



19 de Dezembro de 2005

UNINOVA



Nanotecnologia

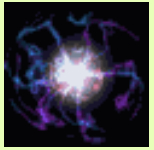


Rui Lobo



GRUPO DE NANOTECNOLOGIA E CIÊNCIA À NANO-ESCALA



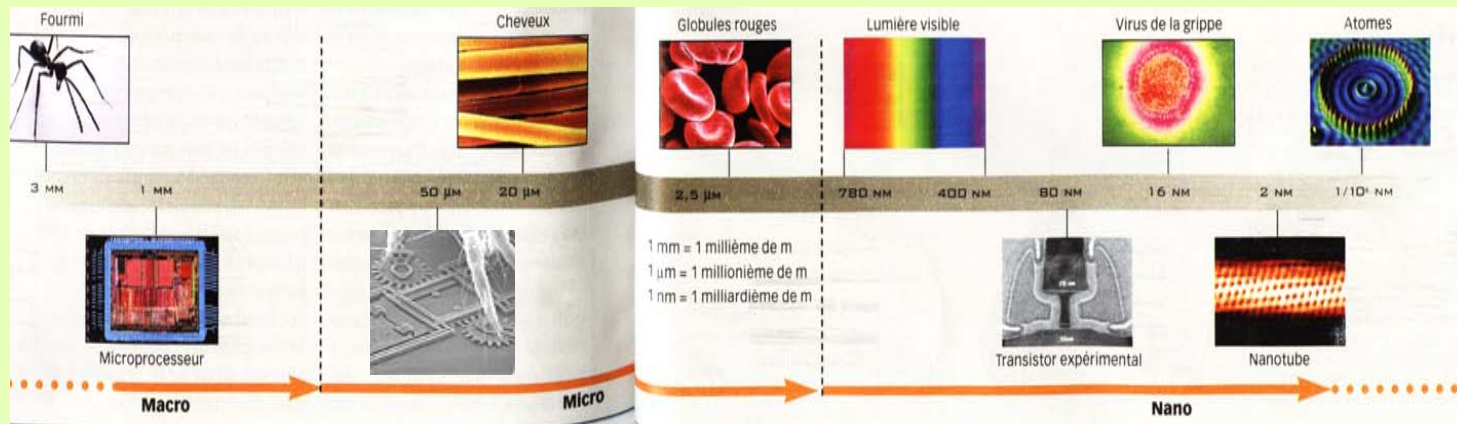


NanoAge



Nanoworld

Mais pequeno, mais leve, mais limpo, mais barato e mais rápido...



Nanotecnologia



Transformação controlada da matéria à Nano-Escala, para exploração de novas propriedades com aplicações tecnológicas, recorrendo sobretudo a metrologia e instrumentação, que envolvem dimensões e tolerâncias inferiores ao comprimento de onda da luz visível.



V AD

Hipótese Filosófica (Atomismo)

DC

XVII

Teorias corpusculares (Newton...)

XVIII

Hipóteses atômicas e moleculares de explicação da química (Dalton, Avogadro,...)

XIX

Teorias Estatísticas (Boltzmann, Poincaré, Einstein...)



XX

Teorias Quântica e Atômica (Planck, Einstein, Bohr...)

Feixes Moleculares (Stern, Ramsey, Polanyi, Toennies...)

Hipótese Nanotecnologia (Feynman-1959@APS)

Microscopias SPM (Rohrer, Binnig, Quate, Pohl...)

XXI

Agregados (Fenn, Klots, Jortner, Smalley, Iijima...)

Manipulação Atômica (Eigler, Avouris...)

Tempo
(séculos)

Nanotecnologia - área multidisciplinar que influencia os principais sectores industriais

Química e Ambiente

- Nano-análise
- Nanossomas
- Catálise



Energia

- Armazenamento de Hidrogénio
- Transporte de Energia
- Supercondutividade

Medicina e Biotecnologias

- Nanotransportadores de Fármacos
- Nanobiotecnologia

Segurança

- Biosensores
- Criptografia
- Ciência Forense



Instrumentação

- Ultramicroscopia
- NEMS
- Lasers

Computação e Robótica

- Armazenamento de dados
- Computação Quântica
- Nanomáquinas

Electrónica e Optoelectrónica

- Dispositivos Quânticos
- Spintrónica
- Cristais Fotónicos
- Fibras Ópticas



Materiais

- Nanocompósitos
- Materiais Inteligentes



Propriedades do NanoMundo!

■ Movimentos à escala molecular e efeitos de volume, originam novos efeitos ou alterações do habitual comportamento das propriedades físicas (ópticas, electrónicas, magnéticas, tribológicas).

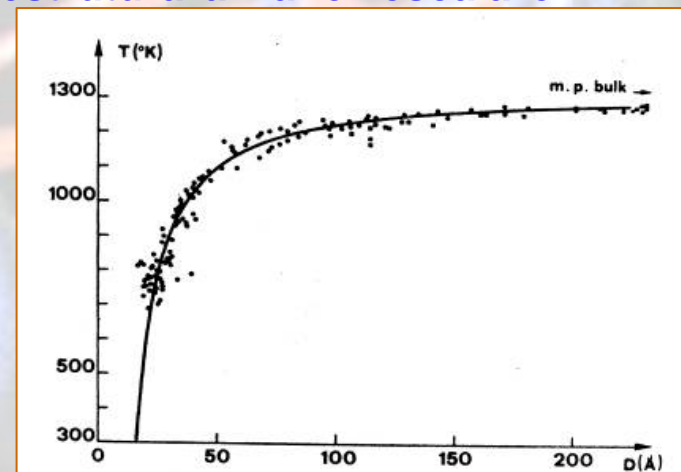
- As partículas têm comportamento ondulatório (efeitos quânticos)
- Falha de alguns modelos contínuos e estatísticos
- Campos eléctricos localizados muito intensos
- Relevância da concentração de defeitos

“São como fantasmas”



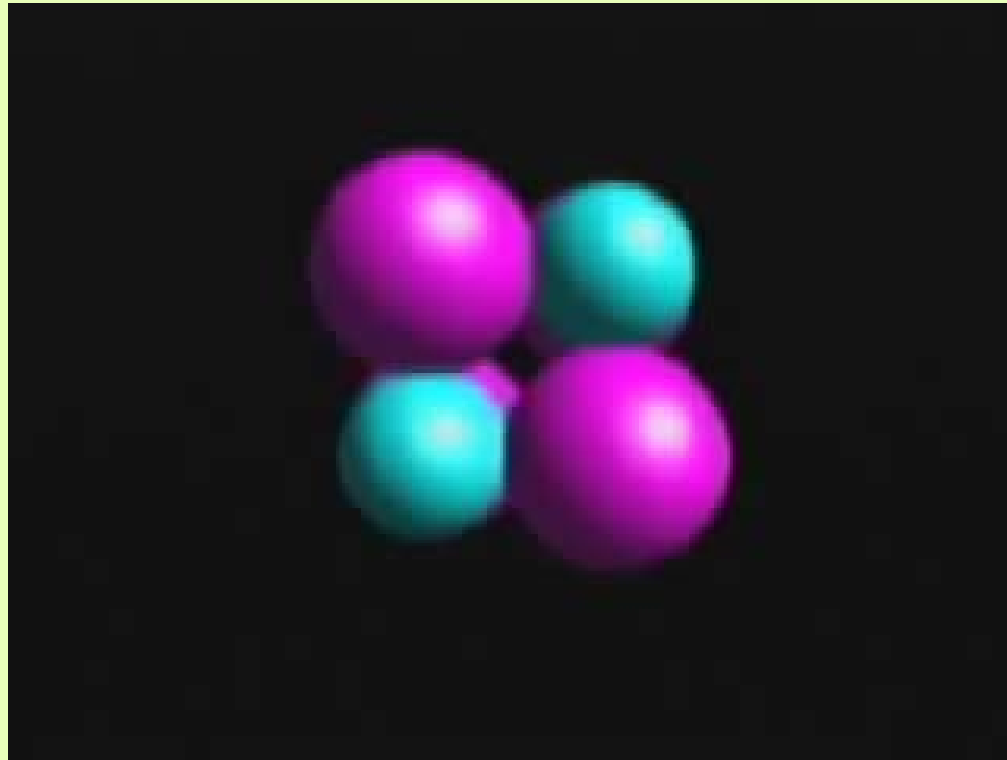
■ Propriedades da matéria dependem da estrutura à nano-escala e não apenas da composição química.

Temperatura de fusão em função do tamanho das partículas:



As structures become very small, many properties become strongly size-dependent, while others are enhanced by the increased surface areas. By moving to near-atomic scales, scientists can select and determine the properties of the final products right at the atom level, leading to novel or improved materials and devices.

Simulação por dinâmica molecular



A temperaturas um pouco superiores à ambiente, este agregado de átomos de césio e iodo adquire rapidamente várias nano-estruturas distintas

Novas Ferramentas

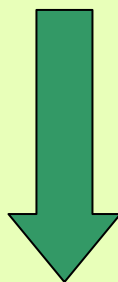
Para se trabalhar em “Lilliput”



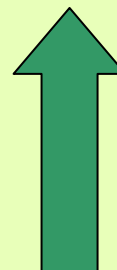
Estratégias no fabrico de Nano-estruturas :

top-down

escultor de
Lilliput



polimento, erosão e gravação
de micro-estruturas



jogador de LEGO
em Lilliput

bottom-up

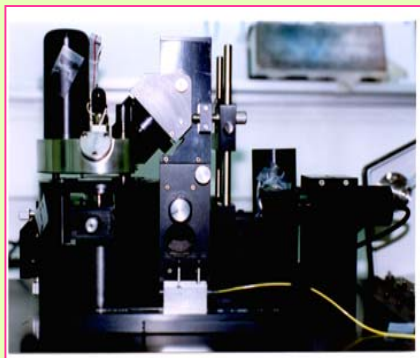
posicionamento controlado átomo-por-átomo,
molécula-por-molécula, **deposição** ou **auto-organização**
de sistemas atômicos e moleculares

Interagindo com o Nanomundo

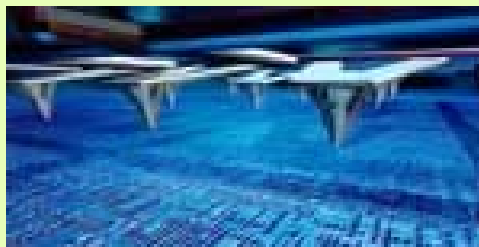
Não se usam luvas de boxe para apanhar alfinetes!

Da mesma forma, são precisos utensílios específicos para interactuar com o Nanomundo!

■ ULTRA-MICROSCOPIA



STM, AFM, SNOM



Millipede device

Bulk matter cannot be assembled an atom-by-atom mode except by huge numbers of "molecular assemblers" working in parallel

The Millipede as a memory device stores 10Gb with an access time of 25ms. With its writing function for nanofabrication one can optimistically translate that as a rate of 4×10^{11} steps/second and so to fabricate 12 g of diamond ($12 \times 6.02 \times 10^{23}$ atoms) and the minimum required time will be 48 000 y; or, to fabricate the 12 g of carbon structure in 1 s would require 1.5×10^{12} Millipede devices working at once.

■ FEIXES ATÓMICOS E MOLECULARES + LASERS

- Nanopartículas por via sêca
- Dinâmica Molecular Experimental
- Detecção de átomos, moléculas e agregados sem efeitos de solvente
- Espectroscopia
- Nanoanálise
- Estudos de adsorção e desorção





Microscopias de Varrimento por Sonda Próxima (SPM's)



Varrimento próximo da sonda. O movimento (influenciado pelo tipo de interação) é controlado, registado e processado em computador → produzir uma imagem 3D num monitor.

Microscopia de Efeito Túnel (STM)

D.d.p. entre uma agulha condutora e a amostra, a distâncias nanométricas
→ tem lugar **efeito túnel quântico**
→ mapa 3D de **densidades electrónicas**.

Microscopia Óptica de Varrimento por Campo Próximo (SNOM)

Detectada luz **sem restrição** imposta pelo **limite de difracção** de um microscópio óptico convencional.

$$d = \lambda / NA$$

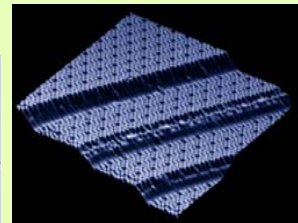
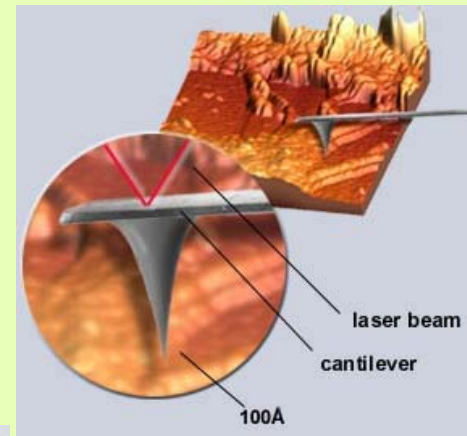
Amostra iluminada e varrida por uma **nano-abertura óptica** de uma fibra modificada.

Com **técnicas espectroscópicas**
→ **identificação molecular localizada** (*single-molecule detection*).

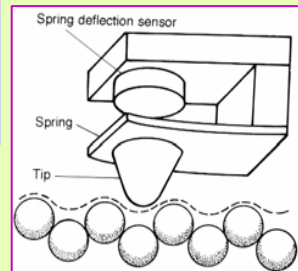
Microscopia de Força Atómica (AFM)

Forças intermoleculares sonda/amostra provocam **deflexões** numa viga que são **detectadas** num fotodetector, através da reflexão de um feixe laser de controlo.

→ gera-se **mapa topográfico**.



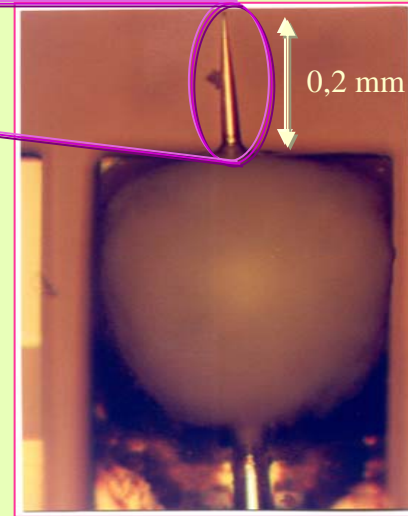
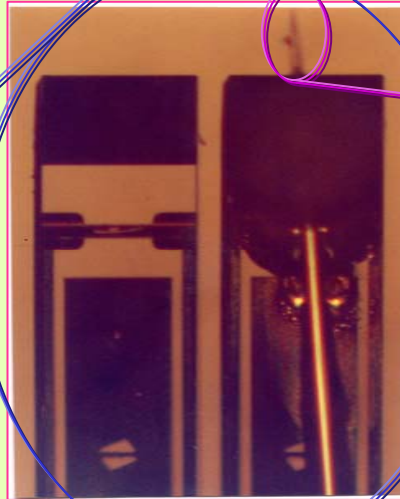
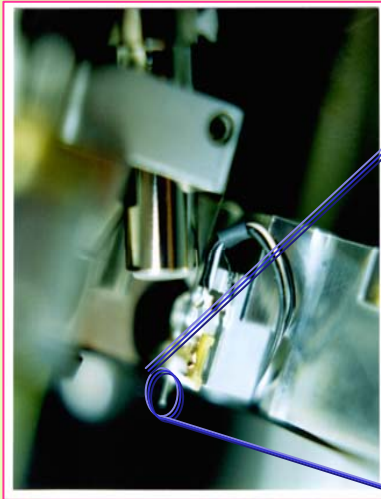
Si(111) (7x7)
surface structure



G. Binnig and H. Rohrer
Nobelprize for physics 1986

IBM Rüsclikon

Micro-fabricated SNOM Sensors to obtain a point light source

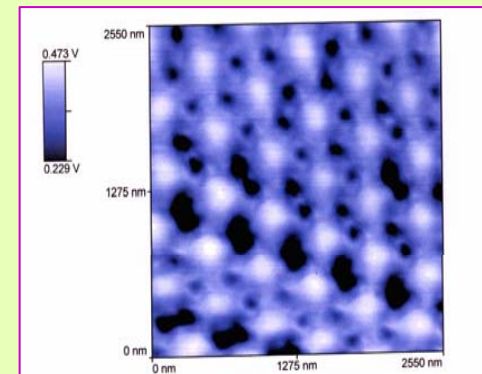
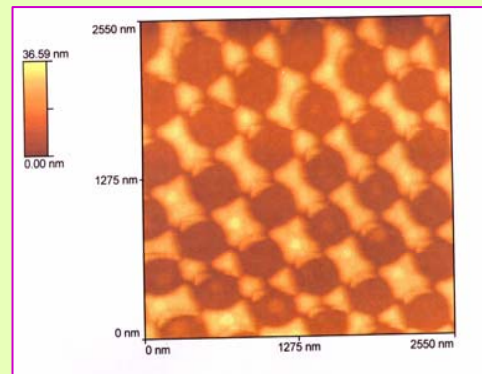
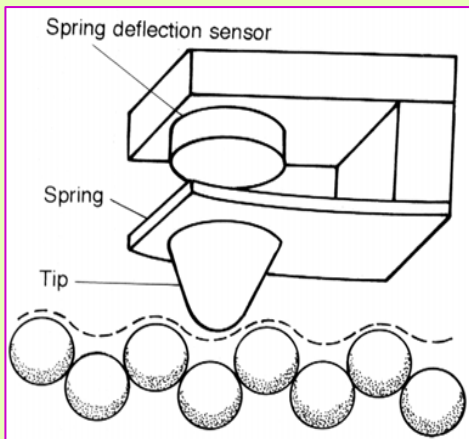


$$f_0 = 2\pi (k / m)^{1/2}$$

~ 90 kHz

Na microscopia óptica de campo próximo a resolução espacial não é limitada por difracção mas sim pela abertura da fibra óptica e pela distância desta à amostra.

SNOM is an optical microscope with a resolution that can even reach 50 nm, and adds to the Atomic Force Microscope the possibility of imaging the topography and optical properties of the same region of the sample, as well.

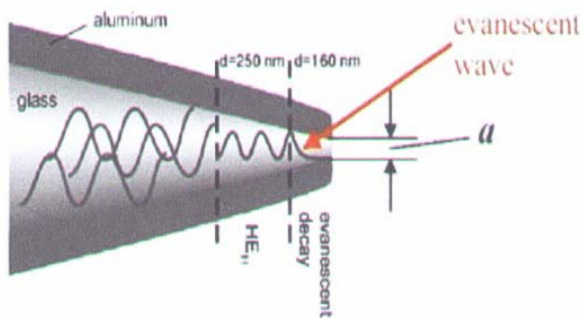


“SENTIR” UMA SUPERFÍCIE POR FORÇAS ATÔMICAS E “VÊ-LA” POR ÓPTICA DE CAMPO PRÓXIMO

OPTICAL NEAR-FIELD

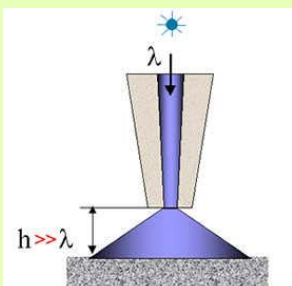
The field from an optical object can be divided in two regions: non propagating fields for $d \ll \lambda / 2$ (near-fields) and radiative far fields for $d \gg \lambda / 2$

Theory of image formation in optical microscopy smallest distance between 2 points which can be resolved $> \text{wavelength}/2$ (diffraction limit) \implies resolution of an optical microscope $> 200 \text{ nm}$

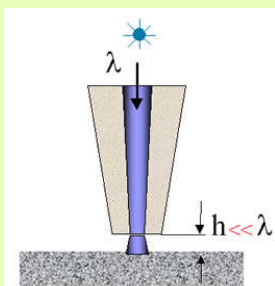


With the local scanning probe technique one can detect the non propagating fields in the close proximity of the sample, and so one can avoid this diffraction constraint, which is exclusively a wave phenomenon of the spatial fields.

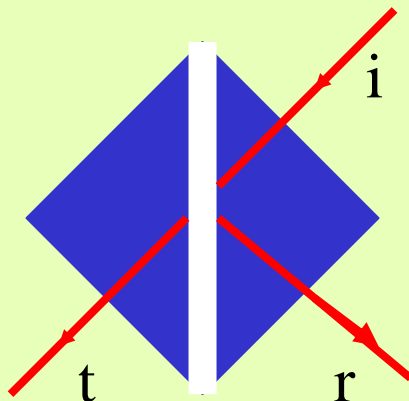
The resolution is primarily limited by the size of the point light source and the aperture-sample distance.



Farfield imaging



Nearfield imaging



1- light beam is totally reflected at the inner surface of a glass prism \rightarrow an evanescent surface field appears outside

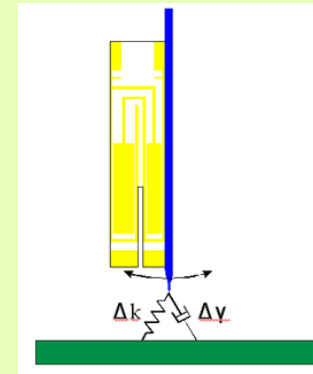
2 - a second body is brought into the evanescent wave \rightarrow electromagnetic field couples to this body \rightarrow transmission of light.

Use of pulled or etched optical fibers (tapered optical fibers) that are coated with a metal except for a sub-wavelength aperture (50 nm) at the fiber's tip.

SNOM

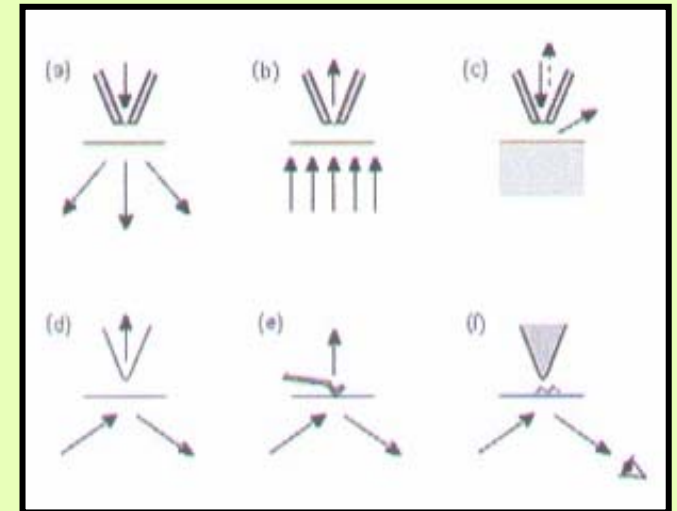
•Near- field evanescent from an optical probe is used to illuminate the object, or the optical probe collects near-field radiation emitted from objects at the surface.

The distance between the point light source and the sample surface is controlled through a shear force feedback mechanism : the fiber tip is mounted to a tuning fork which is then oscillating at its resonance frequency; the amplitude of this oscillation is strongly dependent on the tip-surface distance, and it can be used as a feedback signal



OPERATING MODES

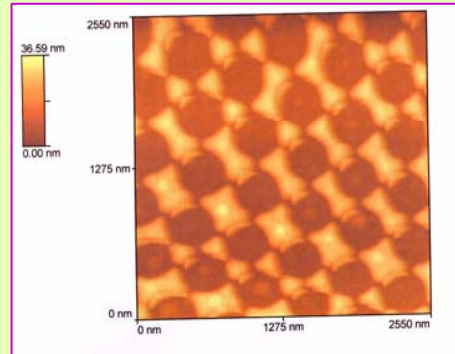
- Transmission-Illumination** (only for transparent samples)
- Transmission-Collection** (only for transparent samples)
- Reflection-Illumination or Collection** : the reflected light can be collected by optics close to the tip or by the fiber probe itself
- PSTM** (Photon Scanning Tunneling Microscopy): evanescent waves are created at the sample surface that can be detected
- e), f) PNM** (Plasmon Near-Field Microscope) : surface plasmons are generated at the surface of a thin metallic sample and scattered by a probe tip



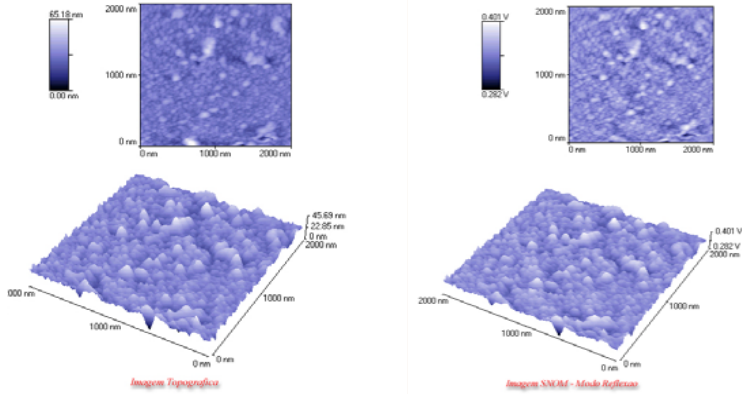
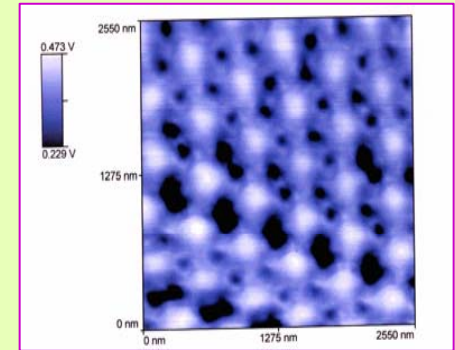
SNOM Applications

After inputting the found value of the resonance frequency, one could obtain a topographic and an optical image for the same region of a sample.

Standard sample topographic image

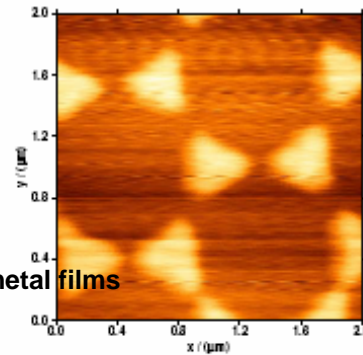


Standard sample optical image

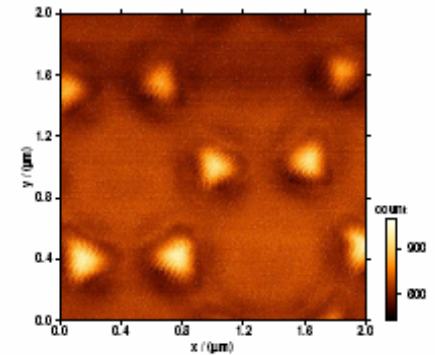


SNOM images on FPPs of silicon monoxide. $\lambda = 488$ nm.

Topography



SNOM-illumination



Topographic (left) and optical image (right) of a self-assembled polymeric film

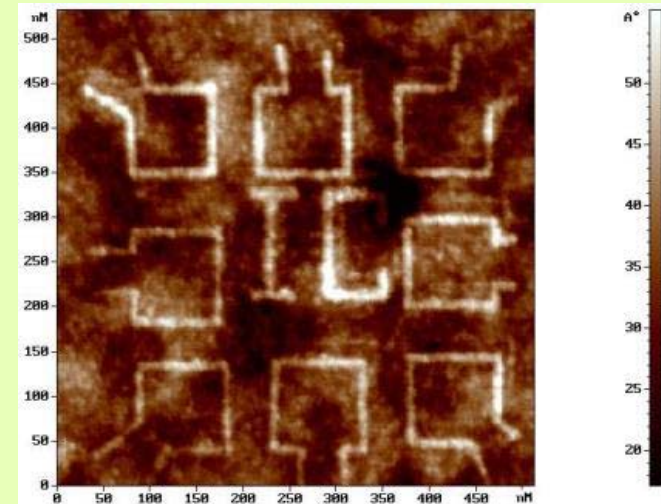
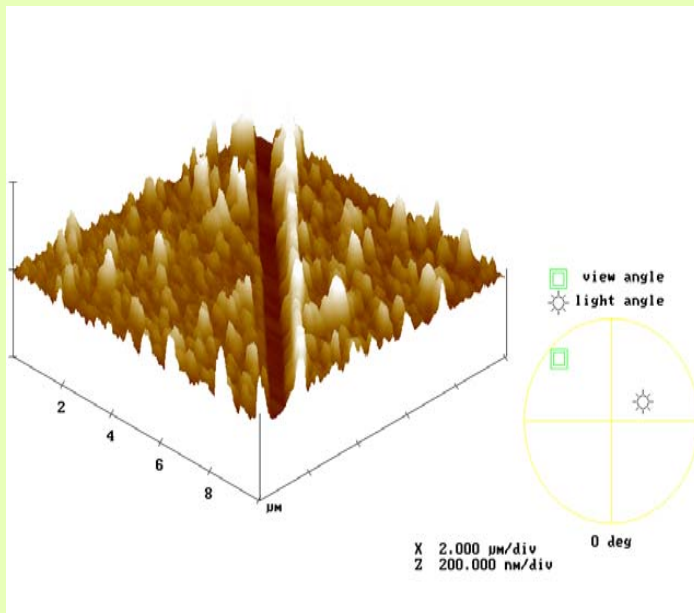
- analysis of optical waveguides
- electronic structure of semiconductor nanostructures
- measurement of the propagation of plasmons excited in structured metal films
- local spectroscopy for chemical identification
- optical nanolithography: topography and physical properties of photosensitive surfaces (such as photoresists or SAM's of alkanethiols on metallic substrates) may be changed by UV laser pulses emitted from the SNOM probe offering resolutions beyond the diffraction limit (which is not possible in conventional optical photolithography)



Nanolitografia

Algumas técnicas SPM podem ser usadas não apenas como ultramicroscópios mas também como ferramentas para modificação local.

Esta é pode ser efectuada através de interações físicas, ou físico-químicas.



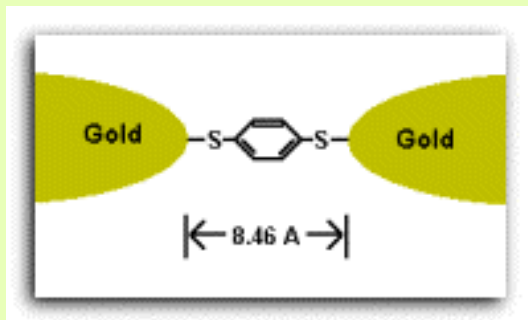
The probe now becomes an exquisitely delicate tool for local modification and manipulation, capable of removing individual atoms and molecules and repositioning them at selected sites, or forging chemical bonds between individual particles, or even scratching surfaces.

Miniaturização poupa espaço e material, tornando os circuitos mais rápidos, mais baratos e mais leves.

NANO-ELECTRÓNICA

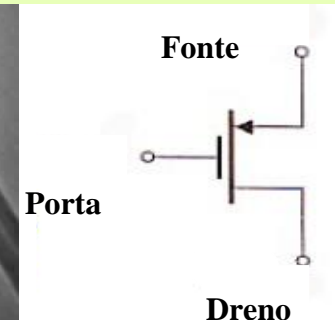
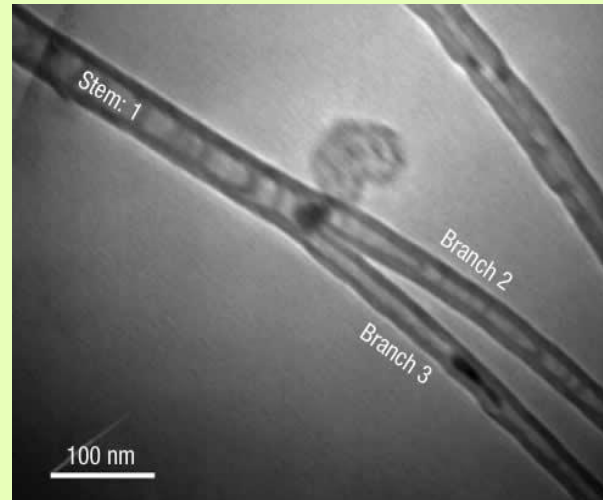
Na Electrónica Molecular, moléculas individuais ou agregados exercem funções electrónicas per si (condutores, interruptores, transístores....)

Certas monocamadas moleculares entre eléctrodos e num espaço de dimensões nanométricas modificam drasticamente a sua condutividade em função da tensão aplicada(**transístor**).



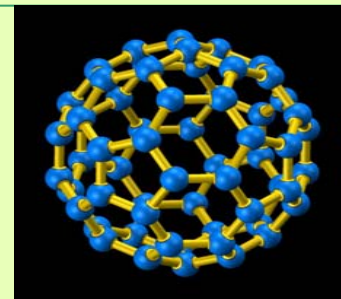
Com o actual nível de miniaturização os transístores estão já a manifestar **correntes de fuga quânticas** que provocam menor eficiência no consumo e uma crescente dissipação de calor

Apesar de se vislumbrarem saídas, os processos de fotolitografia exigirão custos que os podem tornar não competitivos.



Nanotubo em forma de Y:
um novo nano-transistor

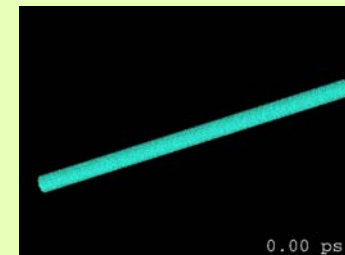
FULERENOS



- O **carbono** permite obter estruturas em todas as dimensões: diamante a 3D, grafite como um empilhamento de camadas 2D; nanotubos a 1D; fulerenos a 0D.
- Usando **lasers pulsados acoplados a técnicas de feixes moleculares** (Smalley at Rice Univ.) é possível por vaporização laser da grafite produzir um feixe misto de átomos de carbono e hélio acelerados supersonicamente, os quais conduzem à produção de **agregados de carbono por condensação via expansão isentrópica**. A análise destes agregados é feita por espectrometria de massa após ionização e revela a presença maioritária do fulereno C_{60} que é particularmente estável devido à sua simetria do tipo **bola de futebol**. O **sólido** formado pela rede cúbica destas bolas (**fulerite**) é **isolante** mas se **dopada com átomos alcalinos**, estes fornecem electrões à banda vazia de energia mais baixa da fulerite, podendo esta **tornar-se condutora** se for suficiente o grau de ocupação electrónica. A baixa temperatura é mesmo possível encontrar dopagens adequadas a que a fulerite se torne **supercondutora**.

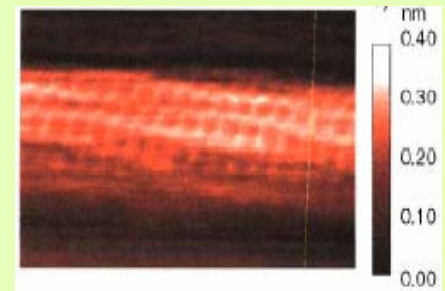
NANOTUBOS

- Um **nanotubo de carbono de parede simples (SWNT)** é uma única molécula formada de vários átomos de carbono em rede hexagonal curvada na forma de tubo cilíndrico e tapada nas duas extremidades por dois hemi- C_{60} . Existem também nanotubos de parede múltipla (**MWNT**) e a sua produção é mais simples mas as suas aplicações em electrónica não são tão atraentes como os SWNT's. O diâmetro dos NT's pode variar entre **2 a 25 nm** e o seu comprimento ir até **vários microns**.
- A **baixa densidade** dos SWNT devido a serem ôcos (**1g/cm^3**) e **grande área superficial ($10\text{ m}^2/\text{g}$)** fazem deles excelentes catalisadores, componentes de materiais nanocompósitos, elementos de electrónica molecular, sistemas de armazenamento moleculares e “templates” para formação de outras nano-estruturas.
- O seu **módulo de Young** (resistência à deformação), medido através dos de modos de vibração é **5 vezes superior ao aço**; são ainda **extremamente elásticos**.



NANOTUBOS

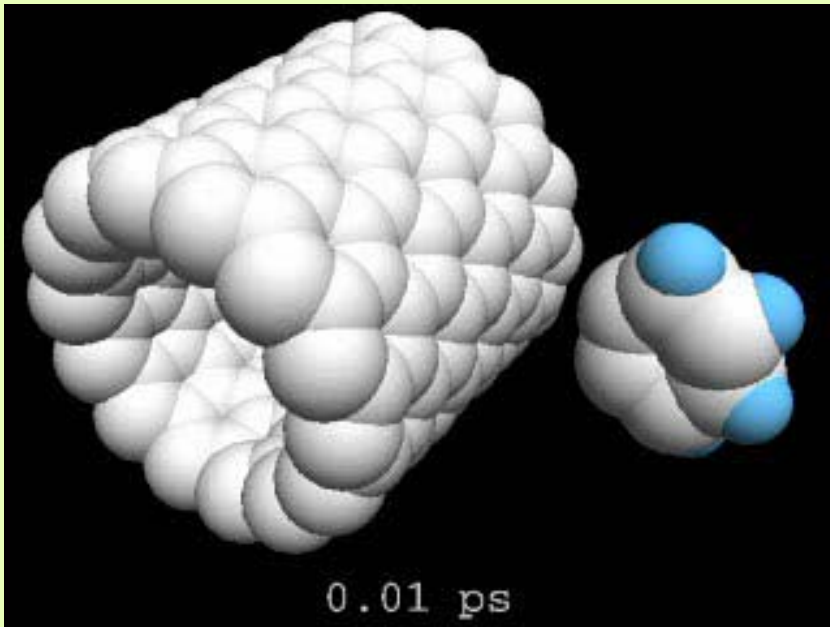
- Os NT's **mesmo sem dopagem podem ser condutores ou semicondutores**, consoante o **ângulo de enrolamento** da folha de grafeno
- A grafite é contudo um semi-metal. A diferença reside em que os electrões livres no SWNT estão confinados no nanocilindro, movendo-se livremente a **1D transversalmente** ao longo do tubo **em vez de a 2D como na grafite**. A condição periódica imposta à função de onda por este confinamento conduz a que apenas um certo n° de comprimentos de onda possam ser inseridos ao longo do tubo, e a que a energia electrónica seja quantificada. Esta quantificação depende do raio do NT e do seu ângulo de enrolamento.
- Para SWNT's as sub-bandas estão bem espaçadas, o que suprime excitações térmicas à temperatura ambiente; no tipo metálico, apenas 2 sub-bandas cruzam o nível de Fermi, e como cada sub-banda pode suportar um quantum de condutância, é de esperar que o **SWNT metálico tenha uma condutância de $2G_0$** . A **espectroscopia STM** tem corroborado todas estas previsões de verdadeiros fios quânticos. Contudo a baixas temperaturas, o comportamento electrónico ajusta-se melhor a pontos quânticos, dado que apesar de serem cerca de 10^4 vezes mais compridos que largos, possuem um comprimento finito; então, as condições fronteira em ambas as extremidades impõem um limite ao n° de comprimentos de onda permitidos na **direcção longitudinal**, garantindo-se assim um movimento completamente quantificado.
Um **SWNT é assim a baixa temperatura um ponto quântico**, podendo usar-se para tunelamento a um electrão e para tunelamento ressonante através dos orbitais moleculares
- Como conduzem o calor tão bem como o diamante e as ligações entre átomos são mais fortes que em qualquer metal, eles podem transportar elevadas correntes eléctricas sem derreterem.
- São **excelentes emissores electrónicos** mesmo quando submetidos a baixas ddp
- Os NT's podem ser modificados e **funcionalizados**



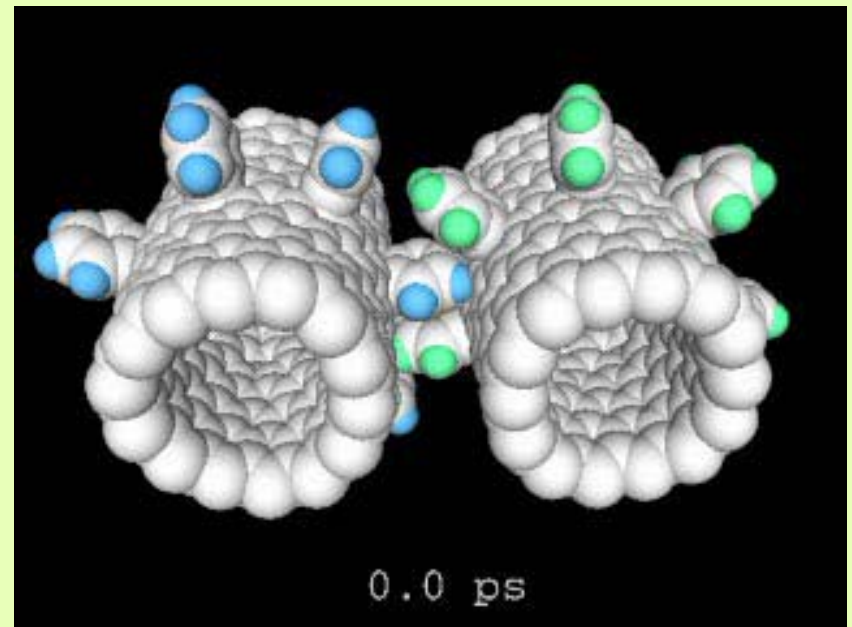
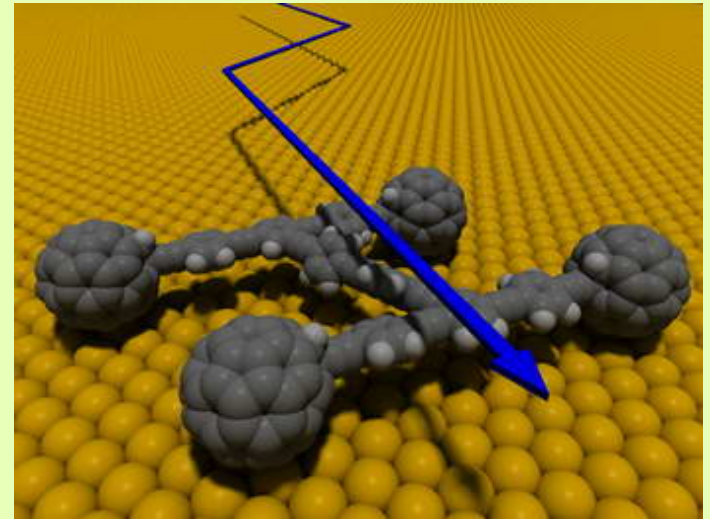
SPINTRÓNICA

- O **momento magnético de spin** pode ser manipulado através de campos magnéticos externos e portanto pode desenvolver-se uma nova geração de **estruturas baseadas no fluxo conjunto de spin e carga eléctrica**, que podem efectuar funções adicionais aos dispositivos electrónicos.
- **Nano-estruturas ferromagnéticas** deixam em geral de possuir vários domínios de Weiss apresentando apenas **uma direcção de magnetização**
- Filmes ferromagnéticos ultrafinos (< 2 nm) apresentam **magnetizações no plano** e não perpendiculares; os **electrões que podem passar através do filme são apenas os que possuírem spins alinhados com os do filme**; o filme apresenta-se como um analisador de spin ou polarizador. Então, para uma corrente incidente 100% polarizada, o filme poderá ser condutor ou isolador, consoante o ângulo definido pela direcção de magnetização e pela direcção de polarização.
- Se dois filmes desses forem **separados** por um **filme metálico não magnético**, a **resistência eléctrica** através deste filme **aumenta** se os dois filmes magnéticos tiverem **direcções de magnetização opostas** , e diminui se as direcções de magnetização forem paralelas (spin valve).
- **Na presença de um campo magnético**, a variação da resistividade eléctrica do sistema com o campo aplicado designa-se por **magneto-resistência** (MR) e mede-se pela % de variação da resistividade inicial (na ausência de campo). Enquanto o cobre tem MR $\sim 1\%$ at a high magnetic field (10^5 gauss) o sistema anterior tem tipicamente **MR $\sim 25\%$ a 50 gauss**; o campo magnético terrestre é $\sim 0,7$ gauss.
- Outro efeito em nano-estruturas magnéticas 2D é o *spin-polarized tunneling*, sendo o sistema das 3 camadas designado por **magnetic tunneling junctions** (MTJs). Este tem 2 camadas ferromagnéticas (uma dura e outra macia) **separadas por um filme isolante ultrafino** (que actua como barreira de tunelamento); **ao aplicar-se uma d.d.p.** os electrões efectuem tunelamento com uma probabilidade proporcional à densidade de estados disponíveis no nível de Fermi na camada aceitadora, de modo que quando os momentos das 2 camadas ferromagnéticas estão **alinhados paralelamente** haverá uma **menor impedância** do que quando estão antiparalelos.

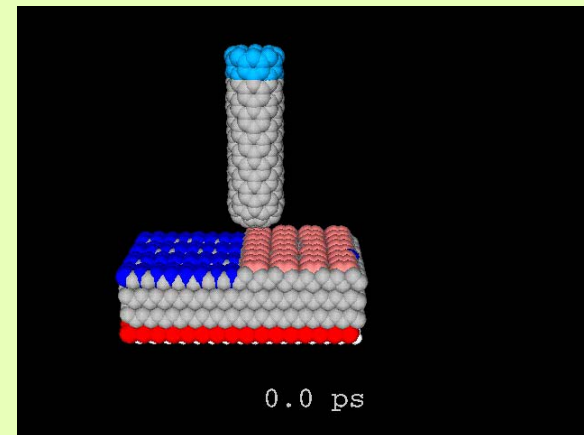
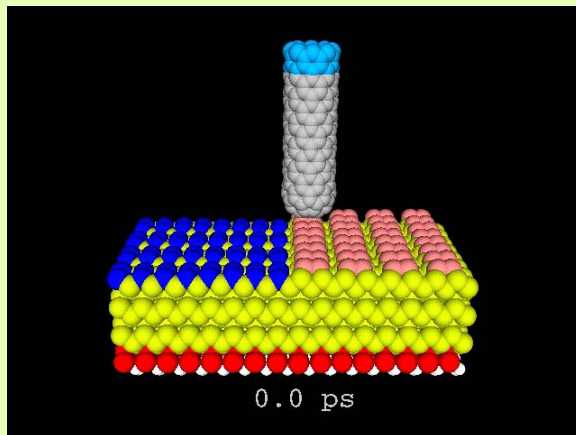
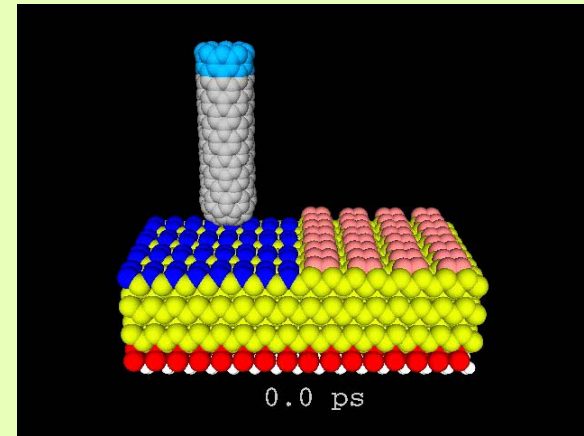
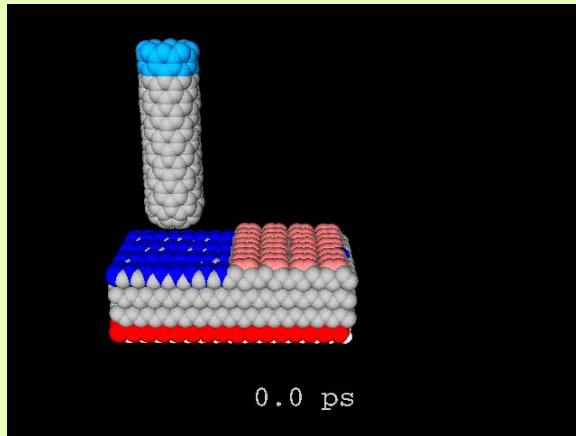
Simulação por dinâmica molecular da formação e funcionamento de engrenagens moleculares (CNT-C₆H₆)



Rice Univ.
Nanocar



Simulação por dinâmica molecular da interacção de um CNT com camadas superficiais





GROUP FOR NANOSCALE SCIENCE & TECHNOLOGY



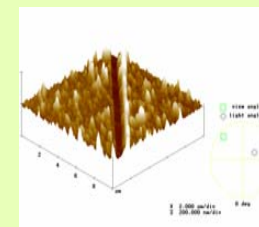
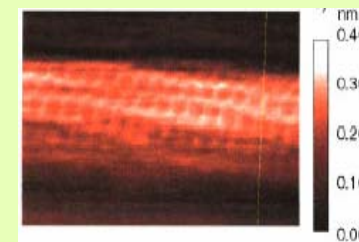
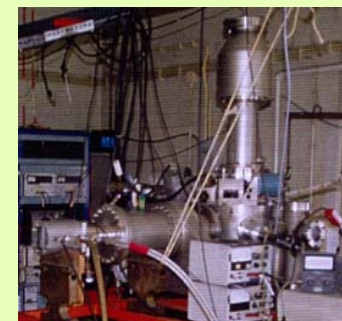
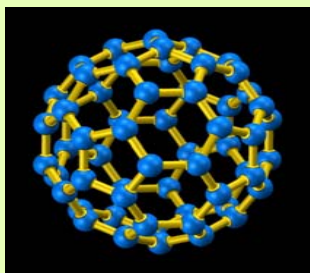
Recent Publications

(*Nanotechnology, Rev. Sci. Instrum, JCP, JACS, Chem. Phys. Lett, Appl. Phys., Chem. of Mat, Europhys. J*)

Pioneiro no país

RESEARCH INTERESTS

- *Lasers and Molecular Beams*
- *Electron Transfer Dynamics*
- *Nanoparticles*
- *Fullerenes and Nanotubes*
- *Scanning Probe Microscopies*
- *Nanolithography*
- *Hydrogen Storage*





19 de Dezembro de 2005



GRUPO DE NANOTECNOLOGIA E CIÊNCIA À NANO-ESCALA

Rui Lobo