

Le Nanotecnologie

Prof. Luca Lozzi

Dipartimento di Scienze Fisiche e Chimiche
Università degli Studi dell'Aquila

Mail: luca.lozzi@aquila.infn.it; luca.lozzi@univaq.it

Web page: <http://www.dsfc.univaq.it/lozzi/>

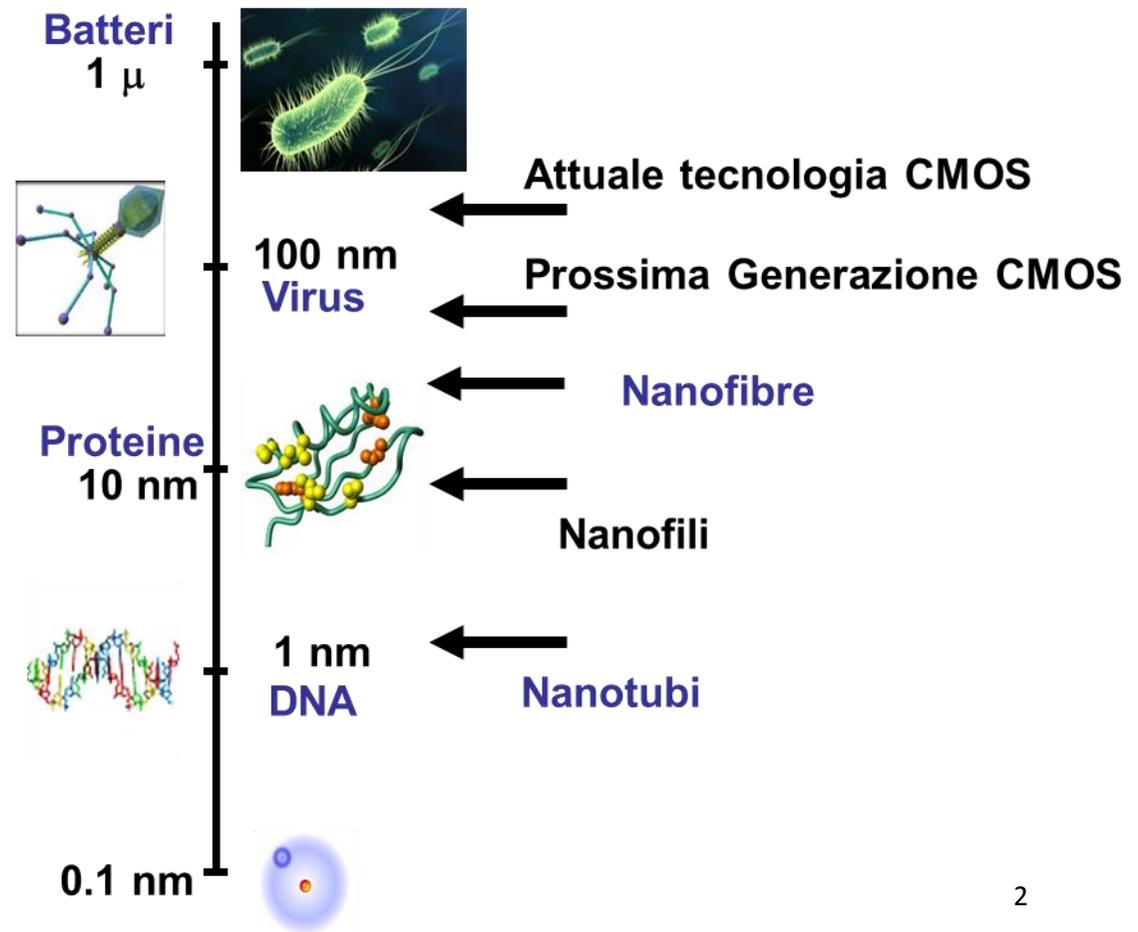
Versione 04/04/2016

Le Nanotecnologie

Tecnologie che permettono la realizzazione di **materiali funzionali**, **dispositivi** e **sistemi complessi** attraverso il controllo della materia su scala atomica o molecolare, cioè nanometrica.

Nanometro = 10^{-9} metri

- Idrogeno - atomo 0.05 nm
- Proteine ~ 1-20 nm
- Transistor in un chip per computer ~ 180 nm
- Capello umano ~ 10 μ m



La meccanica quantistica e le nanotecnologie

Storicamente la nascita delle nanotecnologie è fissata il 29/12/1959 quando Richard Feynman (Nobel per la Fisica 1965) fece un famoso discorso al Caltech dal titolo: “There is a Plenty of Room at the Bottom” (C’è un sacco di spazio in basso) in cui mostrava che, con le conoscenze della fisica di allora, non vedeva ostacoli di principio alla miniaturizzazione: se ogni lettera (1 bit) poteva essere contenuta in un cubo costituito da 100 atomi, tutti i volumi pubblicati nel mondo (24 Milioni) potevano essere contenuti in un cubo di 0.5 mm di lato!

<http://www.aps.org/publications/apsnews/200012/history.cfm>

<http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>

Le nanotecnologie sono basate sulla meccanica quantistica.

Si tratta di “oggetti” costituiti da pochi decine-centinaia di atomi/molecole che hanno proprietà diverse o intermedie da quelle osservate nelle molecole e nei solidi.

Pertanto per discuterne parleremo di come si cambiano alcune proprietà della materia quando si passa da atomi alle molecole ai solidi.



Dal modello di Bohr alla fisica dei solidi: gli atomi

Il modello di **Bohr** (1913), partendo dalle conclusioni di **Rutherford** (1911) sulla struttura dell'atomo (piccolo nucleo di grande massa al centro ed elettroni intorno) introduce la quantizzazione degli stati energetici di un atomo idrogenoide (numero atomico Z ma con 1 solo elettrone).

Postulati di Bohr:

- L'elettrone in un atomo ruota intorno al nucleo in un'orbita circolare a causa dell'effetto della forza di attrazione Coulombiana e obbedisce alle leggi della meccanica classica:
- Le orbite permesse sono solo quelle per cui il momento angolare orbitale dell'elettrone è un multiplo intero di $h/2\pi$;
- Nonostante l'elettrone sia sottoposto ad un'accelerazione (centripeta) l'elettrone che si muove in una di queste orbite permesse non emette onde elettromagnetiche, quindi la sua energia rimane costante;
- La radiazione elettromagnetica è emessa (o assorbita) solo quando l'elettrone passa da un'orbita con energia totale E_i verso un'orbita con energia totale E_f . La frequenza dell'onda e-m emessa sarà data da : $\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$

Usando le equazioni della fisica classica (legge di Coulomb, forza centripeta e momento angolare) si ottengono le orbite permesse e l'energia di legame dell'elettrone in queste orbite:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \frac{n^2}{Z}, \quad E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}, \quad \text{con } n = 1, 2, \dots \quad (1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J})$$

La meccanica quantistica conferma la presenza in un atomo della quantizzazione dell'energia ed il suo valore (almeno in prima approssimazione) e la causa dell'emissione di onde elettromagnetiche da un atomo eccitato, ma introduce il concetto di funzione d'onda, di probabilità e permette di calcolare energie e stati di atomi a molti elettroni, la probabilità che un elettrone passi da uno stato ad un altro, ecc.

Per calcolare l'energia e la funzione d'onda di un elettrone in un atomo bisogna risolvere l'equazione di Schrödinger (1926), che, in forma compatta, si scrive come:

$$H(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

dove H = operatore Hamiltoniano (o Hamiltoniana) rappresenta l'energia del sistema (in forma di operatore), E = energia totale dell'elettrone e ψ = autofunzione, il cui modulo quadro dà la probabilità di trovare l'elettrone in una certa zona di spazio:

$$\begin{aligned} \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)dxdydz &= |\psi(x, y, z)|^2dxdydz \\ &= \textit{probabilità di trovare l'elettrone tra } x \textit{ e } x + dx, y \textit{ e } y + dy, z \textit{ e } z + dz \end{aligned}$$

Nel caso dell'atomo di idrogeno, quindi in presenza di 1 solo elettrone, l'operatore Hamiltoniano tiene conto sia del moto del nucleo che dell'elettrone. Mettendosi nel sistema di riferimento del centro di massa (che corrisponde grosso modo al nucleo) l'operatore Hamiltoniano contiene solo termini di energia dell'elettrone e l'equazione di Schrödinger si scrive come:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E \psi$$

essendo m = massa dell'elettrone (in realtà è la massa ridotta del sistema elettrone-nucleo: $\mu = \frac{mM}{m+M}$, con M =massa del nucleo).

La soluzione di questa equazione differenziale è una funzione d'onda ed è espressa generalmente in coordinate polari (a causa soprattutto della simmetria del potenziale) e si scrive come prodotto di tre funzioni che dipendono dai 3 numeri quantici: n (numero quantico principale), l (numero quantico orbitale), m_l (numero quantico magnetico):

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

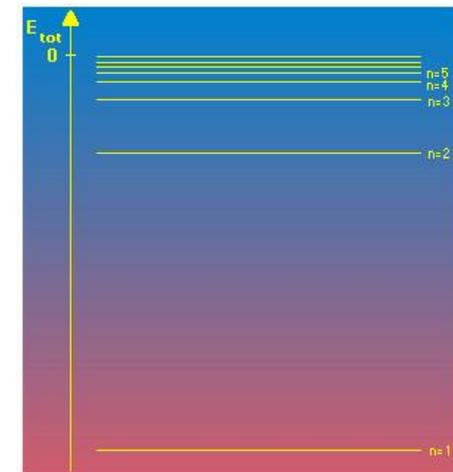
Per la soluzione completa bisogna aggiungere poi la parte di spin, χ , in generale indicata in forma di matrice che dipende dal numero quantico di spin, m_s . Pertanto la soluzione finale dipende da 4 numeri quantici:

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \theta, \varphi)$$

Le energie E_n , escludendo piccole correzioni relativistiche e di interazioni dette "Spin-orbita" (o di struttura fine), entrambe dell'ordine di $\sim 10^{-4}$ eV, hanno la stessa forma del modello di Bohr, cioè dipendono solo dal numero quantico n :

$$E_n = - \frac{m e^4}{32 \pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$$

Per atomi idrogenoidi, $Z > 1$ ma 1 solo elettrone, basta sostituire Ze^2 ad e^2



I numeri quantici seguono le seguenti regole:

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

$$l = 0, 1, 2 \dots n-1$$

$$m_l = -l, -l+1 \dots -1, 0, 1, \dots l-1, l$$

$$m_s = -1/2, 1/2$$

Pertanto, dato un valore di n , esistono $2n^2$ funzioni (o stati) diverse Ψ_{n,l,m_l,m_s} , e, per ogni l , $2(2l+1)$ stati.

Infatti:

$$\text{per } n=1, l = 0, m_l = 0, \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 0 + 1) = 2 \rightarrow 2 \text{ stati } (2 \times 1^2)$$

$$\text{per } n=2 \left\{ \begin{array}{l} l = 0, m_l = 0, \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 0 + 1) = 2 \\ \\ l = 1, m_l = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 1 + 1) = 6 \end{array} \right. \rightarrow 8 \text{ stati } (2 \times 2^2)$$

$$\text{per } n=3 \left\{ \begin{array}{l}
l = 0, m_l = 0, \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 0 + 1) = 2 \\
l = 1, m_l = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 1 + 1) = 6 \\
l = 2, m_l = \begin{cases} 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{cases} \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 2 + 1) = 10
\end{array} \right. \rightarrow 18 \text{ stati } (2 \times 3^2)$$

Per i diversi valori di “ n ” corrispondono le seguenti “shell”:

$n = 1$ stato “K”

$n = 2$ stato “L”

$n = 3$ stato “M”

$n = 4$ stato “N”

$n = 5$ stato “O”

Per i diversi valori di “ l ” corrispondono i seguenti stati “spettroscopici”:

$l = 0$ stato “s”

$l = 1$ stato “p”

$l = 2$ stato “d”

$l = 3$ stato “f”

$l = 4$ stato “g”

$l = 5$ stato “h”

$l = 6$ stato “i”

Per determinare la distribuzione di probabilità, in coordinate polari, si deve calcolare:

$$\psi_{n,l,m_l}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) dV = |R_{n,l}(r)|^2 |\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Essendo $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ in coordinate sferiche. Un esempio di distribuzione di probabilità è quella radiale:

$$P(r) dr = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 d\varphi = r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr$$

essendo le funzioni polare, $\Theta_{l,m_l}(\theta)$, e azimutale, $\Phi_{m_l}(\varphi)$, normalizzate.

Di seguito sono riportati esempi di $P(r)dr$ per diversi n ed l in funzione del raggio di Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.0529 \text{ nm}$$

che corrisponde, nel modello di Bohr, al raggio dell'orbita del primo stato (stato fondamentale).

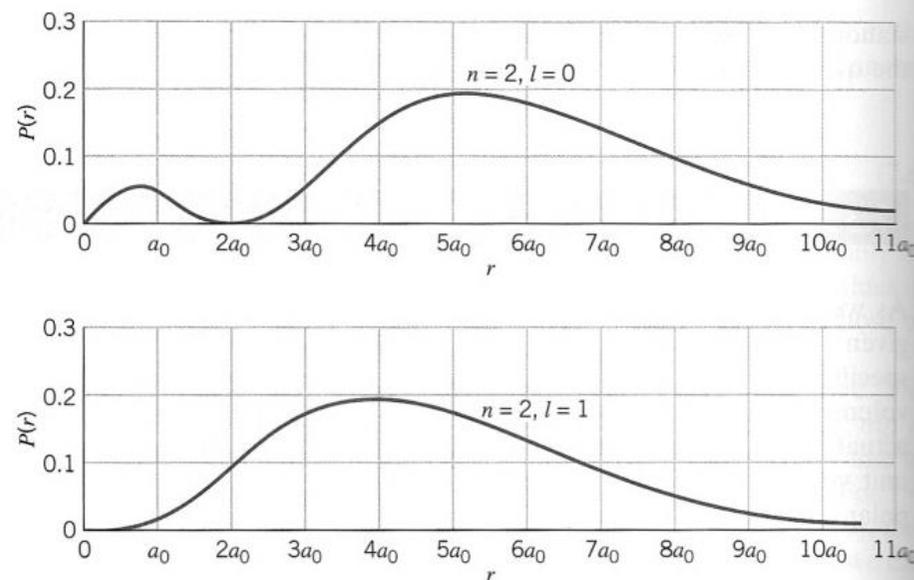
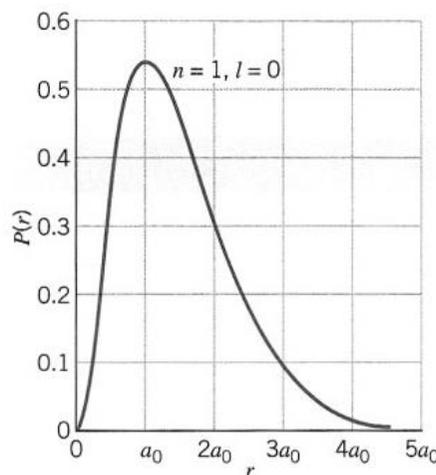


FIGURE 7.4 The radial probability density $P(r)$ for the three lowest states of hydrogen.

In un atomo a molti-elettroni i contributi di correzione alle energie sono molto più alti. Inoltre non esistono teorie esatte per il calcolo delle energie, ma solo metodi approssimati. Nella Fig. sono mostrati i livelli energetici per energie crescenti a partire dallo stato fondamentale (1s). Un concetto molto importante introdotto dalla meccanica quantistica è il **principio di esclusione di Pauli**, che afferma che non può esserci più di un elettrone in uno stato descritto dai 4 numeri quantici. Nel caso di un atomo a molti-elettroni quindi non possiamo avere 2 elettroni il cui stato sia descritto dagli stessi numeri quantici (escluso lo spin)

Pertanto se abbiamo, per esempio 10 elettroni (atomo di neon), guardando la tabella di molteplicità avremo:

2 elettroni nello stato 1s:

$$\Psi_{1,0,0,1/2} \text{ e } \Psi_{1,0,0,-1/2}$$

2 elettroni nello stato 2s:

$$\Psi_{2,0,0,1/2} \text{ e } \Psi_{2,0,0,-1/2}$$

6 elettroni nello stato 2p:

$$\Psi_{2,1,1,1/2} \Psi_{2,1,1,-1/2} \Psi_{2,1,0,1/2} \Psi_{2,1,0,-1/2} \Psi_{2,1,-1,1/2} \Psi_{2,1,-1,-1/2}$$

Per atomi con shell “incomplete” (es. ossigeno 8 elettroni, 4 nel livello 2p che ne può contenere 6) il discorso è molto più complicato.

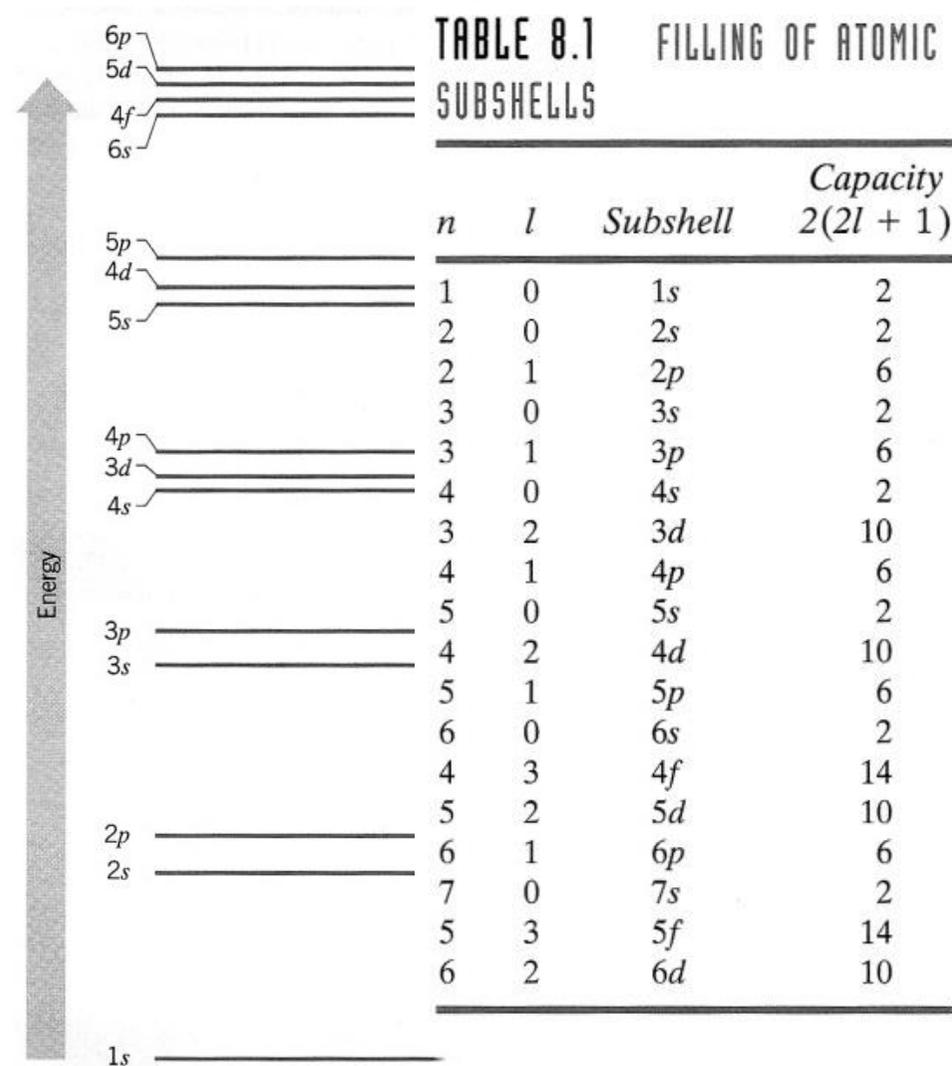


FIGURE 8.1 Atomic subshells, in order of increasing energy. The energy groupings are not to scale, but are merely representative of the relative energies of the subshells.

Molecole

Quando si passa da atomi singoli a molecole gli stati atomici si combinano per dare luogo agli “orbitali molecolari”.

Nella prima figura sono mostrate le funzioni d'onda di 2 atomi di idrogeno molto distanti tra loro.

Sono rappresentati gli stati 1s : $\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$.

Se gli atomi sono molto lontani non c'è sovrapposizione tra le ψ , quindi gli stati non sono perturbati.

Quando i 2 atomi si avvicinano le ψ si sovrappongono e, per la meccanica quantistica, si considerano le combinazioni tra gli stati atomici, $\psi = \psi_1 \pm \psi_2$.

La densità di probabilità $|\psi|^2 = |\psi_1 \pm \psi_2|^2$ dà risultati molto diversi nel caso della somma o differenza:

$|\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2$ ha **un'alta** densità tra gli atomi e quindi dà luogo ad uno stato “legante” (bonding) perché scherma l'interazione repulsiva tra i nuclei.

$|\psi|^2 = |\psi_1 - \psi_2|^2$ ha **una bassa** densità tra gli atomi e dà luogo ad uno stato “anti-legante” (antibonding)

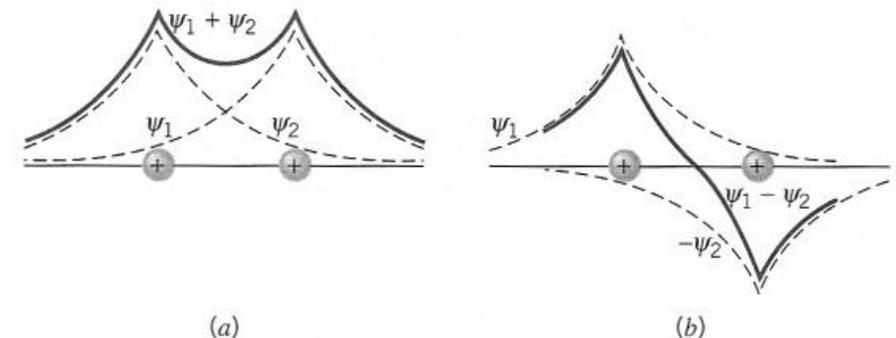
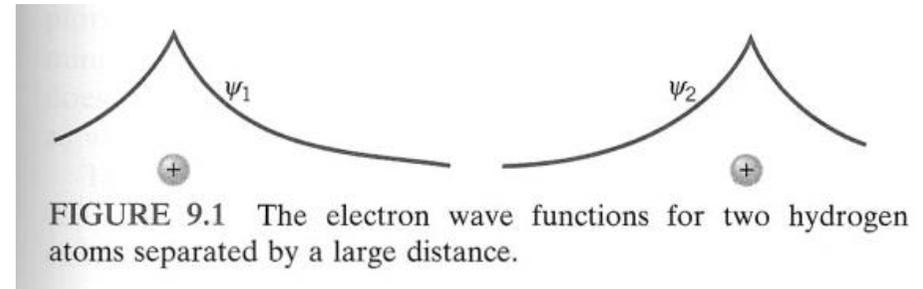


FIGURE 9.2 The overlap of two hydrogenic wave functions. In (a), the two wave functions have the same sign, while in (b) they have opposite signs.

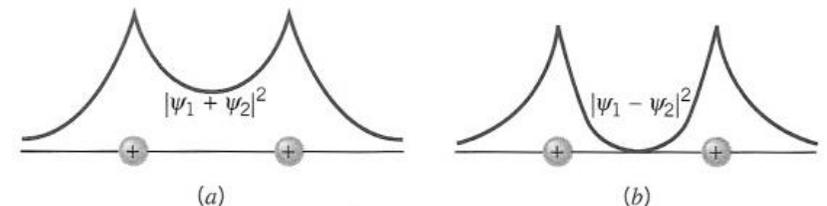


FIGURE 9.3 The probability densities corresponding to the two wave functions of Figure 9.2.

Gli orbitali molecolari “leganti” sono indicati come σ , π , δ ...
(in analogia agli stati atomici s, p, d..).

Gli stati “anti-leganti” sono indicati come σ^* , π^* , δ^* ...

Nella Fig. a destra è mostrata l’energia per uno ione H_2^+ in funzione della distanza R tra i due nuclei.

E_+ , E_- , U_p rappresentano, rispettivamente, l’energia dell’elettrone nello stato legante (σ), anti-legante (σ^*) e dell’energia

repulsiva tra i nuclei ($U_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$). Le somme

$E = E_+ + U_p$ e $E = E_- + U_p$ rappresentano l’energia totale nei due casi.

Come si vede il caso $E_+ + U_p$ presenta un minimo con E negativo, che indica uno stato stabile, al cui valore di R nel minimo corrisponde la distanza di equilibrio.

Viceversa nel caso $E = E_- + U_p$ non si ha un minimo e corrisponde quindi ad uno stato non stabile.

Da notare che lo stato “legante” presenta un’energia totale minore dello stato anti-legante:

$$E_+ + U_p < E_- + U_p$$

La linea tratteggiata mostra l’energia totale per l’elettrone nello stato 1s (fondamentale) nell’atomo di idrogeno (energia totale E_H). Si ha che:

$$E_+ + U_p < E_H < E_- + U_p$$

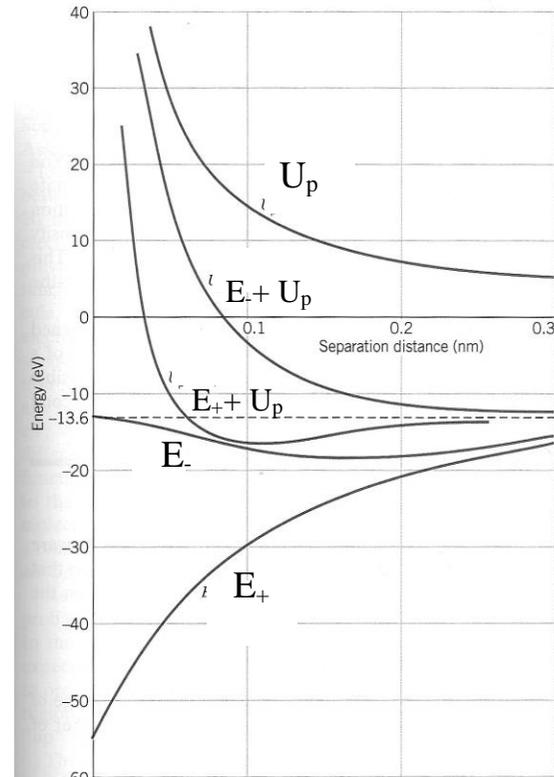


FIGURE 9.4 Dependence of energy on separation distance for H_2^+ .

Pertanto nello stato legante l'energia totale dello ione è inferiore a quella del singolo atomo, mentre nello stato antilegante si ha il contrario, l'energia totale dello ione è maggiore di quella dell'atomo singolo.

Nella figura accanto è mostrato l'effetto sui livelli energetici della formazione di una molecola H_2 , con la formazione dei livelli leganti ed antileganti, partendo dagli stati atomici $1s$ dei singoli atomi.

Nella Fig. successiva è mostrato l'andamento dell'energia dei due livelli in funzione della distanza tra gli atomi. Notare che per $R \rightarrow \infty$ $E = -27.2$ eV, il doppio di 13.6 eV .

L'effetto della combinazione degli stati atomici sui livelli molecolari è un metodo generale per la costituzione degli orbitali molecolari (LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals).

Nella figura accanto è riportata la formazione degli orbitali molecolari per una molecola biatomica omonucleare, i cui atomi costituenti hanno gli stati s e p occupati.

Nel caso di una molecola eteronucleare i livelli energetici degli stati negli atomi singoli saranno in generale diversi, ma l'effetto è analogo, ovvero la formazione di stati leganti ed antileganti le cui energie sono, rispettivamente, minori e maggiori di quelle degli stati atomici che si combinano.

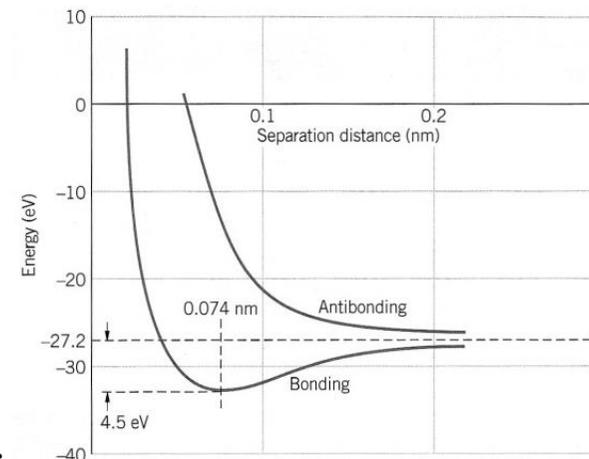
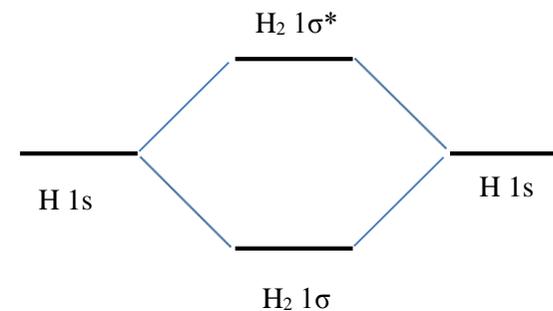
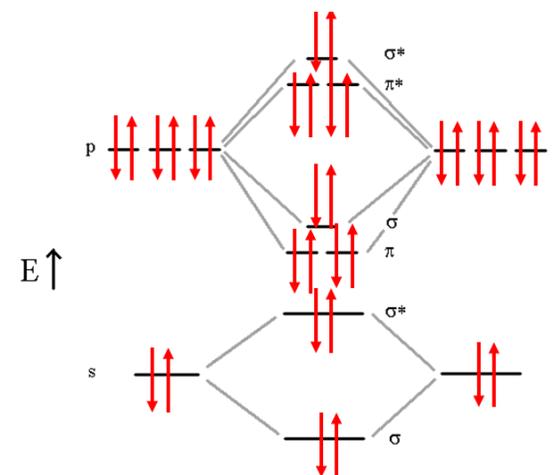


FIGURE 9.6 Bonding and antibonding in H_2 .



Dalle molecole ai solidi

Quando si passa da molecole a solidi l'effetto sui livelli energetici è simile a quello osservato nel passaggio da atomi singoli a molecole, solo che ora dobbiamo considerare un numero molto più grande di livelli. Se consideriamo che la distanza media tra 2 atomi in un solido è di circa 0.2 nm, in un cubo di lato 1 cm avremo approssimativamente $(5 \times 10^7)^3 = 10^{23}$ atomi (in realtà si hanno circa 10^{22} cm^{-3}).

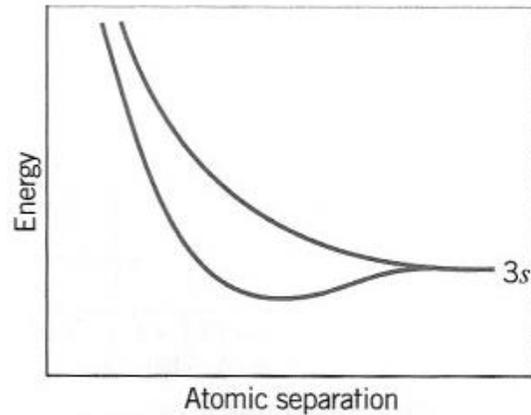


FIGURE 11.13 Splitting of 3s levels when two atoms are brought together.

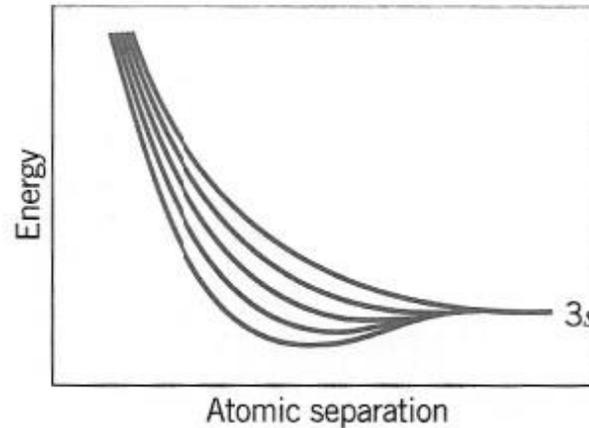


FIGURE 11.14 Splitting of 3s levels when five atoms are brought together.

Nelle due Figs. di sopra è mostrato il comportamento degli stati 3s di atomi di sodio, in numero crescente, in funzione della loro distanza. Nel primo caso si hanno 2 atomi di sodio (11 elettroni, configurazione elettronica dell'atomo: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$), nel secondo 5 atomi. Il comportamento è analogo a quello osservato per le molecole: la formazione di stati leganti (con un minimo) e antileganti a causa della sovrapposizione degli stati atomici.

Il numero di stati molecolari che si formano è pari al numero di atomi che si legano.

Se il numero degli atomi diventa molto grande (Fig. a destra) i livelli sono così numerosi da formare un continuo, chiamata “banda”.

La distanza energetica tra un livello nella banda ed un altro è sostanzialmente nulla e possiamo trattarli proprio come livelli continui.

In ogni banda, che proviene dalla sovrapposizione di N stati atomici, possono trovare posto $2(2l + 1)N$ elettroni, il $2l+1$ viene dalla molteplicità dei livelli, il 2 iniziale dallo spin.

Pertanto una banda formata da stati s , per N atomi, ci saranno $2N$ stati disponibili per gli elettroni, se invece sono composti da stati atomici di tipo p avremo $2(2 \times 1 + 1)N = 6N$ stati disponibili.

Queste bande sono formate dagli stati elettronici più esterni degli atomi costituenti il solido. Per esempio se consideriamo il rame (n. atomico 29, struttura elettronica: $1s^2s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$) solo gli elettroni $3d$ e $4s$ formano le bande, gli altri stati sono “interni” all’atomo e non si hanno sovrapposizioni con gli stati degli atomi vicini.

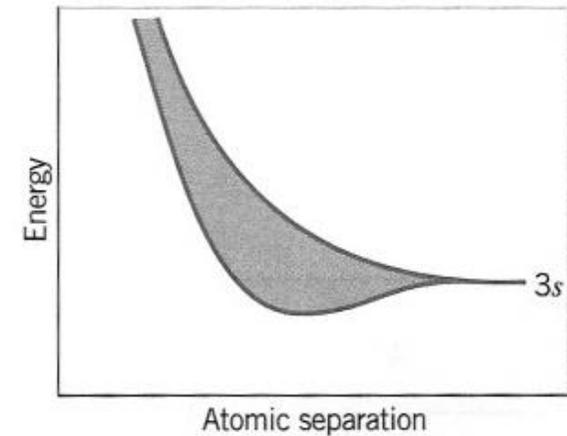
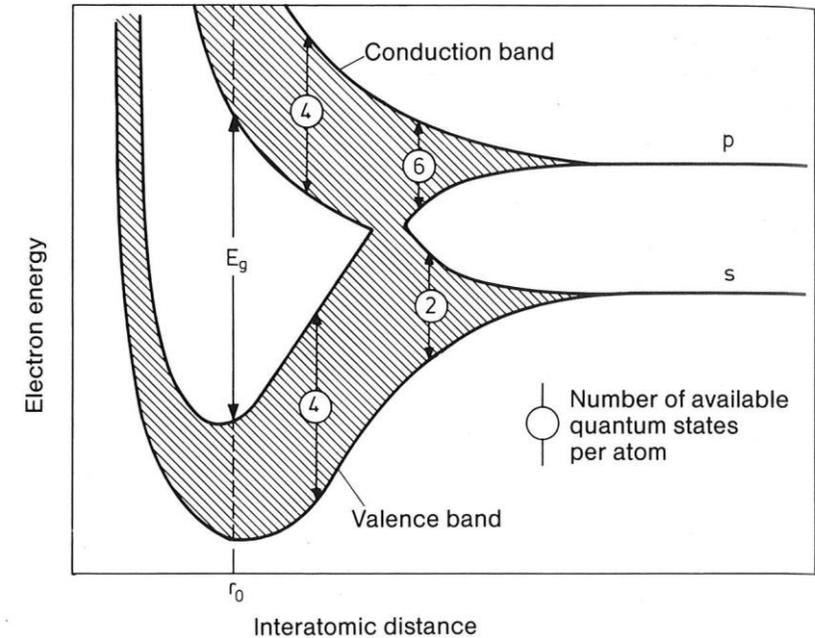


FIGURE 11.15 Formation of $3s$ band by a large number of atoms.



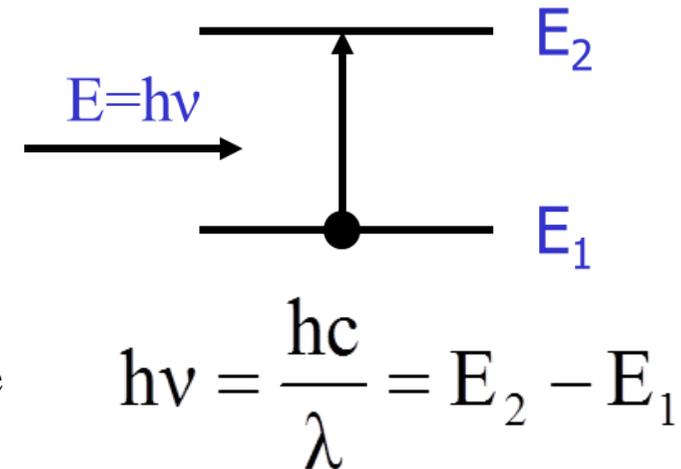
Di particolare interesse per le molteplici applicazioni sono i solidi in cui c'è la “mescolanza” tra stati **s** e **p**, detta **ibridizzazione sp**, quali il silicio, germanio e il carbonio. In questi casi gli stati **s** e **p** si combinano dando luogo a bande **sp** e bande solo **p**. Nella Fig. è mostrato questo processo. Se inizialmente ci sono 2 stati per atomo per i livelli di tipo **s** e 6 per atomo per i livelli di tipo **p**, a seguito dell'ibridizzazione abbiamo 4 stati per atomo nella banda inferiore e 4 nella banda superiore.



Tra una banda ed un'altra c'è una zona in cui non esistono stati elettronici permessi, dette “zone proibite”.

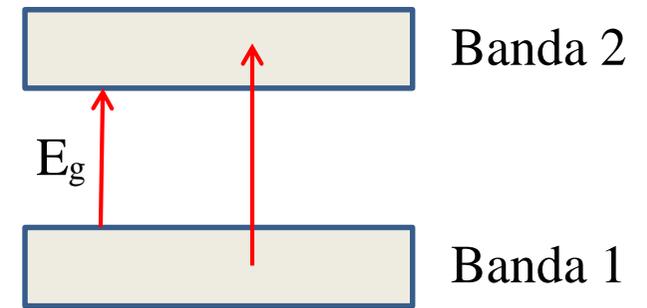
La distanza tra queste bande può variare tra frazioni di eV (decimi o anche meno) fino a diversi eV.

Il passaggio di un elettrone da una banda ad un'altra (**transizione**) in generale avviene per effetto termico o per assorbimento di un fotone. Un campo elettrico non ha l'energia sufficiente a far compiere una transizione ad un elettrone, se non applicando campi così intensi da “bucare” il solido (breakdown voltage). Nella Fig. è mostrata la transizione nel caso di due livelli atomici, con la conservazione dell'energia.



Nel caso di bande la transizione può avvenire se l'energia del fotone è maggiore della distanza tra estremo superiore della banda più bassa ed estremo inferiore della banda più alta (nella Fig. rispettivamente banda 1 e banda 2). La distanza tra questi 2 estremi è detta “**gap di energia**”, (Energy gap, E_g).

Se l'energia del fotone è maggiore di E_g l'elettrone può transire dalla banda 1 alla banda 2: $E_{fotone} = h\nu \geq E_2 - E_1$



Per valutare le transizioni dovute ad effetto termico si considera la distribuzione di probabilità di Boltzmann, cioè la probabilità che uno stato ad energia E sia occupato quando il sistema si trova a temperatura T è data da: $P(E) = e^{-E/kT}$, con k = costante di Boltzmann. Essendo a temperatura ambiente $kT = 0.025$ eV è evidente che se $E_g = 1$ eV, la probabilità che un elettrone passi dalla banda 1 alla banda 2 solo per effetto termico $P(E) = e^{-40} = 10^{-18}$!

In realtà il calcolo è più complicato ma le transizioni per solo effetto termico (a temperatura ambiente) hanno in generale un effetto trascurabile.

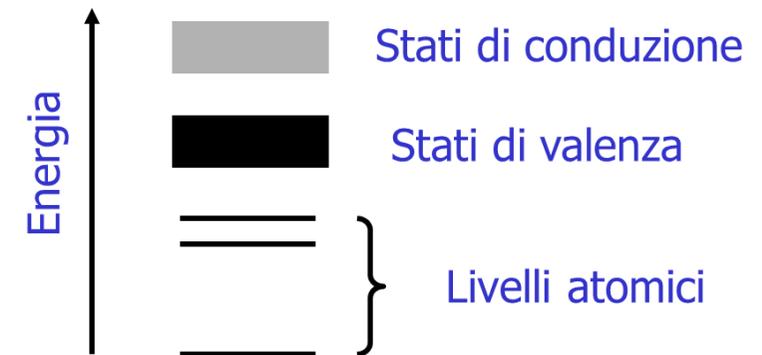
La transizione è possibile solo se la banda di arrivo non è completamente piena (Principio di esclusione di Pauli). Quindi se abbiamo 2 bande completamente piene non è possibile in nessun modo far transire un elettrone dalla banda inferiore a quella superiore.

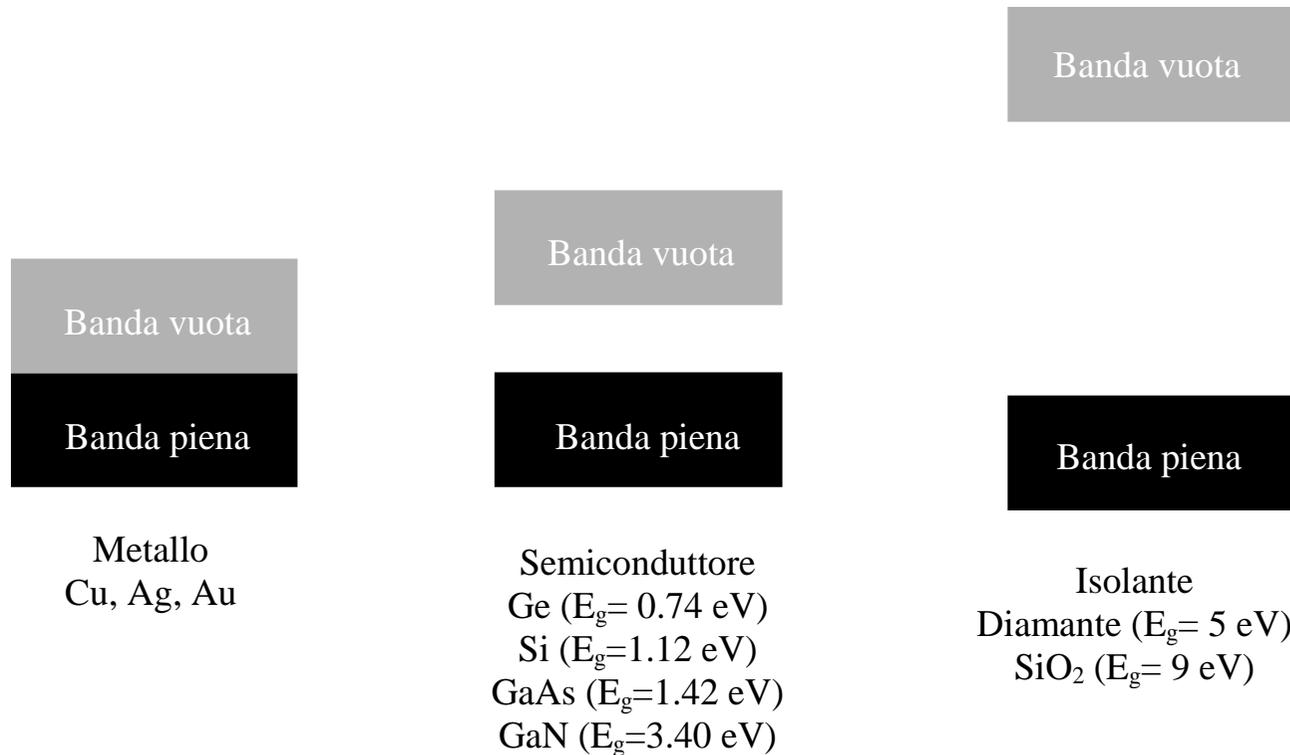
La conduzione elettrica in un solido è dovuta all'applicazione di un campo elettrico esterno continuo o a frequenza molto più bassa di quella delle onde elettromagnetiche.

Come detto sopra un tale campo elettrico non può permettere transizioni di elettroni da una banda ad un'altra, ma può consentire ad un elettrone di acquistare energia e muoversi all'interno del solido in modo "ordinato" secondo il campo applicato cioè formare una corrente elettrica.

Anche in questo caso un campo elettrico esterno può cedere energia ad un elettrone in una banda se questa non è completamente piena perché l'elettrone che acquista energia per effetto del campo elettrico esterno passa da uno stato energetico ad un altro e, quindi, lo stato di arrivo deve essere vuoto.

In generale le bande in un solido, che riguardano gli stati elettronici più esterni, si dividono in bande di **valenza** e di **conduzione**. La banda di valenza è sempre completamente piena, la banda di conduzione può essere (in assenza di qualunque eccitazione esterna, quindi senza campi elettromagnetici e a $T=0$ °K) semipiena o vuota. Nel primo caso si parla di metallo, nel secondo caso di semiconduttori o isolanti, a seconda che la distanza tra la banda di valenza piena e la banda di conduzione vuota sia piccola (< 3 eV) o grande (> 3 eV).





Pertanto, nel caso del metallo, essendoci una continuità tra gli stati pieni e quelli vuoti un campo elettrico può mettere in movimento gli elettroni. In un semiconduttore la banda piena e la banda vuota non permettono il passaggio di corrente a meno che, per effetto termico, un po' di elettroni passino in banda di conduzione e possano contribuire alla corrente elettrica (nel Si a temperatura ambiente abbiamo $\sim 10^{10}$ elettroni in banda di conduzione, rispetto ai $\sim 10^{22}$ in un metallo). Negli isolanti, a causa del valore di E_g (> 5 eV) il numero di elettroni in banda di conduzione è sostanzialmente zero.

Nanotecnologie

Lo sviluppo delle nanotecnologie è dovuto soprattutto alla possibilità di “vedere” gli oggetti nanotecnologici realizzati.

Tecniche principe:

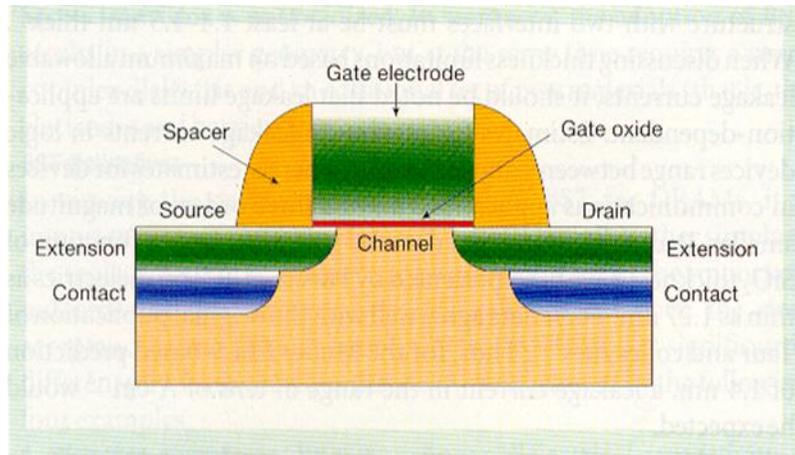
Microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning electron Microscope) e a trasmissione (TEM, Transmission Electron Microscope)

Microscopio a scansione tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscope)

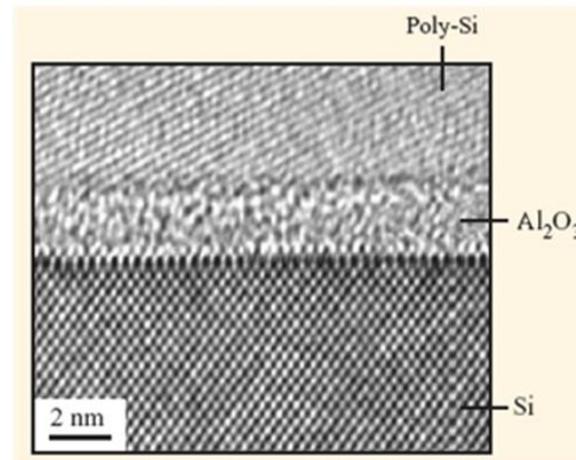
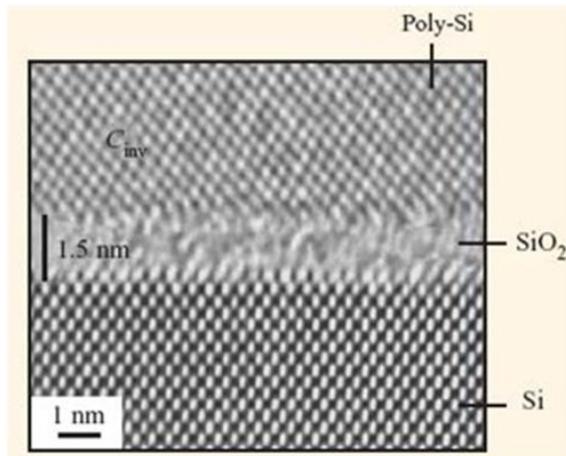
Microscopio a forza atomica (AFM, Atomic Force Microscope)

Microscopio elettronico a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM)

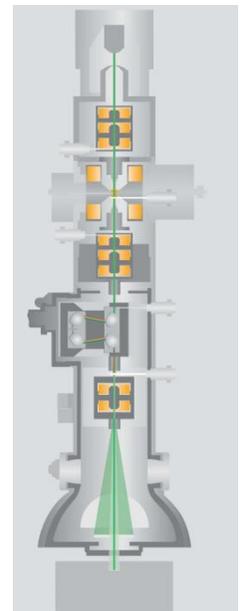
Utilizzando elettroni veloci (alta energia) si possono ottenere immagini con risoluzione inferiore a 0.1 nm (De Bogle $\lambda = h/p$)! Risoluzione limite della microscopia ottica ~ 500 nm (limite di diffrazione)



SEM

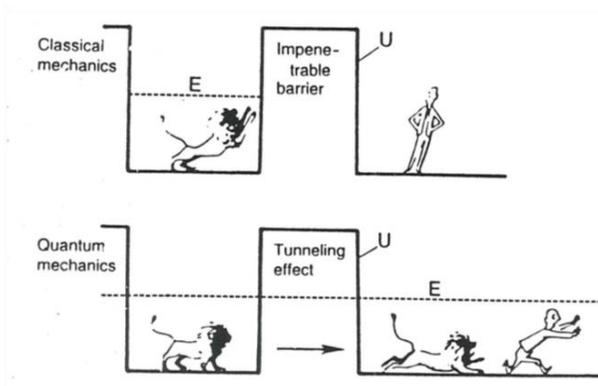


TEM



Microscopio a scansione tunnel (STM)

Si basa **sull'effetto tunnel** cioè sulla possibilità che un elettrone attraversi una barriera di potenziale U maggiore dell'energia da esso posseduta (proprietà quantistica e proibita dalla fisica classica). Una punta è avvicinata a pochi nm da una superficie metallica e viene applicata una piccola ddp (0-3 V) tra punta e superficie e si misura la corrente di tunnel che passa (nA). Se la punta si muove sulla superficie e varia la distanza d punta-superficie la corrente varia in maniera esponenziale ($I \sim e^{-A\sqrt{U}d}$). Dalla mappa $I(x,y)$ si ottiene (entro certi limiti) una ricostruzione 3D della superficie, con una risoluzione verticale inferiore a 10^{-3} nm e laterale dell'ordine di 0.1-0.2 nm.

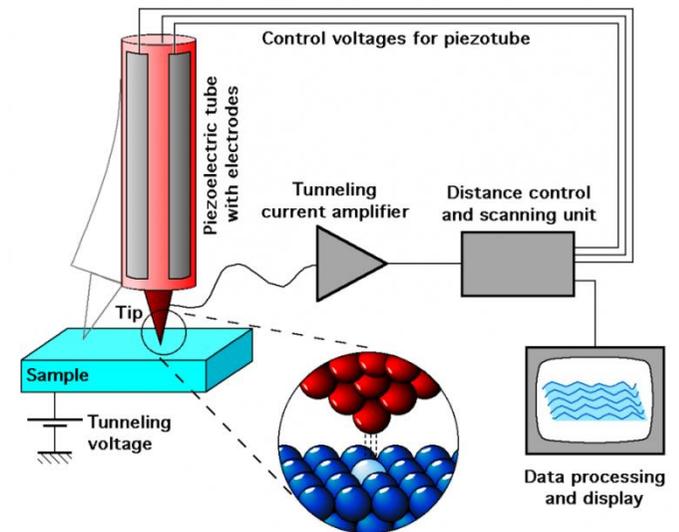


Animazione:

http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/animated_stm

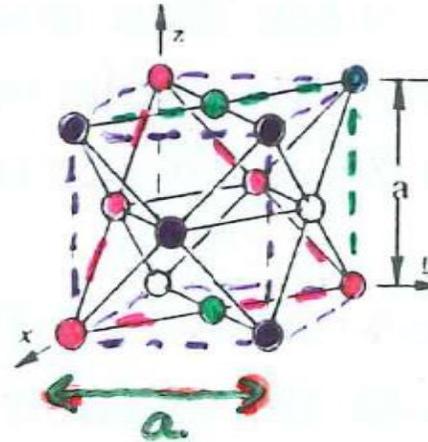
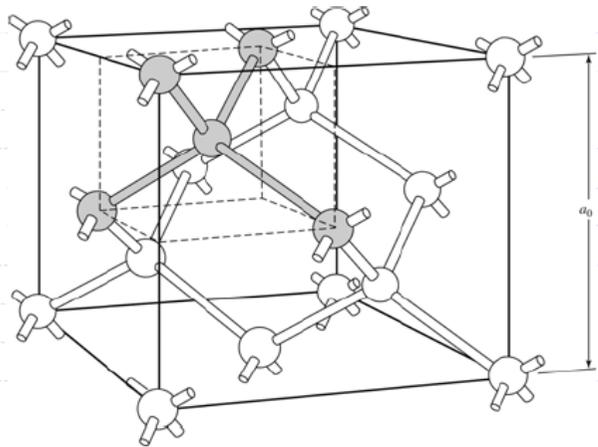
Teoria ed esempi:

<http://www2.fkf.mpg.de/ga/research/stmtutor/stmconc.html>



Esempi di immagini STM

La superficie (111) del silicio (struttura a diamante con 2 atomi per punto reticolare) presenta la cosiddetta “**ricostruzione 7x7**”. L’immagine della superficie con STM è stata la prova della potenzialità della tecnica (Nobel per la Fisica 1986).



Piani
- - - (100)
- - - (110)
- - - (111)

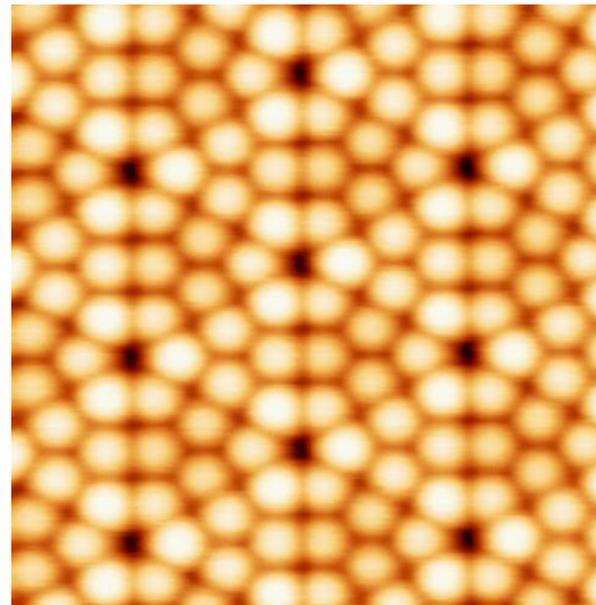
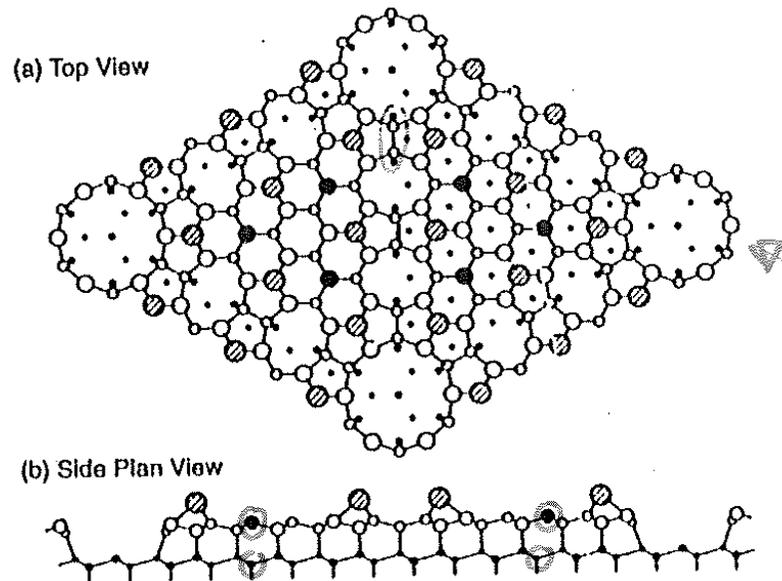
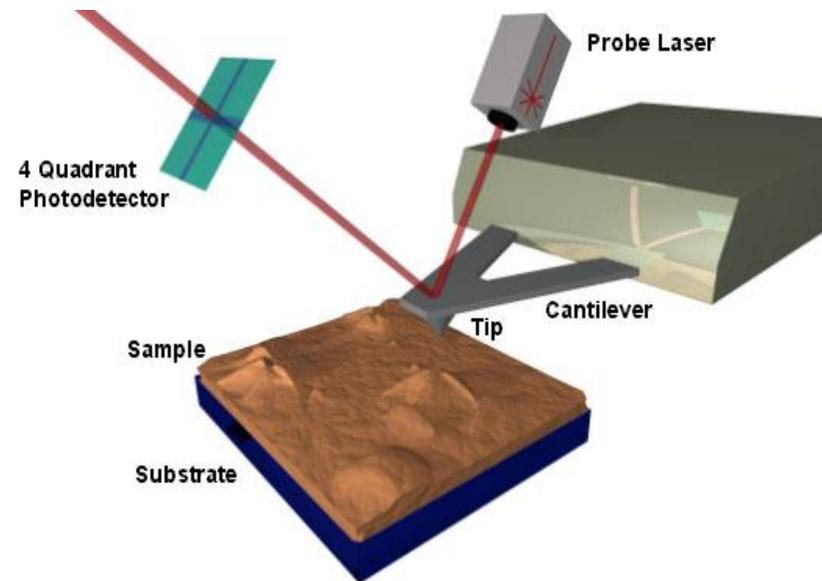


Immagine STM della
superficie del Silicio
ricostruita 7x7

Microscopio a forza atomica (AFM)

Una punta con un piccolo raggio di curvatura e montata sull'estremità di una “lunga” leva (cantilever) viene avvicinata ad una superficie (metallica o isolante) fino a pochi nanometri, distanza alla quale risente di forze atomiche con la superficie stessa. Un fascio laser colpisce il cantilever e viene riflesso su un detector. Se la punta, muovendosi sulla superficie, incontra delle variazioni topografiche si alza o si abbassa e queste variazioni modificano il segnale laser riflesso. Da ciò si ottiene una mappa 3D, con risoluzione di decimi di nm.



http://virtual.itg.uiuc.edu/training/AFM_tutorial

http://www.eng.utah.edu/~ljang/images/Lecture_10_AFM.pdf

Nanotecnologie: Esempi dell'attuale ricerca e possibili applicazioni

| | |
|------------------------|---|
| Scienza dei materiali | Polveri, Rivestimenti, Nano-Materiali a base di Carbonio, C based - Nano Fabricazione |
| Energia | Solare e Fotovoltaico, Idrogeno per Celle a combustibile, LED a Luce Bianca |
| Medicina/Biotecnologie | Genomica, Proteomica, Lab on a Chip, C-Nanotubi, Nanofibre |
| Elettronica | MRAM, NRAM, Q-Dots, Q-Bits |
| Dispositivi | Litografia, Dip Pen Lithography, AFM, MEMS |

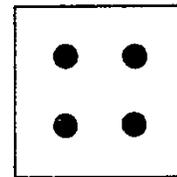
Per realizzare oggetti in scala nanometrica esistono 2 approcci

- Partire dall'alto riducendo sempre di più le dimensioni degli oggetti (tecnica **top-down**) → metodi fisici, quali deposizione di materiali per evaporazione termica, sputtering, litografia ottica ed elettronica..
- Partire dal basso assemblando gli oggetti partendo dagli atomi/molecole (tecnica **bottom-up**) → metodi chimici (supramolecolare, self-assembly..)

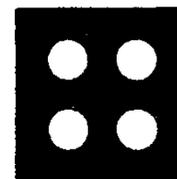
La tecnica top-down

Le tecniche attualmente in uso per la realizzazione di dispositivi si basa sulla deposizione e successiva rimozione di materiale

- Deposizione
- Rimozione meccanica
- Saldatura
- Sinterizzazione
- **Litografia**
 - UV-ray (<200 nm)
 - e⁻ (0.1 nm)
 - X-ray (0.1-1 nm)



Mask A
(diffusion)



Mask B
(metallization)

1. Oxidize the Si sample

2. Apply a layer of photoresist (PR)

3. Expose PR through mask A

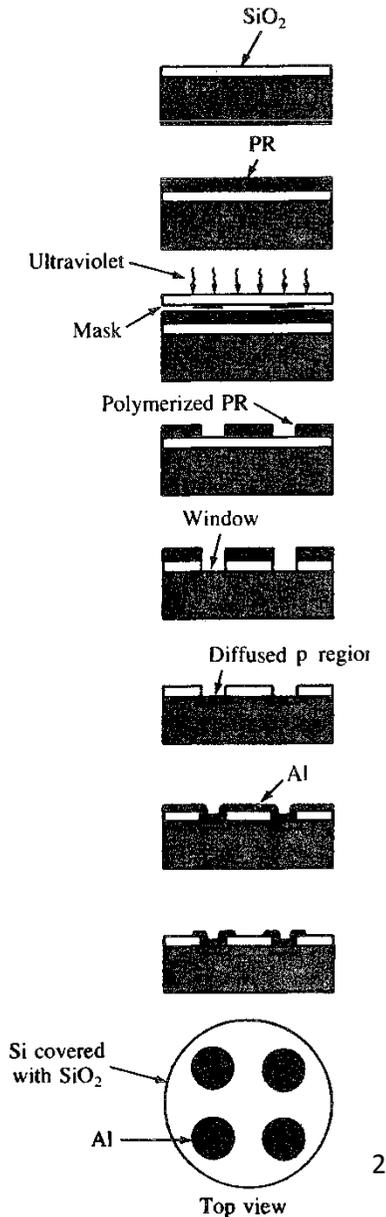
4. Remove unexposed PR

5. Use HF etch to remove SiO₂ in windows

6. Remove PR and diffuse boron through windows in the SiO₂ layer

7. Evaporate Al onto the surface

8. Using PR and mask B, repeat steps 2-4; etch away Al except in p-contact areas

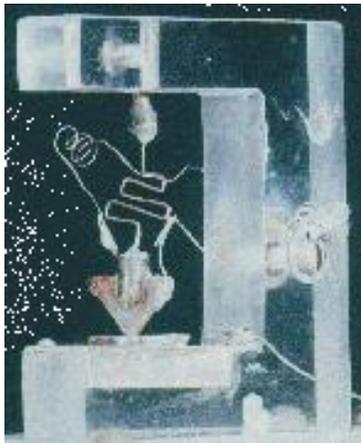


I pionieri

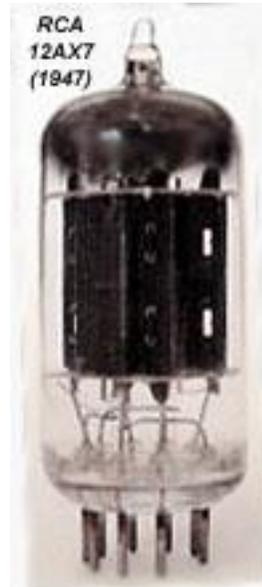


Bardeen, Brattain e Shockley nel 1948 inventando il **transistor** rivoluzionano la vita del XX secolo (Premi Nobel per la Fisica 1956).

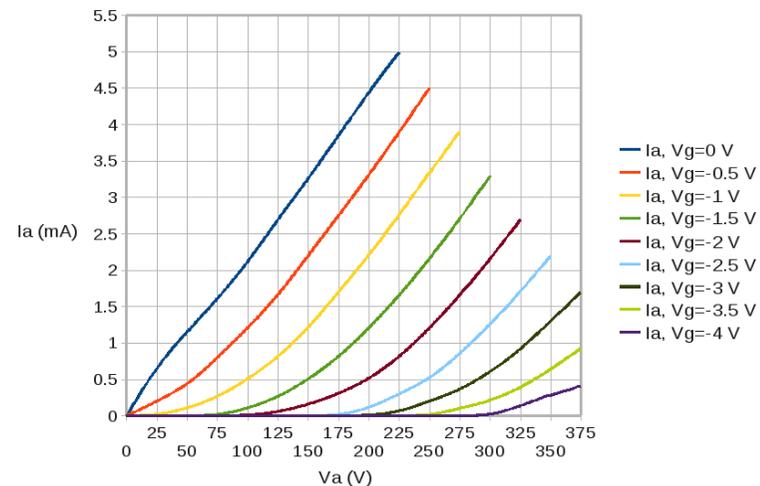
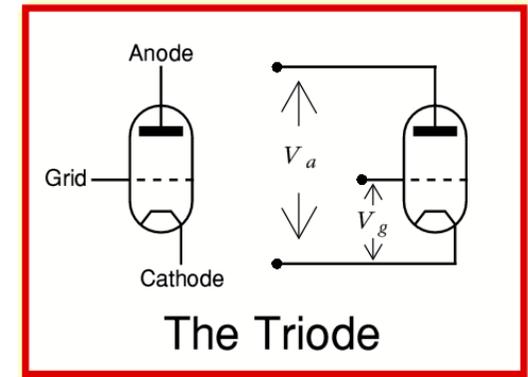
Tale dispositivo aveva dimensioni di circa 2 cm ed era realizzato sopra un "pezzetto" di cristallo di germanio. Ha permesso la riduzione radicale delle dimensioni dei circuiti elettronici



Originale (1948)

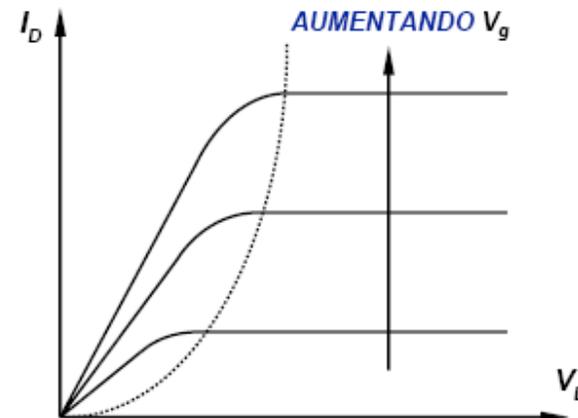
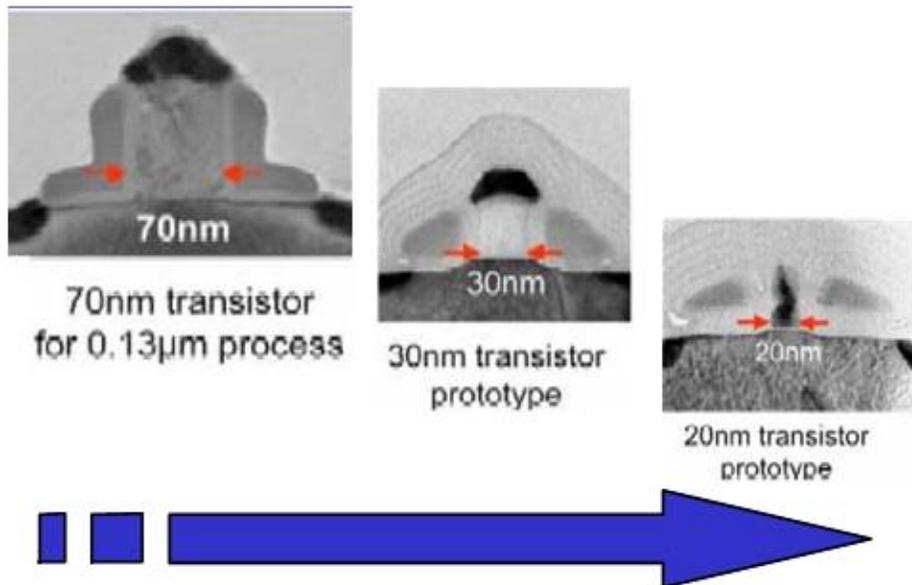
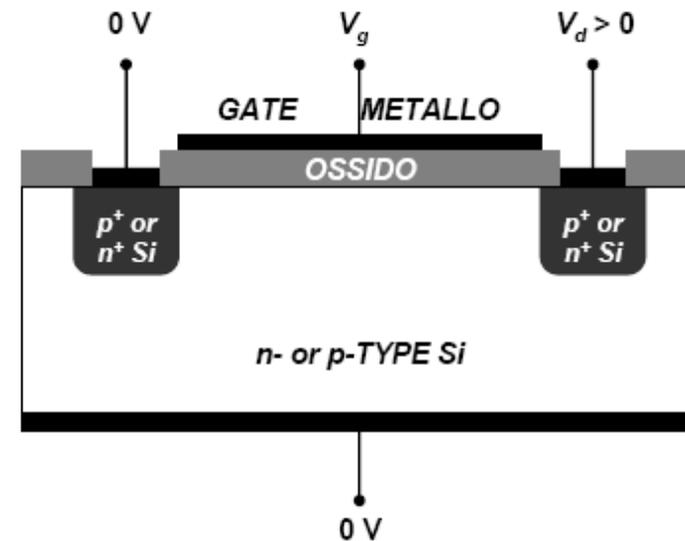


Valvola a triodo



MOSFET: elemento base

Le dimensioni dell'elemento base della nuova microelettronica, il MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistor), si sono drasticamente ridotte negli ultimi anni e si stanno avvicinando a limiti teorici.



Non è assolutamente possibile spiegare, per esempio, le proprietà di trasporto di cariche (corrente) dal punto di vista microscopico usando la fisica classica.

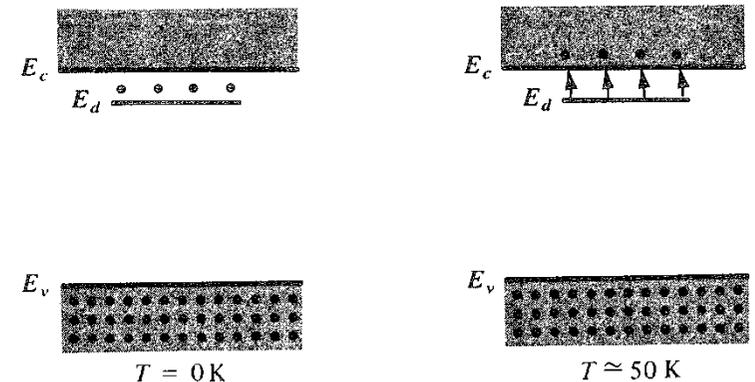
p. es. l'equazione di Drude: $\vec{J} = nq\vec{v}$ dà semplicemente una descrizione qualitativa della corrente dal punto di vista microscopico ma non riesce a spiegare il comportamento in dettaglio di alcune grandezze, come la velocità media degli elettroni, il percorso medio tra 2 urti ecc.

Inoltre la variazione di resistività elettrica tra metalli, semiconduttori ed isolanti non è spiegabile con la fisica classica.

Il funzionamento, per esempio, del transistor a semiconduttore MOSFET si basa sulla teoria dei solidi che deriva dalla meccanica quantistica, utilizzando i concetti di bande di energia, livello di Fermi, densità degli stati, distribuzione di Fermi-Dirac ecc.

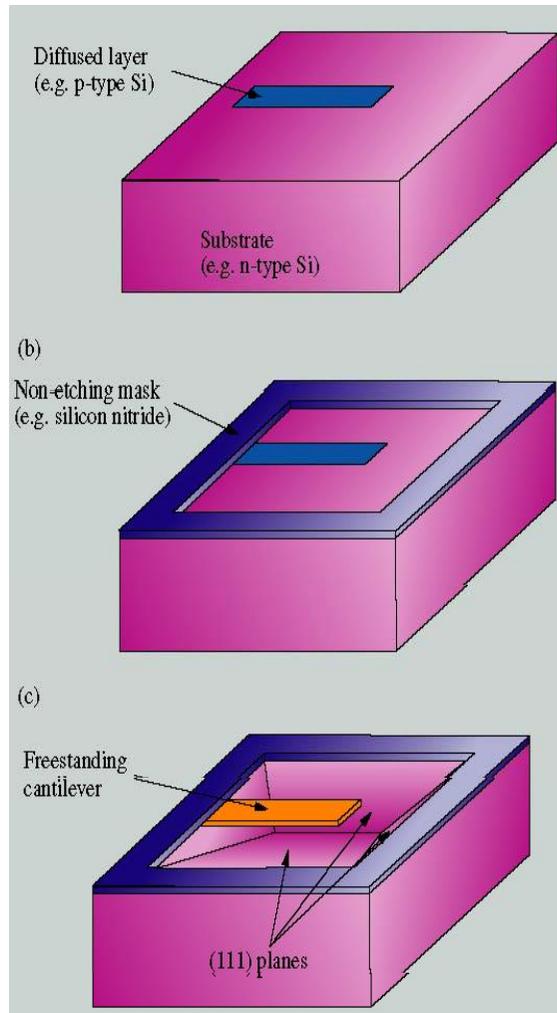
Tutta la moderna microelettronica si basa sulla possibilità di drogare i semiconduttori cioè di inserire nel reticolo cristallino del semiconduttore degli atomi di tipo diverso (droganti, p.e. Fosforo in Si) il cui livello elettronico più esterno si inserisce all'interno della gap di energia del semiconduttore ma molto vicino alla banda di conduzione (o valenza).

In questo modo basta la temperatura ambiente ad eccitare questi elettroni nella banda di conduzione e a cambiare notevolmente la conducibilità elettrica del materiale.



MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems)

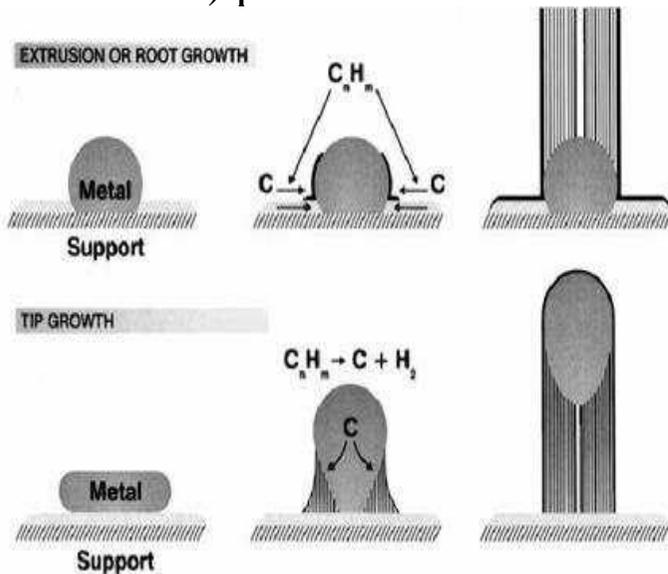
Si tratta della realizzazione di sistemi meccanici/elettronici di dimensioni micro e submicrometrici mediante tecniche litografiche, etching (rimozione) chimico, micro lavorazioni mediante laser ecc.



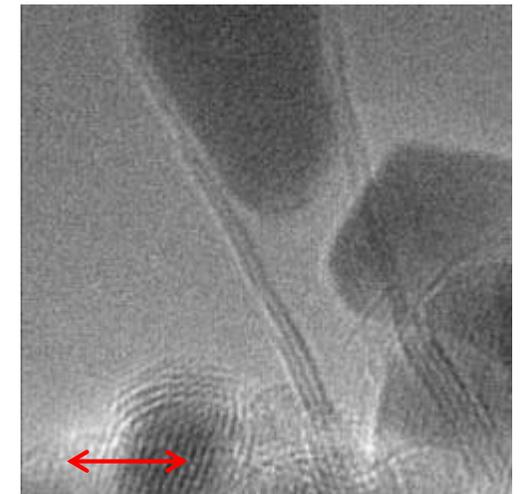
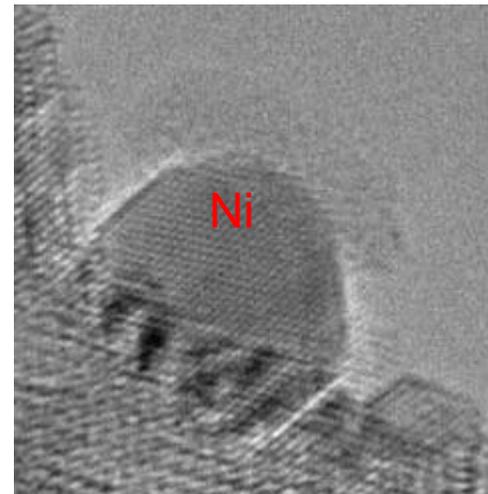
La tecnica bottom-up

Per realizzare dispositivi con dimensioni nano si stanno sviluppando tecniche “dal basso” (bottom-up), cioè metodi, principalmente chimici, che utilizzano la naturale aggregazione di atomi e molecole in condizioni particolari.

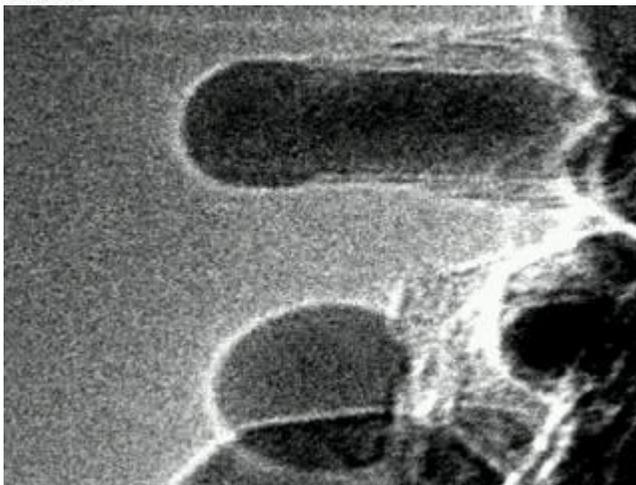
Esempio : i nanotubi di carbonio CNT (carbon nanotubes) a singola (SW, single wall) o multi (MW, multi wall) parete



- Catalizzatore (nanoparticelle, Ni, Fe)
- Gas (metano, acetilene..)
- Temperatura (700-1000°C)



5 nm



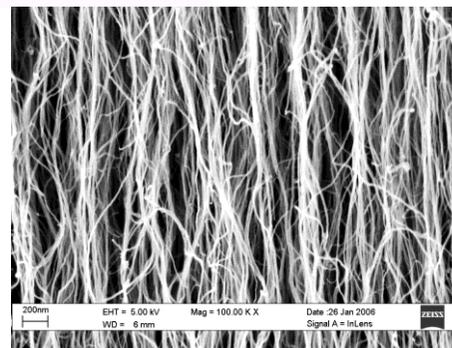
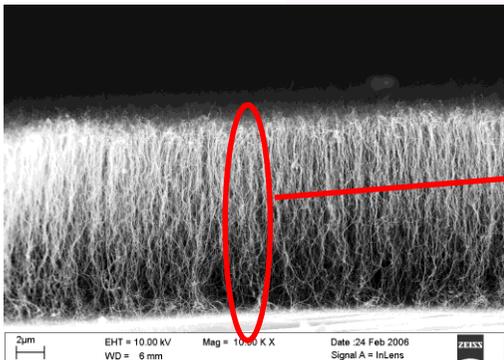
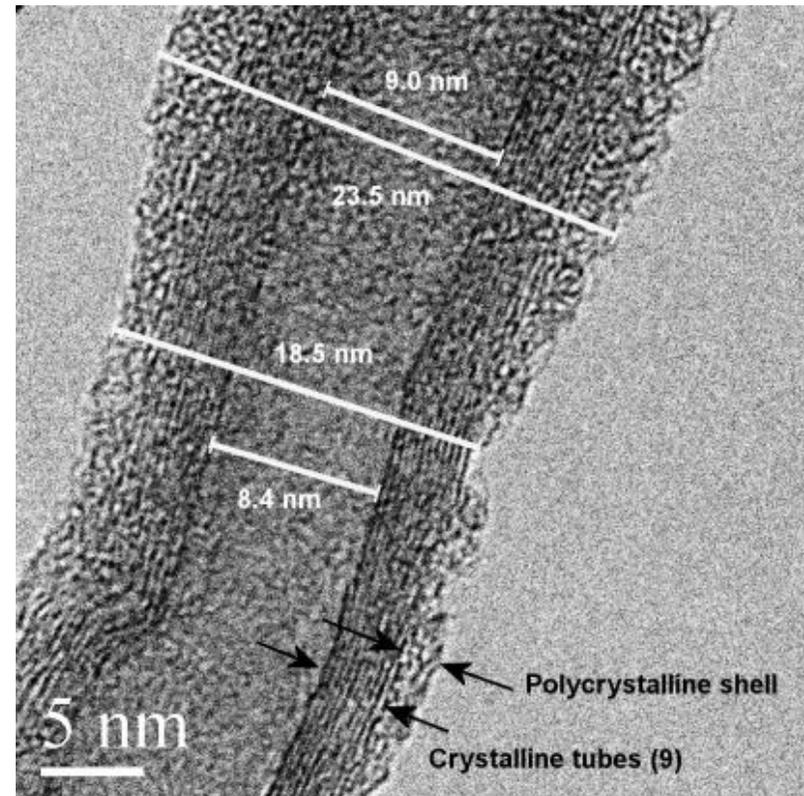
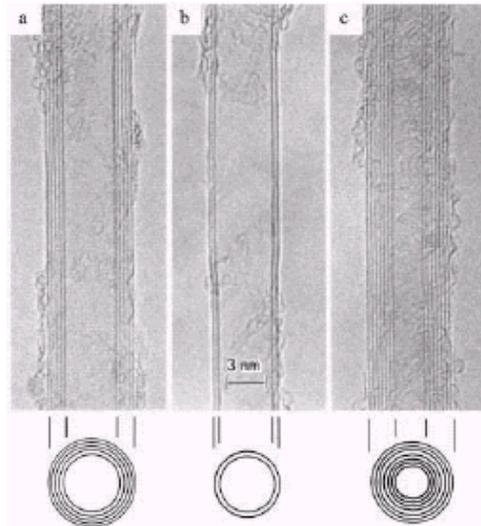
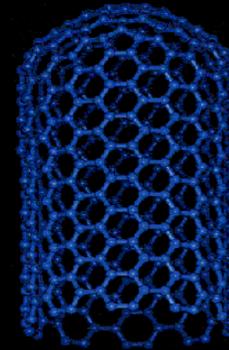
Filmato scaricabile da:

<http://www.nature.com/nature/journal/v427/n6973/supinfo/nature02278.html>

What is a Carbon Nanotube?

- Long, thin, hollow Carbon Molecule
- Rolled Up Graphite Sheet
- Different Configurations (Ropes, Multi-Walled Tubes)

Labels in diagram: diamond, C₆₀ "buckminsterfullerene", graphite, (10,10) tube

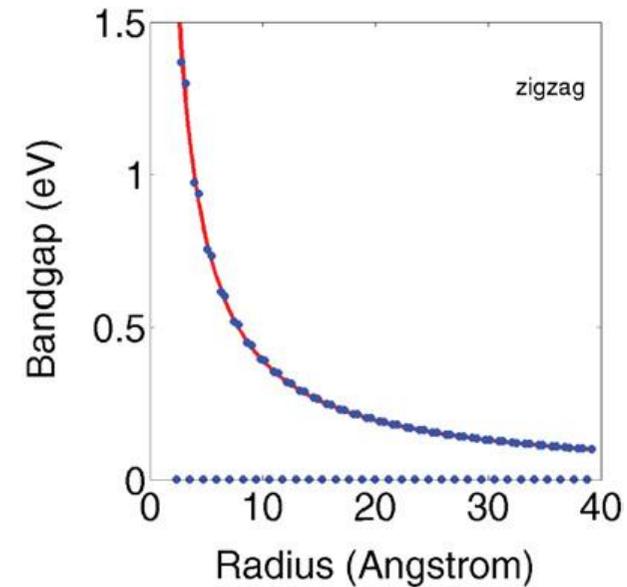
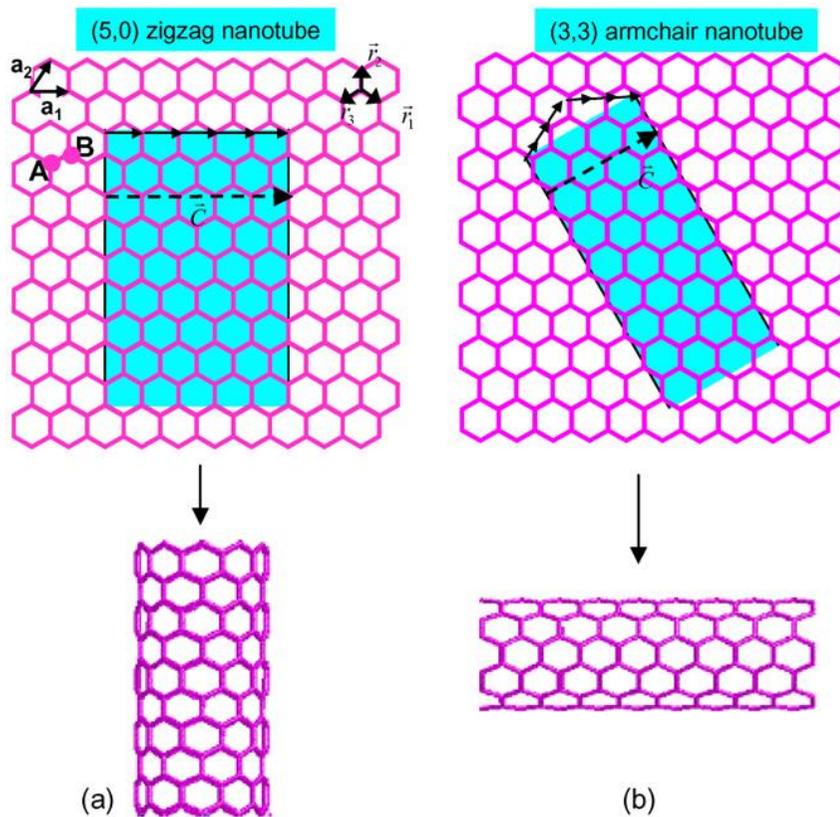


I nanotubi possono essere metalli o semiconduttori a seconda della “chiralità (n,m)” ovvero di come è “arrotolato” il foglio di grafene (strato monoatomico di grafite), con densità di corrente fino a 10^9Acm^{-2} (rame 10^6Acm^{-2})

Vettore chirale: $c = na_1 + ma_2$

$n - m = 3 \times \text{intero} \rightarrow \text{metallico}$

$n - m \neq 3 \times \text{intero} \rightarrow \text{semiconduttore}$



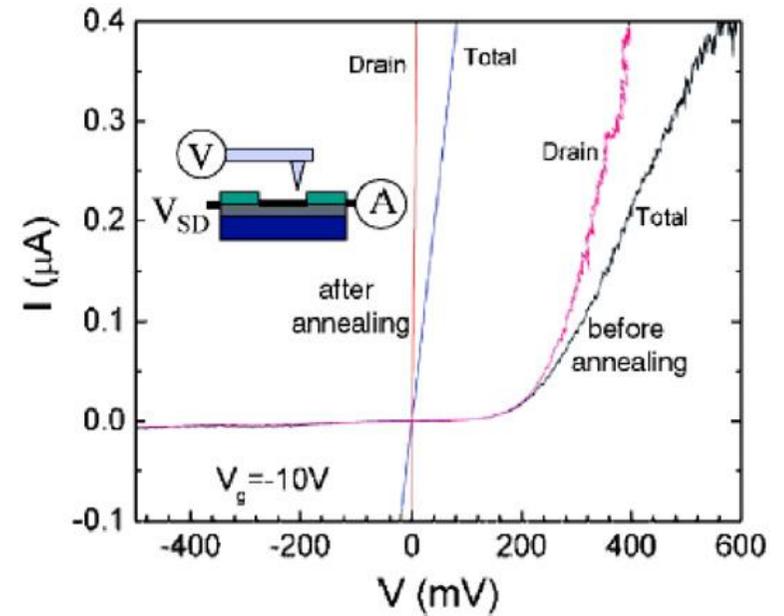
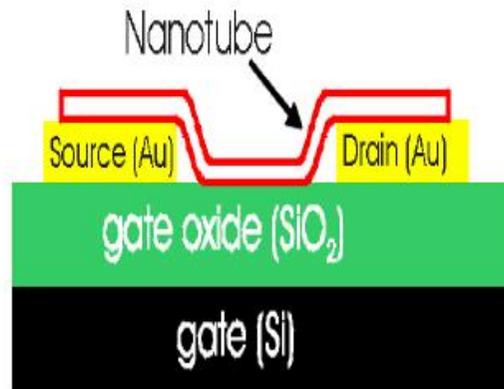
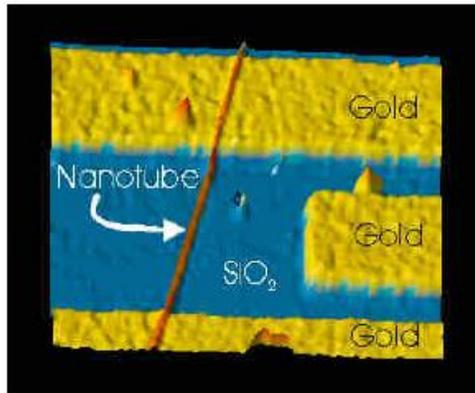
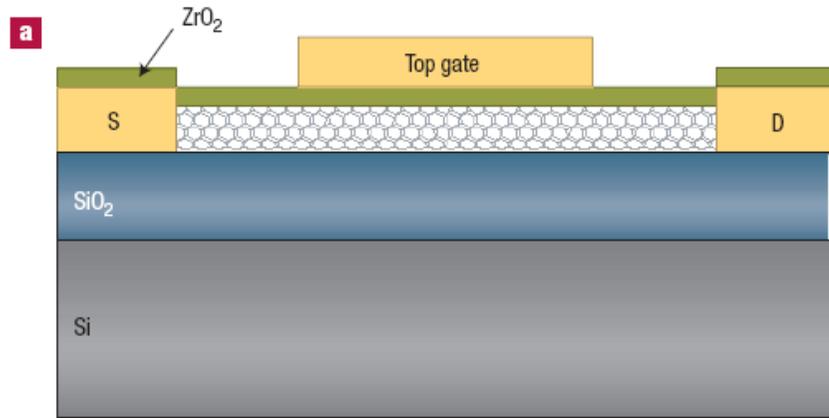
Conducibilità elettrica quantizzata (senza resistività dovuta ad urti!):

$$G = \frac{4e^2}{h} \rightarrow R = \frac{1}{G} = 6.5 \times 10^3 \Omega$$

$$\text{Cu: } R = \rho \frac{l}{S} = 6 \times 10^{18} \Omega$$

$$\text{per } l=1\mu\text{m } S=\pi r^2, r=3\text{nm}, \\ \rho=1.7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$$

Transistor a singolo nanotubo



Il contatto CNT/metallo forma una barriera Schottky (raddrizzante) appena depositato, e una giunzione ohmica dopo trattamento termico (annealing). Questo dipende dalle funzioni lavoro dei contatti.

Altre proprietà:

conducibilità termica $\sim 2000 \text{ W/(mK)}$ (diamante 1000, rame 400)

Modulo di Young ($E = \frac{F L_0}{A_0 \Delta L}$) $\sim 1000 \text{ GPa}$ (acciaio 200, diamante 1000)

Grafene

Il grafene è costituito da uno strato monoatomico di carbonio, quindi è un sistema 2D. E' un semiconduttore di notevolissime proprietà fisiche:

mobilità ($\mu = \frac{v_d}{E}$ con $v_d =$ velocità di deriva, $E =$ campo elettrico): $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Si $\sim 10^3$)

assorbanza ottica $\sim 2\text{-}3\%$

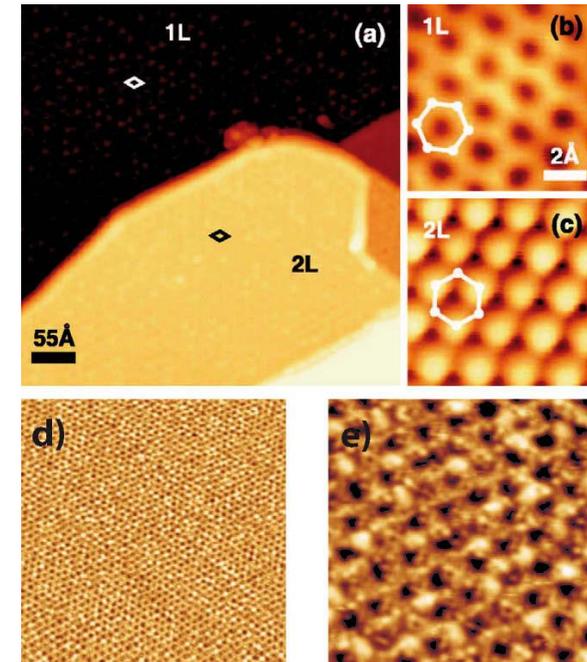
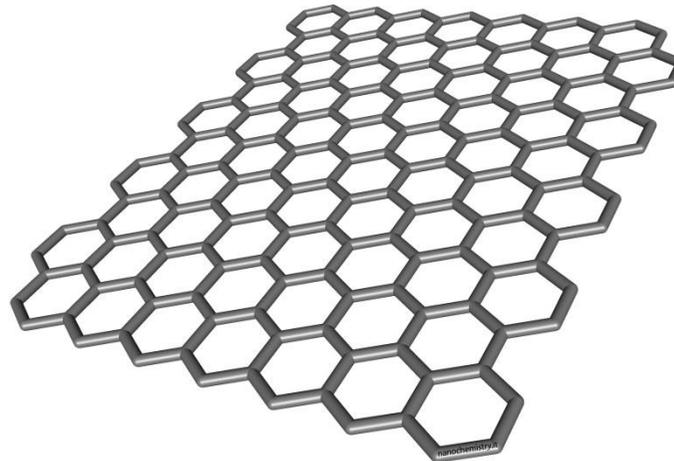
riflettanza ottica $\sim 0.1\%$

conducibilità termica (sospeso) $\sim 3000\text{-}5000 \text{ W/mK}$

modulo di Young 1TPa (10^{12} Pa), il più alto in assoluto

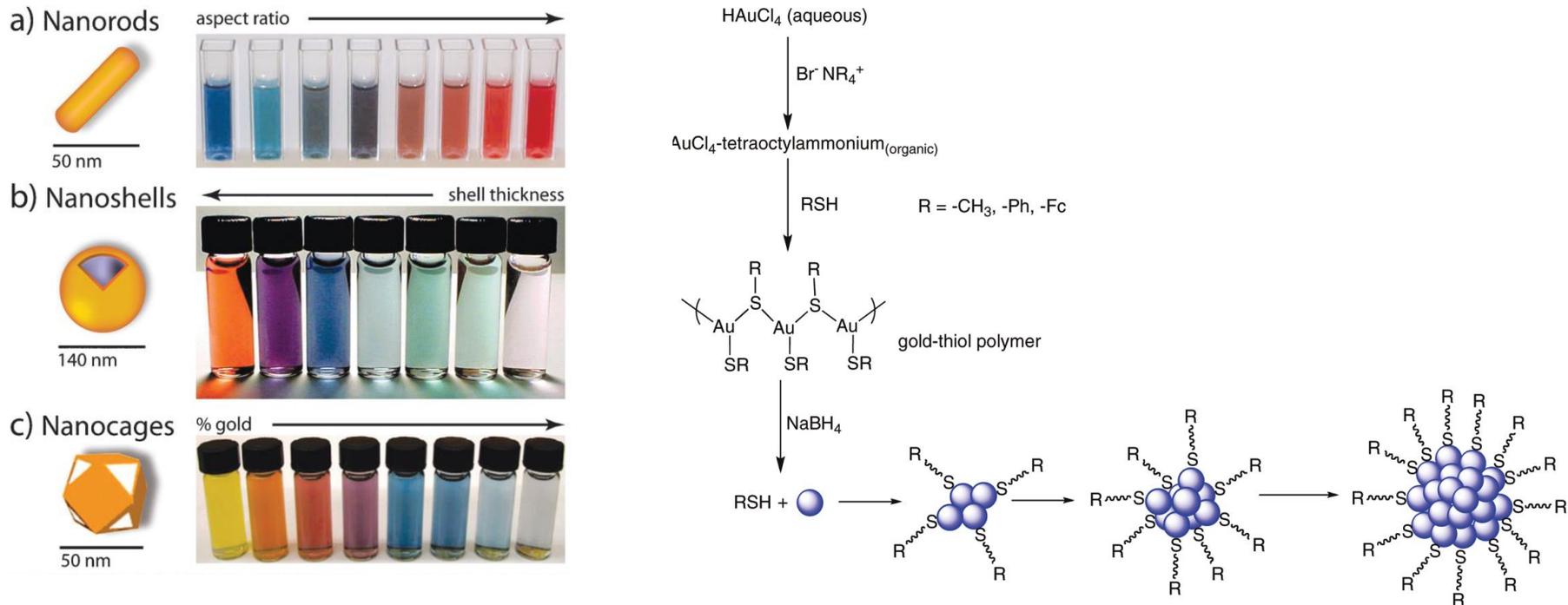
Il grafene si cresce, come i CNT, utilizzando una superficie metallica come catalizzatore (Ni, Cu, SiC), gas come precursore (metano, idrogeno) e alta temperatura ($600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

In Fig. immagini con microscopio STM di fogli di grafene Singoli (1L) e doppi (2L)



Nano-particelle

Mediante sintesi chimica è possibile “costruire” nanoparticelle (NP) di varia natura e con diverse dimensioni che hanno proprietà intermedie tra i singoli atomi/molecole e i solidi.

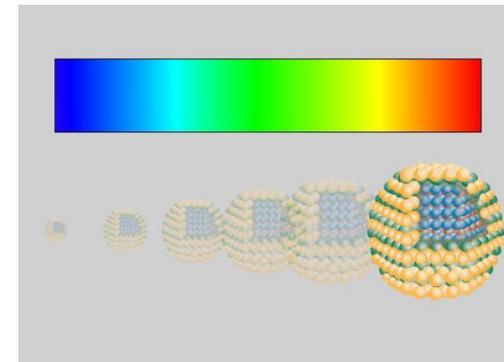
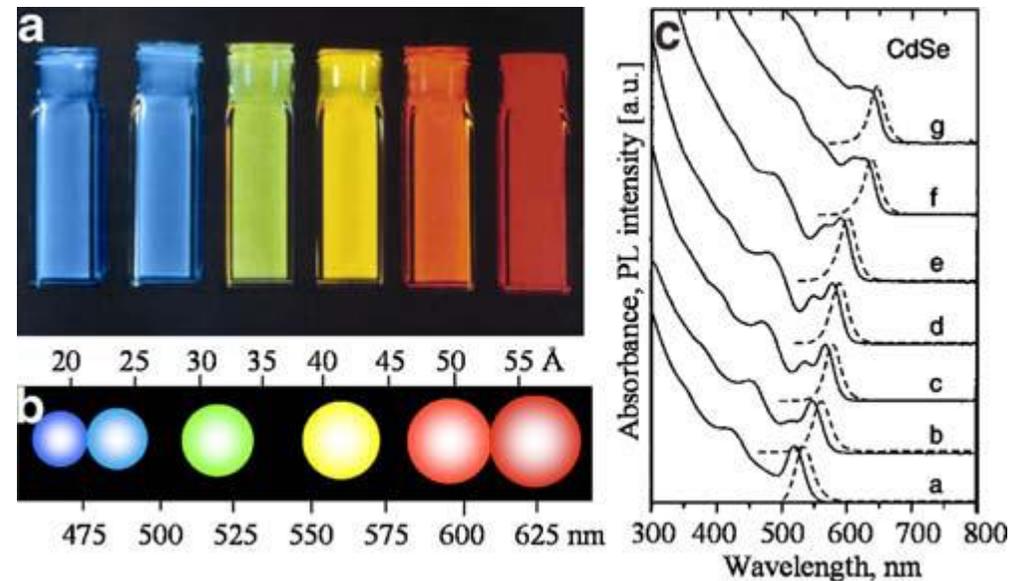
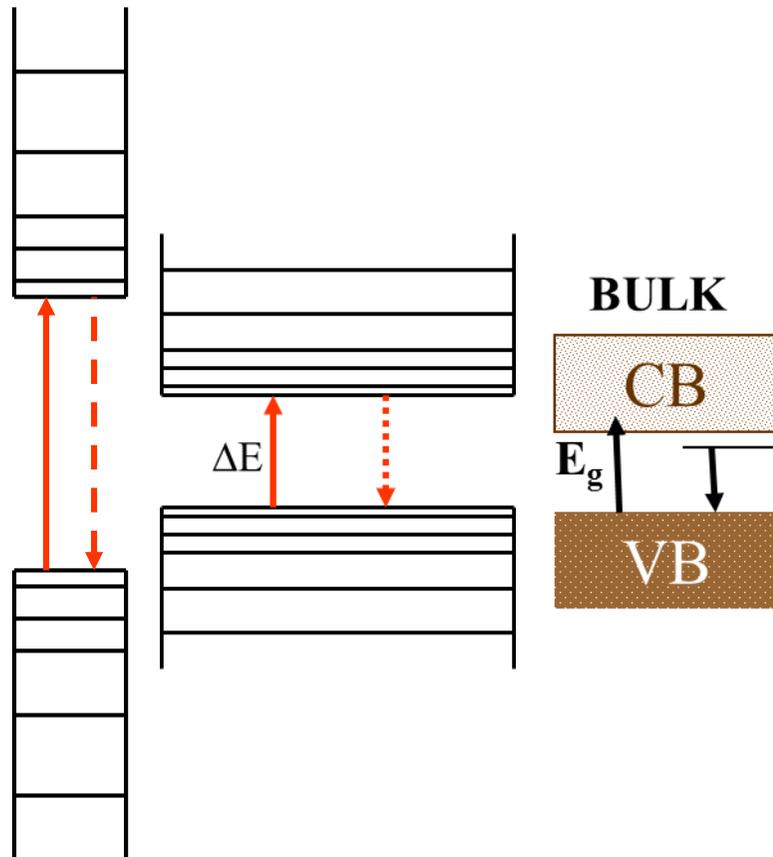


Per le particelle metalliche le proprietà ottiche (riflettività) dipendono dalle oscillazioni collettive (plasmoni) degli elettroni di superficie, che, a loro volta, dipendono da forma e dimensioni delle particelle.

Emissione (luminescenza) di nano particelle (quantum dots)

Un semiconduttore può emettere luce di ben determinata lunghezza d'onda quando è eccitato da onde elettromagnetiche (luminescenza). La lunghezza d'onda di emissione dipende dalla E_g del semiconduttore. Nel caso di nanoparticelle la E_g dipende dalla loro dimensione:

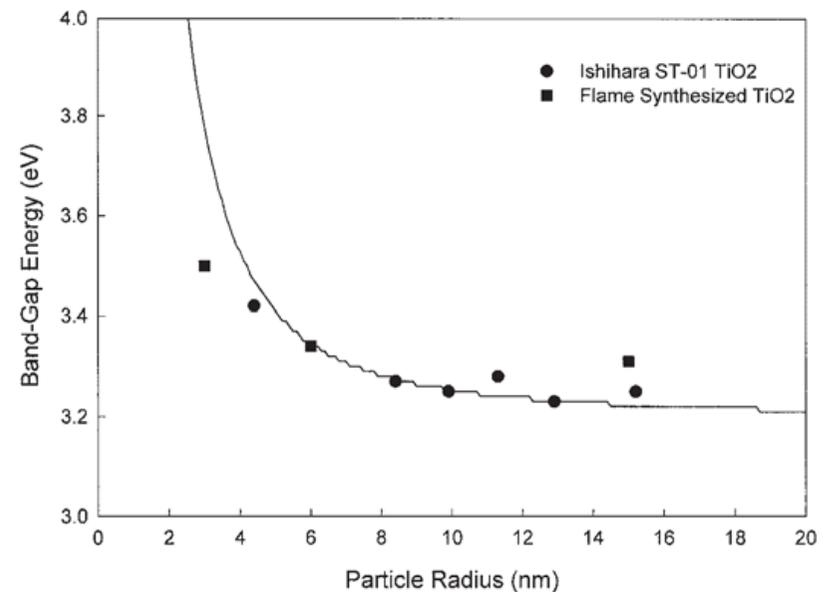
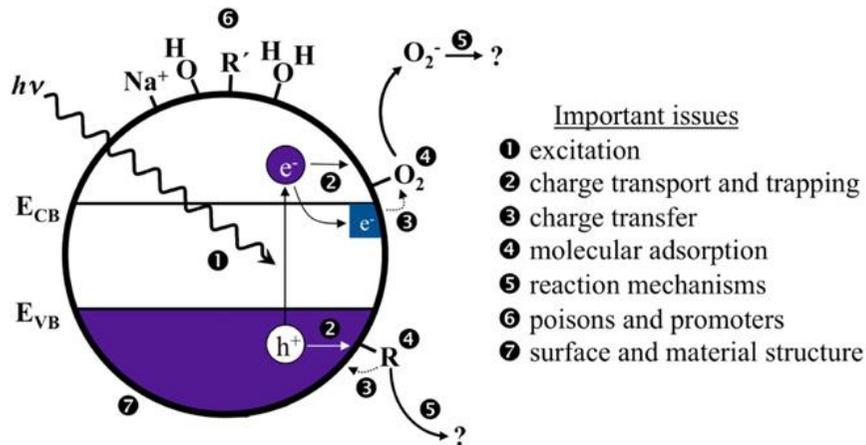
$$E_g (\text{quantum dots}) = E_g (\text{bulk}) + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R}$$



Proprietà foto-catalitiche di nano particelle

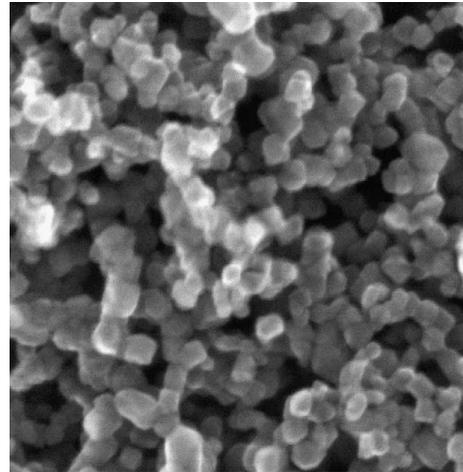
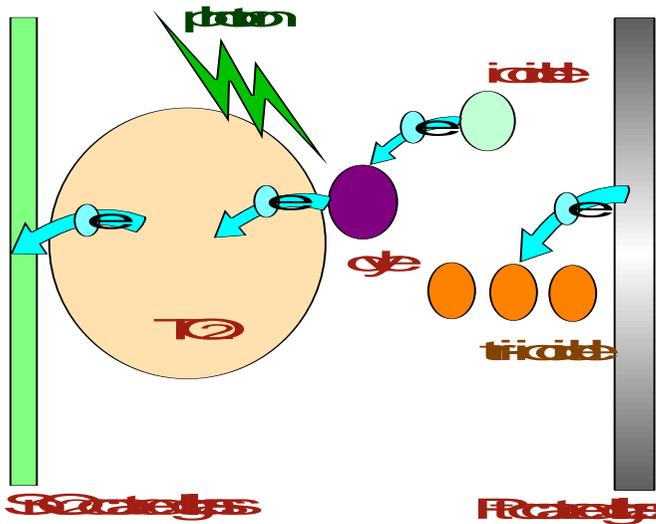
Alcuni materiali hanno importanti proprietà fotocatalitiche, cioè attivano processi chimici quando sono colpiti da onde elettromagnetiche. Uno dei materiali più importanti è il TiO_2 .

Il TiO_2 ha una $E_g \sim 3\text{-}3.2$ eV pertanto assorbe il vicino UV. Quando un fotone è assorbito un elettrone passa dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando una “buca” (hole) nella banda di valenza che si comporta esattamente come una particella di carica + (questa teoria si applica anche nella conduzione dei semiconduttori in generale). Se questa coppia di cariche si muove verso la superficie può essere catturata da composti che si trovano su di essa, determinando la riduzione (se cede e^-) o la ossidazione (se cede h^+) di questi. Questo può comportare la dissociazione delle molecole in superficie. Se il TiO_2 è composto di nanoparticelle, a parità di volume, più molecole possono interagire con le cariche. Ma se le nanoparticelle sono molto piccole la E_g aumenta e per l'eccitazione serve la luce UV.



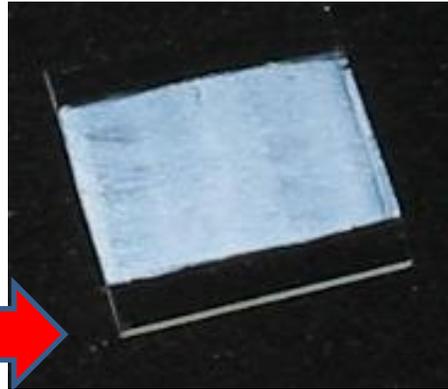
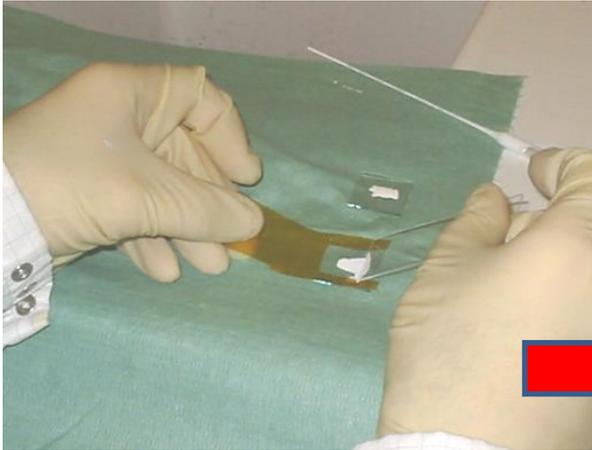
Nanostrutture per il fotovoltaico

Nelle nuove celle solari a base organica le nanostrutture vengono ampiamente utilizzate, in forma di nanoparticelle o di molecole. Nelle celle solari “Gratzel” (o DSSC, Dye-Sensitized Solar Cells) vengono usate NP di TiO_2 , coperte da un film sottile di molecole organiche, all’interno di una soluzione elettrolitica. La luce è assorbita da questo film molecolare e l’elettrone è ceduto alle NP e trasferito all’elettrodo. Viene poi rimpiazzato da un altro elettrone proveniente dall’altro elettrodo attraverso la soluzione elettrolitica. Le NP sono indispensabili per aumentare la superficie di interfaccia con le molecole. Efficienza ~13-15% (in lab!).

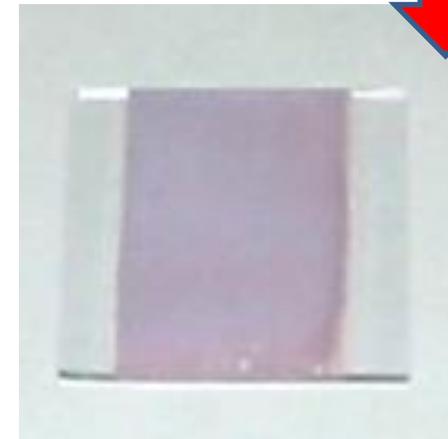
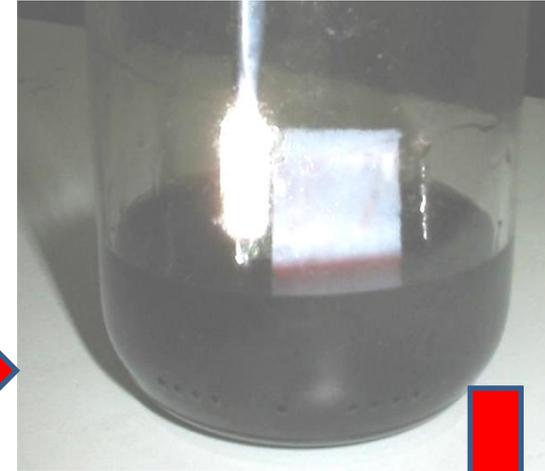


Celle solari in "casa"

E' possibile realizzare a scuola celle solari usando kit didattici e, come dye, estratti di fiori/frutti.



Vetro+TiO₂



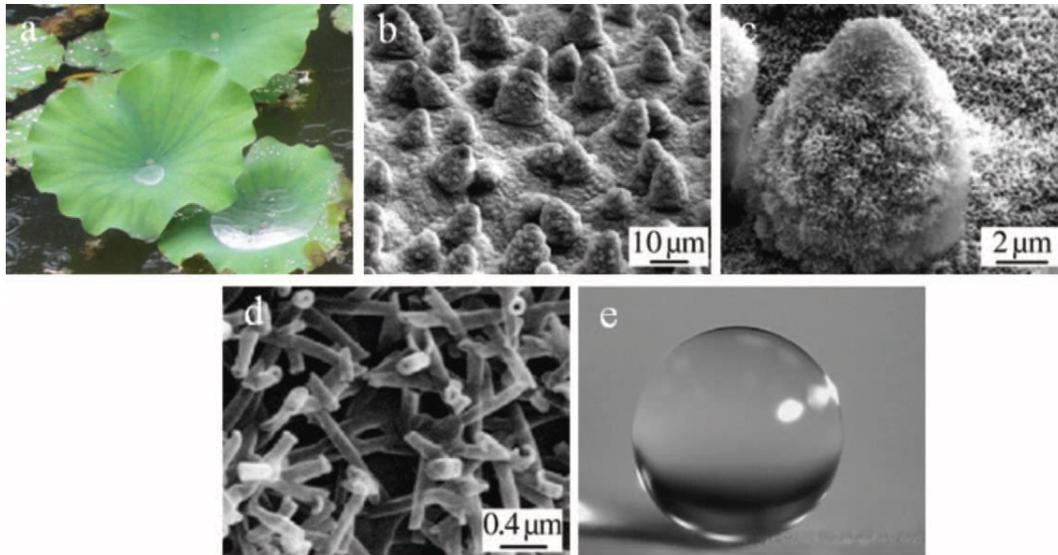
Vetro+TiO₂+dye



<http://www.mansolar.nl/products.html>

Nanostrutture per superfici idrofobiche

Le superfici ricoperte da un sottile film nanostrutturato può mostrare proprietà idrofobiche (effetto loto)



Effetto loto: l'acqua scivola sulla superficie senza bagnarla, superficie idrofobica.

Applicazione di nanoparticelle sui vetri delle autovetture



<http://www.nnin.org/education-training/k-12-teachers/nanotechnology-curriculum-materials/water-race-hydrophobic-0>

Superfici idrofobiche/idrofiliche

Quando si deposita un liquido su una superficie, a seconda dell'intensità dell'interazione liquido-superficie, si può avere la formazione di una goccia (bassa interazione) o il liquido si spande sulla superficie (alta interazione).

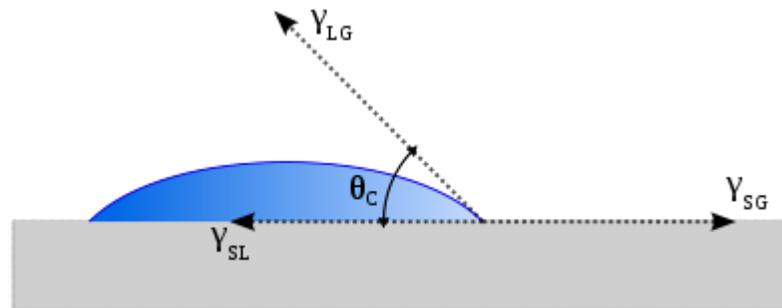
Si misura l'angolo di contatto θ_c :

$\theta_c < 90^\circ$ la superficie è "idrofilica", la superficie si bagna

$\theta_c < 30^\circ$ la superficie è "super-idrofilica"

$\theta_c > 90^\circ$ la superficie è "idrofobica", la superficie **non** si bagna

$\theta_c > 150^\circ$ la superficie è "super-idrofobica"



Alcuni link utili:

H. Bruus, Introduction to Nanotechnology (2004)

<http://web-files.ait.dtu.dk/bruus/TMF/publications/books/nnote.pdf>

MEMS:

<http://www.me.utexas.edu/~lishi/L18.ppt>.

<http://www-old.me.gatech.edu/jonathan.colton/me4210/micromachining.pdf>

Magnetic disks high resolution images: http://ieeexplore.ieee.org/ieee_pilot/articles/96jproc11/jproc-EDobisz-2007600/article.html

Nano materiali

<http://www.nanochemistry.it/home.html>

<http://www.chimica.unipd.it/enzo.menna/docs/ChimiNanoMat.pdf>

http://www.nanolab.unimore.it/it/wp-content/uploads/2013/01/sup_nanostrutt_STUD_1_IT.pdf

http://dipcia.unica.it/superf/Lauree_Scientifiche/Poster%20Idrofilicita%CC%80.pdf