



Departament de
Física Aplicada

Nanomaterials per a Nanodispositius electrònics

Núria Ferrer Anglada

Centre de Recerca en Nanoenginyeria
Universitat Politècnica de Catalunya



www.scf-iec.org

Universitat Catalana d'Estiu,
Prada de Conflent, Agost 2006



Índex

- **1- Perquè Nanos?**
 - Llei de Moore
 - Feynman: “There is plenty of room ...”
- **2- Tècniques**
 - de fabricació
 - d’observació y caracterització
 - de càlcul
- **3- Fenòmens associats**
 - Fenòmens quàntics observables
 - transport de càrrega: $I(V)$ no òhmica, bloqueig de Coulomb
 - el color depèn del tamany!
- **4- Nanotubs i nanofibres**
 - els Nanotubs de Carboni, CNT. BN, V_2O_5 , PA, PPy,...
 - Obtenció, propietats
 - aplicacions



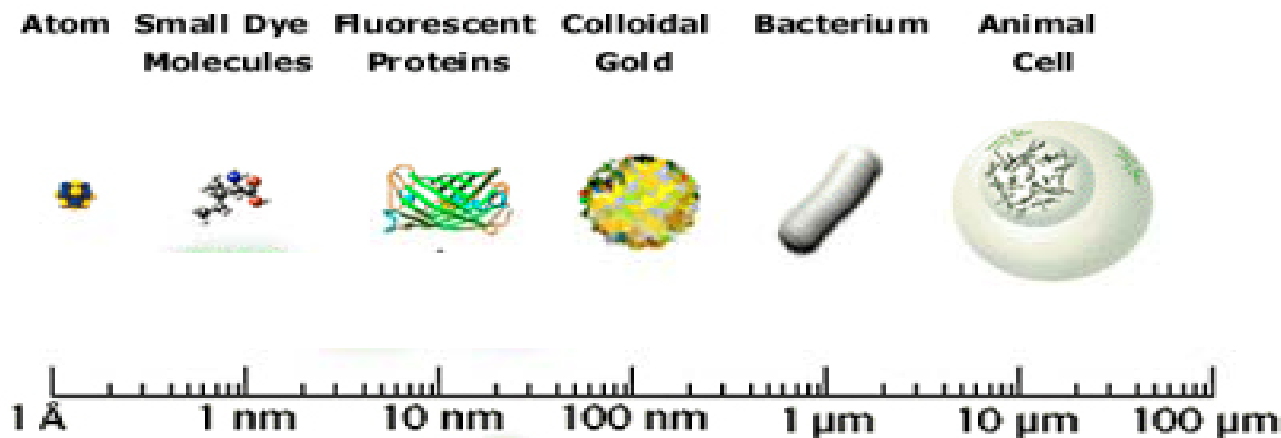
Tamanys petits

$$1 \text{ nanòmetre} = 10^{-9} \text{ m} = 1/1.000.000.000 \text{ m}$$

El nostre món material està fet d'**àtoms**. Ja ho defensava el filòsof grec Democrit, fa més de 2.400 anys.

Una gota d'aigua conté prop de 1.000.000.000.000.000.000.000 àtoms,
El tamany (el diàmetre) d'un àtom és d'una dècima de nanòmetre, un nanòmetre és la milionèssima part d' un milímetre.

La relació entre el tamany d'un àtom d'oxigen i el d'una pilota de tennis és la mateixa que entre una pilota de tennis i la Terra.





1- Perquè Nanos?

- 1965 - Llei de Moore (Gordon Moore, INTEL)

Els transistors són més i més petits :

- El número de transistors en un “xip” es x2 cada 18 - 24 mesos!
- a un preu més i més baix

- 1965: en un xip, 60 transistors
- 2004: en un chip, 1,7 bilions de transistors!

- 1960's- R. Feynman

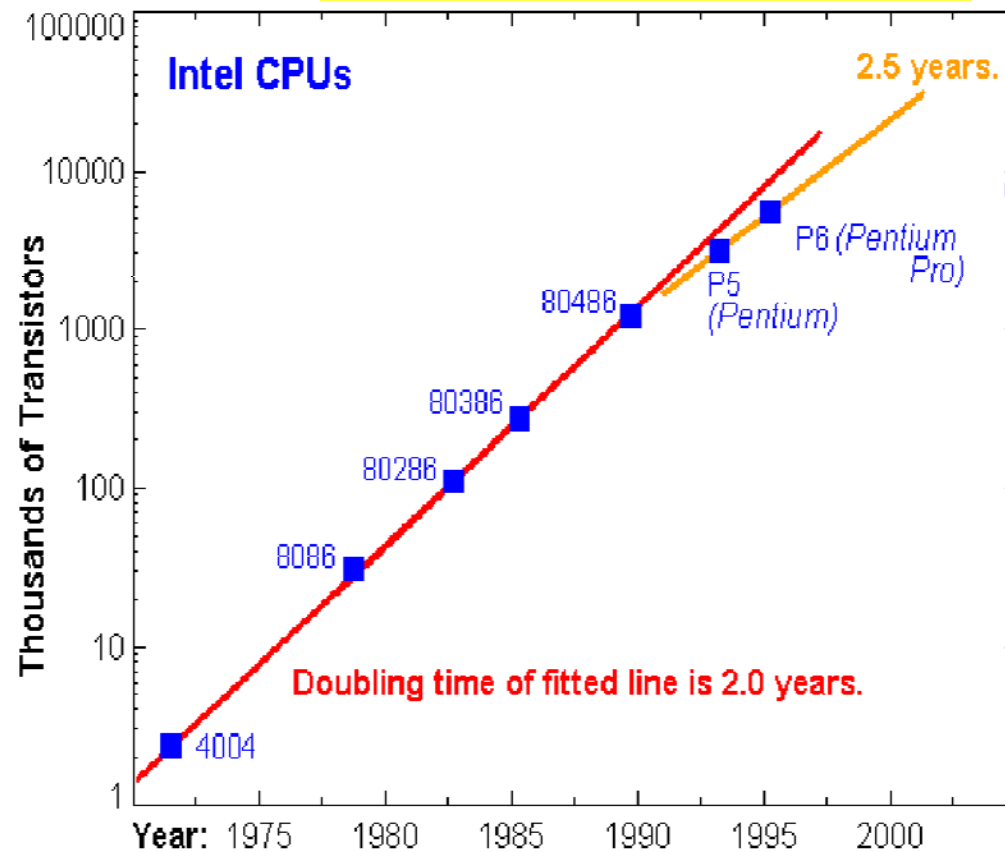
“There's Plenty of room at the Bottom”

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de
Conflent, Agost 2006



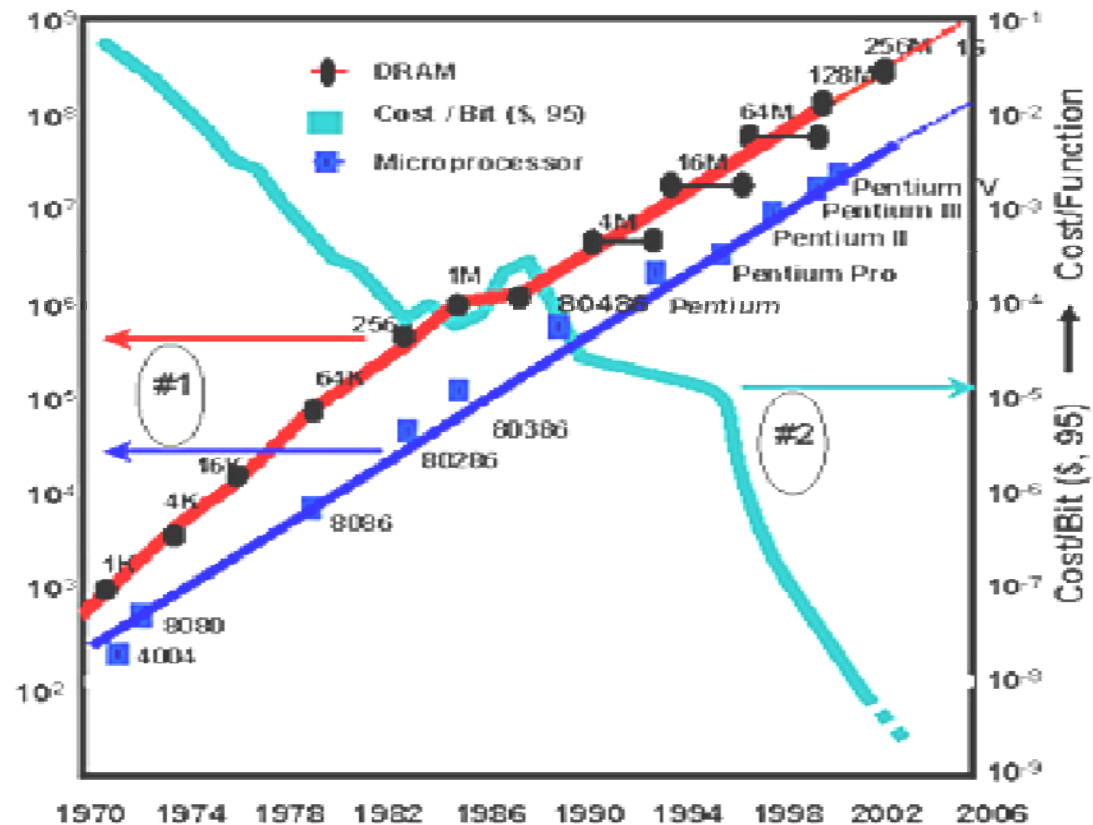
Departament de
Física Aplicada

Llei de Moore



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

Llei de Moore



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Departament de
Física Aplicada

R. Feynman

“There’s Plenty of room at the Bottom”
...hi ha molt lloc, allà baix!

- Podríem escriure els 24 volums de l’enciclopèdia Britannica en una agulla de cap?
- Sí !! si reduíssim el tamany de cada caràcter en $1/25.000$
 - 1 punt = 8 nm de diàmetre = 32 àtoms
- caldria: Millors microscopis electrònics, miniaturització, nanolitografia, ...

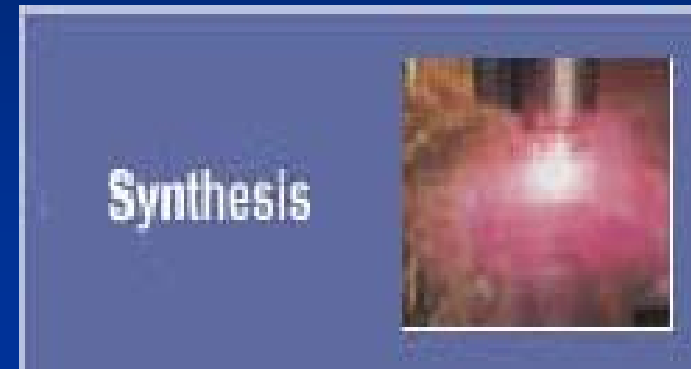
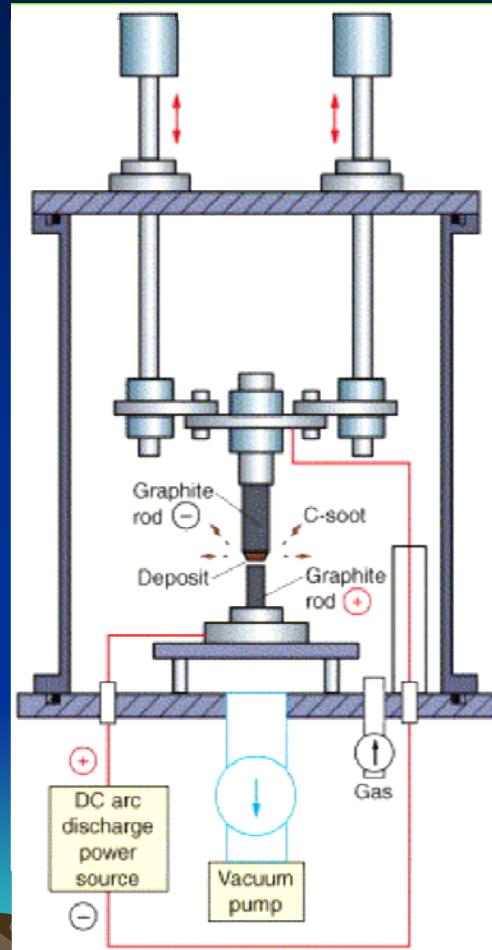


nanomaterials, nanotecnologies

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

2- Tècniques d'obtenció

Descàrrega per arc



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de
Conflent, Agost 2006

Fig. 1. Schematic diagram of CNT formation apparatus by the arc-discharge

CVD: Dipòsit químic en fase vapor

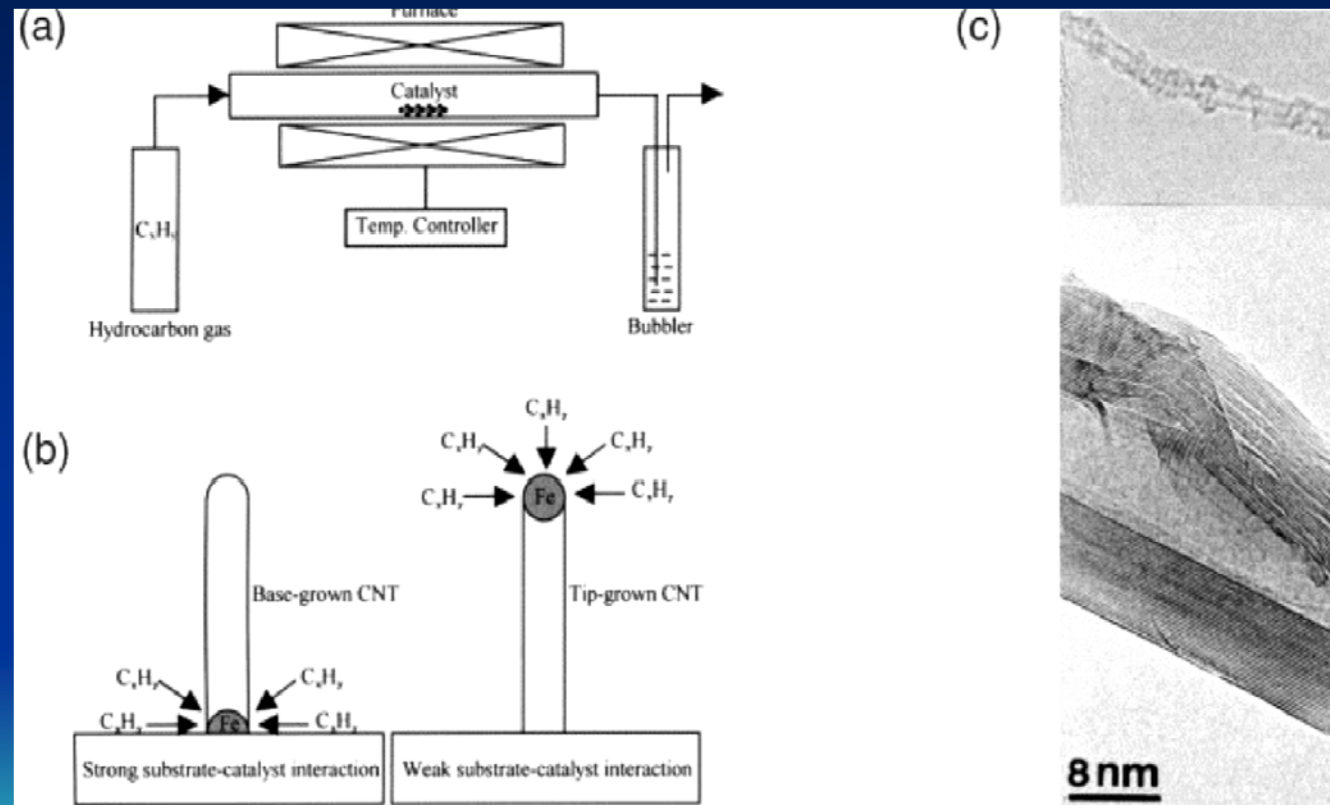


Fig. 6. (a) Schematic diagram of a CVD setup. (b) Probable models for CNT growth. (c) An example of a SWNT and a MWNT grown from camphor via CVD.

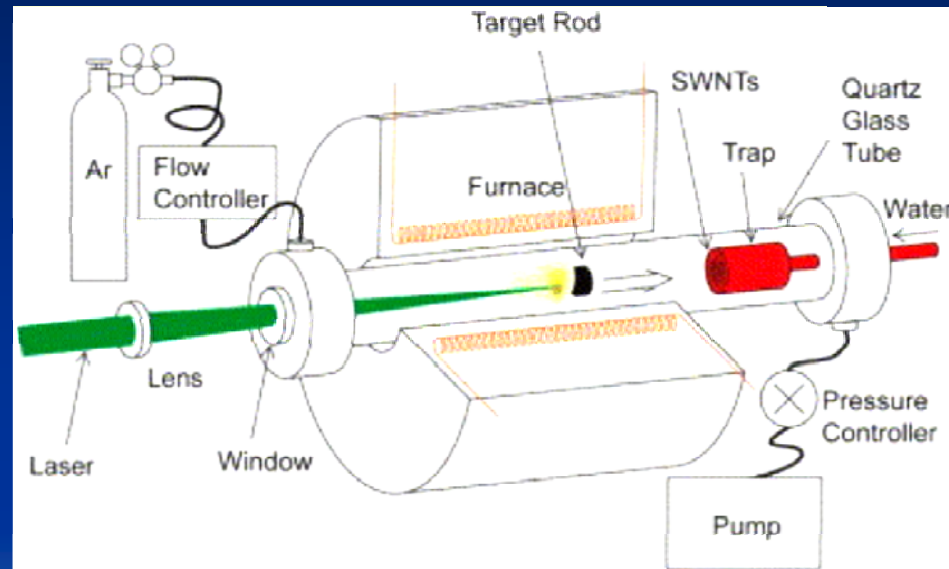


Fig. 5. Schematic diagram of the laser-furnace apparatus.



Departament de
Física Aplicada

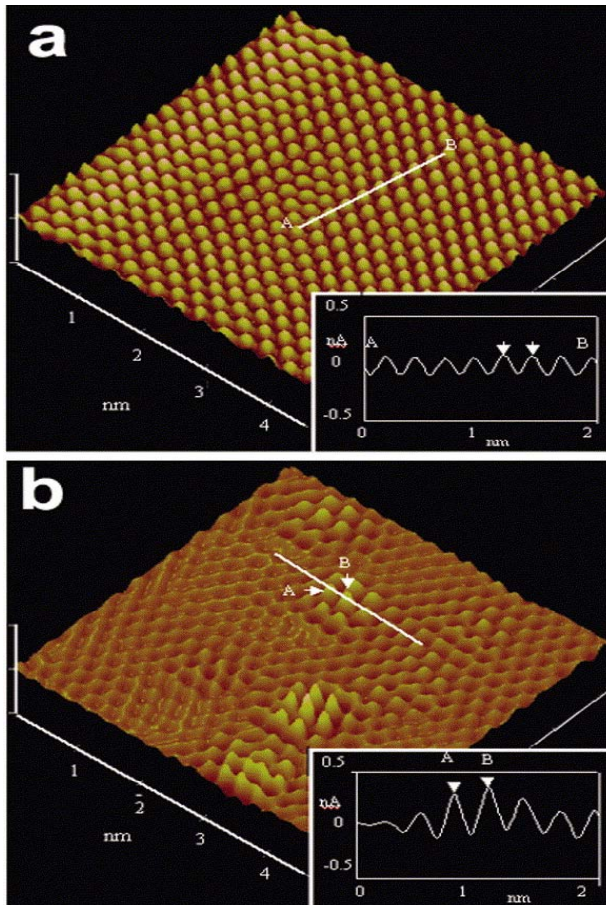
Tècniques d'observació i de caracterització

- Microscòpia electrònica:
 - TEM (per transmissió), SEM (d'escombrada)
 - HTRM (d'alta resolució)
 - Tomografia electrònica (en 3 dimensions)
 - Difracció d'electrons
- Difracció de raigs x
- Espectroscòpia òptica, UV, IR
- Sincrotró
- Espectroscòpia Raman
- AFM, STM
- Ressonància magnètica

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de
Conflent, Agost 2006



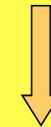
HRTM: Microscòpia Electrònica d'alta Resolució



- Segons la física quàntica:

- de Broglie: $E = hf$

$$p = h/\lambda$$



$$E = eV = p^2/2m = (h/\lambda)^2 / 2m$$

$$\lambda = h/(2meV)^{1/2}$$



λ



V



Departament de
Física Aplicada

TEM: Microscòpia Electrònica de Transmissió: Nanopartícules de Silici

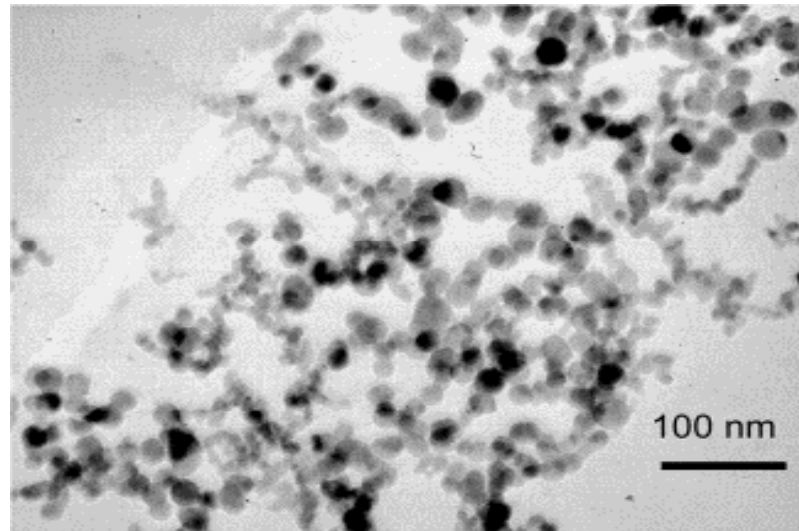
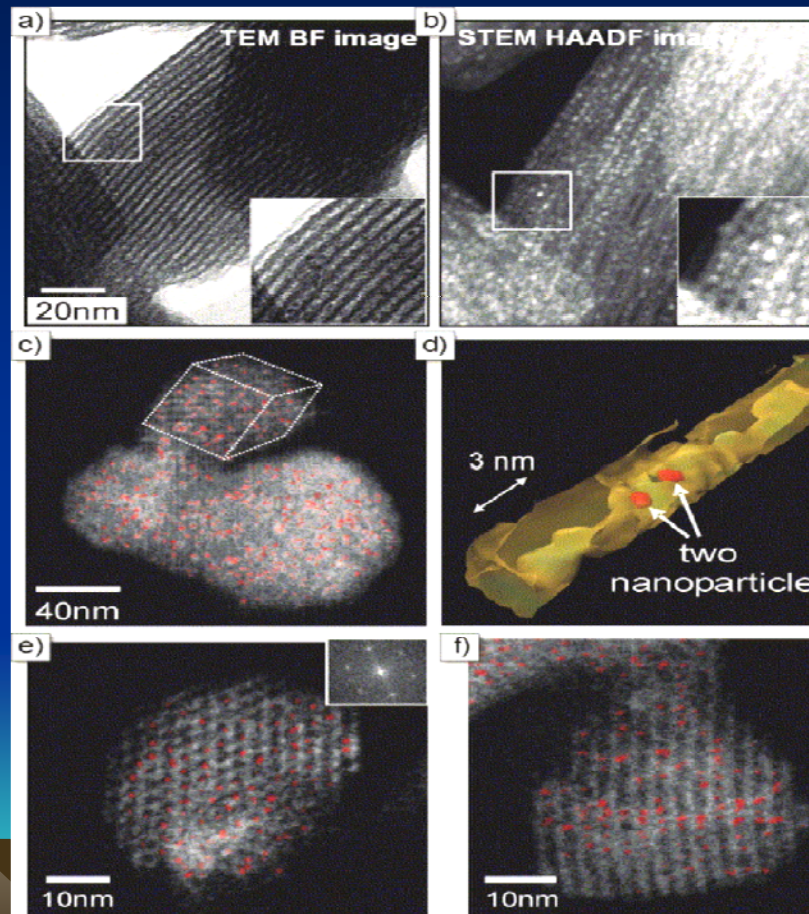


Fig. 1. TEM image of agglomerated nanoparticles typical of those produced in many vapor-phase processes. These particular particles are silicon produced by laser pyrolysis of silane, but the degree of polydispersity and agglomeration is typical of many vapor-phase processes in which no special efforts have been made to avoid agglomeration or narrow the size distribution of the primary particles.

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Tomografia electrònica



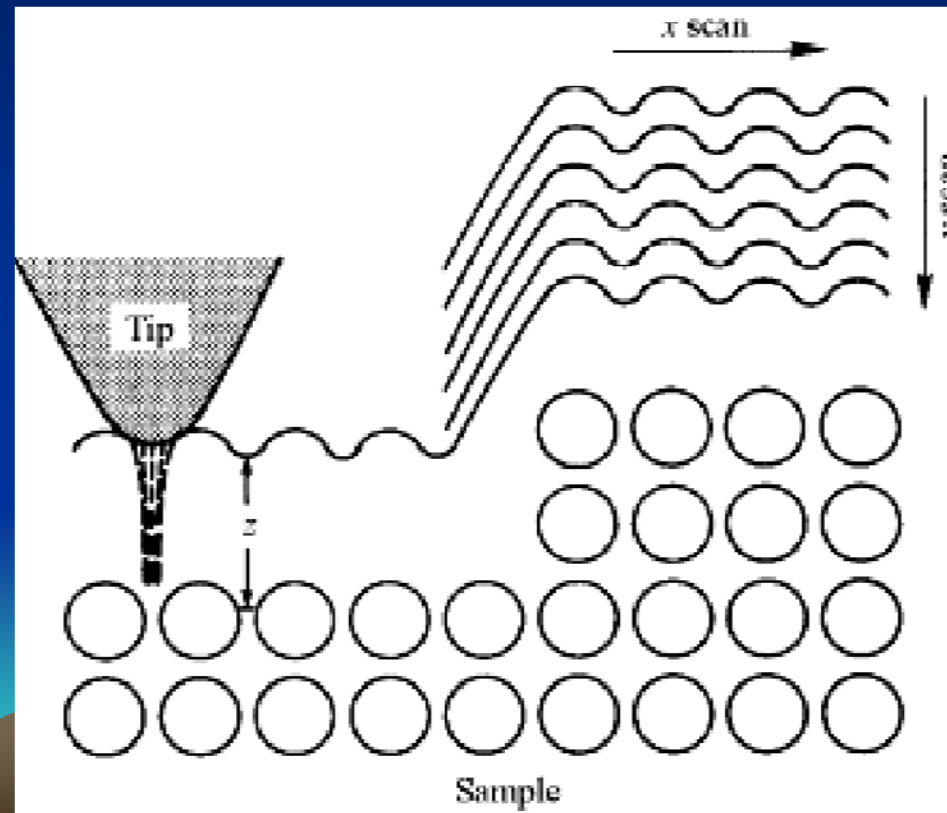
Conflent, Agost 2006



Departament de
Física Aplicada

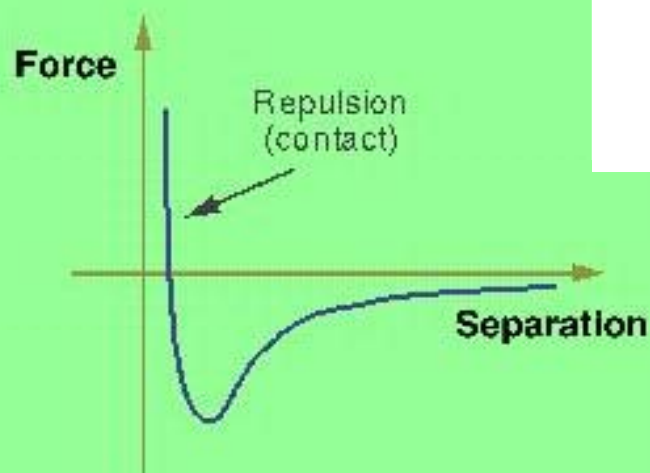
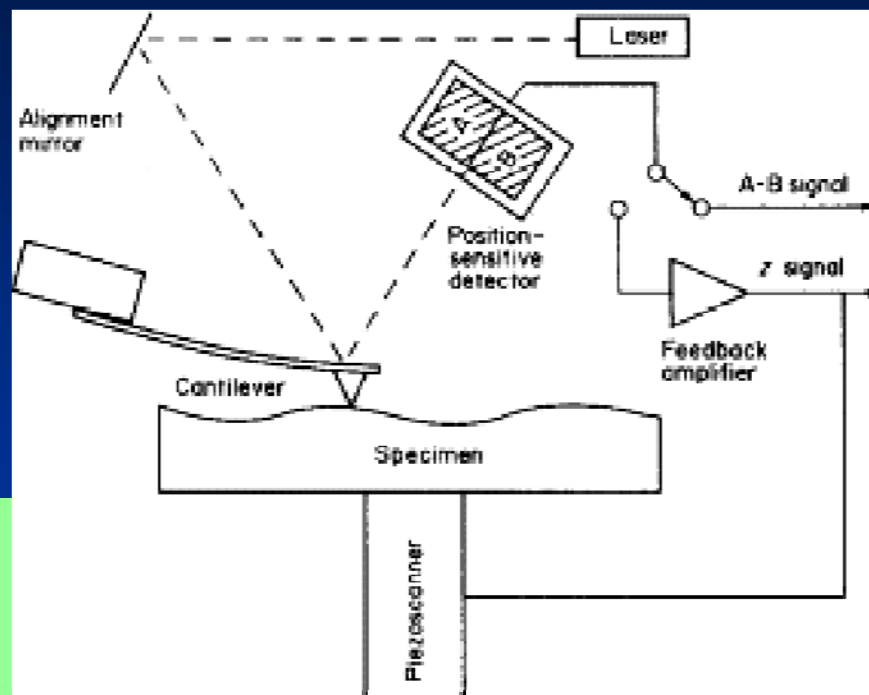
AFM

Microscòpia de Força Atòmica





AFM



Catalana d'Estiu, Prada de
nflent, Agost 2006

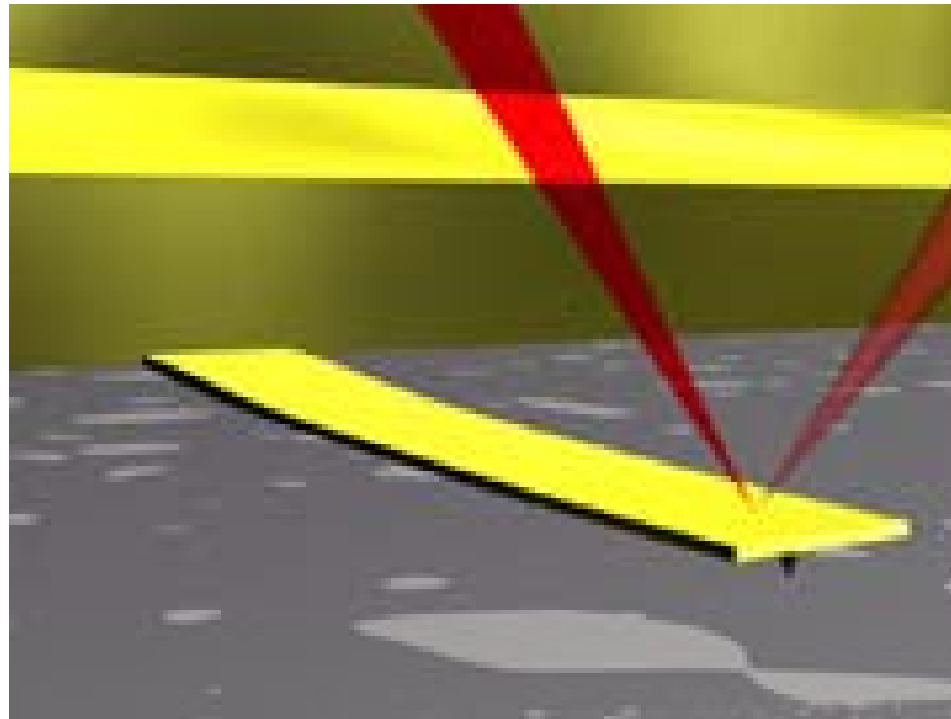


Departament de
Física Aplicada

AFM

Microscòpia de Forces Atòmiques

- La punta registra la topografia



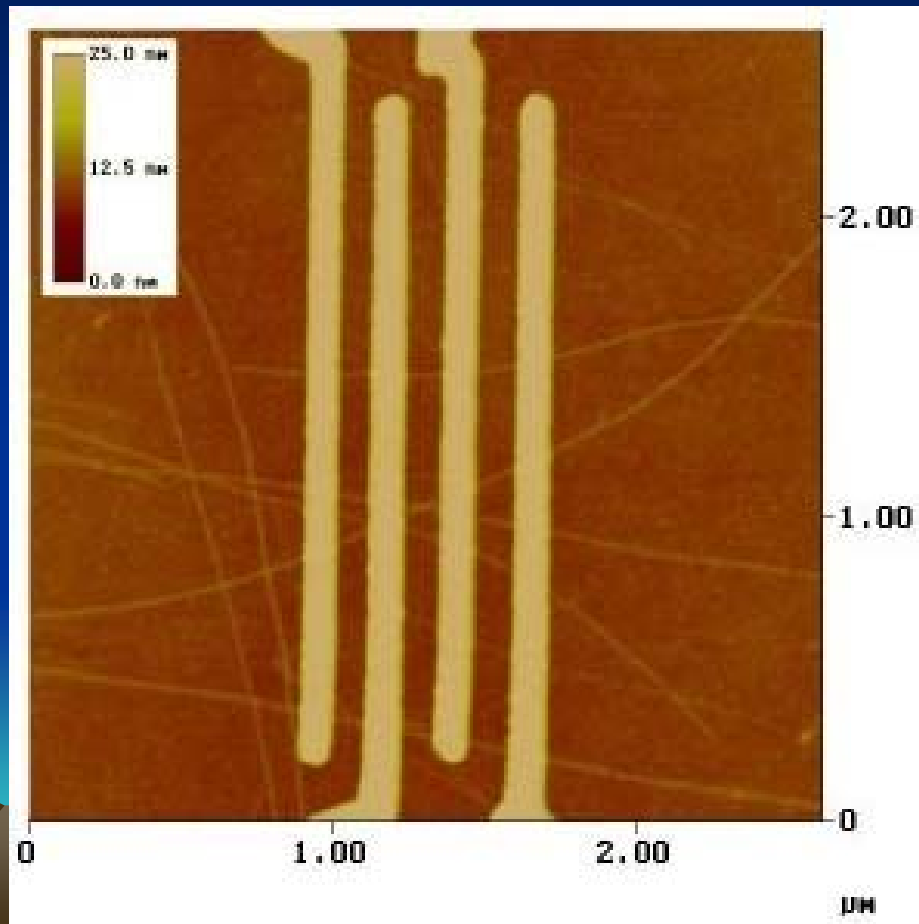
Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Departament de
Física Aplicada

AFM:

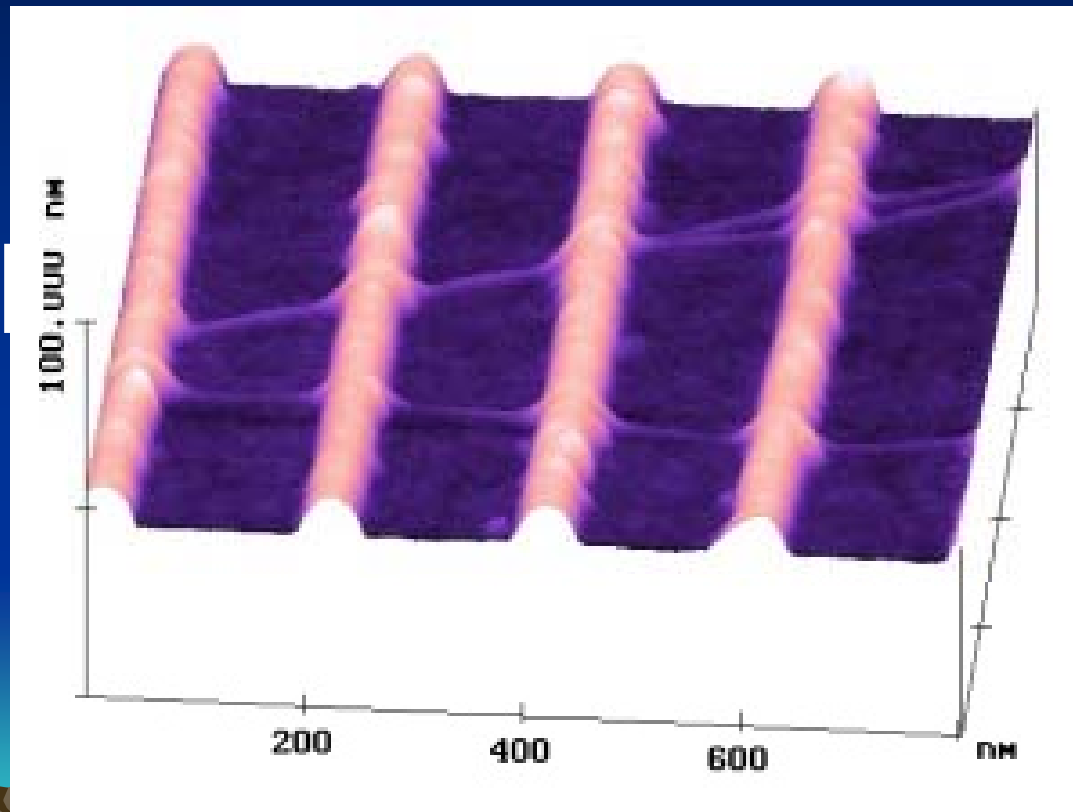
Nanofibres de V_2O_5 contactes d'or





Departament de
Física Aplicada

AFM: Nanofibres de V_2O_5 , contactes d'or (Au)



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de
Conflent, Agost 2006



Fenòmens quàntics associats als nanomaterials

–Transport de carrega: **bloqueig de Coulomb**

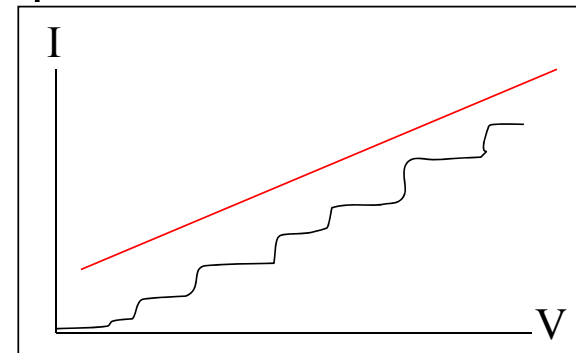
–Els electrons “no xoquen” → **R** ↓

Transport balístic, recorregut lliure mig gran

–El transport electrònic està quantificat, “a salts”:

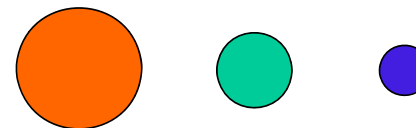
I(V) escalonada :

(No segueix la **lei de Ohm**)



–**El color depén del tamany!**

en nanopartícules coloidals
en nanoclusters d'or





Departament de
Física Aplicada

L'amplada de la banda prohibida determina el color

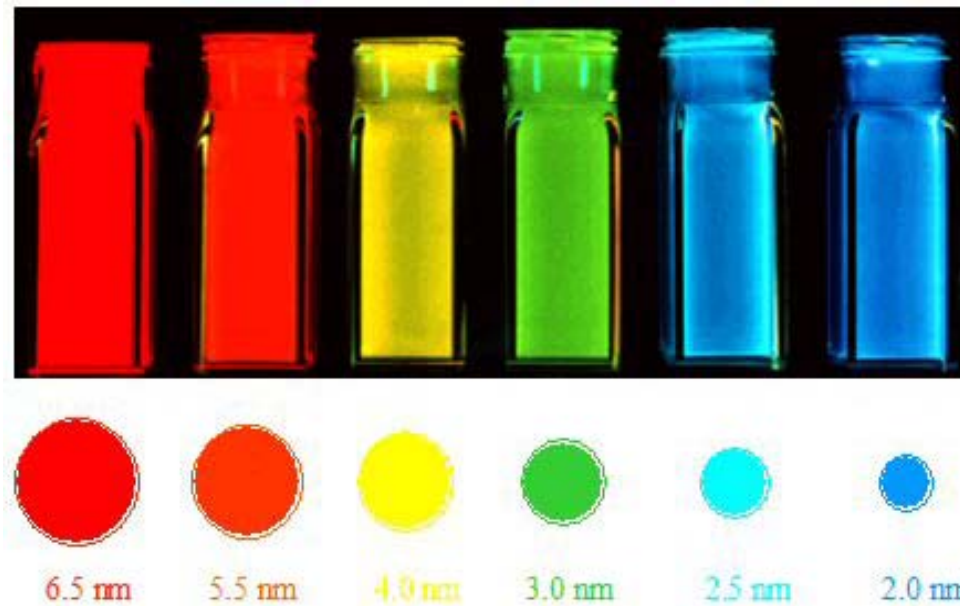


Diodes electroluminiscents de diferents colors

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

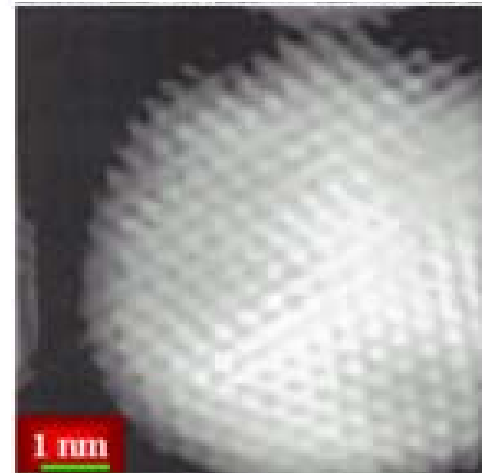
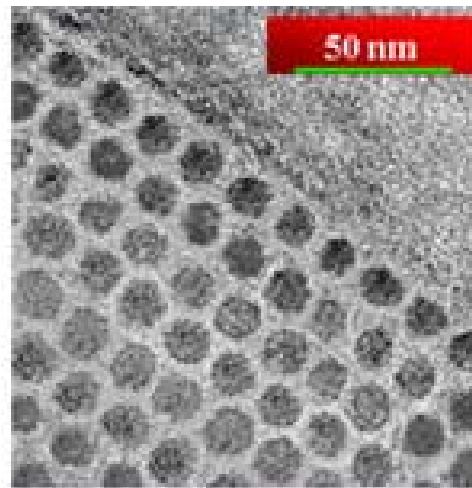


Nanopartícules semiconductores de Cd Te en suspensió



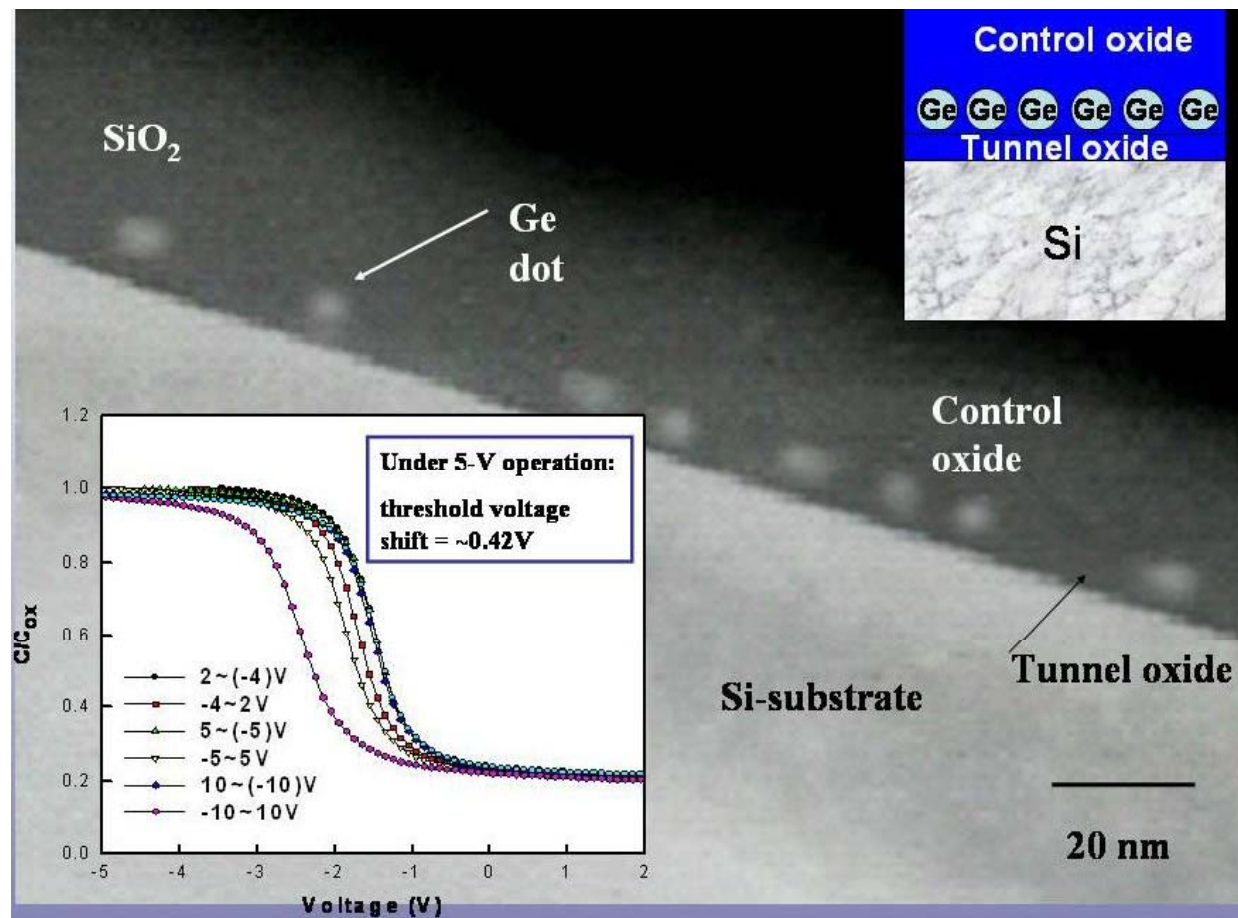
Les partícules del telurur de cadmi són fluorescentes, el color només depen del seu tamany.

“Quantum dots” en un semiconductor (modificació de l’estructura de bandes)



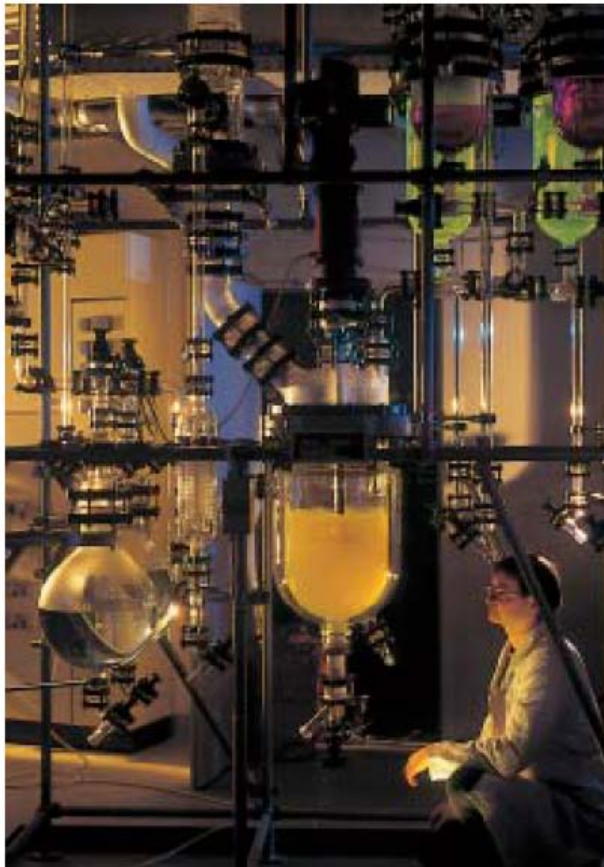
a d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

Quantum dots per memories no volàtils (semiconductor MOS)



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

Diseny de materials a escala nanomètrica



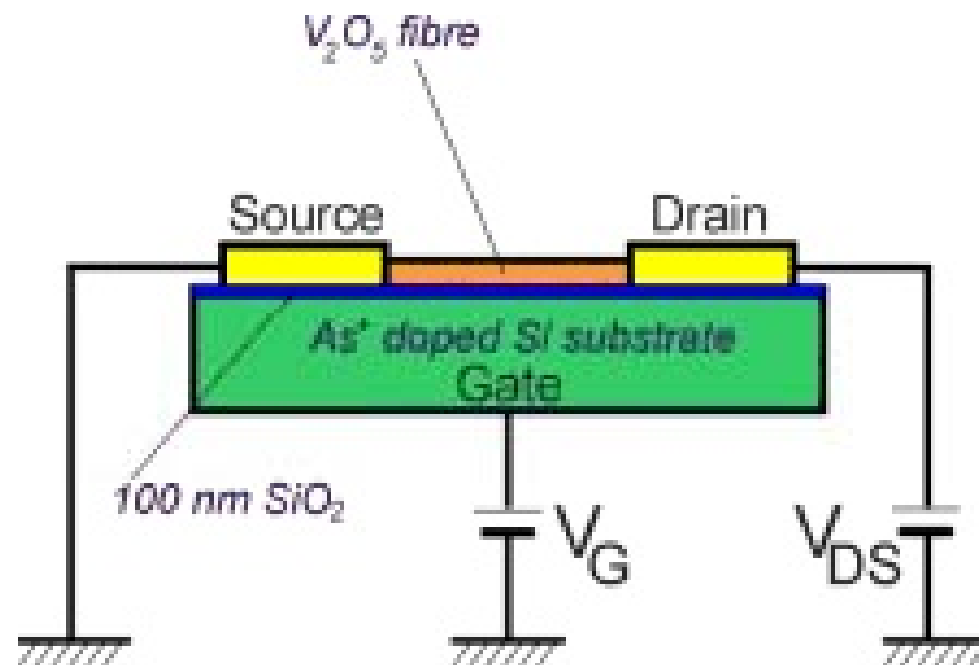
Processos de sol-gel per a nous materials

“La tecnología de sol-gel ofrece centenares de variaciones para numerosos materiales. Los soles gelificados pueden también formar hilos, que cuando se calientan se convierten en fibras cerámicas.

También se utilizan para producir polvos nanométricos,”

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

Transistor fet amb una fibra de V_2O_5



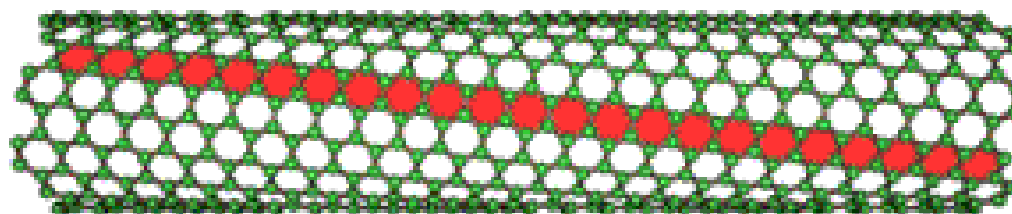
Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Departament de
Física Aplicada

Nanomaterials: nanotubs, nanofibres
CNT, V_2O_5 , NB, Si, PPy, Pa

Nanotubs de Carboni, CNT



Una forma de Carboni en estat sòlid, nova?

Similar al **grafit**: conductor elèctric, opac, negre, tou
o al **diamant**: aïllant, transparent, molt dur

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Nanotubs de Carboni, CNT

- **Què son** els Nanotubs de Carboni, CNT ?
- **obtenció:** síntesi, purificació
- **identificació, caracterització**
- **propietats:**
 - mecàniques
 - electròniques
- **Aplicacions:**
 - dispositius electrònics
 - acumuladors de Hidrogen
 - actuadors, muscles artificials
 - sensors
- **Nanocompòsits amb** CNT

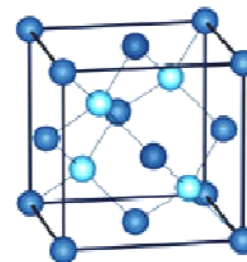


Diferents formes del carboni sòlid

- Diamant

brillant, transparent, dur

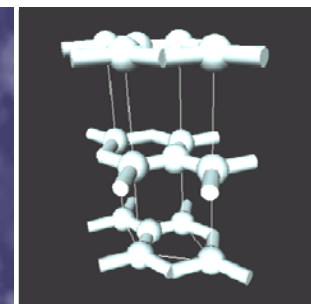
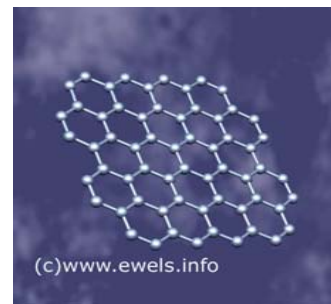
– Orbitals sp^3



- Grafit

negre, opac, tou

– Orbitals sp^2

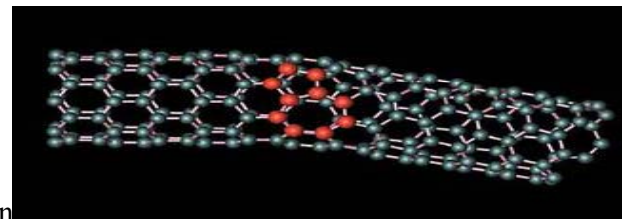


- Ful·lerè

“Buckminsterfullerene”



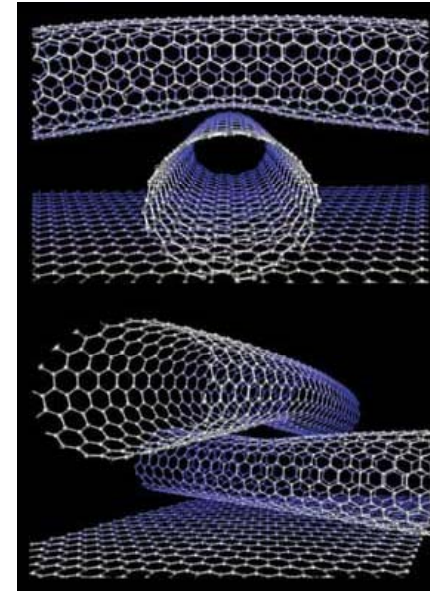
Nanotub de carboni



atalan

Història dels CNT

- 1985, ful.lerens C_{60}
- 1991: Multi-walled
- 1993: Single-walled carbon nanotubes
by S. Iijima, (Nature, 1991) D. S. Bethune et al. (Nature, 1993)
- 2001: Single crystals of single-walled carbon nanotubes (R. Schlittler et. al., Science 292, 1136, 2001).





Ful·lerens (C_{60} , C_{70}) i Nanotubs de Carboni, CNT

- Ful·lerens

C_{60}



C_{70}



diàmetre ~ 10 nm

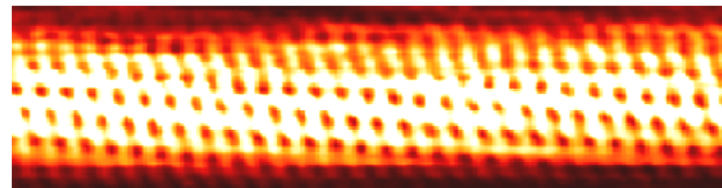
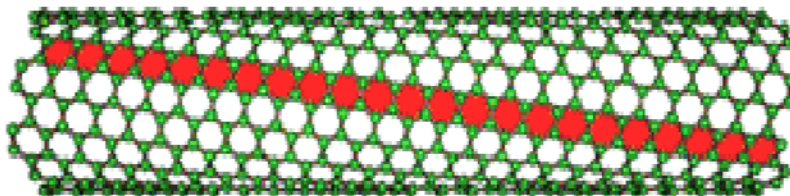
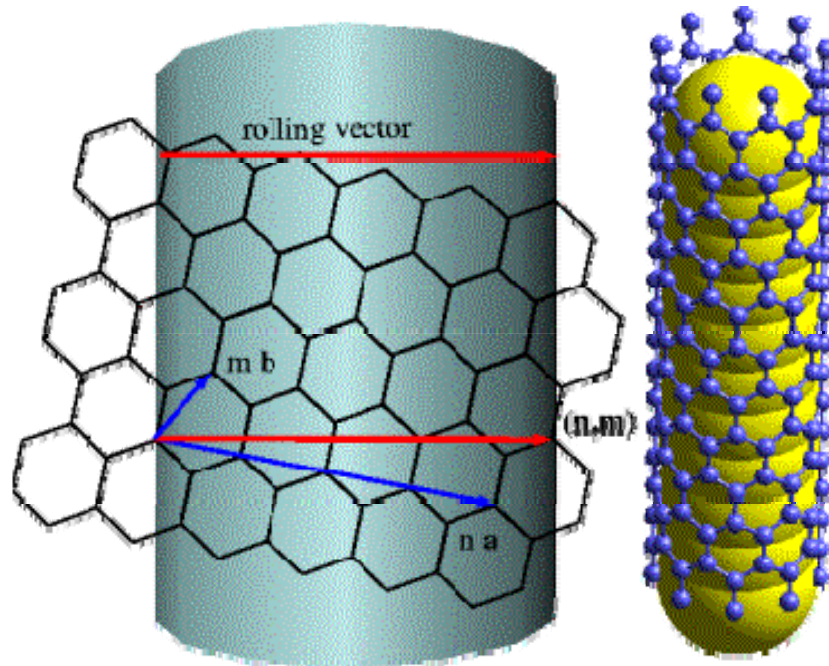


- Nanotubs, CNT (MWNT, SWNT)
- diàmetre ~ 1 -90 nm
- longitud $\sim$ micres $\rightarrow$ cm!





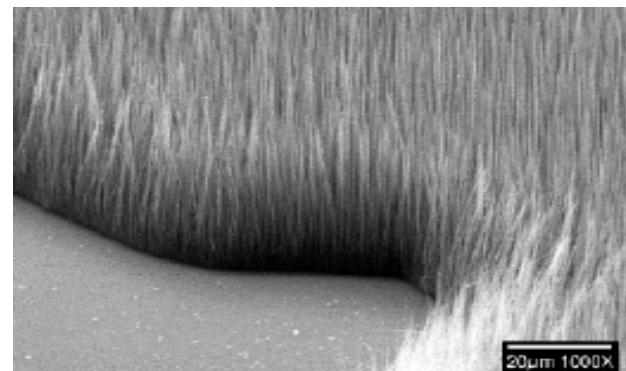
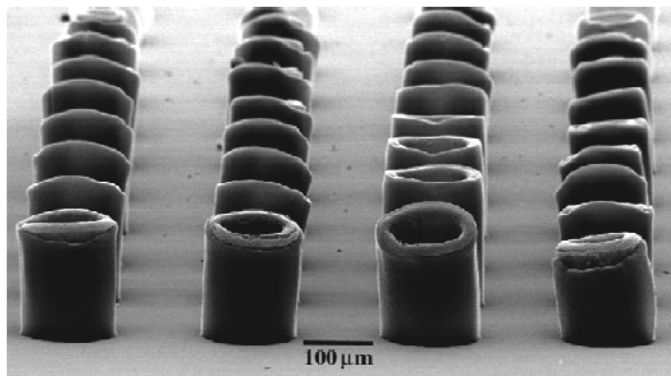
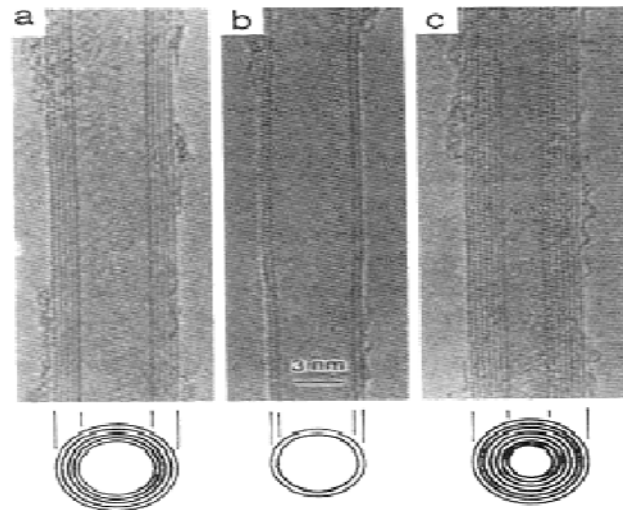
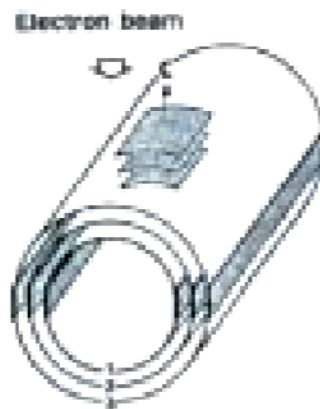
Nanotubs de Carboni d'una sola paret: SWNT



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Nanotubs de C de moltes parets: MWCNT

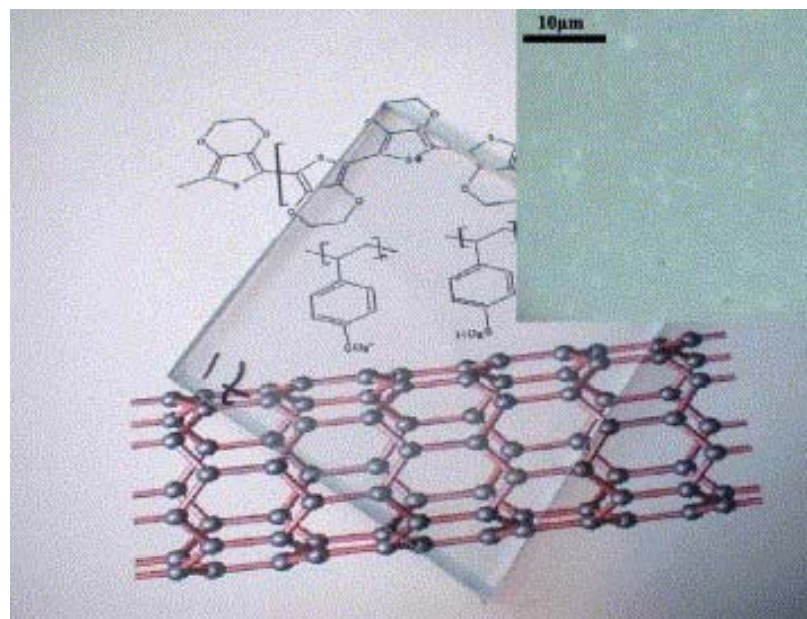
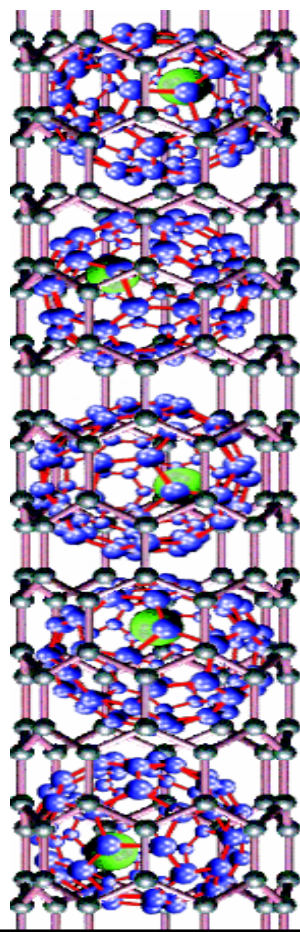


Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Departament de
Física Aplicada

C_{60} o cristalls dins d'un Nanotub, Nanotub funcionalitzat



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

C_{60} dins d'un Nanotub



FIGURE 1. A HR image (up) and a schematic model (bottom) of the metallofullerene perope (Gd@C₆₀ aligned in SWNT) as an example. The dark spots in the HR image correspond to the encapsulated Gd atoms

Imatge de microscopia electrònica de alta resolució (a dalt),
comparada amb la simulació (a baix)

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Propietats singulars, úniques

- SWCNT

- **Mecàniques:** mòdul de Young $Y = 1 - 2 \text{ TPa}$
- **Elèctriques:** conductivitat $\sigma = 2000 \text{ S/cm}$
- **Tèrmiques:** gran conductivitat 6000 W/mK
- **CTE:** coeficient de dilatació petit



- Aplicacions: materials més resistents (acer, fibra de C)
- més lleugers
- Bon conductor amb molt poca dilatació
- Materials compòsits amb CNT

Propietats electròniques

Nanotubs (SWCNT):

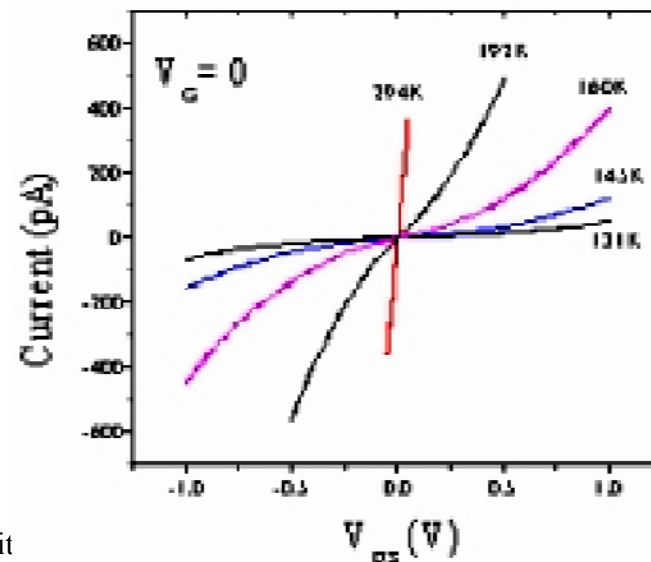
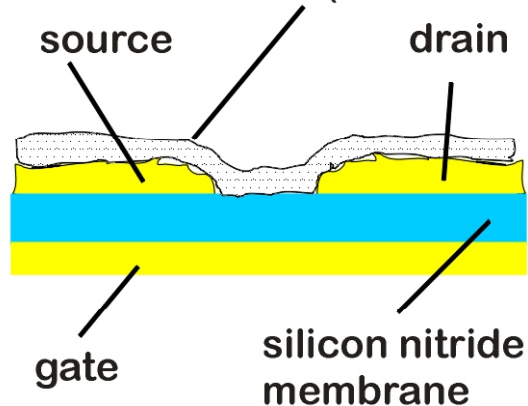
- Metàl·lics
- Semiconductors

(l'energia de la banda prohibida és variable)

- La condició p - n depén de l'helicitat del nanotub.

- Dos nanotubs en contacte poden constituir un transistor

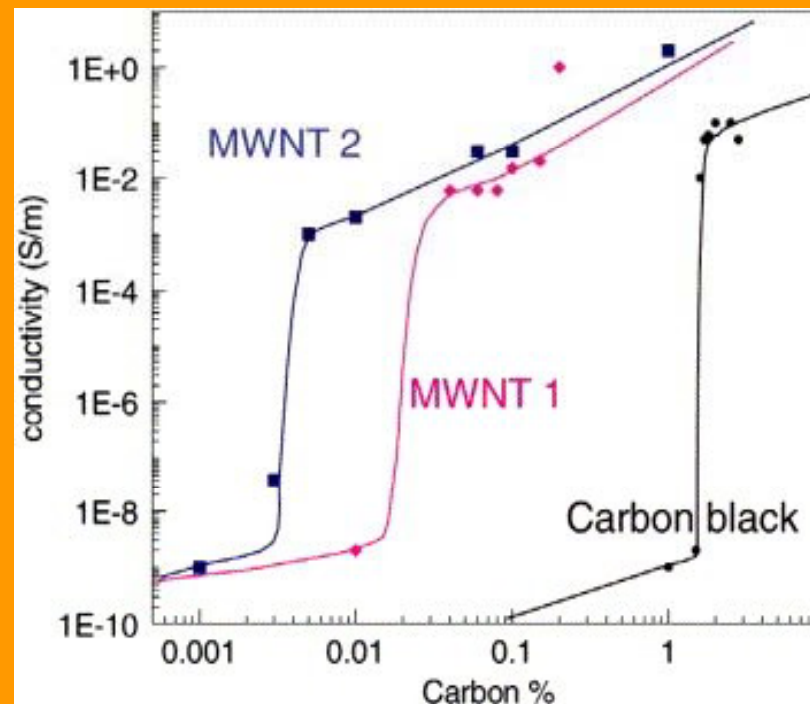
Cross section of nanotube transistor
SWNT (d= 1.4 nm)



Universit

Materials composites

“plàstics” conductors: flexibles, transparents



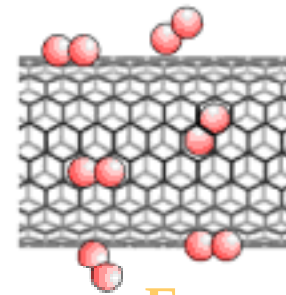
Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

Aplicacions

- **Dispositius electrònics**
- Pantalles: “displays”
- Emmagatzemar H
- Sensors, biosensors
- muscles artificials
- “Nanocompòsits”

Mercat (2002) : 1,4M€

Previsió 2007: 700 M€



Emmagatzemar H

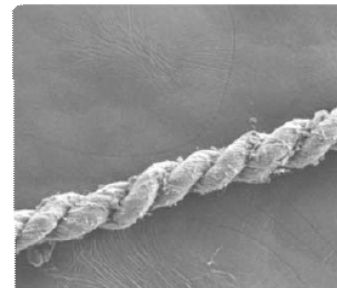


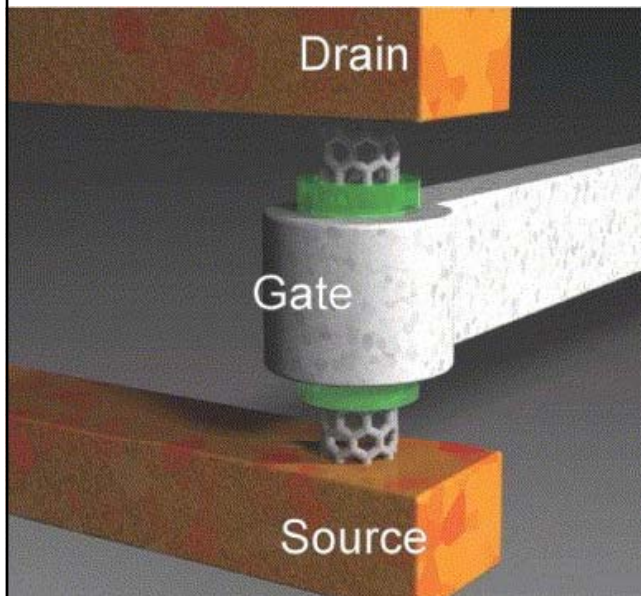
Fig. 14. Micrographs showing the exceptional flexibility of nanotube-based fiber [78].

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

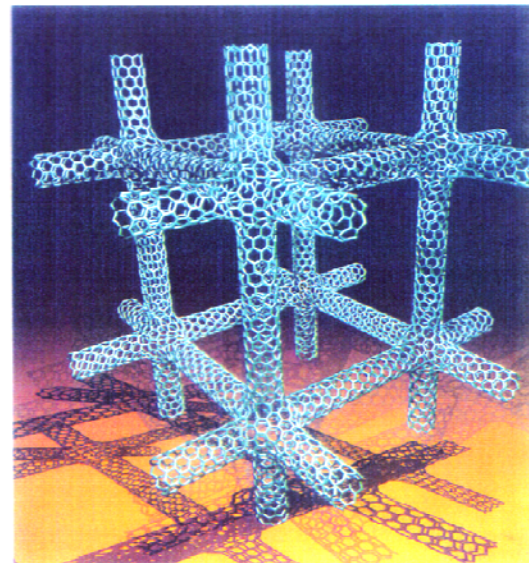
www.materialstoday.com

materialstoday

December 2004



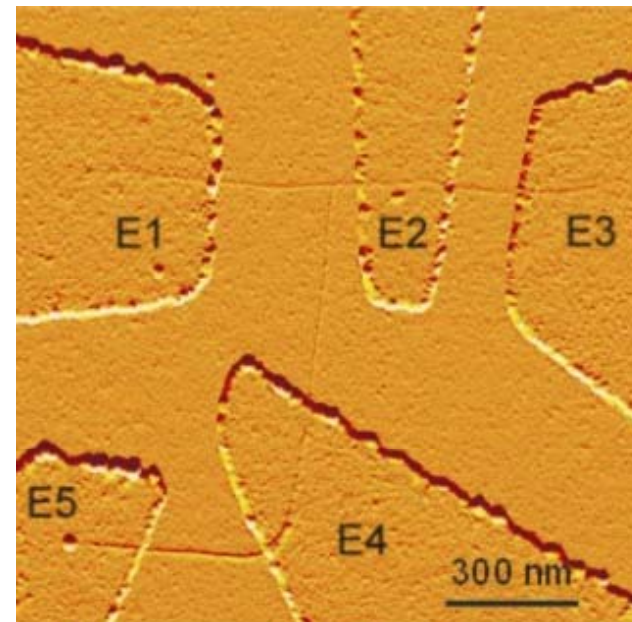
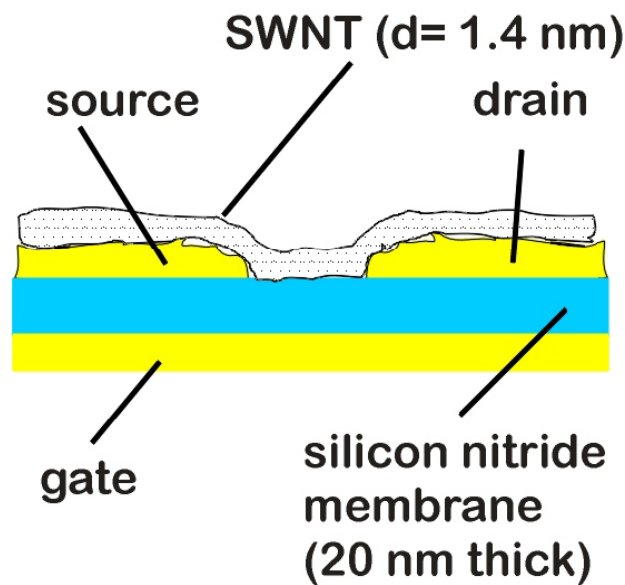
Doping strategies for nanotubes
The growing science of nanotubes
Searching for realistic applications



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006

Transistors de CNT

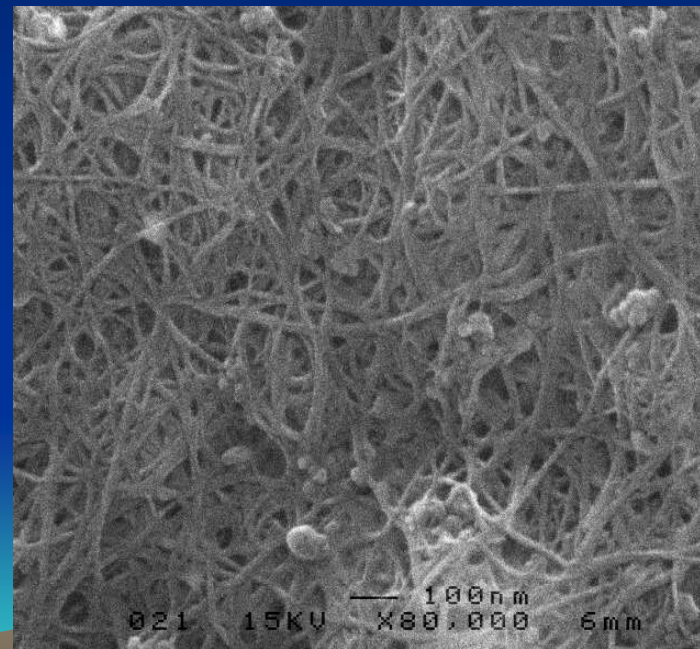
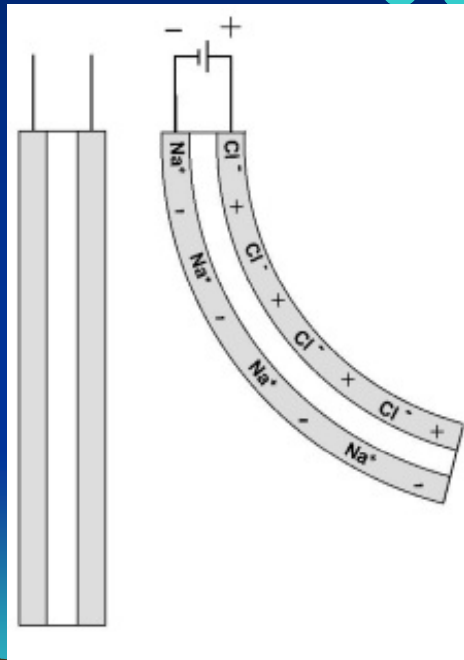
Cross section of nanotube transistor





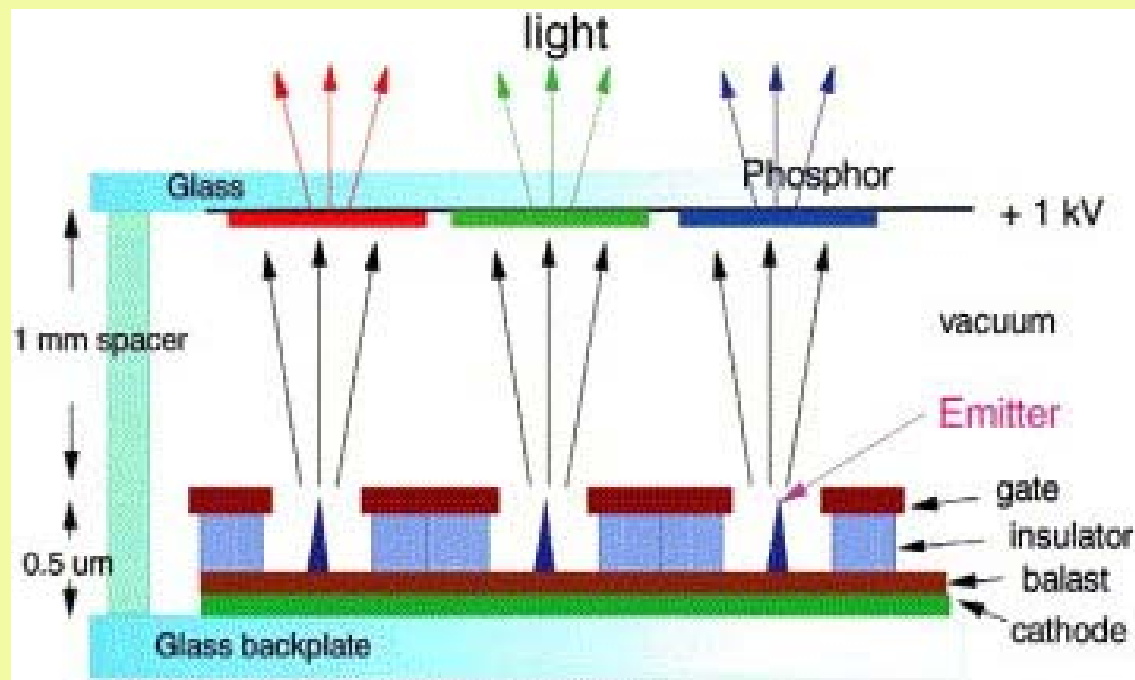
Departament de
Física Aplicada

Actuadors: muscles artificials fets amb bucky-paper de CNT, una fibra, o amb un sol nanotub



Universitat Catalana d'Estiu, Prada de
Conflent, Agost 2006

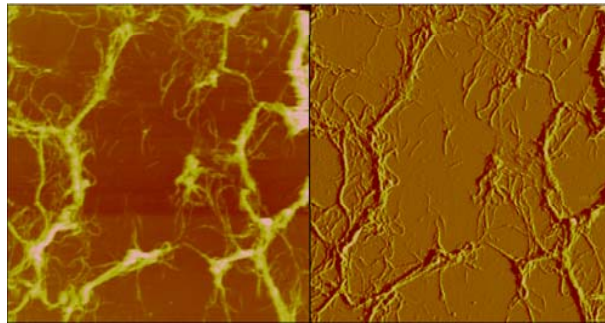
Pantalles, “displays”





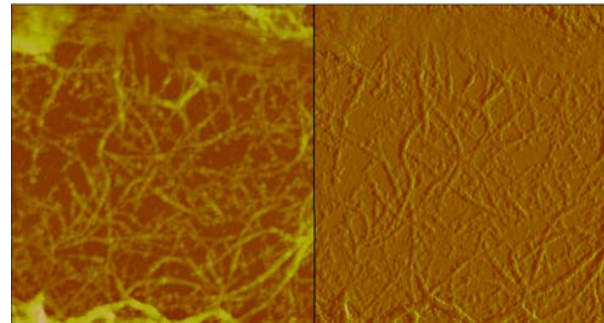
Departament de Física Aplicada

Elèctrodes transparents CNT-Polímer (AFM)



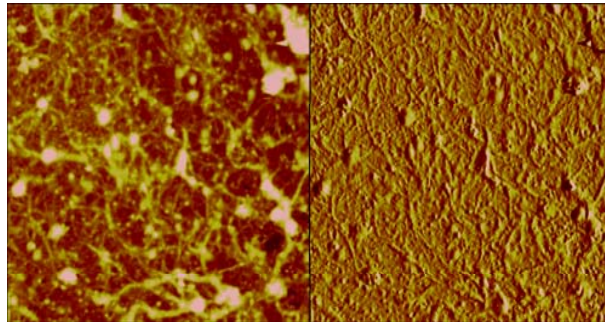
a

15.0 μm x 15 μm



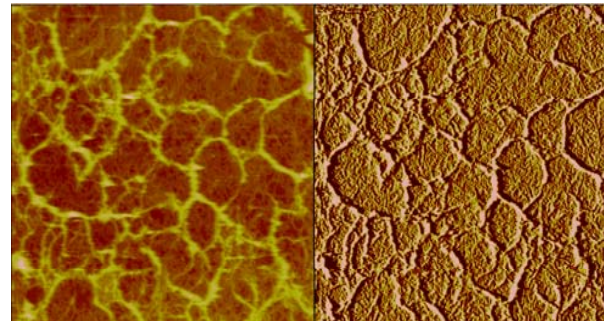
b

5.00 μm x 5.00 μm



c

15.0 μm x 15.0 μm



d

50.0 μm x 50.0 μm

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, Agost 2006



Nanotubs de Carboni - Cu

CNT - Cu

- **Objective:** A material designed for electronic packaging must support a big density current, dissipating the heat and avoiding expansion, contacting silicon much easier than metallic copper.
- **properties needed:**
 - low electrical resistivity
 - high thermal conductivity
 - low coefficient of thermal expansion (CTE)
- low density → low weight

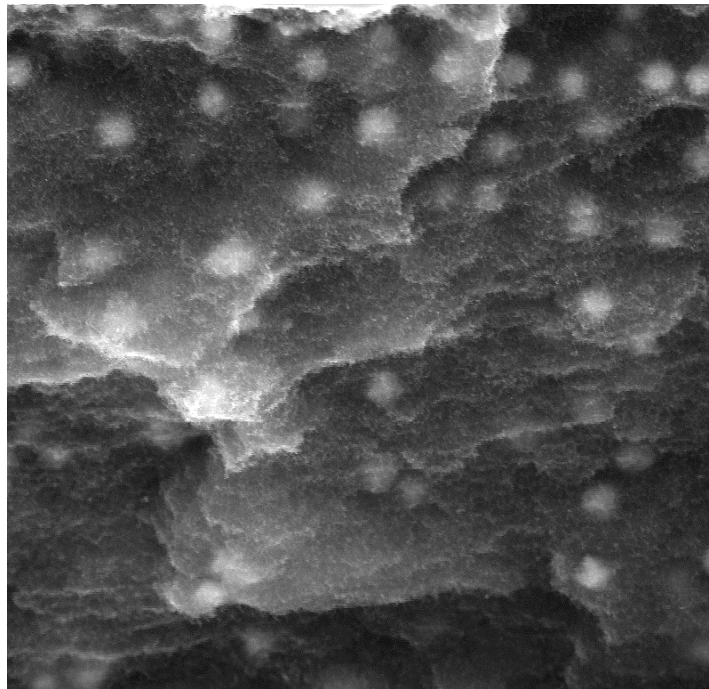


Departament de Física Aplicada

Nanotubs de Carboni - Cu

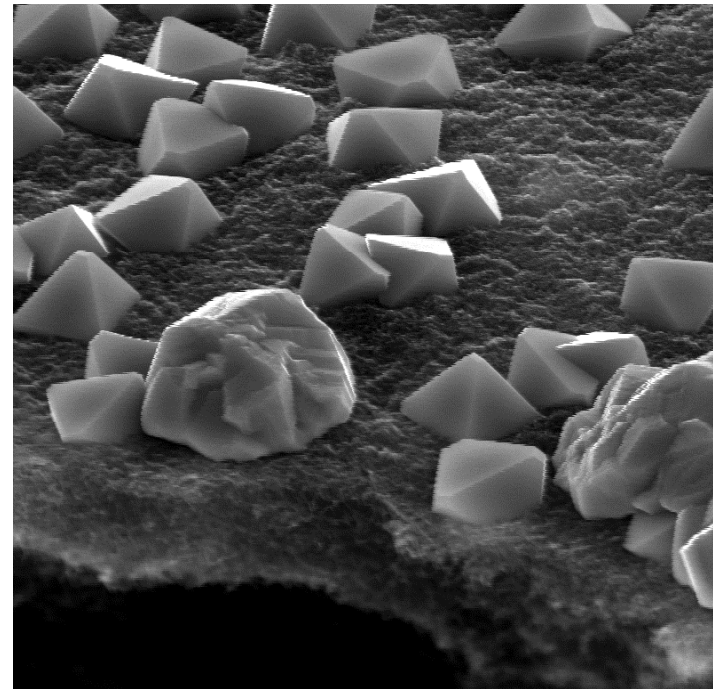
SEM a 75° de CNT-Cu,

a) 31%w Cu



9 μm

b) 39%w Cu



5 μm

Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Continent, Agost 2006



Col-laboradors

- **Departament de Física Aplicada, Campus Nord, UPC**

V. Gomis

David Bellver

J.A. Gorri

D. Esteban

A. Albareda

J. Pérez

- **Max-Planck-Institut fkf, Stuttgart**

U.Dettlaff-Veglikovska

M. Kaempgen

V. Skákálova

S. Roth

Universitat Catalana d'Estiu,
Prada de Conflent, Agost 2006