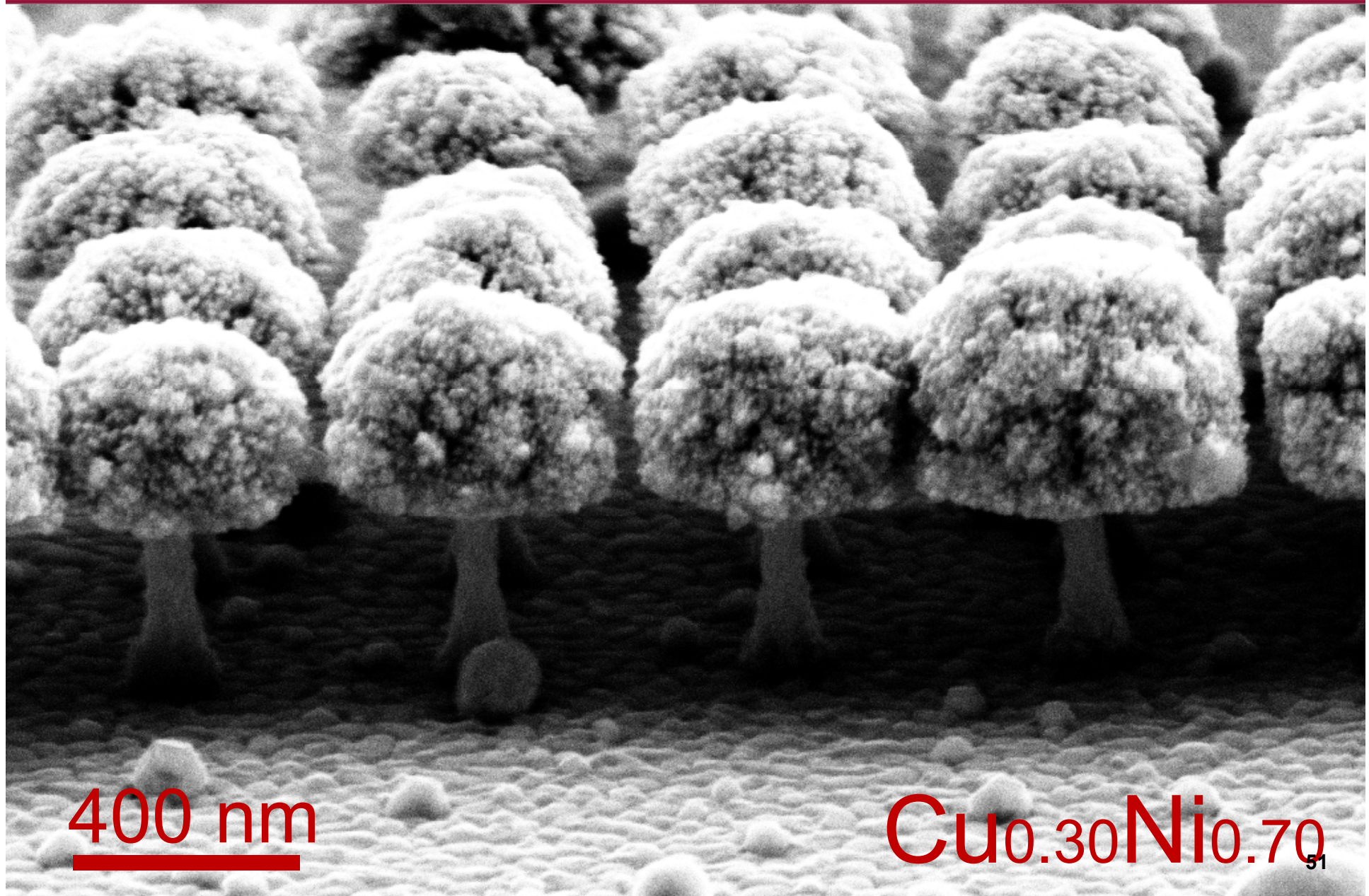


Estructures tipus bolet



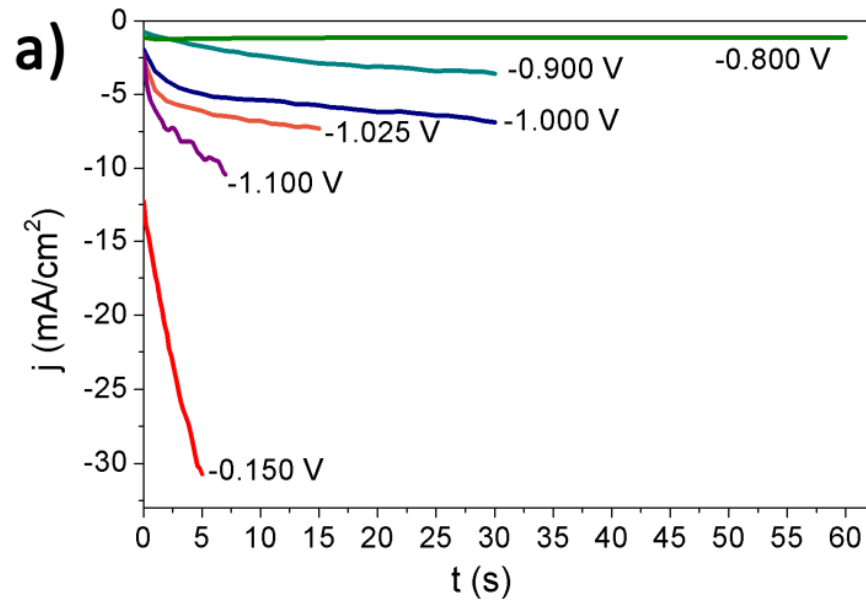
✓ Ajustar temps de deposició

El nanobosc

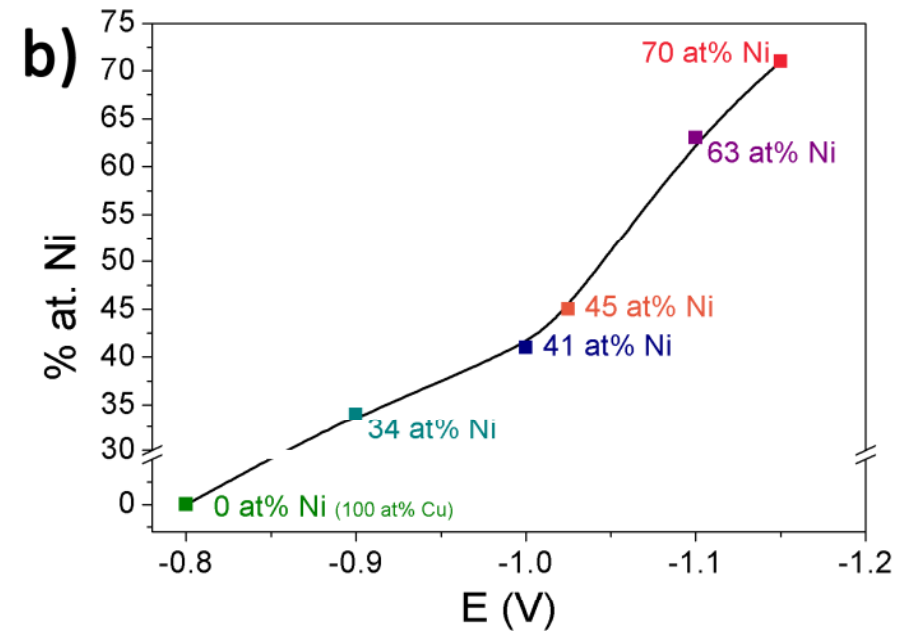
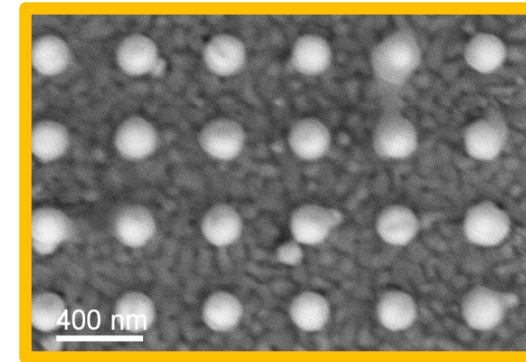


2 Exemple 2

➤ Nanopilars de Cu-Ni



Nanopilars de Cu-Ni amb diferents proporcions de *Cu* i *Ni*



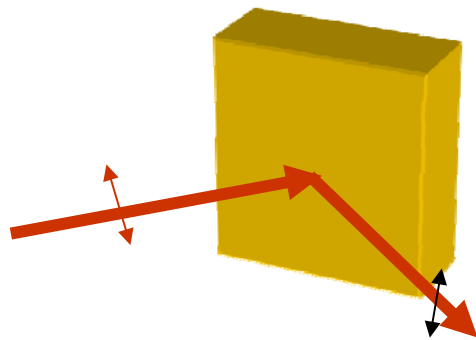
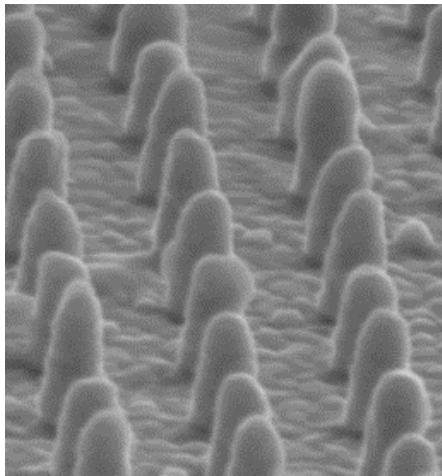
200 nm diàmetre
450 nm alçada

100 nm diàmetre
450 nm alçada

500 nm

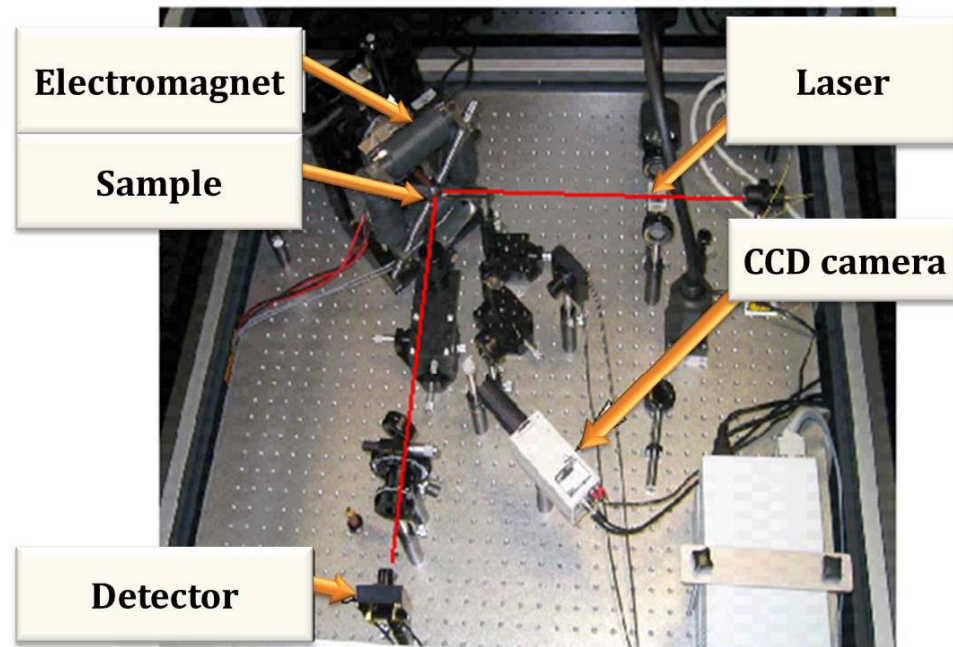
2 Exemple 2

➤ Nanopilars de Cu-Ni



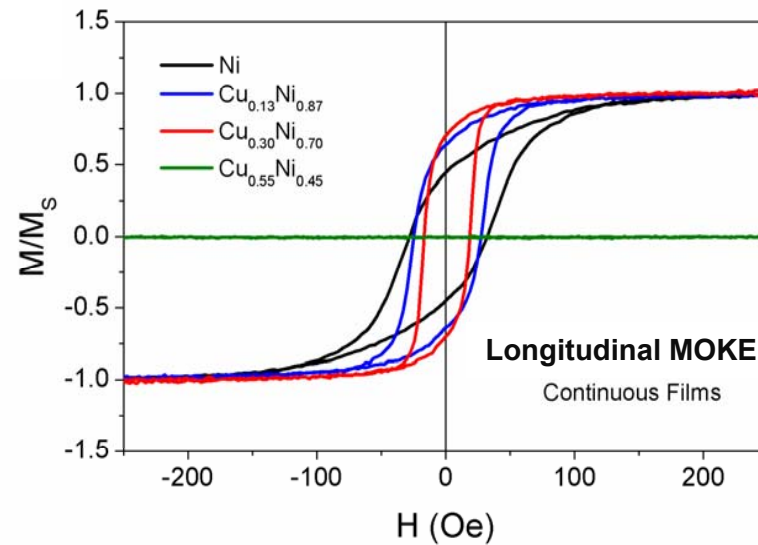
MOKE

- Superficial (30 nm)
- Local (spot 2 μm)



2 Exemple 2

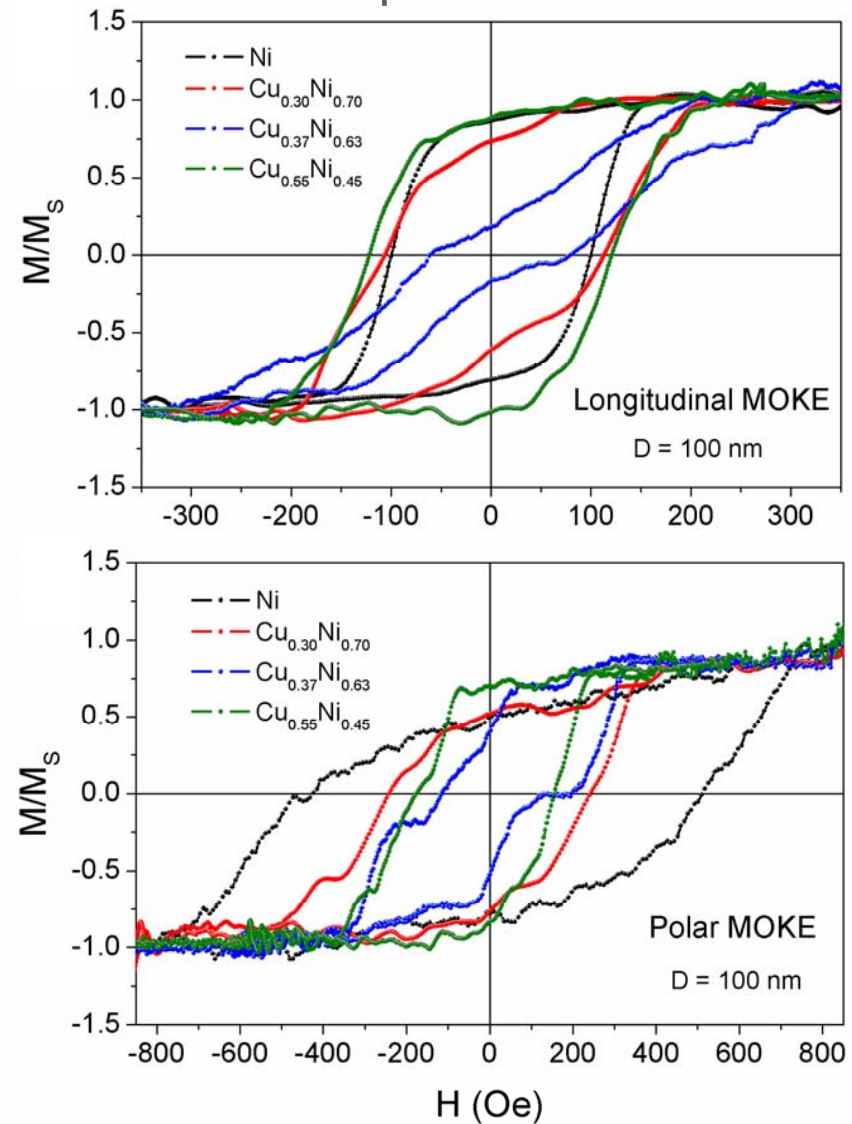
Capes de Cu-Ni



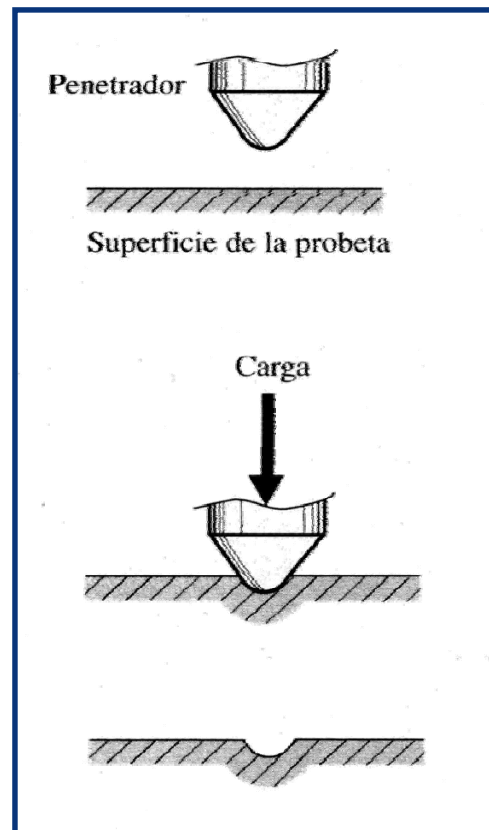
Increment H_c de 20 Oe en capes
a $H_c > 110$ Oe en nanopilars

A. Varea et al., 2013

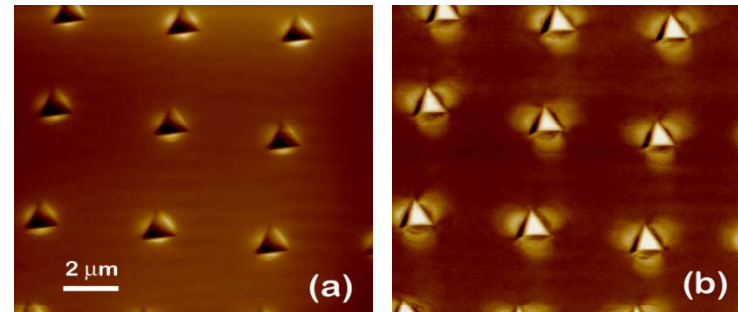
Nanopilars de Cu-Ni



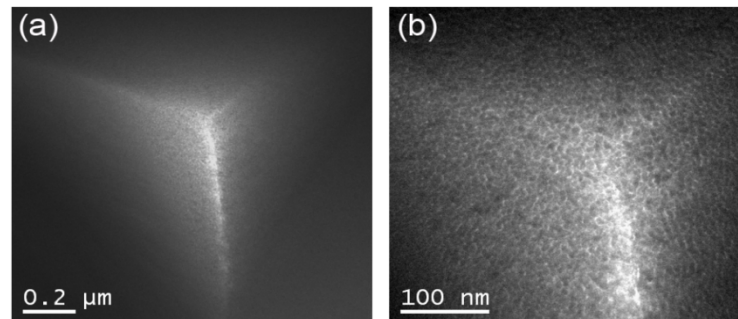
2 Exemple 3



Microscòpia forces atòmiques Microscòpia forces magnètiques



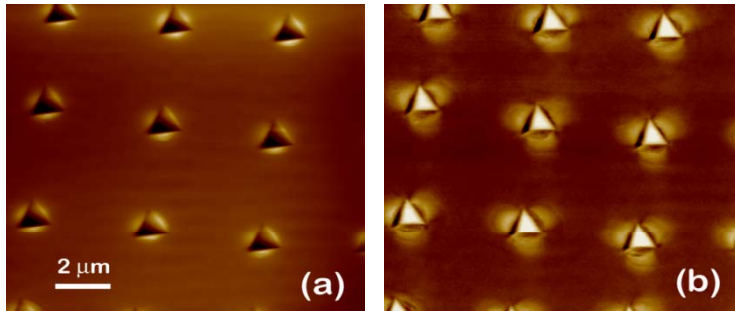
Microscòpia electrònica de transmissió



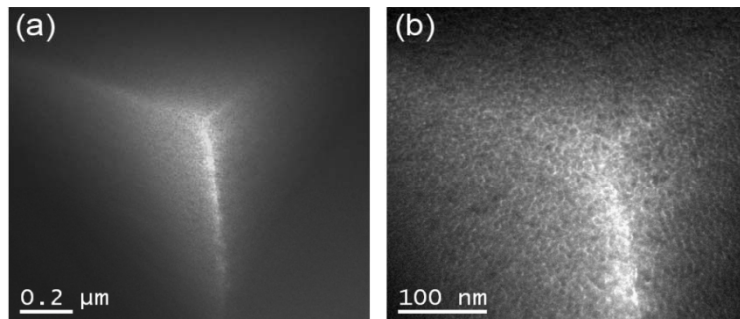
2 Exemple 3

J. Sort et al., Small 6 (2010) 1543

Microscòpia forces atòmiques Microscòpia forces magnètiques



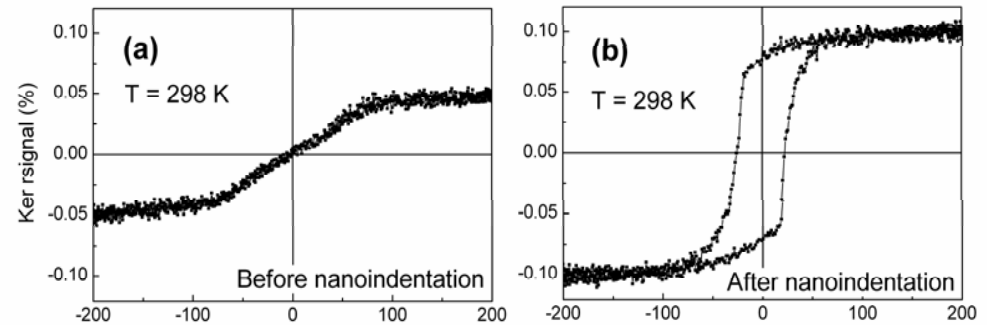
Microscòpia electrònica de transmissió



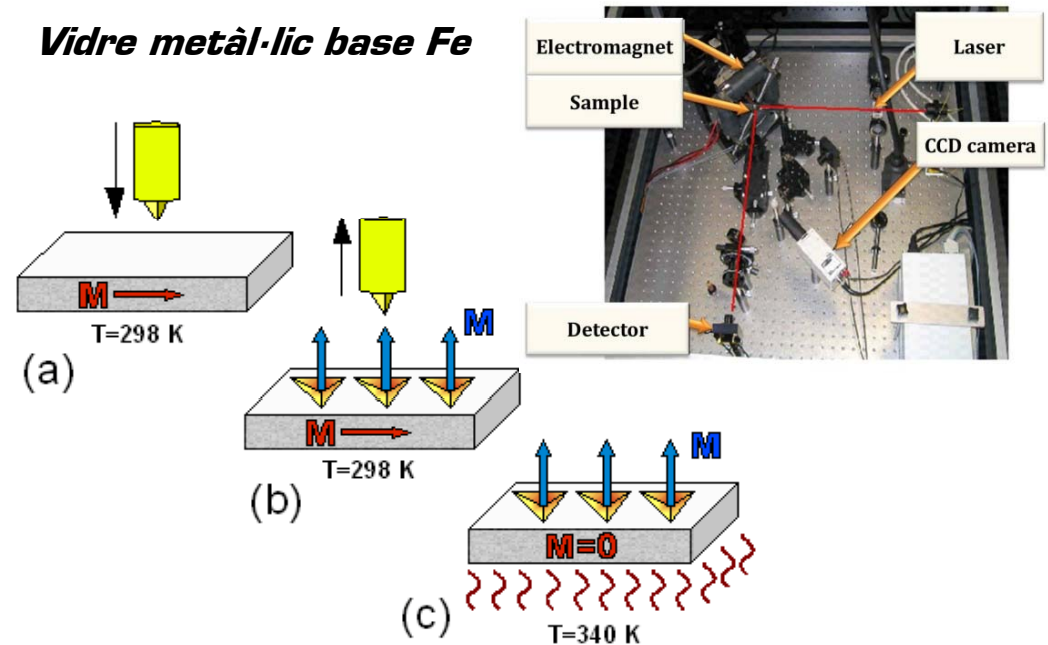
- ✓ Nanoindentació induïx cristal·lització α -Fe
- ✓ Reorientació moment magnètic en el pla a fora del pla (efecte magnetoestrictiu invers):

$$E_{\text{magneto-elastic}} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma\cos^2(\theta)$$

Efecte Kerr magneto-òptic (Polar)

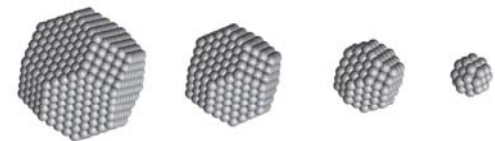


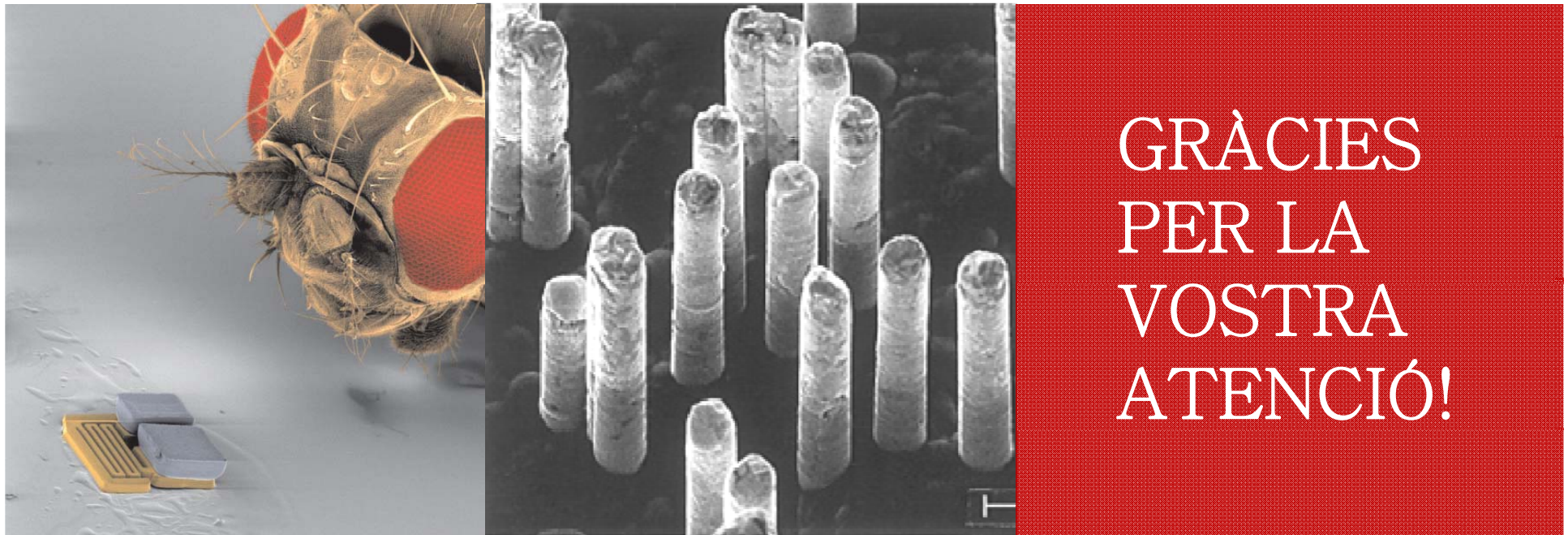
Vidre metàl·lic base Fe



3 Conclusions

- La disminució de la mida dels bits permet miniaturitzar els dispositius d'enregistrament magnètic, sense entrar en el règim del superparamagnetisme.
- Es poden fabricar nanoestructures de composició i mida controlades combinant mètodes físics i químics.
- *Efectes de mida*: augment de la coercitivitat en reduir la mida de nanoestructures magnètiques.
- La nanotecnologia ha revolucionat i revolucionarà el futur dels dispositius d'emmagatzematge i transferència de dades.





www.jordisort-icrea.cat/pellicer

... Qüestions?