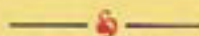

NANOTECNOLOGIA I NANOMATERIALS

EL PARADIGMA DEL SEGLE XXI

Carles Miravittles i Francesc Serra (coords.)



Cicle de conferències celebrat
els mesos de maig i juny de 2001
a la Residència d'Investigadors
CSIC-Generalitat de Catalunya

Amb la col·laboració de l'Institut de Ciència
de Materials i de l'Institut de Microelectrònica
de Barcelona -CNM- (CSIC)

PUBLICACIONS DE LA RESIDÈNCIA D'INVESTIGADORS, 18

NANOTECNOLOGIA I NANOMATERIALS

«Publicacions de la Residència d'Investigadors»

El cicle de conferències «Nanotecnologia i nanomaterials»
va comptar amb el patrocini de la Fundació Catalana
per a la Recerca



NANOTECNOLOGIA I NANOMATERIALS

EL PARADIGMA DEL SEGLE XXI

Carles Miravittles i Francesc Serra (coords.)



Cicle de conferències celebrat
els mesos de maig i juny de 2001
a la Residència d'Investigadors
CSIC-Generalitat de Catalunya

Amb la col·laboració de l'Institut de Ciència
de Materials i de l'Institut de Microelectrònica
de Barcelona –CNM– (CSIC)

RESIDÈNCIA D'INVESTIGADORS
CSIC-GENERALITAT DE CATALUNYA

Barcelona, 2002

**Consorti de la Residència d'Investigadors
CSIC-Generalitat de Catalunya**

President del CSIC: ROLF TARRACH SIEGEL
Conseller d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació:
ANDREU MAS-COLELL

Consell de Govern

President del Consorci: DAVID SERRAT I CONGOST, fins al 30 d'abril de 2002; JOAQUIM CASAL I FÀBREGA (Director General de Recerca, Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya), a partir del 30 d'abril de 2002

Director: FRANCESC FARRÉ RIUS
Director científicocultural: LLUÍS CALVO CALVO

Vocals:

ROLF TARRACH SIEGEL (President del CSIC)
JOSEP GRIFOLL GUASCH (Secretari General del Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya)
LLUÍS CALVO CALVO (Coordinador Institucional del CSIC a Catalunya)

© DELS AUTORS

Primera edició: octubre de 2002

Impressió: Alta Fulla · Taller

D. L. B 31063-2002

PRESENTACIÓN

EMILIO LORA-TAMAYO

Vicepresidente de Investigación Científica y Técnica del CSIC

En los albores del siglo XXI, la Ciencia y la Tecnología juegan un papel fundamental en el desarrollo de las sociedades. Sin lugar a dudas, la evolución de la civilización vendrá fuertemente marcada por los avances técnicos y por la generación de nuevos conocimientos que se están llevando a cabo en la actualidad. Su influencia abarca y abarcará todos los aspectos de la actividad humana.

Por ello es importante una reflexión sobre cuál es la situación actual de los campos actuales más activos de investigación y desarrollo, y de mayor potencial de impacto, no únicamente desde el punto de vista informativo y divulgativo, sino como clave para comprender el futuro, un futuro que se nos presenta apasionante.

Este libro recoge el ciclo de Conferencias sobre Nanotecnología y Nanomateriales organizado por la Residencia de Investigadores CSIC-Generalitat de Catalunya y celebrado en Barcelona durante los meses de Mayo y Junio del año 2001. La oportunidad del ciclo es evidente y concuerda con lo expuesto anteriormente: se trata de exponer, profundizar y debatir sobre unos temas de investigación de candente actualidad para conocer aquellos aspectos fundamentales y reflexionar sobre su posible evolución.

En el caso concreto de las Nanotecnologías, existen aspectos específicos que introducen valor añadido al interés del ciclo. En primer lugar, su carácter multi e interdisciplinar: la in-

tegración de áreas y líneas como la Física, la Química, la Microelectrónica, la Biología o la Medicina es algo innato a la dimensión ‘nano’, lo que sin duda permite despertar interés a un público amplio y, lo que es más importante, enfocar los temas desde múltiples puntos de vista, algo evidentemente enriquecedor. El análisis de las conferencias del ciclo muestra claramente este carácter. En segundo lugar, la enorme expectación que la Nanotecnología ha despertado, no sólo en el propio colectivo de científicos y tecnólogos, sino también en los medios de comunicación y en diversos ámbitos políticos y económicos, todos ellos a nivel internacional y global.

Los asistentes y participantes al ciclo de conferencias pudieron conocer y profundizar en los conceptos propios de la Nanotecnología y los Nanomateriales: aproximaciones “top-down” y “bottom-up”, nuevos microscopios, Microelectrónica y Nanoelectrónica, nuevos métodos de (nano)fabricación, manipulación atómica, etcétera. Sin lugar a dudas, un nuevo y apasionante escenario para la investigación y el desarrollo tecnológico que, fruto del trabajo de la Residencia de Investigadores, con el apoyo de la Delegación del CSIC en Cataluña, queda plasmado en el presente libro como producto imperecedero del Ciclo de Conferencias.

Hoy todavía no conocemos si la Nanotecnología continuará como una evolución de la tecnología actual, dará lugar a una revolución análoga o superior a la revolución industrial o tendrá un impacto como el que la Microelectrónica está teniendo en la actual sociedad de la información. Evidentemente, esta recopilación no da respuestas a la pregunta clave de si la Microelectrónica será sustituida por la Nanotecnología, o convivirán ambas tecnologías durante muchos años, pero su lectura nos permite reflexionar sobre ello y, además, permitirá conocer en el futuro cuál era la situación de este área en los inicios del siglo XXI. Desde aquí, invito a los lectores, no sólo a descubrir aspectos nuevos y estimulantes de la investigación actual,

sino también a conservar el libro y releerlo al cabo de algunos años. La perspectiva histórica que el paso de unos pocos años introducirá en el tema le dará sin duda un carácter igualmente estimulante.

PROEMIO

CUANDO LO PEQUEÑO PUEDE SER ÚTIL

FÉLIX VIDAL¹

Universidad de Santiago de Compostela

La posibilidad de hacer y de utilizar materiales y dispositivos a escalas moleculares, es decir los denominados «nanomateriales» y, respectivamente, «nanotecnología», es ya una realidad científica que deja entrever muy prometedoras aplicaciones en los más diversos dominios industriales. Por ejemplo, en su número del 21 de Diciembre de 2001, la revista *Science* ha considerado a los dispositivos electrónicos contruidos con nanocircuitos como el *Breakthrough of the year*. Estos dispositivos de dimensiones moleculares han podido ya amplificar señales, invertir corrientes e incluso hacer operaciones computacionales sencillas. Debemos pues empezar felicitando a los organizadores de este ciclo de conferencias por su sentido de la oportunidad.

¿Cuál es la situación (a principios del 2002), desde el punto de vista industrial y comercial, de la nanotecnología? Aparentemente y con las reservas habituales, creo que la respuesta es que la mayoría de las más prometedoras aplicaciones de la nanotecnología se encuentran «todavía» en una fase pre-industrial y, en cualquier caso, pre-comercial (ver, por ejemplo,

1. Félix Vidal, Catedrático de Física de la Materia Condensada, es actualmente Presidente del Comité Científico Internacional del Área de Materiales del CSIC.

la reseña titulada *It's a small world after all* publicada en el número de Enero de 2002 del *Physics World*). Y a pesar de los muy numerosos esfuerzos que se están realizando, incluidos los de importantes compañías industriales, no es evidente que el tránsito de la nanotecnología «de laboratorio» hacia la «realidad del mercado» se consiga a muy corto plazo. Las dificultades pueden ser considerables, y no sólo las asociadas con la propia construcción y manipulación de los nanomateriales. En muchos casos, los nanosistemas, «que después de todo son... muy pequeños», han de evolucionar en un medioambiente particularmente hostil, en el que la ineludible agitación térmica o incluso los efectos puramente cuánticos (en última instancia, la deslocalización asociada con el principio de incertidumbre) pueden tener consecuencias devastadoras (pero que en otros pueden ser «el viento que empuje al barco»).

Pero a pesar de que conviene ser realistas (y los que trabajamos en los superconductores a «altas temperaturas» sabemos muy bien lo que eso quiere decir...), no cabe duda que la nanotecnología debe ser una de las áreas prioritarias de la investigación científico-tecnológica de nuestro país. Y ello no sólo por su interés científico y por sus prometedoras aplicaciones. La nanotecnología es de hecho consecuencia directa de los esfuerzos provenientes de diversas áreas científicas (física y química de materiales, microscopías, óptica ultrarrápida, microelectrónica...). Por ello, la nanotecnología puede ser también un excelente «catalizador» que provoque la interrelación entre diferentes grupos de investigación provenientes de distintas áreas científicas, y que produzca esas sinergias y efectos cooperativos que tantas veces se echan de menos en nuestro país.

INTRODUCCIÓ¹

FRANCESC SERRA I CARLES MIRAVITLLES

*Directors de l'Institut de Microelectrònica
de Barcelona / Centre Nacional de Microelectrònica
i de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona - CSIC*

I. La Nanotecnologia i la Nanociència són una àrea de recerca i desenvolupament que ha crescut explosivament durant els últims anys. Aquesta explosió es deu al seu potencial per iniciar una veritable revolució tecnològica, tal i com ho va fer la microelectrònica en la segona meitat del segle xx.

Actualment es disposa de les eines per fabricar i manipular objectes de dimensions de milionèsima de mil·límetre, com per exemple sensors capaços de pesar una sola molècula, dispositius electrònics que permetran memòries de milions de gigabits.

A proposta dels Drs. Francesc Farré i Lluís Calvo, Director i Director Científicocultural de la Residència d'Investigadors CSIC-Generalitat de Catalunya, respectivament, vam pensar que era el moment adequat per tractar de divulgar la importància creixent que les nanotecnologies i els nanomaterials tindran en molts dels àmbits del nostre desenvolupament. Per això es va organitzar un cicle de conferències que va tenir lloc a la Residència durant els mesos de maig i juny de 2001 amb el títol «Nanotecnologia i Nanomaterials: el paradigma del segle XXI».

Com a conseqüència de l'èxit obtingut i també a proposta dels doctors Farré i Calvo vam pensar que seria molt interes-

1. Les contribucions dels autors són en diferents llengües (català, castellà i anglès).

sant publicar el resum de les contribucions i conferències impartides durant aquest cicle, acompanyades d'una introducció. Aquesta publicació és doncs el seu resultat.

II. Recentment han aparegut nombrosos informes i iniciatives en relació amb les nanotecnologies; potser els més coneguts són els elaborats pel NSTC (National Science and Technology Council) dels Estats Units. També als Estats Units durant el passat mes de juliol es va posar en marxa la «National Nanotechnology Initiative» amb un finançament de 500 milions de dòlars per a aquest any fiscal, i que representa un augment del 38% en relació amb el pressupost de l'any anterior. A la Comunitat Europea es preveu, dins el VI programa marc per als anys 2003-2006, invertir en nanotecnologies 1.20 bilions de dòlars.

És evident que molts dels aspectes que tracten les nanociències i les nanotecnologies eren coneguts abans de la seva constitució com un camp científic, però els nous desenvolupaments en el control de la mida i en la manipulació a nanoescala dels «Building Blocks» que constitueixen els materials o els nanodispositius, i els nous avenços en les tècniques de caracterització a escala nanomètrica (resolució, sensibilitat química, etc.) dels nanomaterials, i finalment els nous desenvolupaments en la comprensió i el coneixement de les relacions entre les propietats i l'estructura nanomètrica, estan aconseguint fer avançar aquest nou àmbit a gran velocitat.

La nanociència i la nanotecnologia involucren el control dels materials a l'escala nanomètrica, mitjançant la utilització de noves tècniques de miniaturització i de manufactura a escala atòmica i molecular. Inclouen la preparació, la fabricació, l'estudi i el desenvolupament de nanodispositius, de nanopartícules, i de materials nanoestructurats.

Un dels nuclis d'aquesta tecnologia consisteix a obtenir dels materials existents noves propietats i prestacions a través de

procedir a la seva nanoestructuració. La síntesi, la preparació i el control d'aquests materials a escala i dimensió de nanòmetres és la clau necessària per a l'obtenció de noves prestacions. Cada any augmenta en el món el nombre d'investigadors de diferents especialitats que s'estan llançant sobre aquest camp, i a més estan apareixent una gran quantitat de noves idees i noves oportunitats.

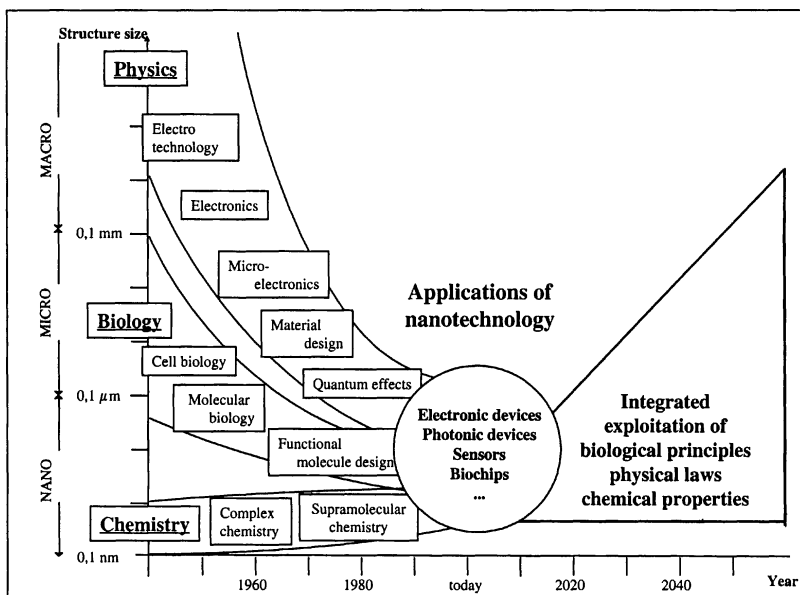
El nou cos de coneixements que s'ha generat en aquests últims anys ha portat a la nanotecnologia a un punt de maduresa en el qual es comencen a reconèixer aplicacions industrials. Això es manifesta per exemple en el cas de la nanoelectrònica i els dispositius nanoelectrònics, on la disminució de les dimensions dels dispositius microelectrònics ha fet que s'arribi al règim nanomètric, i en activitats relacionades com són els sensors i actuadors basats en nanotecnologies.

En aquesta, podríem dir-ne, carrera que té lloc a tot el món, hi participen i contribueixen un gran nombre de disciplines que, de forma decisiva, estan configurant un nou camp científic i tecnològic totalment interdisciplinari. Així per exemple, disciplines aparentment llunyanes com ara la biologia, la microelectrònica i la ciència de materials conflueixen en la regió nanomètrica com a resultat de les aproximacions 'bottom-up' (on, per exemple, s'utilitzen molècules com a blocs bàsics per a la producció d'estructures funcionals) o les aproximacions 'top-down' (el paradigma de les quals seria la reducció de les dimensions que està tenint lloc en microelectrònica).

La figura de la pàgina següent,² mostra el caire multidisciplinari de la nanotecnologia, i la confluència entre les aproximacions 'top-down' i 'bottom-up'.

Després de repassar la definició, l'impacte i l'estat actual de les nanotecnologies, en el present document es presenta l'es-

2. Gerd Bachmann, VDI-Technology Centre, Future Technologies Division.



tructuració d'un centre de referència en nanotecnologia, prenent com a punt de partida les activitats que es realitzen a l'Institut de Microelectrònica de Barcelona (IMB-CNM) i l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB), dos dels centres de Recerca més importants de Catalunya.

Per precisar més els conceptes abans esmentats hem de veure que, essencialment, la nanotecnologia es pot definir com la confluència entre l'habilitat de treballar a nivell molecular o atòmic per tal de crear estructures més grans que tinguin una nova organització molecular (**aproximació bottom-up**) i el desenvolupament de les tècniques i mecanismes que permeten reduir la mida dels dispositius i estructures fins al rang nanomètric on presenten noves propietats (**aproximació top-down**).

La nanotecnologia tracta dels materials i dels sistemes on les estructures i els components presenten aquestes noves i sig-

nificatives propietats físiques, químiques, electròniques, mecàniques i biològiques a causa de la mida dels seus constituents. L'objectiu és l'exploració de les seves propietats a través del control de les estructures i dels dispositius a escala atòmica, molecular i supramolecular, i la clau del seu èxit està en la capacitat d'aprenentatge per comprendre, construir, manufacturar i utilitzar aquests dispositius.

No és possible predir els diferents comportaments dels materials i els dispositius en funció de la seva escala, pel fet que els canvis més importants no es produeixen proporcionalment a la reducció de la grandària, sinó que van més enllà i presenten fenòmens que són intrínsecs de la nanoescala.

És a partir dels anys 80 que es comença a disposar dels mitjans tècnics que es requereixen per *manipular i caracteritzar* les nanoestructures. Aquests instruments podríem dir que són els «dits» i els «ulls» que permeten construir i veure les nanoestructures. Exemples d'aquestes tècniques són, entre d'altres, les basades en els microscopis de sonda local (com el microscopi d'efecte túnel STM i el microscopi de forces atòmiques AFM), o les pinces òptiques. En paral·lel amb això, d'altres tècniques més tradicionals, com per exemple la microscòpia electrònica, l'electroquímica i la difracció de raigs X utilitzant llum sincrotró, han estès la seva potencialitat al rang nanomètric, per tal de modificar, preparar i fabricar nanoestructures. Igualment, l'expansió de la capacitat de càlcul dels ordinadors permet que, dia a dia, apareguin nous i sofisticats sistemes de modelització i simulació del comportament dels nanomaterials i dels dispositius.

Convé distingir entre nanociència i nanotecnologia. Mentre que des de fa diverses dècades s'han anat generant tota una sèrie de coneixements sobre el comportament de la matèria a escala nanomètrica (nanociència) no és fins molt recentment que s'han començat a aplicar aquests coneixements per a la fabricació de nanoestructures i nanodispositius encaminats a

aplicacions industrials (nanotecnologia). Exemples característics d'això són: (1) l'avenç tecnològic que ha possibilitat la reducció de les dimensions dels dispositius microelectrònics per sota del micròmetre fins al rang dels nanòmetres, i ha donat lloc a l'increment continu de les prestacions dels microprocessadors i de la capacitat de les memòries semiconductores, (2) el descobriment de la magnetoresistència gegant, que permet augmentar la capacitat dels discs durs dels ordinadors.

Els potencials beneficis que les aplicacions de les nanotecnologies poden produir, i el seu impacte tecnològic, han estat analitzats curosament en diferents informes i publicacions. Per tal de resumir-los, ho farem per àmbits d'activitats.

En el camp de *les tecnologies de la informació*, la nanotecnologia hi jugarà en els propers anys un paper fonamental com a generadora de nous dispositius i sistemes amb prestacions millorades i més econòmiques. Per exemple, *la tendència a la miniaturització en microelectrònica*, governada per la llei de Moore, ha arribat al punt que aquesta tecnologia s'aproxima al rang dels 100 nm. La predicció de la SIA (Semiconductor Industry Association) afirma que l'actual tecnologia de miniaturització dels circuits integrats finalitzarà quan les dimensions crítiques dels circuits siguin inferiors als 50 nm, que es podrien assolir cap a l'any 2010. Abans d'això, la miniaturització es trobarà amb una sèrie de problemes no només fonamentals sinó també tècnics (la capacitat de dissipació de potència dels circuits) i econòmics (la viabilitat econòmica està condicionada per l'altíssim preu de les fàbriques de producció de circuits integrats). Per tant, *és necessària la utilització de noves i revolucionàries aproximacions com per exemple la basada en la utilització de molècules per a la fabricació de circuits (electrònica molecular)*.

En paral·lel a la necessitat de nous paradigmes per substituir els processadors, el fet que la tecnologia microelectrònica estigui tan desenvolupada des d'un punt de vista tècnic i econò-

mic fa que la seva substitució sigui poc rendible a curt termini, però que la *combinació de microelectrònica i nanotecnologia* permeti un ràpid desenvolupament de nous sistemes mixtos micro-nano, com poden ésser sensors nanomètrics integrats en circuits microelectrònics.

Altres avenços potencials que es poden produir en aquest àmbit estaran centrats en *els sistemes de comunicació*, que podran utilitzar freqüències de transmissió molt més altes i, per tant, seran més eficients. Els dispositius d'*emmagatzematge de la informació* podran disminuir la seva massa i augmentar la seva capacitat fins als terabits. Els nanosensors integrats seran sistemes amb capacitat per recollir, processar i comunicar una enorme quantitat d'informació alhora que en disminuirà el pes, la mida i el consum. Per exemple, en el camp dels nanosensors s'espera una gran activitat per la seva bona funcionalitat com a biosensors.

En el camp dels *materials i de les manufactures*, l'aplicació de les nanotecnologies produirà, en el futur, canvis molt importants en la manera com es fabricaran i produiran els materials i els dispositius. Les possibilitats de sintetitzar els «building blocks» nanomètrics, que encaixats adequadament donen lloc a un material o dispositiu amb funcions i propietats úniques que en controlen la grandària i la composició exacta, revolucionarà molts segments de la indústria.

Els beneficis es concentraran en l'obtenció de materials més lleugers, més durs, i programables allargant el seu cicle de vida o bé disminuint el cost de producció en relació amb la seva durabilitat.

Es podran produir nous dispositius basats en nous principis i noves arquitectures fent servir l'encaix de clústers moleculars a nivell nanomètric per tal d'obtenir, a voluntat, prestacions predefinides. Els investigadors podran desenvolupar i obtenir estructures que no han pogut ser observades a la natura.

Els objectius i desafiaments en aquest àmbit inclouen la preparació de materials a mida, el desenvolupament de materials bioinspirats, etc. Les aplicacions seran, sens dubte, dins la producció de metalls, ceràmiques i polímers de formes exactes, sense necessitat de mecanitzar; la preparació de pigments i tintes d'impressió obtingudes amb partícules nanomètriques, de manera que augmentaran les prestacions de les impressores fins a límits insospitats; la preparació de nanorecobriments per a màquines i instruments de tall, per als reactors químics, etc; i, finalment, la fabricació de «xips» amb un alt nivell de complexitat i funcionalitat.

Dins l'àrea de la *medicina i de la salut*, el paper de les nanotecnologies és clau.

És molt clar que els sistemes que governen la vida biològica són sistemes moleculars a escala nanomètrica sotmesos a les lleis de la química, la física, la biologia, etc. Aquesta multidisciplinarietat estimularà sens dubte els progressos en nanobiotecnologia. Els blocs moleculars o «building blocks» que defineixen les funcions dels sers vius són les proteïnes, els àcids nucleics, els lípids, els carbohidrats, etc.

Així, la seqüència seria: primer el gen, la proteïna, la cella, el biomaterial, i finalment el dispositiu. La biosíntesi i el bioprocessament ofereixen nous camins per a la manufactura de productes químics i farmacèutics. La integració dels «building blocks» biològics en materials i dispositius sintètics ofereix unes perspectives impensables, i gairebé de ciència-ficció; la combinació de funcions biològiques amb altres propietats desitjables dels materials i dels dispositius obre la porta a la integració de dispositius vius amb la matèria inert. La imitació o rèplica dels sistemes biològics més senzills portarà a una gran activitat; per exemple, actualment la química biomimètica té una gran importància industrial.

També en el camp de l'*agricultura* les nanotecnologies contribuiran en molts aspectes com ara en la fabricació de produc-

tes químics nanotecnològics i biodegradables com a nutrients de plantes i com a protectors dels atacs dels insectes; a més a més, tindran molta influència en la modificació genètica d'animals i plantes, etc.

Un altre camp on les nanotecnologies tindran també un gran impacte és, sens dubte, en de l'*energia i en el seu emmagatzematge* i, també, en la seva producció; per tant, jugaran un paper molt important en la conservació del medi ambient.

L'impacte sobre el control industrial de les manufactures i els processos pot estalviar grans quantitats d'energia. Podem citar algunes noves tecnologies basades en aquesta aproximació que fan servir la nanoestructuració com a element bàsic; per exemple, la preparació de catalitzadors dipositats sobre materials cristallins que disposen de porus d'una mida de l'ordre d'1nm.

El descobriment de nous materials mesoporosos ordenats, que poden produir-se a la indústria del petroli, amb porus de 10 a 100 nm, i que serveixen per al filtratge de contaminants ultrafins; i el desenvolupament de materials polimèrics reforçats per partícules nanoscòpiques que constitueixen nanocompòsits per a la substitució dels components metàl·lics en la indústria de l'automoció, i que poden estalviar moltes tones de combustibles, són també temes de gran impacte.

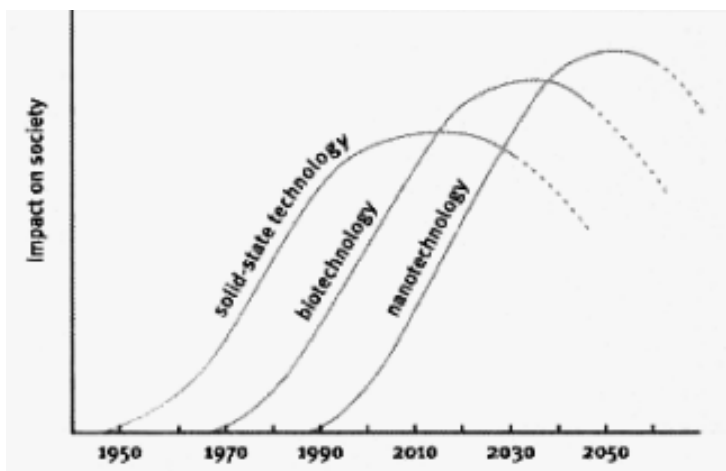
Els materials nanoestructurats han de jugar un paper destacat en la *indústria aeronàutica* i en l'*exploració espacial*; la nanoestructuració és un dels elements crítics per a la fabricació de materials molt lleugers, resistents i estables a la temperatura per a la construcció dels plans, les ales, els coets i les estacions espacials.

Potser també la baixa gravetat i l'alt buit a l'espai permetran fabricar i crear nanoestructures que no és possible construir a la Terra. La miniaturització de dispositius de tot tipus també ajudarà als avenços d'aquesta indústria.

Finalment, a més dels exemples exposats, es poden citar

molts altres àmbits que són crítics per al desenvolupament econòmic, com per exemple *la defensa i les tecnologies militars, l'educació, i el desenvolupament científic d'altres especialitats.*

La següent figura, en definitiva, recollida d'un estudi realitzat pel Study Centre for Technology Trends³ a Holanda, mostra una estimació qualitativa de l'impacte que la nanotecnologia pot tenir en la societat ens els propers anys i de totes les possibilitats que això suposarà en el futur.



3. *Nanotechnology, towards a molecular construction kit.* Arthut Ten Wolde (ed.). STT Netherlands Study Centre for Technology Trends.

TÈCNIQUES DE MOLECULAR BEAM EPITAXY (MBE)

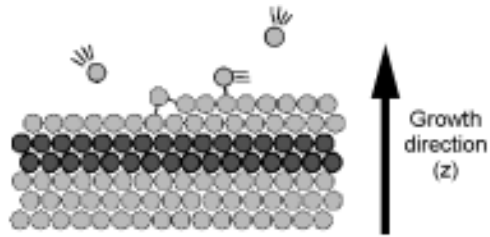
MARIA ISABEL ALONSO

ICMAB-CSIC

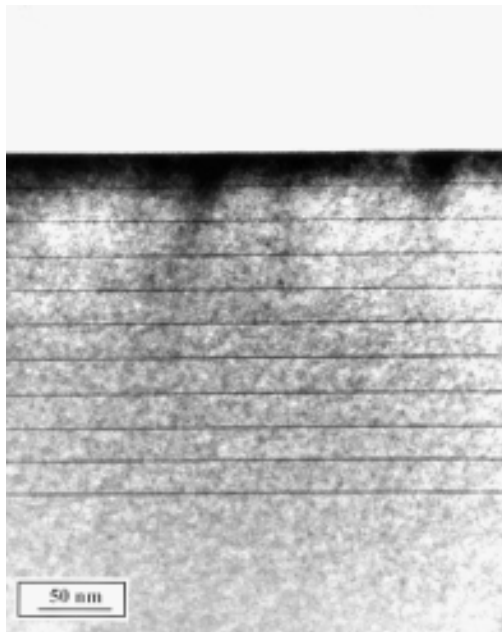
Introducció

La síntesi o fabricació de materials adequats és la base per al desenvolupament de la nanociència i la nanotecnologia. La característica fonamental dels materials necessaris (nanomaterials) és evidentment que contenen estructures diminutes, de dimensions nanomètriques, que anomenem nanoestructures. L'abast de la nanotecnologia és tan general i els nanomaterials tan diversos que, almenys en l'actualitat, no hi ha un mètode universal per aconseguir resolució atòmica en materials arbitraris.

En aquesta contribució ens centrarem en les tècniques de MBE, que permeten obtenir i investigar molts dels nanomaterials aplicables a dispositius electrònics. Epitaxi (del grec *epi* = damunt i *taxi* = ordenar) significa «*ordenament superficial*», i s'aplica al creixement laminar ben definit d'un material cristallí sobre un altre, anomenat substrat. Hi ha diferents tècniques de creixement epitaxial, classificades pel tipus de procés. En la pràctica anomenem tècniques de MBE els processos de deposició física en fase vapor que tenen lloc en bones condicions de buit ultra-alt, on s'utilitzen substrats monocristallins, i s'obté creixement epitaxial. Originàriament les làmines dipositades s'obtenien sempre per reacció de feixos moleculars tèrmics dels elements constituents, d'on prové el terme MBE: Epitaxi per feixos moleculars.



1. Representació esquemàtica del creixement d'una heteroestructura per MBE, on el creixement té lloc de manera bidimensional, és a dir, capa a capa monoatòmica.



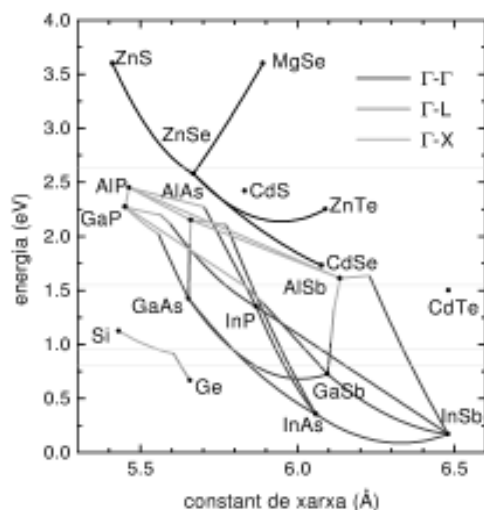
2. Imatge de la secció d'una estructura InAs/GaAs amb 10 períodes vista per microscòpia electrònica. Les línies fosques es deuen al contrast composicional i indiquen les posicions de capes subatòmiques (0.14 nm de gruix mig) d'InAs interposades entre capes més gruixudes (26 nm) de GaAs.

Les tècniques de MBE permeten dipositar una gran varietat de materials, des d'aïllants fins a metalls i superconductors; materials tant inorgànics com orgànics. Però el lloc més destacat l'ocupen els semiconductors inorgànics, elementals (IV: Si, Ge) i compostos (per exemple, III-V: GaAs, II-VI: ZnSe, IV-VI: SnTe). En tots els casos, el procés MBE es caracteritza per un control precís de composició i estructura a nivell de la monocapa atòmica, per tant adequat per obtenir nanomaterials.

Motivació i característiques fonamentals

¿Quin interès va portar al desenvolupament de tècniques tan sofisticades? La tècnica de MBE es va originar en la necessitat de fabricar components optoelectrònics amb estructures epitaxials de dimensions molt reduïdes, impossibles d'obtenir amb altres tecnologies més convencionals (i menys complexes). Paral·lelament, el desenvolupament d'aquesta tècnica va fer possible la realització pràctica de problemes elementals de mecànica quàntica, tals com el pou de potencial. Aquests dos vessants, el bàsic i l'aplicat, són complementaris i han estat motors l'un de l'altre. Amb MBE s'han pogut millorar dispositius ja existents, però sobretot els avenços en recerca bàsica han portat a considerar dissenys totalment nous. Per això, la MBE està esdevenint cada cop més important no sols com a eina de laboratori, sinó per a la indústria basada en electrònica de semiconductors. Entre les característiques més rellevants d'aquesta tecnologia en podem destacar que representa una síntesi de materials amb resolució nanomètrica, que permet dissenyar materials amb propietats «a mida» i, molt important, amb gran precisió i amb resultats reproduïbles.

Aquestes característiques fan que la tècnica MBE sigui reconeguda com a eina insubstituïble en el desenvolupament actual de la nanotecnologia. Com a exemples de la repercussió

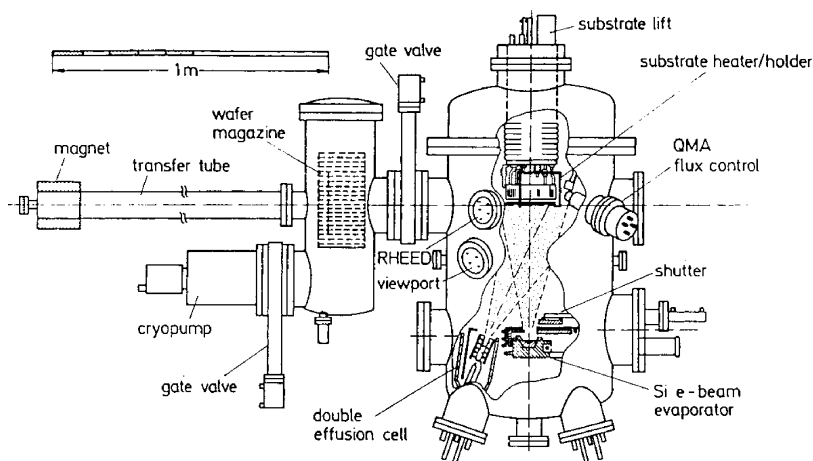


3. Gap fonamental d'alguns semiconductors cúbics en funció dels paràmetres de xarxa cristal·lina. Les línies que uneixen els punts representen els gaps dels sistemes d'aliatges corresponents. Aquesta gràfica conté les dades bàsiques del «bandgap engineering», concepte clau en el disseny de dispositius basats en semiconductors.

d'aquestes tècniques en la societat actual, citem dos Premis Nobel de Física que s'han concedit recentment: l'any 1998 van ser guardonats els descobridors de l'Efecte Hall Quàntic Fraccionari, el qual tan sols s'ha observat a determinades heteroestructures cristal·lines de gran puresa i perfecció fabricades per MBE; i l'any 2000 es va premiar el desenvolupament d'heteroestructures de semiconductors usats en optoelectrònica i electrònica d'alta velocitat, desenvolupaments duts a terme mitjançant tècniques MBE. Cal remarcar que aquestes tècniques no són tan sols eines de laboratori: la MBE domina el mercat de producció d'alguns components a base de semiconductors III-V, com per exemple transistors d'alta mobilitat electrònica (HEMTs), làsers d'estat sòlid, elements Hall usats

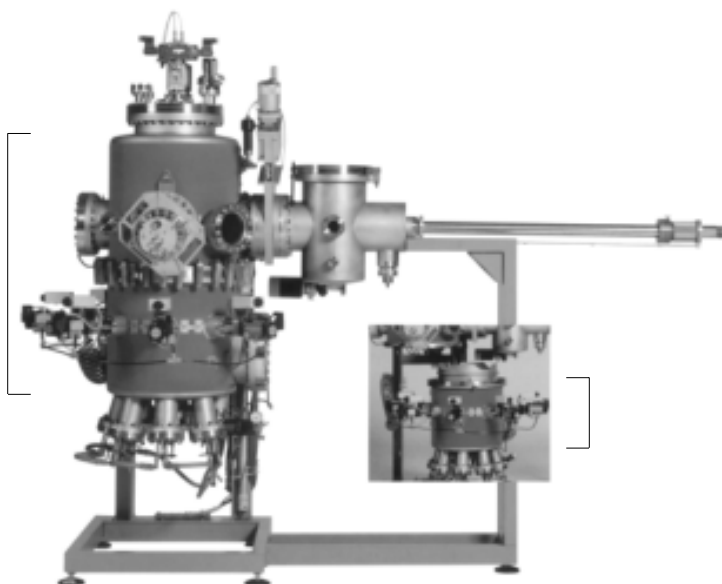
com a sensors magnètics, i molts d'altres. Aquests dispositius es troben a moltes aplicacions, algunes d'elles en aparells d'ús tan quotidià com telèfons mòbils, aparells de vídeo domèstics, impressores làser o gravadores i lectors de CD-ROMs i DVDs. Si la MBE esdevé econòmicament favorable en moltes aplicacions industrials és degut principalment a la precisió i reproductibilitat dels productes, ja que d'entrada és un procés de producció bastant car. No obstant això, l'elevada fiabilitat fa que sigui competitiva enfront d'altres tècniques menys cares però per contra menys fiables.

El procés de dipòsit epitaxial per MBE és, com a concepte abstracte, molt senzill: llançar els àtoms constituents del material que es vol obtenir sobre el suport desitjat fins a obtenir-ne una làmina. No hi ha ni es generen productes secundaris aliens. No obstant això, portar-ho a la pràctica amb resultat satisfactori és força complicat. Ja a finals dels anys 50 als laboratoris de l'empresa alemanya Siemens es van realitzar processos tipus MBE, en l'època en què es desenvolupaven els primers circuits integrats. Un dels impediments més seriosos que es van trobar en aquests primers processos va ser que la instrumentació de buit alt ($\sim 10^{-5}$ Torr) disponible no era suficient. Per a la MBE de semiconductors cristallins es necessita un equipament de buit ultra-alt (Pressió base $\sim 10^{-11}$ Torr) per tal de garantir un entorn de creixement prou lliure de contaminants. Pensem que inclús en buit ultra-alt els àtoms d'impuresa presents i que s'incorporen a una capa en creixement poden ser de l'ordre de 10^{13} àtoms per cm^3 . Sembla un nombre gran, però en un sòlid representa tan sols un d'entre un bilió d'àtoms. En circumstàncies normals aquesta proporció permet obtenir capes monocristal·lines lliures de defectes i d'excel·lent cristallinitat. A més, les propietats del semiconductor amb aquesta proporció d'impureses encara són intrínseques: per notar efectes clars de les impureses (dopatge) cal substituir aproximadament un de cada cent mil àtoms o més.



4. Representació esquemàtica d'un sistema de buit ultra-alt per a MBE de Si, amb una cambra principal per al creixement i una petita cambra prèvia d'introducció de substrats.

La figura 4 representa un diagrama esquemàtic de la cambra de creixement d'un sistema MBE típic, en aquest cas de Si. En essència consta de dues o tres cambres d'acer inoxidable en buit ultra-alt. Totes les cambres tenen sistemes adequats de bombeig (usualment bombes iòniques, de sublimació de Ti o criobombes), i incorporen grans panells refrigerats. Cada una d'aquestes cambres interconnectades té un ús específic: per exemple introducció i preparació dels substrats, tècniques d'anàlisi o creixement pròpiament dit. El buit ultra-alt és essencial per evitar contaminació de la superfície i de les capes dipositades. L'entorn de buit ultra-alt, a més, és compatible amb nombroses tècniques de caracterització: difracció d'electrons, Auger, espectroscòpies òptiques, i un llarg etcètera. Els altres elements essencials són els evaporadors, normalment cel·les d'efusió o evaporadors de feix d'electrons, i el manipulador que suporta el substrat. Els evaporadors han d'estar construïts amb materials molt estables i amb pressions de vapor molt bai-



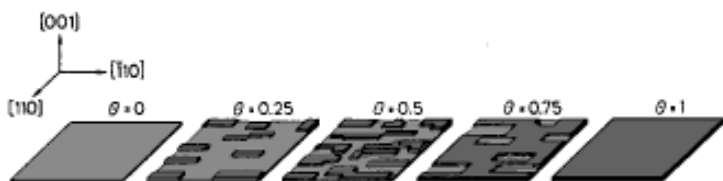
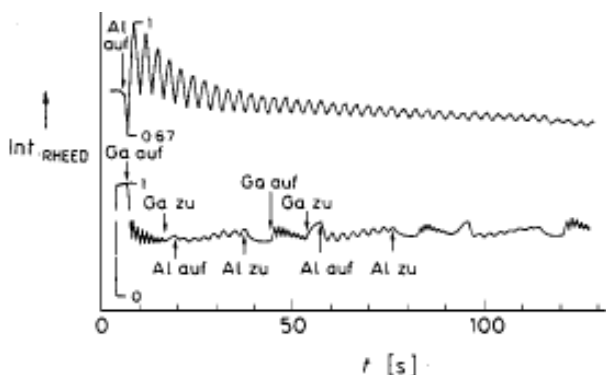
5. Sistema MBE real (construït per la casa Balzers, Liechtenstein) similar a l'esquema de la figura 4, que consta de dues cambres: la cambra més gran (esquerra) és la de creixement, i la petita (dreta) serveix per introduir-hi els substrats. S'indica la possibilitat d'expandir el sistema afegint-hi més cambres.

xes a les temperatures d'operació requerides (fins a 1400 °C) per l'evaporació dels components de les capes. Igualment, no s'han de produir reaccions amb el contingut dels gresols. A la sortida dels evaporadors s'hi munten pantalles (shutters) que poden ser obertes i tancades en fraccions de segon per tal d'alternar les composicions de les capes dipositades. El suport dels substrats, que molts cops són oblies, ha de mantenir la temperatura d'operació (per exemple 500 °C) de forma molt homogènia en tota la superfície. Per compensar inhomogeneïtats en la construcció i l'ajust, el substrat es fa rotar contínuament durant el procés de creixement.

Una de les característiques principals de la MBE és la baixa velocitat de creixement, típicament una capa monoatòmica o monomolecular per segon. Això permet controlar les estructures àtom a àtom i obtenir cristalls artificials nanoestructurats molt perfectes.

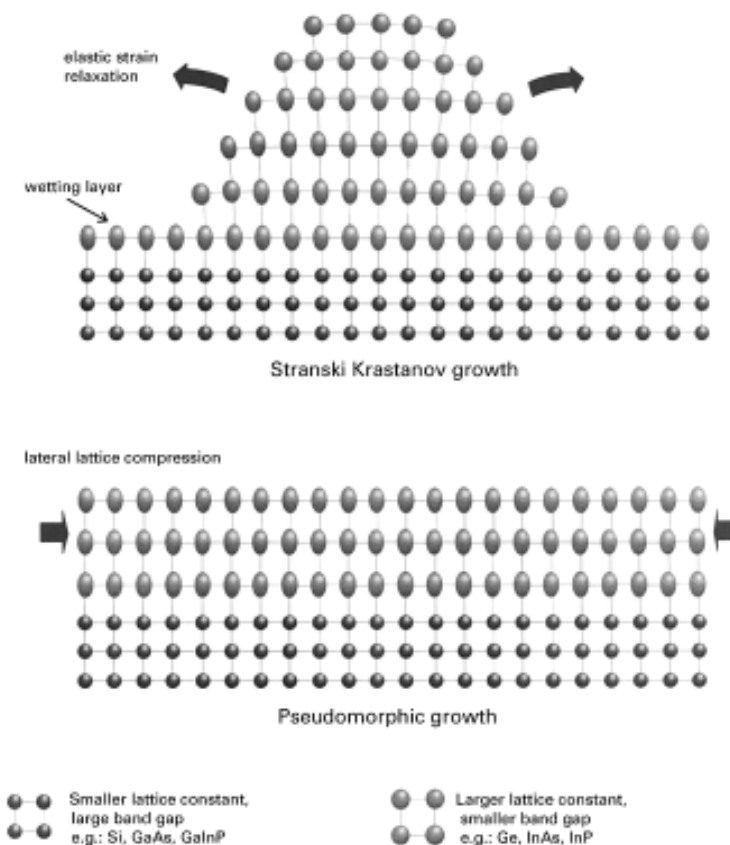
El procés epitaxial

Contemplem amb més deteniment què és un procés epitaxial i quina és la cinètica i quins els mecanismes del creixement MBE. Parlem d'epitaxi quan la capa que dipositem sobre el substrat copia exactament la disposició dels àtoms que té a sota; en altres paraules, utilitza l'estructura cristal·lina del substrat com a patró d'ordenació (vegeu la figura 1). És obvi que l'epitaxi és més favorable quan l'estructura que es vol induir a la capa és la seva estructura més estable. Per contra, si es vol induir en una capa una estructura diferent, pot ser que no sigui possible o que aconseguim un estat metaestable. Les estructures cristal·logràfiques més estables dels semiconductors representats a la figura 3 són les estructures cúbiques del diamant o la blenda. Però les distàncies d'equilibri entre els àtoms varien segons la composició. El procés epitaxial s'afavoreix en parelles amb xarxes ajustades (*lattice matched*), com per exemple AlAs-GaAs, cristal·logràficament compatibles, i un dels sistemes més estudiats i utilitzats industrialment. L'epitaxi de xarxes ajustades, en condicions òptimes segueix la cinètica ideal del dipòsit capa a capa. Hi podem distingir tres fases: adsorció dels àtoms i les molècules, migració superficial amb dissociació de les espècies moleculars, i incorporació dels àtoms del sòlid a la xarxa cristal·lina. En l'exemple del GaAs, podem utilitzar un feix de Ga atòmic i l'altre feix de As₄ molecular. Els àtoms de Ga que arriben al substrat escalfat a $T_s \sim 550$ °C tenen un coeficient d'incorporació (o *sticking*) unitat. En canvi,



6. A sobre: Variació periòdica de la intensitat del feix especular en difracció d'electrons (RHEED) en funció del temps en el creixement de capes GaAs/AlAs. A sota: Esquema de la formació de nuclis bidimensionals que es van estenent fins a completar una monocapa. La intensitat de RHEED és màxima per $\theta = 0$ ó 1 , i mínima per $\theta = 0.5$.

el coeficient d'incorporació de l'As depèn de si ja hi troba àtoms de Ga adsorbits. Les molècules d' As_4 passen per un estat de quimioadsorció abans de reaccionar amb el Ga i formar GaAs. S'obté un coeficient d'incorporació de l'arsenic per sota de 0.5, és a dir, més de la meitat de les molècules d' As_4 es desorbeixen. En aquest procés, el flux de Ga determina la velocitat de creixement, sempre que T_s sigui més baixa que la temperatura d'evaporació congruent del compost (GaAs). En canvi, el flux d' As_4 se subministra en excés, per tal d'assegurar l'estequiometria correcta. El creixement del cristall progressa bidimensionalment, capa a capa, com s'ha demostrat gràcies a



7. Sistemes amb xarxes desajustades. A sobre: Reordenament del dipòsit epitaxial en el mode de creixement de Stranski Krastanov un cop superat el gruix crític. A sota: Creixement pseudomòrfic on la diferència entre les xarxes és compensada gràcies a l'elasticitat dels materials.

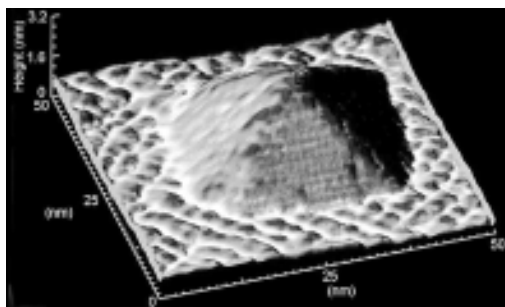
les oscil·lacions observables per RHEED (difracció rasant d'electrons d'alta energia). A la figura 6 es representen aquestes observacions juntament amb l'esquema de formació d'una capa molecular (monocapa). Aquest esquema depèn de l'orientació cristal·logràfica particular del substrat, però en gene-

ral és energèticament més favorable estendre la capa en el pla, afegint molècules als graons existents, abans de començar a nuclear a la següent capa. Això permet formar multicapes de diferent composició amb resolució a_0 (~ 0.5 nm). El mode de creixement que hem descrit s'anomena pseudomòrfic, perquè conserva la forma.

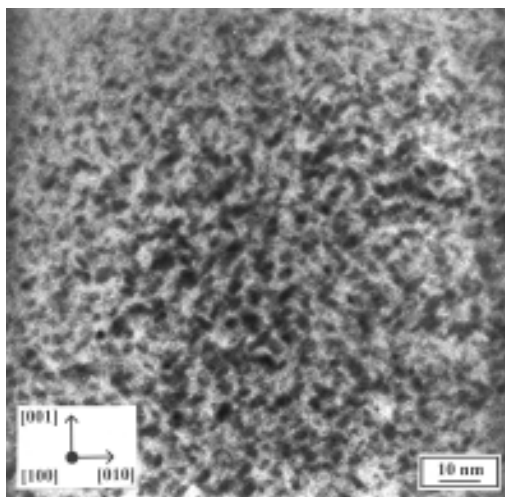
En el cas de xarxes desajustades (*lattice mismatch*), si el creixement és suficientment lent, com ho és amb MBE, hi ha una primera fase de creixement pseudomòrfic fins a un gruix que s'anomena crític, i que sovint és de poques monocapes, com en el cas de Ge/Si. A l'arribar al gruix crític i seguir aportant àtoms, es produeix un reordenament que dóna lloc a petites illes tridimensionals, perquè això comporta una reducció d'energia. Aquests fenòmens són possibles gràcies a l'elasticitat d'aquests materials, i s'il·lustren a la figura 7. Per poder usar aquests modes de creixement en aplicacions, s'ha de poder aturar el creixement en el moment precís. Si la velocitat de creixement és gran (com amb altres mètodes d'epitaxi) o es continua aportant àtoms, es generen dislocacions a la capa, degradant-ne la qualitat i les propietats.

Aquestes illes piramidals poden estar electrònicament aïllades o interactuar mutuament. En l'exemple d'InAs/GaAs de la figura 2, cada una de les capes subatòmiques en realitat és un conjunt d'illes d'InAs amb una mida mitjana força homogènia, com es pot comprovar a la figura 9. Aquesta homogeneïtat de mides és conseqüència del fet que les illes es formen espontàniament; per això aquests processos s'anomenen auto-organitzats. El fet que es tracti de capes discontinües veiem a la figura 10 que no impedeix obtenir estructures periòdiques amb absoluta perfecció cristallina. Altres mètodes de caracterització, per exemple òptics, corroboren la informació més visual obtinguda per microscòpia electrònica.

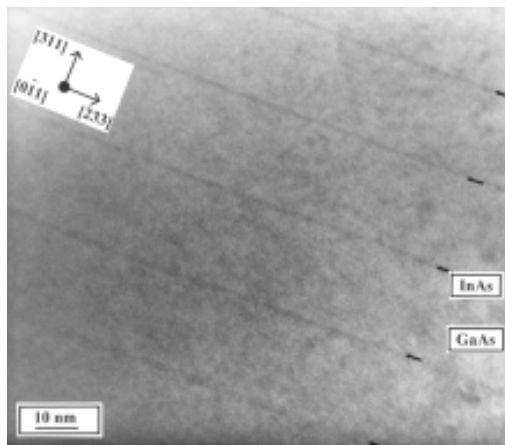
Atès que la formació i la mida de les illes depenen fonamentalment dels paràmetres del creixement, és possible desenvolupar



8. Piràmide nanomètrica d'àtoms de Ge (illa quàntica) formada a causa del mode de creixement de Ge sobre Si. Cortesia de Stan Williams (Hewlett Packard, <http://www.hpl.hp.com/research/qsr/index.html>)

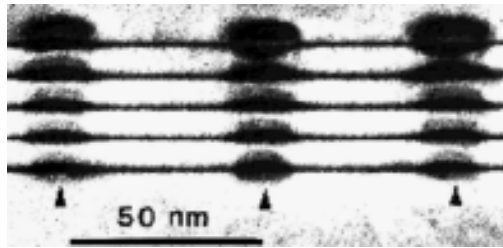


9. Vista en el pla per microscòpia electrònica de transmissió (TEM) d'una capa submolecular d'InAs embeguda en GaAs (vegeu figura 2). En lloc d'una distribució uniforme, la tensió deguda al desacoblament de les xarxes cristal·lines provoca l'agrupament del semiconductor InAs en illes quàntiques. Les propietats òptiques d'aquests sistemes també indiquen aquest comportament i corresponen a mides d'agregats molt uniformes.

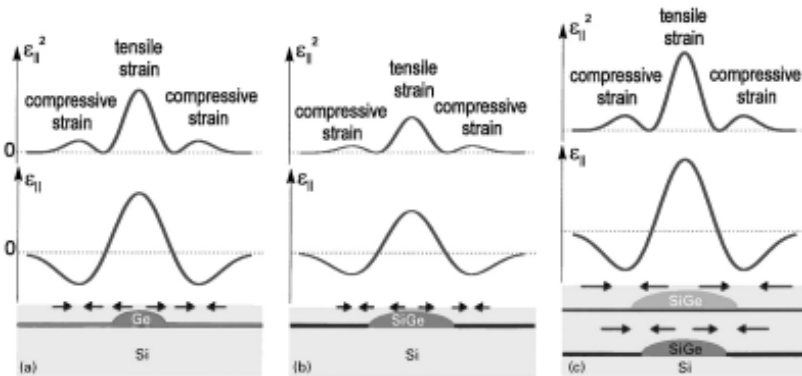


10. Imatge de la secció d'una estructura InAs/GaAs (311) vista per microscòpia electrònica de transmissió. Les fletxes indiquen les posicions de les capes submoleculars d'InAs interposades entre capes relativament gruixudes de GaAs. S'observa que l'estructura granular de les subcapes d'InAs no provoca cap mena de defecte en la xarxa cristal·lina.

par metodologies per controlar-ne no tan sols la mida sinó també la posició. Com hem dit, el desacoblament de xarxes i per tant la tensió elàstica són la raó principal per la qual es produeixen les illes. La tensió elàstica també es pot utilitzar per aconseguir conjunts d'illes aliniades verticalment, si el gruix de les capes separadores (normalment barreres) és menor que l'utilitzat a l'experiment mostrat a la figura 10. Els camps de deformació induïts per les illes inferiors fan que, a la següent capa d'InAs, les illes apareguin aliniades amb les de sota i constitueixin també un procés d'auto-organització en la dimensió vertical (figura 11). Apilar capes de punts quàntics de manera regular és útil per augmentar la zona activa de certs dispositius, per exemple làsers. Però cal optimitzar els processos perquè també s'ha demostrat que els àtoms es poden segregar a causa dels camps de tensions i entremesclar-se.



11. Cinc capes successives amb illes quàntiques d'InAs aliniades verticalment. El creixement ha tingut lloc de baix a dalt de la micrografia. (Qianghua Xie et al. Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2542).



12. Il·lustració esquemàtica de la tensió en el pla així com de la modulació en superfície en el sistema Ge/SiGe/Si, i de la idea que les tensions afavoreixen la segregació, i per tant canvis de composició en les illes, que cal tenir en compte o minimitzar, segons convingui. Aquesta idea es correspon amb l'aparent augment de mida a les illes superiors de la figura 11. Cortesia d'Oliver Schmidt (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Phys. Rev. B 61 (2000) 13721).

A part de la compatibilitat cristal·logràfica cal tenir en compte la compatibilitat química. Si en una heteroestructura es combinen capes d'elements de diferents columnes de la taula periòdica, podem tenir dopatge incontrolat. També, si es

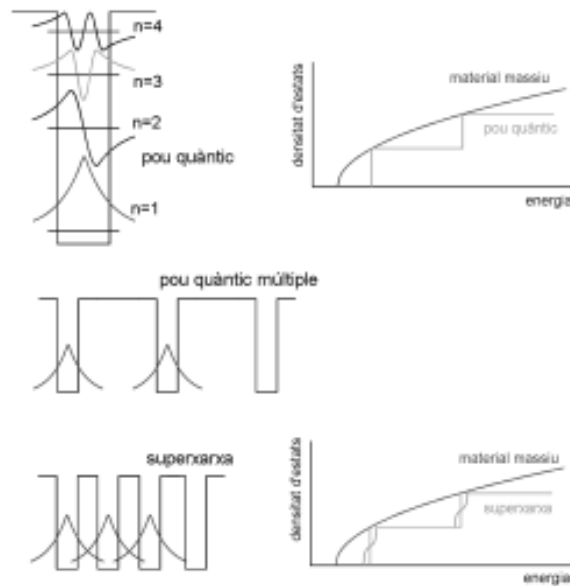
combinen materials no polars (elementals com Si) amb materials polars (compostos), a part del dopatge poden aparèixer falles d'apilament anomenades dominis d'antifase.

Propietats quàntiques

Fins ara hem parlat principalment de com podem fabricar nanomaterials semiconductors. De manera inseparable, cal parlar de les seves propietats. Moltes de les propietats de la matèria condensada són macroscòpiques, és a dir, es defineixen quan tenim agregats de molts i molts àtoms. En qualsevol tipus de nanomaterial estem tractant amb objectes de dimensions on fins i tot algunes propietats «clàssiques» no estan ben definides. Les lleis físiques que regeixen l'univers nanoscòpic són lleis quàntiques. Algunes propietats de nanomaterials tenen relació amb propietats macroscòpiques conegudes, d'altres no. Un exemple d'aquesta darrera categoria és l'efecte Hall quàntic, que ja hem anomenat. Els valors quantitzats de la resistència Hall depenen tan sols de constants fonamentals de la natura, la composició i les dimensions exactes de les nanoestructures on s'observa l'efecte són secundàries. A mesura que es desenvolupin els nanomaterials i la nanotecnologia de ben segur que se'n descobriran més. Com a aplicacions pràctiques d'efectes quàntics podem anomenar entre altres els díodes semiconductors d'efecte túnel ressonant (quantització de l'energia), els circuits superconductors amb unions Josephson (coherència de fase), transistors d'un sol electró (quantització de càrrega), i, molt importants, els làsers de semiconductor, on la tendència és reduir la dimensionalitat per millorar-ne les prestacions. A l'augmentar el confinament s'aconsegueixen consums més petits i al mateix temps es millora el guany i l'estabilitat de l'emissió.

Com en els làsers, moltes altres aplicacions de nanoestruc-

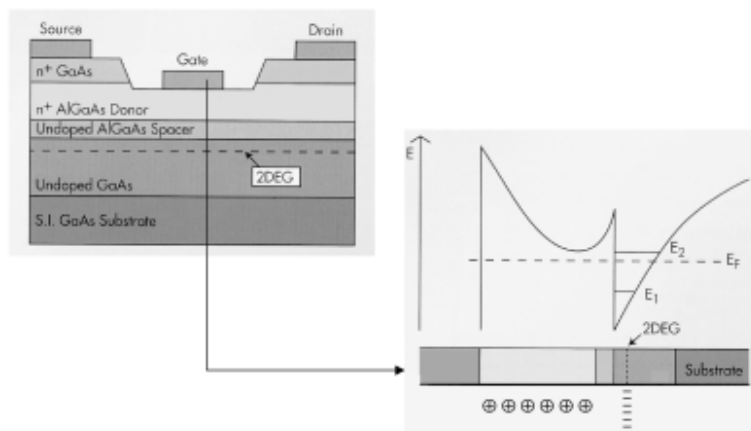
Pous quàntics i superxarxes



13. Quantització de l'energia en un pou quàntic i modificació de la densitat d'estats. Es pot obtenir un nou tipus de sòlid anomenat superxarxa en permetre interaccionar una sèrie de pous quàntics (àtoms artificials).

tures semiconductores tenen a veure amb les seves propietats òptiques. Aquestes s'originen en el confinament quàntic dels portadors de càrrega amb la consegüent transició d'estructures de bandes a nivells d'energia quantitzats. De retruc, les densitats d'estats es modifiquen dràsticament. Com hem vist, els progressos aconseguits en la fabricació d'heteroestructures semiconductores de baixa dimensionalitat ha possibilitat passar de dispositius basats en materials massius (tridimensionals, 3D) a pous quàntics (bidimensionals, 2D), a fils quàntics (quasi unidimensionals, 1D) i, finalment, a punts quàntics de gairebé zero dimensions (0D). També es poden usar aquests nous

HEMT: High Electron Mobility Transistor based on a 2-dimensional electron gas GaAs/AlGaAs heterostructure



14. Transistor d'alta mobilitat electrònica (HEMT). El gas d'electrons bidimensional d'alta mobilitat es localitza al pou quàntic de GaAs (nivell d'energia E_1) i s'aconsegueix mitjançant dopatge de la barrera d'AlGaAs, on queden les impureses donadores ionitzades. La heterounió és tipus I i es mostra la banda de conducció, amb el nivell de Fermi E_F . Cortesia d'Ana Ruiz (ICMM-CSIC).

elements de dimensionalitat reduïda («àtoms artificials») per obtenir nous sòlids. La figura 13 mostra aquest concepte en 2D.

Al formar heteroestructures hi ha dues qüestions crucials pel que fa a l'estructura electrònica resultant. La primera és: Quins són els estats electrònics resultants? Com veiem a la figura 13, es produeix un efecte quàntic a les energies, amb confinament en els pous de potencial. En una superxarxa, la zona de Brillouin és una fracció de la zona de l'estructura de blenda original; podem considerar que la zona «es plega» i en resulta una «minizona». Igualment, les bandes d'energia es fraccionen

i parlem de «minibandes». La segona és: Com s'alinien les bandes dels diferents semiconductors quan els posem en contacte? Depenent de la natura química dels diferents elements a la interfície els gaps es disposen d'una manera o una altra (band offset). A més, les bandes a l'heterounió es torcen (band bending) de manera que, en equilibri, tota la heteroestructura té un sol nivell de Fermi comú i característic. A les heterounions, quan el gap menor queda a dins del més gran, es parla d'aliniament de tipus I, si no de tipus II: que pot ser escalonat (staggered) o que no coincideixin els gaps en absolut (misaligned).

La modificació de les propietats d'heteroestructures semiconductores mitjançant la introducció deliberada i controlada d'impureses (dopatge) és essencial en molts dispositius semiconductors. Les tècniques de MBE han permès realitzar conceptes tan importants com els gasos d'electrons bidimensionals altament mòbils, gràcies al dopatge modulat o separació espacial dels electrons dels àtoms d'impuresa ionitzats. A la figura 8 es representa l'estructura d'un HEMT (Transistor d'alta mobilitat electrònica), així com la banda de conducció de l'estructura. Un altre tipus específic de dopatge és el dopatge delta, en referència a la funció delta de Dirac, on es concentren els àtoms dopants en una sola monocapa. Això també produeix un gas de portadors bidimensional però en un pou simètric en forma de V. En aquest cas l'avantatge no és la mobilitat, que té un valor normal, sinó el pendent molt abrupte que s'aconsegueix a les bandes d'energia. També serveix per obtenir contactes òhmics integrats amb baixa resistència sense haver de fer cap procés suplementari.

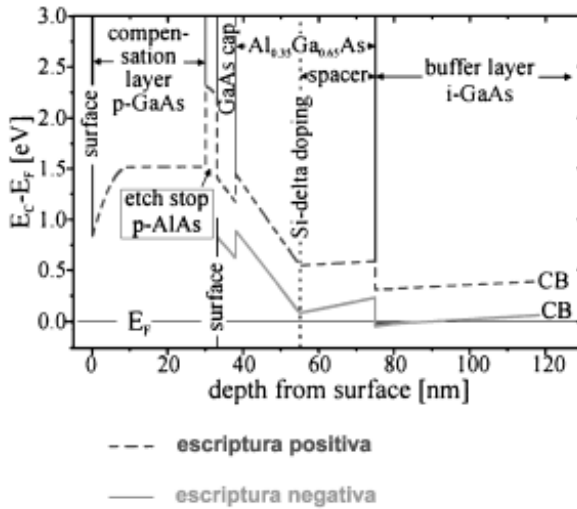
Altres exemples

Altres maneres d'aconseguir nanoestructures amb confinament quàntic superior (1D i 0D) són aplicar mètodes físics o químics d'atac directe, o fer servir substrats amb orientacions cristal·logràfiques no estàndard [diferent de les (100)].

En el primer cas, una de les millors possibilitats de fer nanolitografia és dibuixar directament les estructures desitjades amb la punta d'un microscopi de forces atòmiques (AFM) o similar. El material de partida ja ha d'estar nanoestructurat bidimensionalment, és a dir, hi ha un treball previ de disseny i creixement epitaxial, usualment per MBE. A moltes aplicacions les estructures es voldrien fabricar a partir de gasos d'electrons bidimensionals en heteroestructures obtingudes amb dopatge selectiu. Les estructures que es fan servir usualment tenen una interfície on hi ha el gas bidimensional (línia contínua de la figura 15). Al rascar amb la punta es pot empobrir el gas d'electrons, i això es fa servir per estructurar lateralment el gas, obtenint gasos 1D, o 0D. El nivell de definició d'aquest mètode no és massa bo, perquè obviament per aconseguir un gas 1D hem de dibuixar-ne les fronteres, com si fossin els marges d'un riu (escriptura negativa). Molt millor seria poder fer escriptura positiva (dibuixar el riu mateix, sols una línia). Això s'aconsegueix amb una estructura compensada com la que s'indica amb línia discontinua a la figura 15. Aquesta estructura no és fàcil d'aconseguir amb qualsevol mètode, però amb MBE és possible.

Si en lloc de dipositar les heteroestructures sobre l'orientació estàndard (100) es fan servir altres orientacions com (110), (111), ($n11$), en lloc de capes bidimensionals s'obtenen reorganitzacions dels àtoms, i per tant estructures amb confinament superior per síntesi directa. Les superfícies de partida sovint ja presenten reconstruccions complicades. Les estructures que s'obtenen són, com la piràmide de la figura 8, auto-orga-

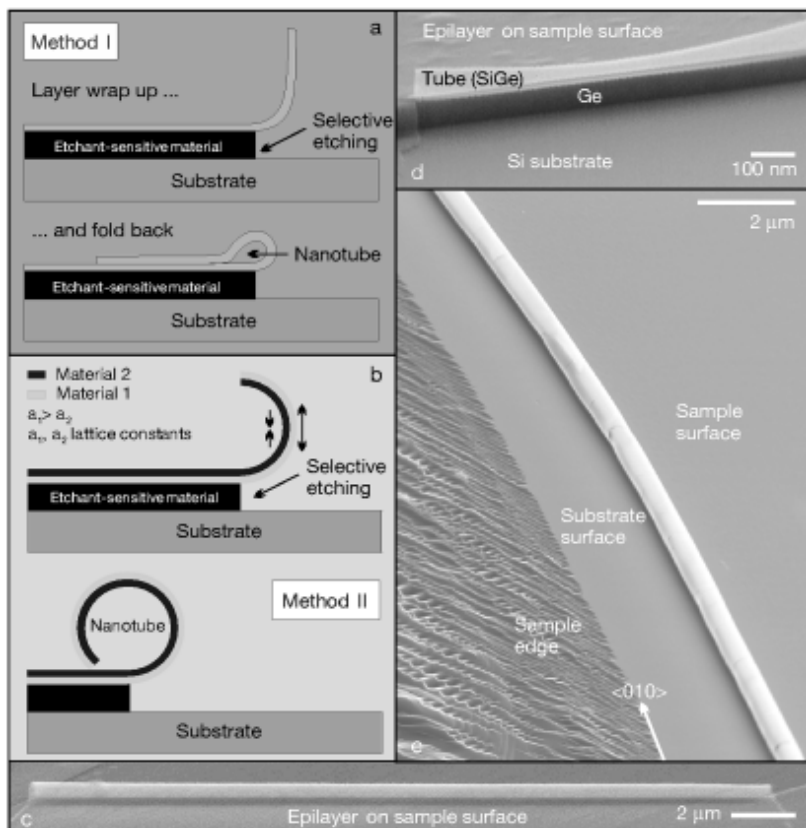
Heteroestructures per fabricar nanodispositius usant nanolitografia



15. Bandes de conducció d'heteroestructures dissenyades especialment per poder «escriure» estructures al damunt per nanolitografia (Dirk Reuter et al., Semicond. Sci. Technol. 16 (2001) 603).

nitzades, però es poden obtenir tant en el cas de xarxes ajustades com en les desajustades. En el segon cas, però, en semiconductors polars, s'obtenen modificacions de les bandes, i per tant de les propietats, a causa de les tensions mecàniques, que produeixen tensions elèctriques per efecte piezoelèctric. Aquests efectes proporcionen graus addicionals de llibertat en el disseny de nanomaterials amb propietats «a mida». Per contra, la complexitat tant del disseny teòric com de l'obtenció reproducible d'aquests nanomaterials augmenta amb el nombre de paràmetres que cal controlar.

Per acabar, un últim exemple de nanomaterials obtinguts gràcies a l'elasticitat dels sòlids. A partir de capes primes, es poden obtenir nanotubs i nanobobines. La base és el fenomen



16. Formació de nanotubs. a) Mètode I, general. Es diposita una capa auxiliar sensible a l'atac químic de manera selectiva. Al damunt, la capa o capes que formaran el tub. Després de l'atac selectiu, la capa superior es pot doblegar i enllaçar-se sobre si mateixa. b) Mètode II, especialitzat (per sistemes amb xarxes desajustades). Al damunt de la capa auxiliar es dipositen dues capes on les xarxes compleixen les relacions que s'indiquen a la figura. El nanotub es forma per autoenrotllament. c i d) Nanotubs obtinguts amb el mètode I. e) Nanotub de SiGe format amb el mètode II. Cortesia d'Oliver Schmidt i Nature (ibid. 410 (2001) 168).

d'autoenrotllament (self-rolling) d'estructures amb xarxes desajustades quan se les desconnecta del substrat amb un atac químic selectiu. Les capes s'enrotllen i queden apretades, de manera que formen tubs amb parets perfectament connectades. Depenent del valor del desajust de xarxes i del gruix de les capes de partida es poden obtenir tubs amb diàmetre precisament controlat en un ampli rang de valors. S'han aconseguit tubs entre 3nm i 4µm de diàmetre. Basat en un procés MBE, les dimensions són absolutament controlables i reproduïbles. Amb un dopatge elevat, es pot aconseguir que aquests nanotubs i nanobobines siguin conductors de l'electricitat, o substituïts amb metalls com NiSi_2 o CoSi_2 . Poden quedar enganxats al substrat en una posició predeterminada o bé desenganxats. La figura 16 en mostra un exemple.

Conclusió

En resum, les tècniques de MBE constitueixen un ingredient fonamental per al desenvolupament de la nanotecnologia, especialment en el camp actual dels dispositius electrònics i òptics. Actualment, a causa de la precisió, reproducibilitat i flexibilitat, la MBE és insubstituïble en la fase de recerca, encara que un cop s'aconsegueix un prototip pot ser que la seva fabricació en massa es pugui fer amb tècniques potser no tan sofisticades i una mica menys cares. Però com la experiència ja ens ha ensenyat, la creixent complicació dels dispositius farà que les tècniques amb més fiabilitat acabin sent les més rendibles per a moltes aplicacions.

Agraïments

Molts dels resultats foren obtinguts en estades i en col·laboració amb el grup de Klaus Ploog (Paul-Drude-Institut, Berlín).

Bibliografia addicional

- Klaus Ploog, «Estructuració microscòpica de materials sòlids amb epitaxi per feixos moleculars - Síntesi de materials amb resolució espacial», *Angew. Chem.* 100 (1988) 611.
- M. Henini, «Molecular Beam Epitaxy: de la Recerca a la fabricació», *Thin Solid Films*, 306 (1997), 331.

TÈCNIQUES DE NANOFABRICACIÓ MITJANÇANT MICROSCOPIS DE CAMP PROPER

FRANCESC PÉREZ MURANO

*Institut de Microelectrònica de Barcelona (IMB-CNM-CSIC)**

Resum

La Nanotecnologia requereix d'un conjunt d'eines específiques per poder fabricar les estructures i els dispositius propis d'aquesta dimensió. Una de les principals eines de la Nanotecnologia són els microscopis de camp proper, com ara el microscopi de forces atòmiques i el microscopi d'efecte túnel. En aquesta presentació, es fa un resum del funcionament i tipus de microscopis de camp proper, així com de la seva aplicació per a la fabricació de nanoestructures i nanodispositius.

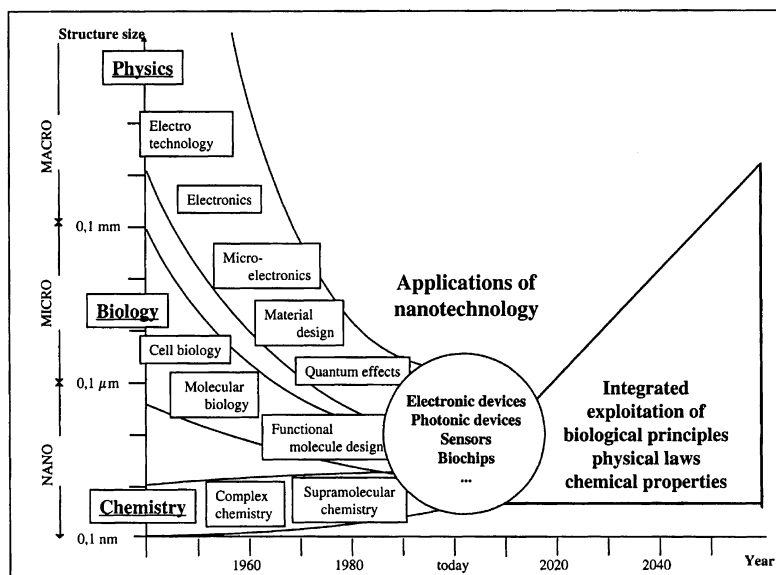
1. Introducció: Nanotecnologia i Nanofabricació

El recent desenvolupament de la Nanotecnologia, entesa com la tecnologia capaç de fabricar, caracteritzar i utilitzar estructures des de dimensions inferiors als 100 nm i fins a l'escala atòmica [1], ha donat lloc a tot un cos de nous coneixements i tècniques amb l'expectativa de tenir un impacte transcendent en gairebé tots els sectors industrials i àrees d'aplicació.

Les activitats que es realitzen en Nanotecnologia són clara-

* Grup de Circuits i Sistemes Electrònics. Departament d'Enginyeria Electrònica. Universitat Autònoma de Barcelona.

ment **interdisciplinaris**. Això es manifesta, per exemple, en les dues tendències que han portat al seu desenvolupament: per una banda, la miniaturització, o aproximació *top-down*, l'exponent més clar de la qual seria la disminució de les dimensions dels dispositius microelectrònics, quantificada per la llei de Moore [2]: la dimensió crítica dels transistors disminueix un 30% cada 3 anys. Per altra banda, l'aproximació *bottom-up*, que es basa en la fabricació d'estructures funcionals a partir de l'ensamblatge d'elements simples, com per exemple la construcció de motors moleculars, i on disciplines com la Biologia o la Química juguen un paper fonamental.



1. El camp d'aplicació de la Nanotecnologia abasta disciplines diverses, com ara la Física, la Química i la Biologia. L'aproximació a la Nanotecnologia des de la Física a la Biologia ha estat una aproximació *top-down* (miniaturització), i l'aproximació a la Nanotecnologia des de la Química ha estat una aproximació *bottom-up* [3].

La força motriu que representa la miniaturització en Microelectrònica ha portat a desenvolupar tota una tecnologia capaç de fabricar dispositius amb dimensions per sota dels 100 nm, i s'espera arribar a finals de la present dècada a disposar de processadors amb transistors de només 50 nm de canal [4]. Disminuir encara més aquestes dimensions suposarà un immens repte per a la indústria Microelectrònica, que haurà d'abordar diversos tipus de limitacions: físics (tècniques litogràfiques, aparició d'efecte quàntics, límit termodinàmic), tecnològics (dissipació de potència), i econòmics (fabricar dispositius tan petits representa un cost cada cop més gran en equipament i instal·lacions, que pot arribar a ésser superior a les expectatives de vendes).

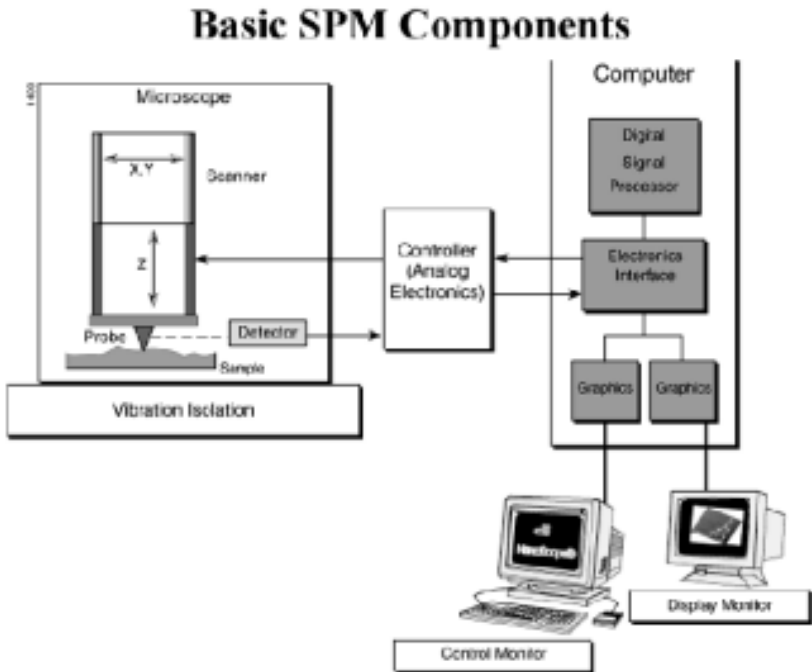
És difícil respondre a la pregunta de si els nous conceptes i tècniques que està generant la Nanotecnologia suposaran d'aquí a uns anys una alternativa a les tècniques de fabricació utilitzades en Microelectrònica, perquè la substitució d'una tecnologia per una altra no és fàcil de realitzar a la pràctica, entre d'altres raons per qüestions econòmiques. De moment, el camp de la Nanotecnologia, malgrat el seu nom, pertany més al camp de la recerca que al de la tecnologia, però les noves tècniques de nanofabricació estan obrint una porta al desenvolupament de nous tipus de dispositius. A continuació farem un repàs d'algunes d'aquestes tècniques.

2. Els microscopis de camp proper

2.1 Història, concepte i tipus dels microscopis de sonda local

Un microscopi de sonda local (de l'anglès SPM, *Scanning Probe Microscope*) es pot definir com un microscopi que basa l'adquisició d'imatges en el *control i enregistrament del moviment vertical d'una punta molt afilada* que va realitzant un es-

combrat per la superfície de la mostra. La següent figura en mostra els components principals:



2. Components bàsics d'un microscopi de camp proper [5].

Els SPM basen el seu funcionament a detectar la interacció física que es produeix entre la punta del microscopi i la superfície que volem caracteritzar o modificar. El tipus d'interacció defineix el tipus de microscopi, com veurem més endavant. Per entendre el funcionament d'un microscopi de camp proper, convé fixar-se en els seus elements principals:

1. *Punta del microscopi.* La punta del microscopi és la sonda que ressegueix la superfície i hi interacciona. La punta és específica per a cada tipus de microscopi: un fil metàl·lic afilat en

el cas del microscopi d'efecte túnel, una piràmide invertida de silici en el cas del microscopi de forces atòmiques, o una fibra òptica afilada en el cas del microscopi òptic de camp proper. El radi final de la punta (habitualment al voltant de 10 nm) determina en molts casos la resolució del microscopi.

2. *Actuadors per al moviment fi i precís de la punta.* Els actuadors més utilitzats es basen en tubs cilíndrics de ceràmiques piezoelèctriques. Un material piezoelèctric té la propietat que s'expandeix o es contrau al sotmetre'l a un camp elèctric, que es genera aplicant una diferència de tensió entre les parets del tub piezoelèctric. El principal avantatge dels materials piezoelèctrics és que permeten realitzar moviments molt petits (fins i tot de picòmetres) tot i que presenten efectes no linials (histèresis, memòria, derives tèrmiques). Habitualment, aquests darrers efectes s'han de corregir per tal d'obtenir imatges acurades. Típicament, cal aplicar una tensió de 10-100 mV per aconseguir un moviment d'1 nm.

3. *Sistema electrònic de control.* La generació de les imatges es basa a crear un mapa de la superfície a «interacció constant», per exemple, mantenint constant la força entre la punta i la mostra. Aquesta interacció depèn fortament de la distància de separació, que cal mantenir constant amb una precisió de dècimes o centèsimes de nanòmetres. Això s'aconsegueix mitjançant un sistema electrònic de control, que continuament va corregint la distància variant la tensió aplicada al tub piezoelèctric. A més a més, existeix un sistema electrònic que permet que la punta faci un recorregut predeterminat per la mostra.

4. *Sistema de representació de les imatges i emmagatzematge de dades.* La tensió que s'aplica al piezoelèctric per tal de mantenir la interacció constant, es fa servir per generar la imatge: cada punt de la imatge es crea representant per un color o nivell de gris la tensió (o l'allargament corresponent de la ceràmica piezoelèctrica) que s'aplica quan la punta es troba en

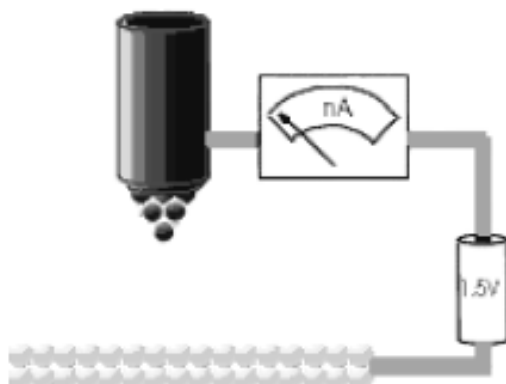
aquell punt de la mostra. Típicament, les imatges estan formades per un conjunt de 256×256 punts, i corresponen a superfícies quadrades de la mostra des d'uns pocs nanòmetres fins a centenars de micres de costat.

El primer microscopi de camp proper va ésser desenvolupat a IBM-Zürich per H. Rohrer i G. Binnig l'any 1981, pel qual varen rebre el premi Nobel l'any 1986. L'any 1985, G. Binnig i C. Quate, de la Universitat de Stanford, varen desenvolupar el microscopi de forces atòmiques. Actualment, aquest tipus de microscopis s'utilitzen a molts camps diversos: caracterització a escala nanomètrica de qualsevol tipus de superfície, ciència de superfícies - estudis a escala atòmica, caracterització de molècules biològiques, estudis de reaccions químiques sobre superfícies a nivell local, i com a eina per a la fabricació de nanoestructures. Aquest ampli ventall d'aplicacions es deu principalment al fet que són operatius sota diverses condicions ambientals: en ultra-alt buit, a l'aire i fins i tot en ambient líquid.

2.2 *El microscopi d'efecte túnel (STM)*

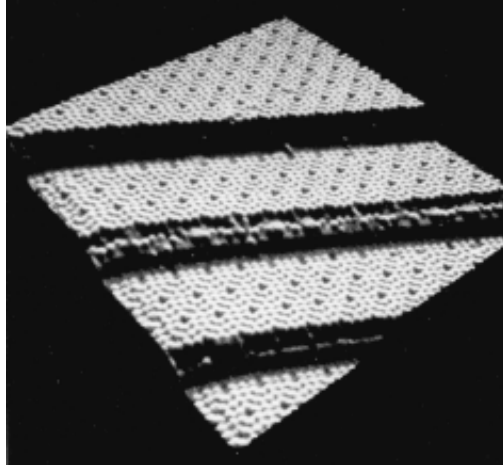
Com el seu nom indica, el microscopi d'efecte túnel (STM, de l'anglès *Scanning Tunneling Microscope*) es basa en l'efecte túnel: fenomen de la Mecànica Quàntica, pel qual un corrent electrònic pot fluir entre 2 elèctrodes metàl·lics separats per un aïllant [6]. El corrent túnel depèn exponencialment de la distància entre els aïllants: en el cas del STM, quan la distància entre la punta i la mostra és de 0.5 nm, aplicant una diferència de tensió d'1 V, el corrent que circula es troba típicament al voltant d'1 nA. En aquestes condicions, la variació de la separació entre la punta i la mostra d'1 nm produeix una variació d'un ordre de magnitud en el corrent. Aquesta forta interacció és la causant de l'extrema resolució que es pot aconseguir amb

STM, essent possible discernir la posició dels àtoms a la superfície.



3. Esquema del principi físic de funcionament d'un microscopi d'efecte túnel.

El corrent túnel és sensible no només a la distància entre els dos elèctrodes, sinó també a l'estructura electrònica dels elèctrodes. Per aquesta raó, la condició dels elèctrodes és crucial per obtenir bones imatges i una caracterització acurada. En conseqüència, l'explotació de les propietats del STM requereix que la superfície i la punta estiguin perfectament netes, la qual cosa únicament s'aconsegueix en condicions d'ultra-alt buit. Actualment les aplicacions del STM es limiten a estudis en aquest ambient.

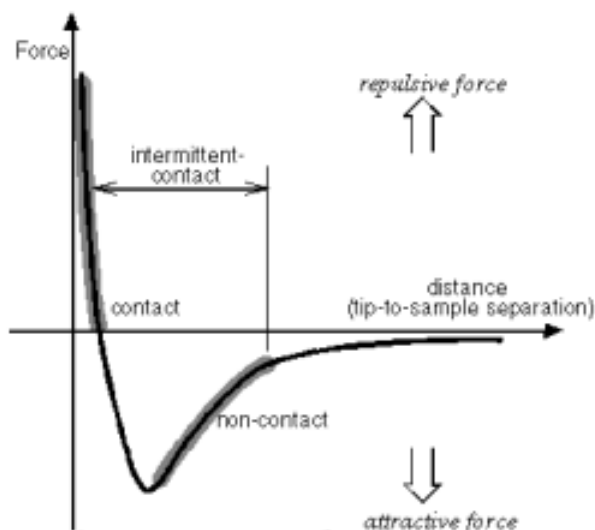


4. Imatge STM de resolució atòmica. Mostra la superfície (111) del silici amb la reconstrucció 7×7 . S'observen els esglaons diatòmics que separen les terrasses [6].

2.3 El microscopi de forces atòmiques (AFM)

El microscopi de forces atòmiques (AFM, de l'anglès *atomic force microscope*) utilitza com a interacció les forces que apareixen entre dos sòlids quan es troben molt a prop. La següent figura mostra una corba força-distància, en la qual es poden observar els tipus de forces que apareixen quan aproximem la punta del microscopi a la superfície. Per criteri, s'indica una força atractiva com a força negativa, i una força repulsiva com a força positiva. Típicament, el rang de forces que es detecten es troben al voltant dels nano-Newton.

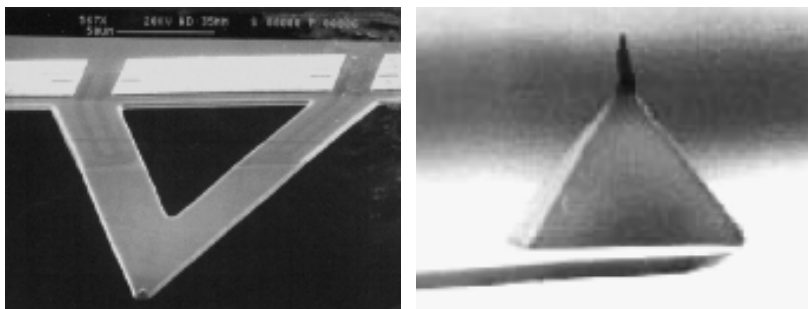
Quan la distància entre la punta i la mostra és d'unes desenes de nanòmetres, apareix una força atractiva entre la punta i la mostra, que pot ésser deguda a la força de van der Waals, però també pot venir donada per forces capil·lars o forces elèctriques. Si continuem disminuint la distància entre la punta i



5. Corba força/distància adquirida amb un AFM.

la mostra, apareixen les forces repulsives, a causa de la interacció entre els orbitals electrònics de la punta i la mostra (és la força que impedeix que la punta penetri en la mostra). Quan les forces atractives i les forces repulsives es compensen, es defineix el punt de contacte o distància punta-mostra igual a zero.

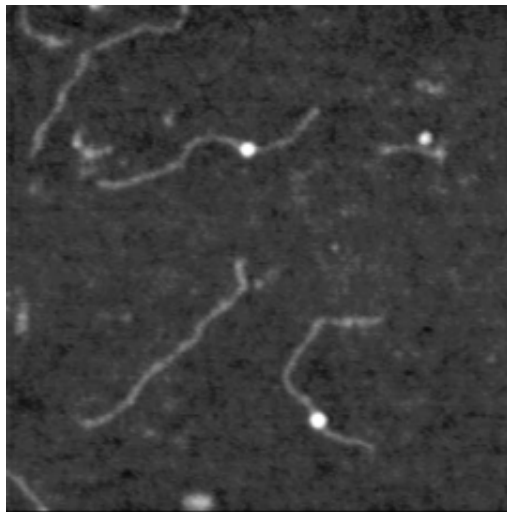
Per detectar aquesta força, la majoria de microscopis AFM fan servir palanques de dimensions micromètriques. Típicament, la constant elàstica d'una micropalanca es troba en el rang 0,1 – 10 N/m, o, dit d'una altra manera, una força d'un nano-Newton produeix una deflexió d'entre 10 i 0,1 nm. Per detectar la deflexió de la palanca, s'utilitza un esquema de detecció òptic: un feix de llum làser es focalitza (incidint en un cert angle) a l'extrem de la palanca, on es reflexa i es dirigeix a un fotodíode de quatre quadrants. Un canvi de deflexió implica un canvi a l'angle d'incidència, i per tant variarà la zona on el feix de llum incidirà en el fotodíode.



6. Imatges SEM d'una palanca (esquerra) i de la punta (dreta) d'un AFM.

Originàriament, el microscopi de forces atòmiques opera en el mode de contacte/repulsiu, però per determinades aplicacions això no és adequat, a causa de l'existència de forces de fricció que desgasten tant la punta com la mostra. L'alternativa principal consisteix a treballar en mode ressonant, en el qual es fa oscil·lar la palanca a la seva freqüència de ressonància mecànica: quan apareix la força entre la punta i la superfície, la freqüència de ressonància de la palanca variarà, i per tant l'amplitud d'oscil·lació. Aquest mode és més sensible, i permet disminuir o gairebé eliminar les forces laterals, minimitzant el dany que es causa tant a la punta com a la mostra. Recentment, aquest mode de funcionament ha permès obtenir imatges de resolució atòmica amb AFM en condicions d'ultra alt buit, aproximant les prestacions de l'AFM a les del STM en termes de resolució.

El principal avantatge de l'AFM és que permet treballar sobre pràcticament qualsevol tipus de superfície, la qual cosa augmenta la seva versatilitat. La possibilitat de treballar en mode de no contacte i en medi líquid fa que sigui molt adient per a l'estudi de molècules biològiques, com per exemple, la realització d'imatges d'ADN.



7. Imatge AFM de molècules d'ADN i proteïnes. S'observa el punt d'interacció entre la proteïna i l'ADN [8].

3. Nanofabricació amb microscopis de camp proper

3.1 *Tècniques de nanofabricació amb SPM*

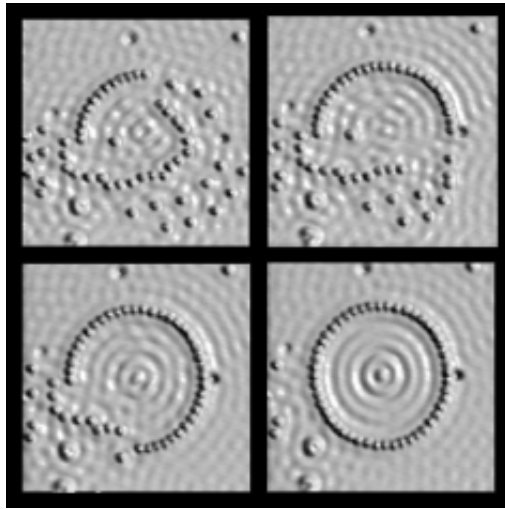
El tipus d'interacció que existeix entre la punta i la mostra del microscopi es pot aprofitar també per produir diversos tipus d'estructures de mida nanomètrica o fins i tot atòmica. Com que es poden provocar diversos fenòmens a partir de l'explotació d'aquestes interaccions, el nombre d'exemples de fabricació amb SPM són molts i diversos. El primer treball de modificació d'una superfície amb una punta de STM es va realitzar l'any 1986 [9], i des d'aleshores l'activitat en aquest camp ha anat augmentant contínuament. A continuació es presentaran alguns dels exemples més rellevants.

3.2 Manipulació a escala atòmica

La manipulació de superfícies a escala atòmica representa el màxim exponent en termes de nanofabricació, i on els microscopis SPM juguen un paper predominant. Per altra banda, requereix treballar en condicions d'ultra-alt buit, amb la complexitat experimental conseqüent.

3.2.1 Posicionament d'àtoms individuals

Els primers experiments de moviment d'àtoms individuals es varen realitzar l'any 1991 pel grup de D. Eigler a IBM [10]. Aquesta tècnica consisteix a fer servir el STM com una grua atòmica: se situa la punta a sobre l'àtom que es vol moure,



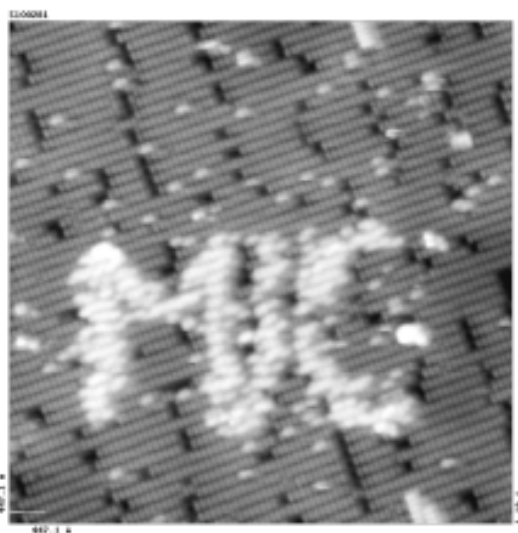
8. Imatges STM de la construcció d'un corral quàntic. Es depositen àtoms de ferro sobre una superfície (111) de coure, i es van situant per formar una circumferència. A l'interior de la circumferència es pot observar l'efecte de la quantificació de la funció d'ona dels electrons [11].

s'agafa l'àtom abaixant la punta, i se situa allà on es vol deixar. Per realitzar aquest experiment, es requereix treballar a temperatures molt baixes per evitar el moviment dels àtoms per la superfície.

3.2.2 Desorció d'àtoms d'hidrogen

Una alternativa diferent de l'anterior consisteix en la desorció d'àtoms individuals d'hidrogen d'una superfície passivada de silici(100), també en condicions d'ultra-alt buit però sense necessitat de treballar a baixa temperatura.

La superfície (100) del silici presenta la reconstrucció 2×1 , que consisteix en dímers d'àtoms de silici que s'ordenen en línies d'àtoms. Cada dímer consisteix en una parella d'àtoms de



9. Imatge STM de la superfície (100) de silici amb la reconstrucció 2×1 passivada amb hidrogen, on s'han eliminat localment àtoms d'hidrogen amb la punta del STM per escriure les inicials de l'Institut de Microelectrònica de Dinamarca (Mikroelektronik Centret) [12].

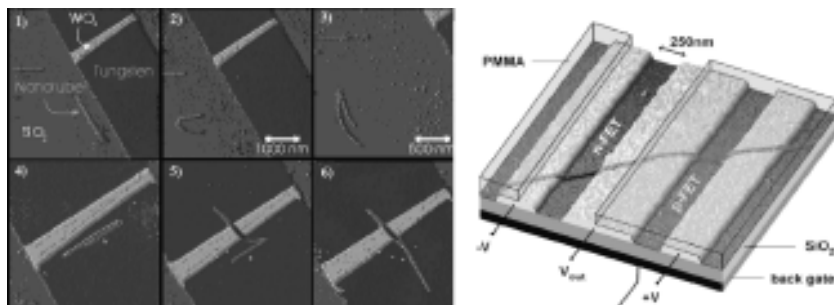
silici, que comparteixen un enllaç i per tant queden dos enllaços lliures. Aquests enllaços es poden saturar amb àtoms d'hidrogen introduint petites quantitats d'hidrogen a la campana d'ultra-alt buit a alta temperatura. Aplicant una tensió elevada ($>4,5$ V) entre la punta del STM i la superfície, es pot desorbir localment l'hidrogen just a sota la punta, deixant àrees de dimensions atòmiques amb enllaços lliures, que es poden utilitzar per depositar-hi selectivament àtoms de, per exemple, metalls.

3.3 Moviment d'objectes nanomètrics amb la punta del microscopi

Una alternativa de fabricació diferent és la de construir estructures movent objectes de mida nanomètrica per una superfície prèviament nanoestructurada. Aquesta aproximació s'utilitza cada cop més, en bona mesura per construir dispositius basats en molècules: es dipositen molècules sobre una superfície on s'hi han fabricat un conjunt d'elèctrodes, i posteriorment, se situen les molècules a la posició adequada per a la realització de contactes elèctrics. Això permet a més a més la caracterització elèctrica de molècules aïllades. La mateixa punta es fa servir per moure les molècules i per realitzar les imatges, amb la qual cosa s'aconsegueix una gran precisió

Un dels exemples més paradigmàtics és el desenvolupat pel grup de Phaedon Avouris a IBM [13]. A la imatge de l'esquerra de la següent figura s'observa el procés de situar un nanotub de carboni entre 2 elèctrodes separats per un aïllant. El procés de moviment consisteix a situar-se al costat del nanotub, i empenyer-lo amb la punta de l'AFM. Utilitzant aquesta tècnica, s'ha aconseguit fabricar un inversor lògic, tal com s'observa a la imatge de la dreta. En aquest cas, se situa el nanotub entre tres elèctrodes (el substrat fa de quart elèctrode), i posteriorment es realitza un post-procés per transformar localment el

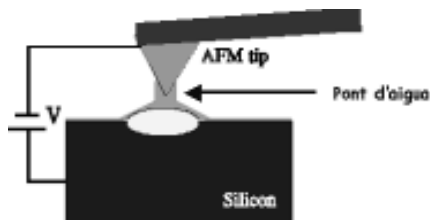
caràcter de semiconductor tipus p del nanotub en semiconductor tipus n. Aquest és un dels primers exemples de circuit lògic fabricat amb nanotubs de carboni.



10. Construcció d'un circuit lògic amb nanotubs de carboni mitjançant AFM. A la imatge de l'esquerra s'observa el procés de situar el nanotub a la posició requerida. A la figura de la dreta s'observa un inversor lògic format per un sol nanotub [13].

3.4 Nanolitografia per nanooxidació de superfícies

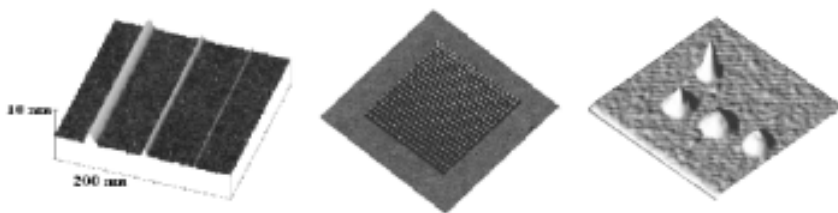
Una de les tècniques més utilitzades consisteix en l'oxidació local de superfícies mitjançant STM i AFM. Aquesta tècnica es basa a induir l'anodització de la superfície, aplicant una tensió



11. Oxidació local de superfícies mitjançant SPM. L'aplicació d'una tensió positiva a la mostra respecte a la punta induïx l'oxidació local de la superfície. L'existència d'una capa d'aigua a la superfície és important per crear les condicions idònies.

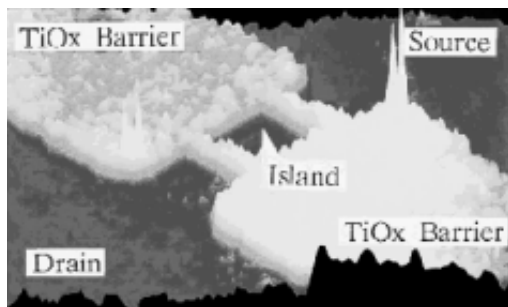
positiva entre la mostra i la punta. D'aquesta manera es produeix una reacció química local d'oxidació, on la capa d'aigua existent a sobre la superfície (els experiments es realitzen en condicions ambientals) hi juga un paper fonamental.

Aquesta tècnica destaca per la seva senzillesa experimental, la qual cosa permet una gran flexibilitat a l'hora de dissenyar processos de fabricació de nanoestructures. Com a d'altres característiques importants, cal destacar la resolució (és possible fabricar estructures de 10 nm [15]), la fiabilitat (en condicions de no contacte [16], la condició de la punta es manté durant la realització de moltes oxidacions) i és «modulable» (variant la tensió d'oxidació es poden variar les dimensions de l'oxidació [17]).



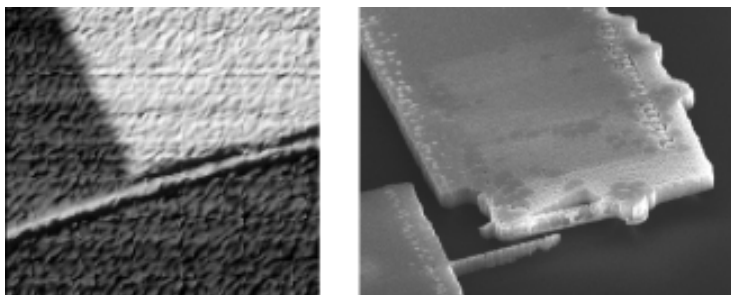
12. Exemples d'oxidació mitjançant AFM sobre silici: línia de 10 nm d'amplada [15] (esquerra), matriu de 400 punts [16] (centre) i oxidació amb diferents tensions [17] (dreta).

Mitjançant aquesta tècnica, nombrosos grups arreu del món han fabricat nanoestructures funcionals, com ara dispositius nanoelectrònics i dispositius mecànics. Per exemple, Matsumoto et al. [18] han utilitzat la tècnica per fabricar dispositius electrònics de dimensions nanomètriques. A la següent imatge, es pot observar la fabricació d'un transistor d'electró únic, on les zones aïllants s'han fabricat oxidant zones molt estretes d'una capa fina de titani. El dispositiu presentava en aquest cas efectes d'electró únic a temperatura ambient.



13. Imatge d'un transistor d'electró únic fabricat mitjançant oxidació per SPM. Les barreres aïllants són d'òxid de titani [18].

Una altra possibilitat és fabricar dispositius nanomecànics. Així per exemple, la combinació d'oxidació mitjançant SPM amb processos de micromecanització ha permès fabricar palanques de silici de dimensions nanomètriques [19]. Aquestes palanques es poden utilitzar com a sensors de massa d'alta sensibilitat, amb aplicacions per exemple en el camp dels biosensors. En aquest cas, la tècnica d'oxidació s'utilitza com a eina nanolitogràfica en alternativa a la litografia òptica: amb



14. Fabricació d'una palanca de silici. La imatge AFM de l'esquerra mostra la fabricació de la màscara sobre una capa d'alumini. La imatge SEM de la dreta mostra la palanca de silici de 100 nm d'amplada ja fabricada [19].

un AFM es dibuixa sobre una fina capa d'alumini (per oxidació local) el motiu que es vol transferir al substrat de polisilici.

4. Conclusions

La Nanotecnologia requereix eines específiques de nanofabricació. Algunes d'aquestes tècniques es basen en la utilització de microscopis de camp proper. El principal avantatge d'aquests microscopis és la seva flexibilitat per dur terme experiments molt diferents de nanofabricació, permetent fabricar estructures amb dimensions inferiors a les que es poden fer utilitzant litografia òptica, i fins i tot estructures atòmiques.

El principal desavantatge de les tècniques de nanofabricació basades en microscopis de camp proper és la lentitud en el procés de fabricació, perquè es tracta de processos de fabricació en sèrie. Tot i que diversos grups han demostrat la possibilitat d'operar microscopis amb múltiples puntes, la seva utilització per a la fabricació de grans quantitats de dispositius o processadors sembla del tot inviable. Malgrat això, els microscopis de camp proper són una eina molt valuosa per a la investigació de la matèria a escala nanomètrica, i el seu valor com a eina de nanofabricació de prototipus és indubtable.

Referències

1. *Special issue on Nanotechnology*. Microelectronics Engineering, 32, 1-418 (1996). European Commission. RTD info 21, 4-7, February 1999.
2. *The National Roadmap for Semiconductors*. Semiconductor Industry Association. San Jose. California. S. Hamilton. *Taking Moore's law into the next century*. IEEE Computer. January 1999. P 43-48.
3. Gerd Bachmann, VDI-Technology Centre, Future Technologies Division.

4. R. Compañó, Editor. *Technology roadmap for nanoelectronics*. European Commission. 2000.
5. Digital Instruments. Training Notebook for SPM.
6. J. Frenkel, Phys. Rev. B, 36, 1604 (1930).
7. R. Wiesendanger et al. Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
8. F. Moreno. Laboratorio de Nuevas Microscopías, Dept. de Física de la Materia Condensada. UAM.
9. D. W. Abraham et al. IBM J. Res. Develop. **30**, 492 (1986).
10. D. M. Eigler et al. Nature, **352**, 500 (1991).
11. D. M. Eigler et al. <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/corral.html>
12. K. Stokbro, Thirstrup, C., Sakurai, M. U. Quaade, F. Pérez-Murano, F. Grey *STM induced hydrogen desorption via a hole resonance* Physical Review Letters **80**, 2618 (1998).
13. V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. Carbon nanotube inter and intra molecular logic gates. Nanoletters. (2001).
14. J. A. Dagata et al. Appl. Phys. Lett. **56**, 2001 (1990).
15. F. Pérez-Murano, G. Abadal, N. Barniol, X. Aymerich, J. Servat, P. Gorostiza, F. Sanz. *Nanometer scale oxidation of silicon (100) surfaces with tapping mode AFM* J. Appl. Phys. **78**, 6797-6801 (1995).
16. R. García, M. Calleja, F. Pérez-Murano *Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation*. Applied Physics Letters **72**, 2295 (1998).
17. F. Pérez-Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, J. A. Dagata *Voltage Modulation Scanned Probe Oxidation* Appl. Phys. Lett. **75**, 199 (1999).
18. K. Matsumoto et al. Appl. Phys. Lett. **68**, 34 (1996).
19. G. Abadal, Z. J. Davis, A. Boisen, F. Pérez-Murano, N. Barniol, X. Borrisé. *Combining laser and Jumping Mode AFM lithography on aluminum for the fabrication of nanoelectromechanical devices* Probe Microscopy. Acceptat per a la seva publicació (2000). <http://www.uab.es/nanomass/>

PROPIETATS NANOMECÀNIQUES DELS MATERIALS

JORDI FRAXEDAS

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)

Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra

fraxedas@icmab.es

I. Introducció

Les propietats mecàniques (duresa, fragilitat, ductibilitat, etc.) dels materials que podríem anomenar clàssics (diamant, or, coure, alumini, acer, aliatges en general, polímers, conglomerats, etc.), materials que formen part del nostre entorn quotidià, han estat molt estudiades durant dècades per la seva enorme importància. El problema ens arriba quan volem determinar aquest tipus de propietats per a materials nous, entre els quals es troben materials clàssics amb geometries diferents, com les nanoestructures de silici (per exemple *quantum dots*), nanotubs de carboni, capes primes, etc., o bé materials de composició química complexa pels quals s'obtenen tan sols cristalls micromètrics i que en condicions adequades es poden arribar a obtenir en forma de capes primes. Els mètodes clàssics per a la determinació de les propietats mecàniques estan doncs limitats, ja que necessiten quantitats importants de material. La nanoindentació, és a dir, la indentació exercida en dimensions nanomètriques en un material, és una alternativa, ja que permet deformar els sòlids d'una manera local i necessita, en conseqüència, petites quantitats de material.

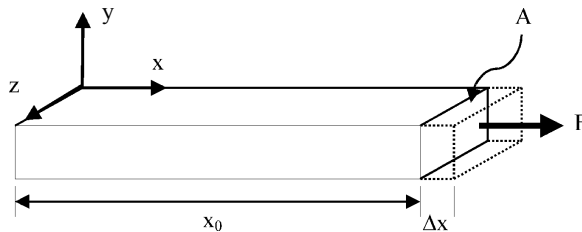
En aquest article s'introdueixen conceptes bàsics de mecànica dels sòlids i del funcionament de l'instrument que ens

permet fer els experiments de nanoindentació, el microscopi de forces atòmiques. Les aplicacions d'aquest mètode s'illustran sobre capes primes de materials moleculars orgànics, materials dels quals es desconeixen les propietats mecàniques a causa del seu caràcter metaestable.

II. Deformació elàstica

II.1 Definicions

Quan un sòlid isòtrop és sotmès a estiraments o compressions, la deformació induïda s'expressa físicament pels paràmetres *stress* i *strain*. La figura 1 ens mostra un paral·lelepípede sotmès a un estirament causat per una força F al llarg de l'eix x aplicada a l'àrea A , perpendicular a la direcció x . Aquest estirament fa que la longitud inicial x_0 ($F = 0$) s'incrementi una quantitat Δx .



1. Esquema de la deformació induïda per una força aplicada a un paral·lelepípede al llarg de l'eix x .

El *stress* al llarg de l'eix x , σ_x , es defineix com $\sigma_x = F / A$, és a dir, la força exercida sobre una àrea. L'efecte del *stress* és el *strain* ϵ_x , definit com $\epsilon_x = \Delta x / x_0$, que representa l'elongació relativa a la longitud inicial ($F = 0$). En el cas de compressió les expressions són idèntiques, i tan sols en varia el signe de la for-

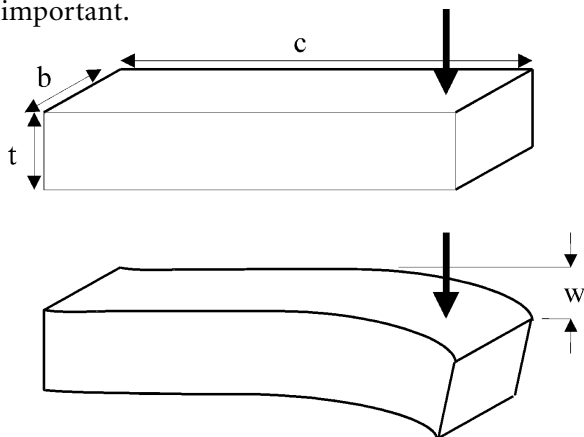
ça aplicada i de la deformació. Per a deformacions petites el *stress* i el *strain* estan relacionats per $\sigma_x = E \epsilon_x$, on E representa el mòdul de Young, que ens dóna idea de la resistència mecànica del sòlid davant l'aplicació de forces. Aquesta aproximació és vàlida en tant que es compleixi la llei de Hooke. De les definicions del *stress* i el *strain* es pot fàcilment deduir que $F = \{A E / \Delta x\} x_0$, és a dir, que la força és directament proporcional al desplaçament. Les unitats de σ_x i E són Nm^{-2} ($= \text{Pa}$). Valors elevats d' E indiquen gran resistència a la deformació (materials durs), i valors petits d' E una feble resistència (materials tous). Així per al diamant $E = 1.050 \text{ GPa}$ ($1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ Pa}$), mentre que per al coure $E = 128 \text{ GPa}$, per a l'alumini $E = 69 \text{ GPa}$, i per al plom $E = 14 \text{ GPa}$. Per als nanotubs de carboni $E \sim 1.200 \text{ GPa}$, és a dir superior al diamant, ja que l'enllaç carboni-carboni en l'estructura del grafit (hibridització sp^2) és un dels enllaços més forts que existeixen a la natura (per al grafit $E = 1.060 \text{ GPa}$) [1].

L'elongació Δx induïda per la força F està acompanyada per una contracció al llarg dels eixos y i z . Aquest efecte ve donat per l'expressió $\epsilon_y = -\nu \epsilon_x$, en el cas de contracció al llarg de l'eix y , on ν representa el coeficient de Poisson. ν varia entre 0 (material indeformable) i 0.5 (líquid).

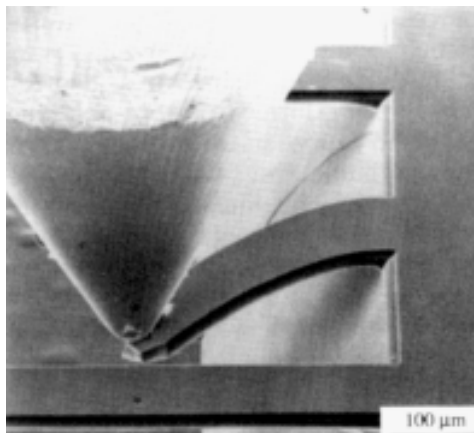
II.2 Deflecció

Una manera d'obtenir experimentalment el mòdul de Young és deformant mitjançant una força F un paralelepípede tal com es mostra a la figura 2. Una força F s'aplica a l'extrem del paralelepípede, mentre que l'altre extrem queda fix. Aquest mètode es pot aplicar sempre que t sigui molt més petit que c ($t \ll c$). Així, la deformació o deflecció w està relacionada amb la força aplicada F per l'expressió $w = 4 F c^3 (1 - \nu^2) / b E t^3$ [2]. La figura 3 ens mostra una imatge de microscòpia electrònica de rastreig en què una punta cònica deforma un *can-*

tilever microfabricat de silici aplicant-hi forces de l'ordre del μN [3]. Observem la sorprenent flexibilitat del silici. La limitació principal d'aquest mètode consisteix que els paràmetres c i t apareixen al cub a l'expressió anterior, la qual cosa indueix un error important.



2. Esquema de la deflecció induïda per l'aplicació d'una força F a un paralelepípede.



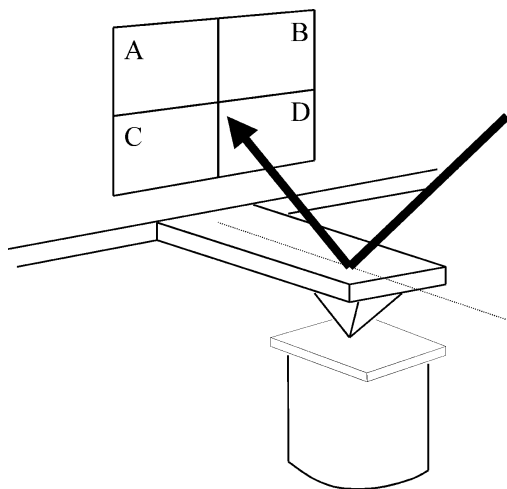
3. Imatge de microscòpia electrònica de rastreig d'una punta cònica deformant un *cantilever* microfabricat de silici [3].

El coneixement de les propietats mecàniques d'aquests *cantilevers* ens serà fonamental per a l'estudi de propietats nanomecàniques d'altres materials, com es discuteix a continuació, ja que es basa en la deflexió dels *cantilevers*.

III. Microscòpia de Forces Atòmiques

III.1 Principis de funcionament

La figura 4 ens mostra un esquema del funcionament d'un microscopi de forces atòmiques. En el text utilitzarem l'abreviació AFM per referir-nos al microscopi (de l'anglès *Atomic Force Microscope*). L'AFM va ser desenvolupat l'any 1986 per G. Binnig, C. Quate i Ch. Gerber [4] per tal de crear un instrument capaç d'obtenir imatges de la topografia de superfícies amb gran resolució, en particular per poder mesurar superfícies aïllants, ja que el microscopi d'efecte túnel (*Scanning*

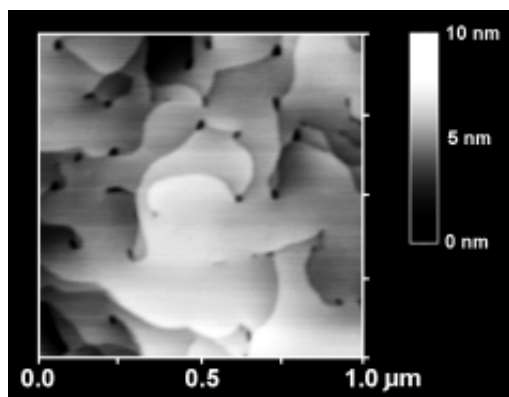


4. Esquema de funcionament d'un AFM.

Tunneling Microscope) només permet treballar amb superfícies conductores. La topografia de la superfície és inspeccionada per una punta (*tip*) situada a l'extrem d'un *cantilever*. A la gran majoria d'AFMs el rastreig es duu a terme per mitjà d'un tub piezoelèctric sobre el qual es troba la mostra. Així doncs, la mostra es desplaça per tal de mesurar la topografia. El *cantilever* actua com una molla amb una constant de força k . El microscopi s'anomena de forces atòmiques, ja que són les forces atractives (van der Waals, capillaritat, etc.) i repulsives (electròniques) entre la punta i la superfície de la mostra les que indueixen la deflexió del *cantilever*. La força ve donada pel producte de la constant de força per la deflexió, és a dir per la llei de Hooke.

Per tal de determinar la deflexió s'utilitza un sistema òptic: un feix de llum làser és reflexat sobre l'extrem del *cantilever* que està de la banda oposada a la punta, i aquest feix és detectat per un fotodíode dividit en quatre sectors independents. D'aquesta manera s'obté a cada sector un voltatge proporcional a la intensitat de llum que hi arriba. La flexió vertical del *cantilever* indueix un desplaçament vertical del feix làser sobre el fotodíode que es quantifica mesurant la diferència de senyal provinent dels sectors superiors (A, B) i inferiors (C, D). El desplaçament lateral del feix làser causat per la torsió del *cantilever*, induïda per la fricció entre la punta i la superfície de la mostra, produeix una diferència de senyal entre els dos sectors de l'esquerra (A, C) i la dreta (B, D). Les imatges de topografia es mesuren normalment a força constant, i això s'aconsegueix amb un sistema de retroalimentació que corregeix, a cada punt de la superfície, la posició del piezoelèctric per tal de mantenir constant el senyal al fotodíode.

La figura 5 ens mostra una imatge de la superfície d'una capa prima (gruix aproximat $1\text{ }\mu\text{m}$) del radical orgànic *p*-nitrofenil nitronil nitroxid (*p*-NPNN) obtinguda en el mode de *tapping* [5]. En aquest mode el *cantilever* oscil·la a fre-



5. Imatge d'AFM en mode *tapping* d'una capa prima de *p*-NPNN sobre un substrat de NaCl(001) [5]

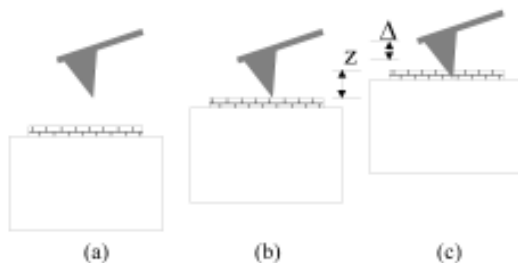
qüències de l'ordre del MHz i té un contacte intermitent amb la superfície, la qual cosa redueix enormement la fricció lateral durant el rastreig. Aquest punt és molt important per a materials tous com la majoria dels orgànics. La imatge ens permet estudiar l'estructura nanomètrica de la superfície. En aquest cas la capa prima està formada per una distribució aleatòria de defectes, espirals de creixement formades a partir de *hollow cores*, acoplades en parelles de signe contrari. Aquest tipus tan particular de creixement fa que, per exemple, la fase cristallina resultant sigui estable. Les capes obtingudes corresponen a la fase polimorfa α , fase que és metaestable i que transforma espontàniament cap a la fase β . L'elevada densitat de defectes estabilitza la fase α [6]. En el cas de fases metaestables de materials tous estabilitzades en forma de capa prima l'AFM és possiblement l'única tècnica experimental que permet la determinació de les propietats nanomecàniques simultàniament amb l'estudi de la morfologia.

La caracterització de les propietats mecàniques de materials orgànics és un tema de gran actualitat per l'interès tecnològic

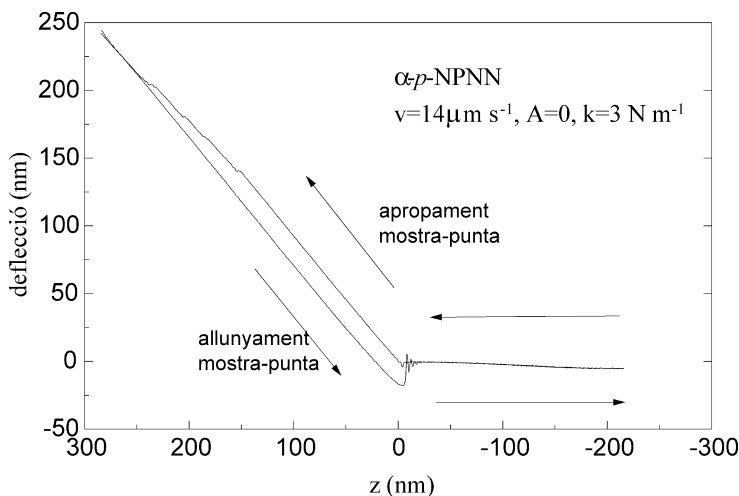
d'heteroestructures orgàniques-inorgàniques per a la seva utilització en transistors d'efecte de camp, emissors de llum làser, dobladors de freqüència, etc. La resposta mecànica diferent dels components orgànics i inorgànics davant de condicions de treball específiques (temperatura, tensions mecàniques, etc.) és la causa, per exemple, de la creació i posterior propagació de dislocacions a la interfase, la qual cosa redueix dràsticament l'eficiència dels dispositius. En conseqüència, l'estudi de les propietats mecàniques és fonamental.

III.2 Nanoindentació

La figura 6 ens mostra un esquema del procés de nanoindentació amb un AFM. La mostra, solidària amb el piezo-scanner (o piezoelèctric), avança cap a la punta del *cantilever* (fig. 6a) fins que entren en contacte (fig. 6b). A partir d'aquest punt (fig. 6c) diferenciem el recorregut del piezo (z) de la deflecció del *cantilever* (Δ), ja que la punta pot penetrar dintre de la mostra, amb la qual cosa $\Delta \leq z$. La deformació o penetració (δ) és $\delta = z - \Delta$. Només en el cas d'un sòlid indeformable (p. ex. diamant) $\Delta = z$. És per aquest motiu que el diamant s'utilitza per a la calibració de la deflecció, ja que el desplaçament z és conegut. Com s'ha mencionat anteriorment la força F que exerceix la punta sobre la superfície del material ve donada per l'expressió $F = k \times \Delta$.

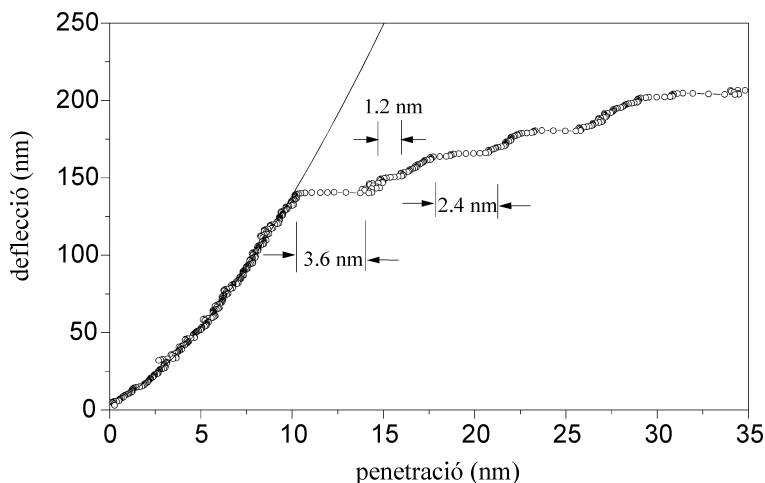


6. Esquema del procés de nanoindentació amb l'AFM.



7. Corba de deflecció-desplaçament del piezoelèctric.

Experiments de nanoindentació han estat realitzats amb les capes primes de *p*-NPNN mostrades a la figura 5 [7]. La figura 7 mostra la corba deflecció-desplaçament del piezo-scanner. Per a valors negatius de z no hi ha contacte, ja que la deflecció és nul·la (vegeu fig. 6a). A partir del contacte ($z = 0$, $\Delta = 0$) la punta (amb el *cantilever*) deforma la superfície del material, ja que $\Delta < z$ (vegeu fig. 6c). A la figura 7 s'indiquen els valors de la velocitat v d'aproximació del piezo-scanner (o de la mostra) cap a la punta i la constant de força del *cantilever* ($k \sim 3 \text{ N m}^{-1}$). No s'observa cap efecte de capillaritat o atracció entre punta i mostra abans del contacte, ja que durant l'aproximació els valors de la deflecció no esdevenen negatius. Els salts quantificats que s'observen corresponen a la resposta plàstica del material, com es discutirà a continuació. Quan el piezo-scanner es retira s'observa un cert grau d'adhesió ($z = 0$, $\Delta < 0$), ja que durant la nanoindentació part del material ha quedat adherit a la punta. Finalment es perd el contacte i el *cantilever* recupera la posició inicial.



8. Corba de força-desplaçament obtinguda d'una capa prima de α -p-NPNN per nanoindentació amb AFM.

La corba d'indentació (deflecció-penetració) mostrada a la figura 8 s'ha obtingut a partir de la figura 7 amb la transformació $\delta = z - \Delta$. El material es comporta elàsticament fins a una deformació d'uns 10 nm i a partir d'aquest punt té una resposta plàstica. El termes deformació i penetració s'utilitzen preferentment en les zones elàstiques i plàstiques, respectivament. Les respostes elàstiques causades per nanoindentacions s'analitzen usualment en termes del model de Hertz [8] el qual descriu la deformació de dos materials isòtrops en contacte. El model assumeix que l'àrea de contacte és plana i que no hi ha adherència entre els dos materials. Quan la deformació és menyspreable davant el radi de curvatura R de l'indentador ($\delta \ll R$), la força aplicada F en funció de δ segueix l'expressió $F = 4/3 E^* R^{1/2} \delta^{3/2}$ [9]. E^* representa el mòdul de Young reduït definit com $1/E^* = (1 - \nu_{\text{tip}}^2)/E_{\text{tip}} + (1 - \nu^2)/E$. Els coeficients de Poisson del tip i de la superfície estan representats per ν_{tip} i ν , respectivament, i els mòduls de Young del tip i la superfície

per E_{tip} i E , respectivament. Aquí es considera que la superfície de la mostra és plana, amb la qual cosa el seu radi de curvatura és infinit.

El fit de la part elàstica amb el model hertzià (línia contínua a la fig. 8) ens dóna un valor del mòdul de Young de 1.7 GPa. Aquest material és notablement més tou que altres materials moleculars orgànics com el tetratiafulvalè tetracianoquino-dimetà (TTF-TCNQ), per al qual $E \sim 20$ GPa [10], però més dur que molts polímers (< 1 GPa).

Quan la penetració supera aproximadament 10 nm s'observa que l'energia elàstica acumulada es transforma, al menys parcialment, en deformació plàstica evidenciada pel trencament irreversible del material. El *cantilever* penetra llavors 3.6 nm, que correspon exactament a tres vegades la separació entre els plans moleculars perpendiculars a la direcció de la força aplicada (la separació entre els plans (002) és 1.2 nm). Això s'observa tan clarament perquè les capes estan altament orientades. L'aplicació continuada de força fa que altres trencaments, sempre múltiples enters de 1.2 nm, s'observin.

Amb l'AFM podem doncs fer imatges topogràfiques de la superfície per tal d'estudiar-ne la morfologia, escollir el punt exacte on volem fer els experiments de nanoindentació i portar a terme aquests experiments. La nanoindentació ens permet portar una zona de dimensions nanomètriques del material i la seva superfície fins al límit d'elasticitat, derivant per exemple el mòdul de Young, i, un cop superat aquest límit, veure el trencament dels plans moleculars o atòmics.

IV. Conclusions

La tècnica de la nanoindentació amb AFM permet la caracterització de les propietats mecàniques (elàstiques i plàstiques) dels sòlids i les seves superfícies a escala nanomètrica. Aquesta

tècnica és especialment adequada en el cas de capes primes o nanoestructures on les tècniques clàssiques són de difícil aplicació. Les propietats nanomecàniques, les quals corresponen a volums nanomètrics, poden no coincidir amb les propietats mecàniques, associades a volums micromètrics. En reduir el nombre d'àtoms o molècules implicats en la resposta mecànica els sòlids deixen de comportar-se com un medi continu i les interaccions interatòmiques o intermoleculars juguen un paper més rellevant. Part dels resultats presentats en aquest article han estat realitzats en estreta col·laboració amb el Prof. F. Sanz, del Centre Especial de Recerca en Bioelectrònica i Nanobiociència (CBEN).

Referències

1. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996); E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber, *Science* **277**, 1971 (1997)
2. R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics, Mainly Electromagnetism and Matter*, Volum II, Addison-Wesley (1964).
3. Jan-Ake Schweitz, *MRS Bull.* **17**, 34 (1992). La figura 3 està extreta de la figura 9 d'aquesta referència.
4. G. Binnig, C. Quate and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
5. J. Fraxedas, J. Caro, A. Figueras, P. Gorostiza, and F. Sanz, *Surf. Sci.* **415**, 241 (1998). La figura 5 està extreta de la figura 2 d'aquesta referència.
6. J. Fraxedas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, P. Gorostiza and F. Sanz, *Europhys. Lett.* **48**, 461 (1999).
7. J. Caro, J. Fraxedas, P. Gorostiza and F. Sanz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1825 (2001).
8. Hertz, H., *Miscellaneous papers*, Macmillan & Co., London, 1896.
9. S. Timoshenko and J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*, 2nd edition (McGraw-Hill, New York, 1951), Vol. 1, p.372; N. A.

Burnham, R. J. Colton and H. M. Pollock, *Nanotechnology* **4**, 64 (1993); N. A. Burnham, O. P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, P. -J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, H. M. Pollock, and G. A. D. Briggs, *Nanotechnology* **8**, 67 (1997).
10. J. Caro, P. Gorostiza, F. Sanz and J. Fraxedas, *Synth. Met.* **121**, 1417 (2001).

Altres referències d'interès

G. M. Pharr and W. C. Oliver, *MRS Bull.* **17**, 28 (1992).
S. A. Joyce, R. C. Thomas, J. E. Houston, T. A. Michalske and R. M. Crooks, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2790 (1992).
M. Salmerón, *MRS Bull.* **18**, 20 (1993).
J. D. Kiely and J. E. Houston, *Phys. Rev. B* **57**, 12588 (1998).
Issues in nanotechnology, *Science* **290**, 1523 (2000).
P. F. M. Terán Arce, G. Andreu Riera, P. Gorostiza and F. Sanz, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 839 (2000).
C. Serre, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, P. Gorostiza and J. Esteve, *Sensors and Actuators* **74**, 134 (1999).

NANOTUBOS DE CARBONO: ASPECTOS FUNDAMENTALES Y APLICACIONES

PABLO ORDEJÓN

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus de la UAB,
Bellaterra 08193*

Resumen

Los nanotubos son una nueva forma de carbono con propiedades muy interesantes, tanto desde el punto de vista fundamental como de las posibles aplicaciones tecnológicas. En estas notas daremos una visión general de estos materiales, su obtención, estructura y propiedades, así como de sus perspectivas de aplicación.

1. Introduccion

El carbono es probablemente el elemento más estudiado en química: toda la química orgánica está basada en compuestos de carbono. Además de los compuestos orgánicos, varias formas sólidas de carbono puro (diamante, grafito, carbono amorfo y fibras de carbono) son también bien conocidas. Es, por tanto, difícil de creer que, a finales del siglo XX, se descubriera toda una serie de estructuras de carbono completamente nuevas. En 1985, Kroto y sus colaboradores [1] descubrieron los fullerenos, agregados de carbono de varias decenas de átomos (el caso más representativo es el C_{60}) y tamaño nanométrico, con formas huecas semejantes a cúpulas geodésicas.

En 1990 se consiguió sintetizar estos fullerenos [2] en suficiente cantidad para medir sus propiedades físicas y químicas, y se comenzó una carrera frenética en la que se exploraron infinidad de aspectos de estos nuevos sistemas. En 1991, un nuevo descubrimiento volvió a revolucionar el área: Iijima [3] encontró, en las mismas muestras que contenían fullerenos, una serie de estructuras tubulares con diámetros nanométricos y longitudes mucho mayores (hasta micras). Estas estructuras resultaron estar formadas por tubos carbono con estructura gráfica, y dispuestos de manera concéntrica, formando múltiples capas de diámetro creciente. Cada capa está formada por carbono enlazado con coordinación sp^2 , como un plano de grafito enrollado sobre si mismo. Posteriormente, se han encontrado también nanotubos con una sola capa aislados, así como formando ‘bundles’.

Hoy en día, contamos con diversas técnicas para la obtención de nanotubos de carbono, aunque el proceso está lejos de ser suficientemente eficiente para permitir la producción en masa y a nivel industrial. Sin embargo, las muestras disponibles han permitido realizar infinidad de experimentos, que han mostrado multitud de efectos nuevos e interesantes en estos materiales, y que posiblemente podrán utilizarse en aplicaciones industriales en un futuro más o menos lejano. Al mismo tiempo, ha habido una gran actividad en la explicación teórica de dichas propiedades, que ha ayudado en gran medida a ampliar nuestro conocimiento de estos materiales.

En las siguientes secciones daremos una breve introducción a varios de estos temas, comenzando por los métodos de obtención de nanotubos. Describiremos los aspectos más importantes de sus propiedades (estructura, propiedades electrónicas y mecánicas, etc.) y de los métodos experimentales más utilizados en su estudio, y concluiremos dando una perspectiva de las posibles aplicaciones que se han propuesto para estos materiales, en base a sus propiedades. Las referencias [4-10]

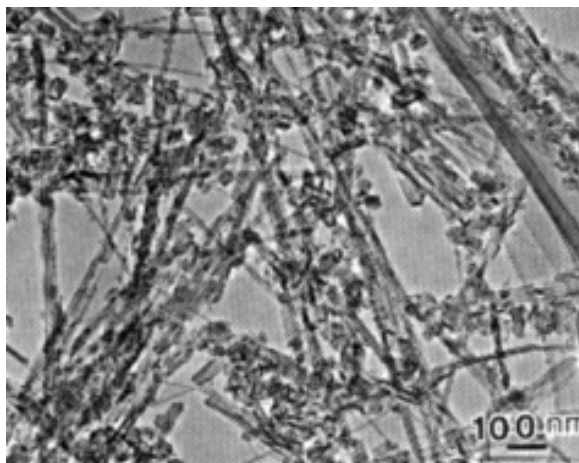
son trabajos generales donde se describen diferentes aspectos de la ciencia de nanotubos.

2. Métodos de obtención

Los primeros nanotubos fueron observados por Ijima en las muestras preparadas para la producción de fullerenos, por el método propuesto por Krätschmer *et al.* [2]. Este método consiste en una cámara de descarga de arco eléctrico, en la cual se hace pasar una corriente de unos 100 Amperios entre dos electrodos de grafito separados por 1 mm, aproximadamente, en una atmósfera de He. En el proceso, se forma un depósito en el cátodo, mientras que el ánodo se consume. Al mismo tiempo, la cámara de descarga se cubre con un polvo negruzco. Mientras que el polvo depositado en la cámara contiene fullerenos, Ijima encontró que el material depositado en el cátodo está compuesto por nanotubos, junto con partículas nanométricas de carbono. La figura 1 muestra una imagen del material catódico obtenida por microscopía electrónica. Una observación detallada de las fibras que aparecen en el depósito muestra que se trata de nanotubos de carbono con varias capas, como se muestra en la figura 2. La distancia entre capas corresponde esencialmente a la que existe entre planos de grafito. La figura 2 también muestra que los tubos se observan generalmente cerrados en sus extremos.

Posteriormente, se han desarrollado otras técnicas para la obtención de nanotubos de carbono. Entre ellas, podemos destacar la pirólisis, la ablación láser y la electrólisis [6].

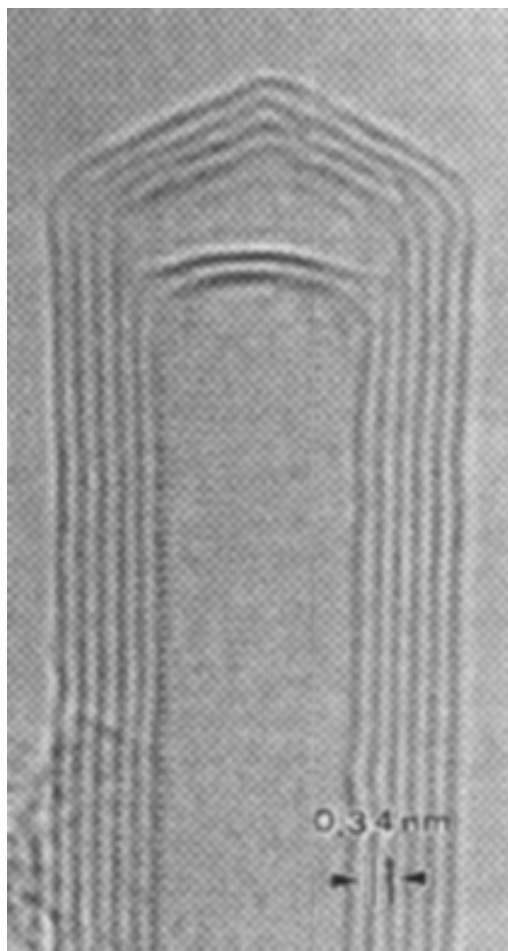
Aunque el material depositado por estas técnicas son tubos multicapa (o MWCN, de «multiwall carbon nanotubes»), pronto se descubrió que también es posible sintetizar muestras en las que los nanotubos presentan una sola capa (SWCN, de «single wall carbon nanotubes»). Esto se consigue mediante



1. Imagen de microscopía electrónica de una muestra de nanotubos, obtenida por descarga de arco eléctrico, sin purificar. Se observan los nanotubos de carbono de capas múltiples, así como nanopartículas grafiticas. Tomado de P. M. Aiayan, ref. [4].

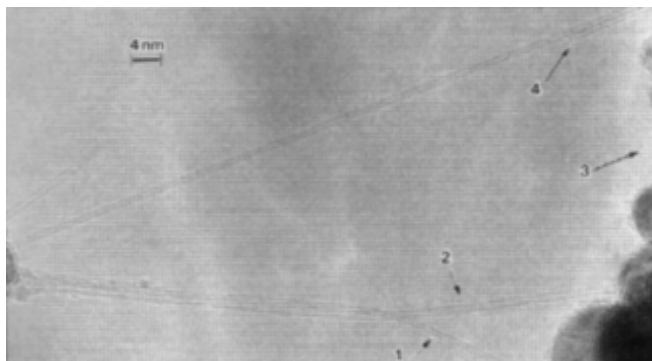
la incorporación de metales de transición como Fe, Ni y Co durante el proceso de crecimiento de nanotubos. Se cree que estos átomos actúan como catalizadores del crecimiento de los nanotubos, aunque el mecanismo concreto del proceso es aún desconocido. La figura 3 muestra una imagen donde se observan varios tubos SWCN de diversos diámetros, obtenidos por descarga de arco eléctrico. En muchos casos, como en las muestras producidas mediante ablación láser, los SWCN no se encuentran aislados, sino formando «bundles» de unos 100-500 nanotubos de una capa, empaquetados en una red triangular con una constante de red de unos 17 Å. En la figura 4 se muestra una imagen de microscopía electrónica de la sección transversal de una de estas «bundles».

Uno de los aspectos fundamentales de la síntesis de nanotubos es el de su purificación. El material obtenido por

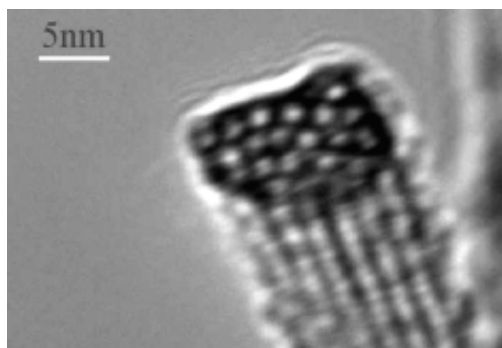


2. Micrografía electrónica de un nanotubo “multi-wall”. La distancia entre capas es de unos 0.34 nm. Se observa que el final de los tubos se encuentra cerrado. Tomado de S. Ijima, ref. [5].

las técnicas mencionadas anteriormente, contiene generalmente una elevada proporción de impurezas, como nanopartículas gráficas, carbono amorfo, y los restos del material



3. Varios nanotubos de una sola capa, con diámetros diferentes, de 0.7 nm (1) hasta 1.4 nm (2). Las manchas oscuras son partículas de catalizador, cubiertas por capas gráficas. Tomado de S. Iijima, ref. [5].



4. Imagen de microscopía electrónica de un «bundle» de SWCN. La imagen está tomada de manera que se muestra una sección del «bundle». Tomado de R. Smalley, <http://cnst.rice.edu>.

catalizador (metales de transición). Existen varias técnicas para purificar el material depositado. La mayoría de ellas consiste en someter las muestras a tratamientos químicos, ya sea mediante oxidación por aire (CO_2 , O_2) o por medio de ácidos

más o menos reactivos. Estos productos atacan preferentemente las partículas nanométricas y los depósitos amorfos, aunque también producen un importante ataque a los nanotubos. Este ataque ocurre principalmente en los extremos del tubo, ya que las paredes son químicamente mucho más inertes. En todo caso, estas técnicas producen una reducción muy importante de la masa de las muestras, por lo que encarecen muy significativamente el producto final.

A pesar de los avances realizados, aún no existen métodos de obtención de nanotubos que presenten suficiente eficiencia para la aplicación industrial. Los procesos actuales sólo producen cantidades del orden de unos pocos gramos de material, especialmente después de la purificación, y a costes demasiado elevados. Por otra parte, y aunque también se han hecho algunos avances recientes, es aún imposible elegir los parámetros estructurales de los nanotubos que se desea obtener, como los diámetros y la estructura interna de los tubos. Como veremos en las secciones siguientes, estos parámetros determinan las propiedades físicas de los nanotubos, y por tanto es esencial poder controlarlos y seleccionarlos durante el proceso de crecimiento, si queremos llegar a utilizar sus propiedades en aplicaciones tecnológicas. Posiblemente, dicho objetivo sólo se podrá llevar a cabo mediante una comprensión más profunda y fundamental del mecanismo de crecimiento de los tubos, que hasta el momento es muy poco conocido.

3. Estructura de los nanotubos

Un nanotubo con una sola capa puede considerarse como un plano de grafito enrollado sobre sí mismo, de la misma manera que un papel de fumar se enrolla para hacer un cigarro. La pared del tubo queda por tanto formada por los átomos de carbono, que presentan una estructura local similar al

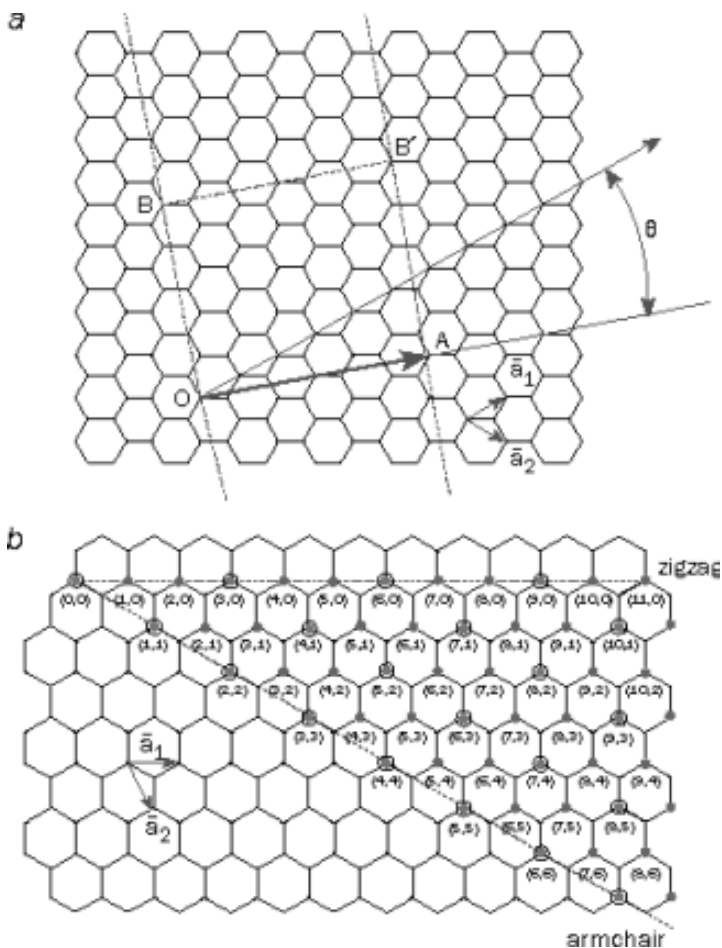
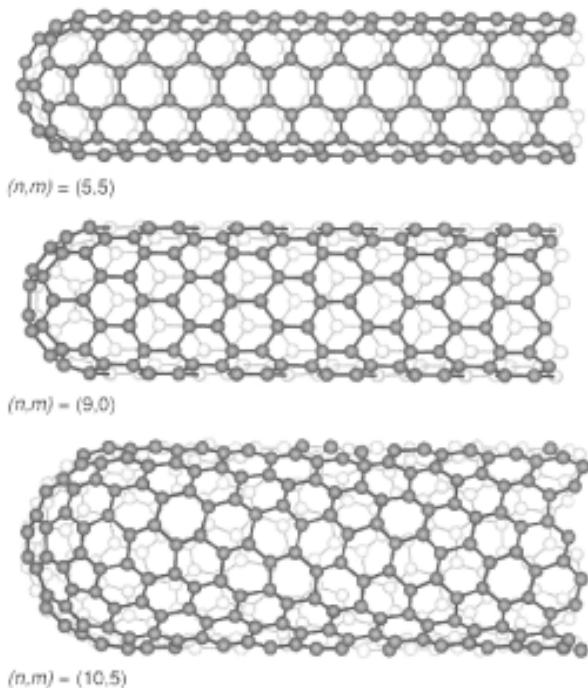


Fig. 5. Esquema de la construcción de nanotubos a partir de un plano de grafito. (a) muestra los vectores de red \bar{a}_1 y \bar{a}_2 de la red hexagonal, el vector chiral C_h (denotado por A en la figura), y el ángulo chiral θ . La dirección OB corresponde al eje del nanotubo. En (b) se muestran los posibles enrollamientos para formar diferentes tubos (n, m) . Los nanotubos marcados con círculos grandes son metálicos, mientras que los demás son semiconductores. Tomado de M. Dresselhaus *et al*, (<http://physicsweb.org/article/world/11/1/9>).



6. Ejemplos de nanotubos tipo armchair (5,5), zigzag (9,0) y chiral (10,5). Tomado de R. Smalley, <http://cnst.rice.edu>.

grafito, con coordinación sp^2 . De esta manera, se pueden obtener infinitos tubos diferentes, con distinto diámetro y posiciones atómicas, dependiendo de cómo se realiza el enrollamiento. Sin embargo, los diferentes nanotubos se pueden clasificar en tres tipos generales: “armchair”, “zigzag” y “chirales”, de acuerdo con la manera en que se realiza el enrollamiento del plano de grafito. Como se indica en la figura 5, cuando el plano de grafito se enrolla sobre si mismo, el átomo que está en el origen se superpone a alguno de los otros átomos del plano. El vector que une estos átomos en el grafito se denomina “vector chiral”, y se define como: $C_h = n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2$, donde \bar{a}_1 y \bar{a}_2 son los

vectores unidad de la red hexagonal bidimensional, y n y m son números enteros. El ángulo que forma C_h con \bar{a}_l se denomina “ángulo chiral”. El diámetro del nanotubo está relacionado con el vector chiral, y crece con n y m . La estructura de un nanotubo (infinito e ideal) está perfectamente determinada una vez especificados n y m , por lo que estos dos números se utilizan para denominar a cada nanotubo, de la forma (n,m) . Pues bien: los tubos de tipo (n,n) se denominan “armchair”, ya que el borde presenta la forma de un sillón con brazos. Los tubos $(n,0)$ se denominan “zig-zag”, por la forma de su borde. Estos dos tipos de tubos presentan una simetría tal que las dos direcciones de giro alrededor del eje del tubo son equivalentes. El resto de los tubos (n,m) se denominan “chirales”, porque dicha simetría está rota. En la figura 6 podemos ver ejemplos de los tres tipos de tubos.

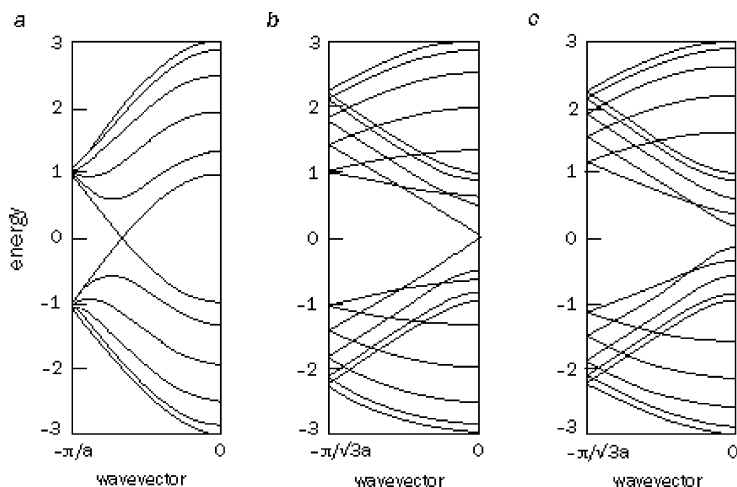
4. Propiedades de los nanotubos

4.1 *Propiedades electrónicas*

Las propiedades electrónicas únicas que presentan los nanotubos de carbono tienen su origen en el carácter cuasi unidimensional de su estructura. Mientras que su longitud es muy grande (varias micras), su diámetro es mucho menor, tanto que los efectos de confinamiento cuántico se manifiestan en gran medida. En la dirección del eje del tubo, los electrones pueden moverse libremente, y el momento cristalino k_z en esta dirección es un buen número cuántico. Sin embargo, los electrones están confinados en las direcciones perpendiculares al tubo, dentro de la capa gráfica de la pared de éste. Alrededor de la circunferencia del nanotubo, la función de onda electrónica ha de satisfacer las condiciones de contorno periódicas: recorrer la circunferencia del tubo sólo puede cambiar la fun-

ción de onda en un múltiplo de 2π . De esta manera, la función de onda de los tubos puede determinarse fácilmente a partir de la del plano de grafito, manteniendo el vector de onda en la dirección del eje del tubo, e imponiendo condiciones de contorno periódicas en la dirección perpendicular. Haciendo esto, llegamos a una conclusión sorprendente: las propiedades electrónicas de los nanotubos dependen fuertemente de los parámetros que definen su estructura: (n,m) . En efecto, algunos de los tubos son metálicos, como el grafito, mientras que otros tienen un gap y por tanto son semiconductores. Esta conclusión se deriva de la estructura electrónica del plano de grafito, que es un metal donde la superficie de Fermi consiste sólo en unos cuantos puntos de simetría en espacio recíproco. Aquellos tubos cuya estructura es tal que dichos puntos son compatibles con las condiciones de contorno de la función de onda alrededor de la circunferencia del tubo, serán metálicos, mientras que los demás serán semiconductores. Este análisis indica que todos los tubos tipo armchair son metálicos. Por otro lado, los tubos zig-zag y los chirales son semiconductores, excepto cuando $n-m=3i$, donde i es un número entero, en cuyo caso el nanotubo es metálico. En la figura 5b se indican los tubos metálicos, mediante círculos grandes. En la figura 7 se muestra la estructura de bandas de tres tubos, mostrando que el análisis anterior es correcto. Se trata del (5,5), que es metálico por ser tipo armchair, del (9,0), que es metálico aunque no es tipo armchair sino zig-zag, y el (10,0), que es semiconductor.

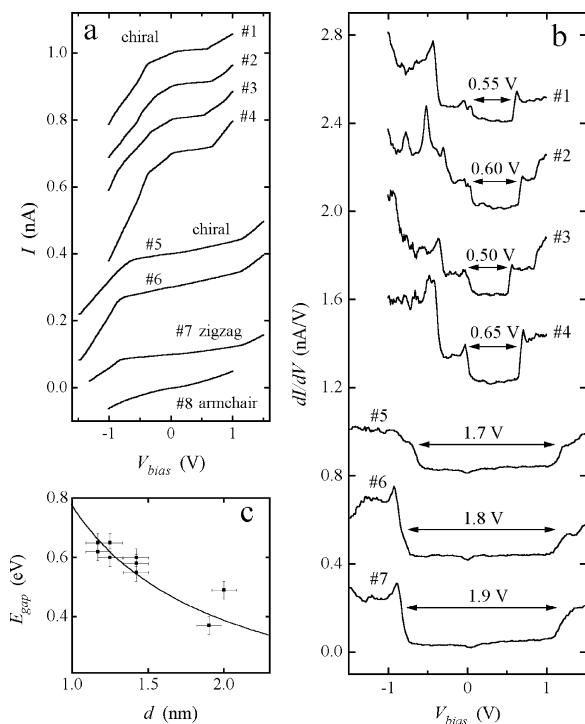
Los argumentos presentados son puramente teóricos. Su verificación experimental ha sido tremendamente problemática, principalmente por la dificultad de realizar medidas electrónicas y ópticas en estructuras de tamaño nanométrico (algo que sólo se ha logrado en los últimos años), pero también por la dificultad de determinar experimentalmente la estructura (n,m) de los nanotubos sobre los que se realizaba la medida. El segundo problema es posible abordarlo en la actualidad me-



7. Estructura de bandas electrónicas de varios nanotubos de carbono: a) (5,5), b) (9,0) y c) (10,0). Tomado de M. Dresselhaus *et al.* (<http://physicsweb.org/article/world/11/1/9>).

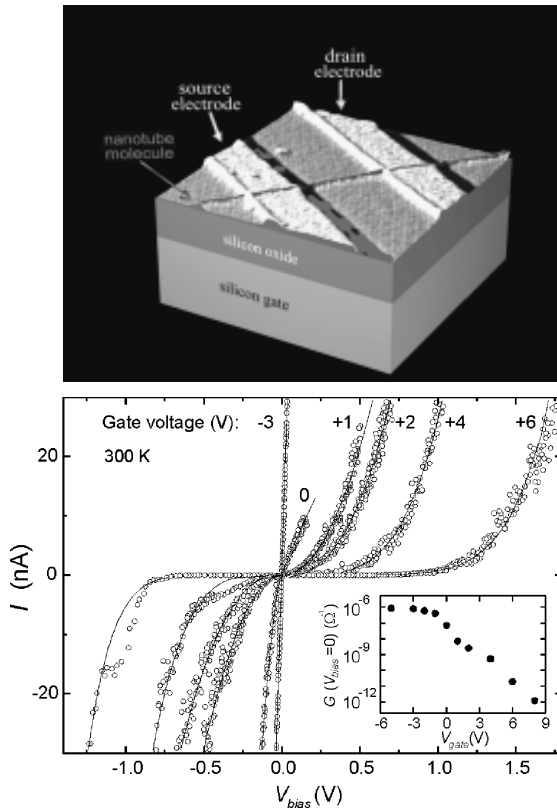
diante el microscopio de efecto tunel (STM), gracias al cual se puede determinar (al menos de una manera aproximada) la estructura atómica de un determinado tubo. El mismo STM también nos permite realizar contactos eléctricos con los nanotubos, y medir la conductividad o incluso la densidad de estados. La figura 8 muestra tal experimento en diversos nanotubos semiconductores, con diferente radio. Se observa la existencia de un gap alrededor del nivel de Fermi, como corresponde al carácter semiconductor, así como un estrechamiento del gap con el aumento del diámetro del tubo, como indica la teoría.

La posibilidad de ajustar las propiedades electrónicas de los nanotubos simplemente en función de su estructura, abre una serie enorme de posibilidades de aplicación a la nanoelectrónica. Desde su uso como contactos metálicos de tamaño nanométrico, uniando sistemas activos del circuito, hasta su uso



8. Medidas de microscopio de efecto túnel (en modo STS), de las características I/V de varios tubos de carbono (a). La densidad de estados electrónica está relacionada con la conductividad diferencial, mostrada en (b). En (c) se muestra la dependencia del gap con el diámetro de los tubos. Tomado de C. Dekker (<http://www.mb.tn.tu-delft.nl/nanotubes.html>).

en dispositivos nanométricos como diodos, transistores, etc. Dichas aplicaciones, aunque están lejos aún de utilizarse de manera industrial, ya se han conseguido en prototipos de laboratorio. Por ejemplo, la figura 9 muestra un dispositivo con un nanotubo de carbono, que funciona como un transistor, desarrollado por el grupo de C. Dekker.



9. Imagen STM de un transistor basado en un nanotubo de carbono (figura superior), y características I/V que muestran las propiedades típicas de un transistor (figura inferior). El potencial de gate se aplica en la base (silicon gate), creando un campo eléctrico que modifica la estructura electrónica del nanotubo. El potencial de bias se aplica en los electrodos metálicos. Tomado de C. Dekker (<http://www.mb.tn.tudelft.nl/nanotubes.html>).

4.2 *Propiedades mecánicas*

Uno de los aspectos más importantes de los nanotubos son sus extraordinarias propiedades mecánicas. Observaciones directas han indicado que los nanotubos son muy flexibles: pueden ser doblados por medio de diferentes procedimientos, sin llegar a romperse. Estas propiedades, junto con el bajo peso de los materiales (debido a la reducida masa del carbono y a su estructura esencialmente hueca), hace que los nanotubos sean candidatos ideales para su utilización como material estructural. Los estudios teóricos predicen que la dureza de los tubos depende en cierta medida de su radio (a menor radio, menor resistencia) y de la chiralidad (los tubos zig-zag serían menos rígidos que los armchair). Diversos estudios han tratado de medir experimentalmente las propiedades mecánicas de los nanotubos. Una forma de determinar el módulo de Young ha sido el medir la amplitud de las vibraciones térmicas de SWNT por medio de un microscopio electrónico. Dichas medidas mostraron un valor promedio del módulo de Young de alrededor de 1.8 TPa, mucho mayor que el de las fibras de carbono comerciales convencionales (de aproximadamente 800 GPa).

Recientemente, se ha medido la resistencia al doblamiento de manera directa, mediante un microscopio de fuerzas atómicas (AFM). El resultado de estas medidas es un módulo de Young de alrededor de 1.28 TPa, independiente del diámetro del tubo.

Aparte del comportamiento elástico, caracterizado por el módulo de Young, y que indica que los nanotubos muestran una gran resistencia a la extensión, compresión y doblamiento, otra característica importante es que, bajo condiciones mecánicas extremas, son capaces de absorber la deformación sin romperse. En muchos casos, además, pueden restablecer su forma inicial tras cesar dicha carga. Este proceso se produce



10. Nanotubo sometido a tensión compresiva extrema. Tomada de M. Dresselhaus *et al.* (<http://physicsweb.org/article/world/11/1/9>).

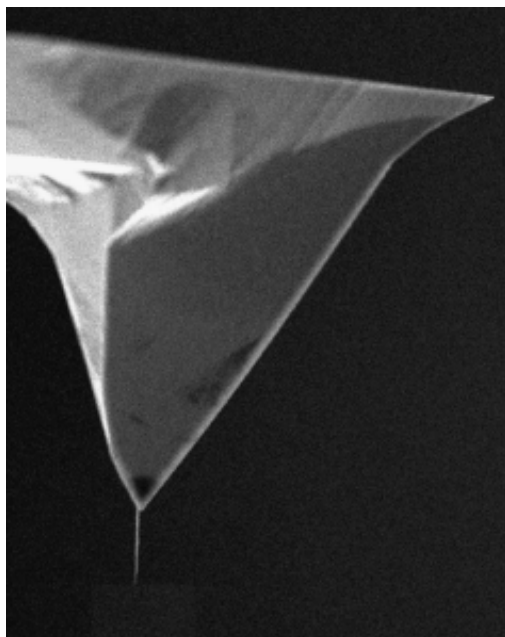
mediante deformaciones del tubo en forma de dobleces, torsiones y aplanamientos, que no cambian la estructura atómica del sistema (los planos hexagonales de grafito), sino que simplemente distorsionan la superficie cilíndrica, volviendo a su posición original cuando la tensión externa desaparece. En la figura 10 se muestra un ejemplo de este tipo de distorsiones, producidas por una compresión del nanotubo en la dirección de su eje.

5. Aplicaciones de los nanotubos

Nuestro conocimiento de los nanotubos y sus propiedades ha evolucionado vertiginosamente desde que se descubrieron hace solamente diez años. En este tiempo, a medida que se iban determinando y comprendiendo sus propiedades, se han ido también proponiendo posibles aplicaciones prácticas. Muchas de estas propuestas son puramente ciencia-ficción, pero otras serán posibles en los próximos años, y algunas lo son ya. En las secciones anteriores mencionamos la posibilidad de aprove-

char las propiedades electrónicas de los nanotubos para fabricar dispositivos electrónicos de tamaño nanométrico. Esto se ha conseguido ya en dispositivos experimentales, en forma de hilos conductores, transistores, diodos, etc. El reto para los próximos años consiste en ser capaces de realizar dichos dispositivos de manera masiva e industrial, e incorporar estos dispositivos en circuitos masivamente integrados. Las ventajas de estos sistemas frente a la microelectrónica actual serían tremendas (mucho mayor miniaturización, menor disipación de energía y producción de calor, y mayor velocidad de funcionamiento, entre otros). Sin embargo, los retos son formidables. El primero de ellos es, sin duda, la manipulación de los nanotubos y su “colocación” en el lugar apropiado del dispositivo, que hasta ahora se ha realizado mediante métodos manuales como el STM. Esquemas de manipulación masiva, posiblemente basados en el autoensamblado, serán imprescindibles para la utilización práctica en electrónica. También será necesario avanzar en nuestra capacidad de producir nanotubos con estructura y características determinadas *a priori*, ya que las propiedades electrónicas y por tanto la funcionalidad de los tubos depende críticamente de éstas.

Otra serie de aplicaciones importantes de los nanotubos, que ya se empiezan a llevar a la práctica, está relacionada con sus propiedades mecánicas. Se está estudiando la posibilidad de fabricar materiales compuestos en los que nanotubos de carbono se intercalan de una manera alineada para aumentar la resistencia del material. En esta misma línea, se ha propuesto utilizar los nanotubos para modificar las propiedades eléctricas del material matriz. De esta manera se podrían, por ejemplo, desarrollar compuestos poliméricos con alta conductividad electrónica. Las propiedades mecánicas se están explotando también en el uso de nanotubos como puntas para el AFM. En la figura 11 se muestra una de estas puntas, con un nanotubo en el extremo, que es el que hace contacto mecánico



11. Punta de AFM, con un nanotubo en el extremo. Tomada de R. Smalley (<http://cnst.rice.edu>).

con la muestra. La resolución y sensibilidad de este tipo de puntas parece ser mucho mayor que la de las puntas metálicas convencionales.

Recientemente, varios trabajos han sugerido la posibilidad de la utilización de bundles de nanotubos de una sola capa para almacenamiento de hidrógeno. Algunos experimentos han mostrado que estos materiales pueden ser capaces de almacenar cantidades de hidrógeno suficientes para su utilización en celdas de energía, lo que tendría un impacto enorme en usos energéticos como vehículos eléctricos.

La alta capacidad de emisión de electrones que presentan los bordes de los nanotubos les hacen candidatos para formar

parte de dispositivos de pantallas planas. La emisión de electrones se produce por medio de un potencial aplicado. La ventaja del uso de los nanotubos es que el potencial necesario para producir la emisión de electrones a través de la punta del nanotubo es muy reducido y eficiente, y por tanto el dispositivo funcionaría con un consumo reducido y con gran brillo. En los últimos años se han fabricado monitores planos basados en nanotubos, pero sólo como prototipo. La fabricación a escala industrial aún requiere resolver problemas de uniformidad en la calidad de los nanotubos, y sobre todo de precio (ya que la producción de nanotubos es aún muy cara).

Otras muchas aplicaciones han sido propuestas en el pasado o están siendo investigadas en estos momentos. Con los avances en las técnicas de obtención y en la manipulación de los nanotubos, es de esperar que en un futuro cercano muchas de estas aplicaciones se lleven a la práctica de manera rutinaria e industrial.

6. Referencias

1. H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985), 162.
2. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos y D. R. Kauffman, *Nature* 347 (1990) 354.
3. S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
4. P. M. Ajayan, *Condensed Matter News*, 4 (1995) 9.
5. S. Iijima, *MRS Bulletin*, XIX (1994) 43.
6. M. Terrones, W. K. Hsu, H. W. Kroto y D. R. M. Walton, *Topics in Current Chemistry* 199 (1999) 1.
7. Volumen 33, número 7 de la revista *Carbon* (monográfico sobre nanotubos), 1995.
8. B. Yakobson y R. E. Smalley, *Am. Sci.* 85 (1997) 324.
9. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon nanotubes*, Academic, San Diego, 1996.

10. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y Ph. Avorius (eds.), Carbon Nanotubes – Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer, Berlin 2001.

EXAMPLES OF NANOTECHNOLOGY APPLICATIONS¹

RAMÓN COMPAÑÓ

*European Commission*²

The convergence of disciplines

“Smaller, quicker, more performing...” is the driver of many applications in the last decades. In view of the ever increasing technological limitations for fabrication, researchers in the field of applied physics, materials sciences and information technologies have been very creative in exploiting scientific results in the mesoscopic regime for new miniaturised applications. Microelectronics is the prototype case of miniaturisation: for the last three decade the transistor size does nothing but decrease constantly. In 1970, the gate length of a transistor in a integrated circuit was more than one micrometer, while state of the art devices in 2001 are made with a 130 nm technology. This shrinkage pattern is consequence of the industrial demand to double the performance roughly every two years; also known as “Moore’s law”. If this empirical law is still to continue in the future, estimations indicate that by the year 2014 the critical size of semiconductor technology will be in

1. The opinions expressed in this article are those of the author and do not necessarily reflect the position of the European Commission. Neither the European Commission, nor any person acting on behalf of the Commission is responsible for the use which may be made of the following information.

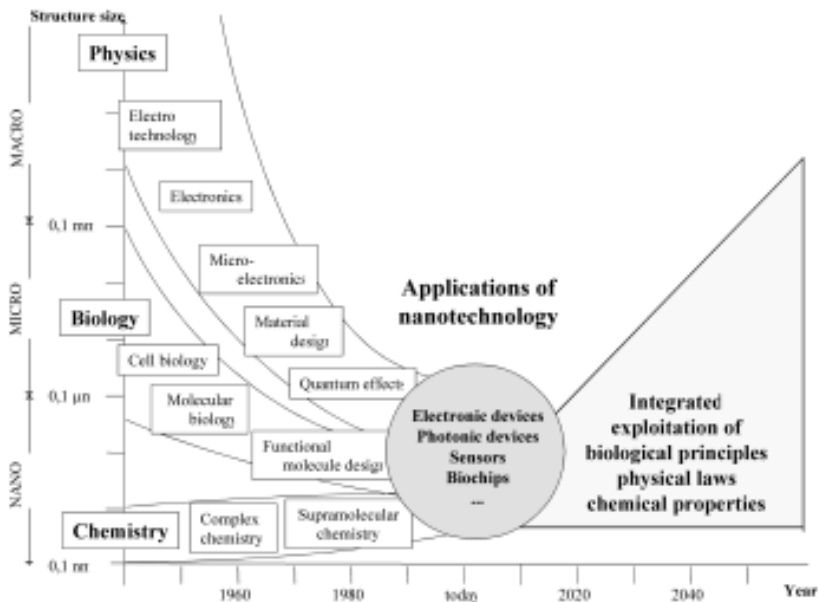
2. Directorate General Information Society. IST - Future and Emerging Technologies. Rue de la Loi 200. B-1049 Brussels.

the order of 20 to 25 nm. But, Moore's law is not the only exponential rule: internet traffic doubles every 6 months, wireless capacity doubles every 9 months, optical transmission capacity doubles every 12 months, magnetic information storage doubles every 15, etc. For most of these cases, the increase of performance is based on reducing the size of the components.

While in the last 30 years physics progressed in the understanding of smaller dimensions, *chemistry* has followed the inverse way. Note that the average size of atoms is 0.1 nm and inorganic molecules in nature are seldom much bigger. Therefore, the nanometer scale appears huge for traditional inorganic chemistry. However, since the pioneering work of J. M. Lehn on supramolecular chemistry, scientists are able to synthesise molecules of a few nanometers. Finally, in 1986 the fullerenes have been discovered, a new family of carbon molecules (C₆₀, C₇₀, etc), with interesting physical and chemical characteristic for future applications. Some years later, carbon nanotubes have been produced, whose length can reach several micrometres, while their diameter is about one nanometer.

On the "*biological front*", scientists have learned to understand natural processes and the functioning of living organisms that are each time smaller, down to the point that a cartography of the human DNA sequence has recently been completed. Let's be reminded that genetic processes are a sort of "natural bottom-up nanotechnology" as the DNA molecule is the basis for replicating the encoded information, which then generates the proteins needed to form micrometer cells which themselves are the building blocks for macroscopic organs.

Since the early nineties, we do observe a convergence of three classical scientific sciences, physics, chemistry and biology around a new discipline whose common denominator is the size at which it operates: the nanometer regime. Unfortunately a commonly accepted definition for nanotechnology



1. Physics, biology and chemistry meet at nanometer science and technology. Courtesy: G. Bachmann VDI Düsseldorf, Germany.

does not exist, but an ensemble of more or less slightly different descriptions. Within this article, nanotechnology is defined as the ensemble of technologies that permit to construct, analyse and manipulate objects with critical dimensions below 100 nm or tolerances in the low nanometer scale. This definition allows the ‘nano-objects’ to be in the nanometer regime in one, two or three dimensions. For example surfaces, wires or molecules.

Nano-objects can be build, either top-down or alternatively bottom-up, plus a combination of these two options. In the first case, the nano-objects are constructed with fabrication tools allowing nanometer resolution, while in the latter case, molecules or other tiny pieces are self-aggregated into larger compounds. This second approach is often based on self-or-

ganisation and on self-assembly, which are both concepts originating from biology and which underline the interdisciplinary nature of nanotechnology. Bottom-up approaches are industrially very attractive for its potential to fabricate at very low costs objects. For example, the self-assembly of molecules is envisaged to produce inorganic materials whose properties exploit effects appearing only at the mesoscopic scale, such as quantum effects. In view of the emerging new applications, nanotechnology has been defined by the authors of the US National Nanofabrication Initiative as the key enabling technology for the “next industrial revolution”. If this vision will come true is hard to predict, but some recent scientific breakthroughs indicate that there is potential for real applications. As an example for nanotechnology potential, the applications for carbon nanotubes is highlighted in the following chapter.

New applications with Carbon Nanotubes

Carbon nanotubes have several unique physical and chemical properties (their strength, shape, large surface area and electrical properties) which can be exploited for applications, namely as field emitters, hydrogen storage, reinforcement of composites, etc. Some examples are given below.

Electronics

With the state of the art of today, it is not clear to say if molecular electronics will be ripe for commercialisation when conventional CMOS (complementary metal oxide semiconductor) technology will reach their limits of miniaturisation, which may happen in twelve to fifteen years from now. However, if molecular electronics will be an alternative, then carbon nanotubes approaches are certainly among the most

promising ones. Depending on the way carbon nanotubes are folded, their electrical properties can be tuned from semiconducting or metallic. In addition, under specific conditions electron transport is shown to be ballistic. Various basic individual nanotube components have been already demonstrated, such as molecular wires, diodes, field effect transistors and single electron transistors. Recently, a simple logic circuit with single wall carbon nanotubes has been demonstrated, based on two nanotube field effect transistors. This is an important step towards demonstrating complex digital logic operations, although some bottlenecks remain. For example, nanoelectronic devices will have a huge number of transistors and novel approaches have to be developed to locate the semiconducting nanotubes on specific places on the substrate. Several options are currently under investigation, such as on-chip nanotube growth, selective nanotube burning, self-assembly, liquid-flow alignment, etc., but the winning technology is still not clear. In addition, the circuit architecture for such devices are unclear. In the first place, the transistor gain is too little to apply standard design rules. Secondly, due to possible fabrication problems of such large number of devices, a non-zero failure rate has to be assumed. The circuit architecture will have to compensate the transistor failure rate by redundancy.

Mechanical Composite Materials

CNT have a large Young's modulus (1 TPa) and tensile strength (~ 30 GPa) in respect to solids. Among many engineered materials, CNT have the highest figure of merit of Young modulus per unit weight of any solid. This exceptionally high strength and low weight give nanotubes a great potential as high performance composite materials. In practice, however, it has been difficult to exploit these impressive fundamental properties. One technological problem is to ensure

the transfer of force across the interface between the nanotubes and matrix. Current approaches are aimed to a smooth dispersion producing a strong, effectively covalent bond across the interface. From the economical point of view the limits are in high amount of CNT material necessary for large scale applications, as well as the high costs per gram.

Electrical Conductive Composites

To make polymers electrically conductive, carbon nanopowder –so-called “carbon black”– is frequently used. As the conductivity occurs by percolation, i.e. by physical contact of the nano-powder, a relatively high value (in the order of 16 vol%) of carbon black is needed to form a conducting network. Carbon black tends to make composites brittle, difficult to mould, and can reduce surface finish. In contrast, Nanotubes have a diameter of about one nanometer, while their length can be several micrometers. This huge length to diameter ratio allows that mixtures of conducting nanotubes and an insulating matrix become conducting at a much smaller volume fraction of carbon than for spherical-shaped particles like carbon black. The reason being that –although they may be randomly oriented– the long nanotubes will touch and form a continuous percolation path across the sample. In view that CNT have lengths up to several micrometers, thermoplastic composites can be made conductive with little MWCNT loading (in the order of ~1%). In particular thermosetting matrices lower percolation thresholds can be achieved. Hyperion Inc. already markets such products.

CNT filled polymers could be used for screening electromagnetic interference, such as shielding people’s heads from mobile phone radiation or in aircraft. An interesting application is electrostatic spray painting of plastic components. In respect to conventional spray painting, electrostatic spray

painting should be much more efficient while releasing less volatile organic compounds; thus more environmentally friendly.

Field Emission Devices

The high surface to volume ratio is very beneficial for the emission of electrons from solids under high electric fields, the so-called field emission. This is due to the fact that their large aspect ratio creates extremely high local fields at the nanotube tip favouring the emission of electrons. Nanotubes used as field emitters may find applications as sources for flat panel displays (field emission displays FED), as electron guns in electron microscopes, cathode ray tubes (CRT), microwave amplifiers, lighting elements, portable X-ray spectrometer.

In respect to liquid crystal displays (LCD), FED have the advantage of wide viewing angles, to operate on extreme temperature conditions, to be bright enough to be employed in



Fig 2. Patterned growth of carbon nanotubes. The picture shows the logo of the network of excellence in nanoelectronics Phantoms, growing the CNT on 300 nm Ni dots. The separation between the dots are 2.000 nm separation. If arranged in a matrix form, the structure could be used as field emitter source for parallel e-beam lithography. Research in under way. Courtesy of K. Teo and W. I. Wilne, University of Cambridge, United Kingdom.

sunlight, etc. The major FED drawback is its price. Therefore, the LCD is estimated to keep 86% of the total display market (31B\$ in 2003), while FED will be limited to 1.4%. This may change if CNT technology will be in place. Motorola has already shown that 15 inches micro-tips field emission flat panel displays are possible and Samsung has demonstrated with a smaller display that the source may be replaced by CNT.

In a similar way, investigations are under way to replace commercial fluorescent tubes containing mercury. The alternative is to cover the inner rod (or metallic wire) in the lighting tube with CNT. This rod will then emit the electrons radial to the glass cylinder which is internally covered with a transparent conductive coating. A 40 cm long luminescent tube with a multi-wall CNT cathode has already been demonstrated. The luminance is comparable to commercial fluorescent tubes (11.000 cd/m²) and the efficiency is limited by the phosphor.

Note that –although in these examples CNT may always be employed as field emitters– each application requires different properties for source. On one hand, electron guns applications need a large current density. For example CRT require electron sources with very high emission current densities ($>10^8$ A/cm²/sr) while offering at the same time a narrow energy spectrum (> 0.3 eV) to limit chromatic aberration. On the other hand, the key issue for FEDs is a high emission site density. The emission current is important only in the measure that potential difference to produce the emission should be as small as possible in order to save the supply energy and to assure save operation for the consumer also in case of breakdown of the displays.

Electrodes

Porous carbons and graphites have large surface areas and are therefore widely used as low-cost, stable electrodes. In respect to nanotubes, their surface area is under-exploited as their porosity is mostly closed. Zeolites or porous titania are excellent catalyst support due to their large open porosity with a controllable pore size. Their drawback is their poor electrical conductivity which make them unsuitable as supports for electrochemical catalysts. Carbon nanotubes have large surface area, are conducting and stable, and could make very useful supports for electrocatalysts for systems like fuel cell electrodes.

Hydrogen Storage. Fuel cells convert chemical energy directly into work. In respect to combustion engines they do not generate NO_x , SO_x or particulate pollution and potentially have a higher conversion efficiencies than heat engines. First generation of cells use hydrogen and oxygen (or air) as fuel. (Although some critics argue that presently the lowest cost source to produce hydrogen is not electrolysis, but reformed natural gas. Consequently this method does not lower the overall CO_2 production.) The drawback to use hydrogen is that it is difficult to store and that it has a lower energy density than hydrocarbons. In particular the first point (storage technologies) is critical. Presently, the best performing hydrogen storage materials are MgNi alloys, allowing to store 6-8 % weight.

There is a controversy in the literature if carbon nanotubes may potentially overcome this storage problem. However, let's discuss first the principles: within multi-wall carbon nanotubes, hydrogen can be stored between the wall by capillary condensation within the tube. The hydrogen may then be realised in a controlled way by changing the surrounding conditions, such as the temperature. The storage capacity is believed to depend on both the nanotube preparation route (arc, laser,

chemical vapour deposition), and on the capacity to cut tubes (i.e. by ultrasonic) to gain access to the inside. State of the art demonstrators achieve storage capacities of 6-8 % weight. This relatively low capacity is a drawback in view of the high cost to produce carbon nanotubes. In this respect, other carbon based materials and graphite nanofibres seem to be economically more attractive assuring similar storage capacities. This negative picture for nanotubes may change in the future if the current capacity could be doubled and some approaches are still under investigation. For example, it is believed that the small internal diameter of SWNT may allow significant storage of hydrogen as molecular H_2 inside the tubes by capillary action. But also in this case the economics play against the science: the costs for produce pure SWNT material is even more expensive than rough carbon nanotubes seeds.

Technological bottlenecks

For most applications, the massive use of carbon nanotubes is hampered by the absence of a cheap large-scale synthesis mechanism. High quality single wall nanotubes (SWNT) are presently grown by arc or laser methods using Ni/Co/Fe/Y based catalysts. Unfortunately, these methods have delivered materials with less than 50 % nanotubes and amorphous carbon and catalyst impurities. Higher yield can be achieved with chemical vapour deposition (CVD), but the material offers lower quality in the sense that the aggregates are entangled and hard to disperse. Multi-walled nanotubes (MWNT) are generally produced as entangled materials, while SWNT are generally in ropes. These must be dispersed or suspended in a solvent to be purified and separated. For this process, often aliphatic groups are attached to the nanotubes to stabilise the individual nanotubes in an organic solvent. Finding the right way to purify and further process nanotubes is crucial.

Many applications do not need nanotubes as bulk material, but the important point is good surface coverage rather than bulk quantities. This is the case for electrodes or field emission devices. Plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) allows nanotubes to grow in a controlled manner over large areas. The catalyst is sputtered (a few nm-thick Ni layers) on the substrate and then heated up to 600-800C in hydrogen, where Ni restructures into dots. The MWNT then grow in a hydrocarbon /ammonia plasma at this temperature. The Ni dot diameter controls the MWNT size, as one tube grows per dot. MWNT with diameters as low as 15 nm can be grown this way. The challenge is to be able to pre-arrange the catalyst dots, to grow at low temperatures (200C or less) and to grow on multiple substrates (glass or plastic substrates) over very large areas.

Summary

At the interface of physics, chemistry, biology, a new discipline is emerging: nanoscience. This multidisciplinary field has opened the door for new exciting research activities in the past and will continue to do so in the future. The current effervescent enthusiasm on nanotechnology is based on its huge potential for novel applications and its impact on economy and society. Today's nanotechnology ability is rather modest, allowing to manipulate certain objects / molecules at the nanometer scale or to design some materials. Consequently only few nanotechnology-based products do already exist, but many experts in the field predict that big impact is to come in the mid to long term. In this article, I have tried to demonstrate the economical potential of nanotechnology using carbon nanotubes as an example. In this particular case, the unique properties of carbon nanotubes may be exploited to make

novel flat panel displays, harder composites, lighting bulbs, etc. When discussing the economical potential, it is also fair to mention at the same time the numerous technological bottlenecks and the time frame when commercial products are to be expected. In the case of carbon nanotubes technologies, major drawbacks are the lack of large scale production facilities producing high quality material at low prices. More generally speaking, nanotechnology is most cases in its scientific infancy, as the knowledge and the production of complex structures at the nanoscale are hardly known. And even in the case the scientific background would be well established, it is far from being straightforward to turn these research results into commercial viable applications. This should be taken into account when making predictions on the economical return in investment for nanotechnology.

Acknowledgements

Thanks to Pablo Ordejón from the CSIC – ICMAB institute for his critical reading.

Figure Captions

1. Physics, biology and chemistry meet at nanometer science and technology. Courtesy. G. Bachmann VDI Düsseldorf, Germany.
2. Patterned growth of carbon nanotubes. CNT have been grown on 300 nm Ni dots with a 2.000 nm separation. Courtesy. K. Teo, W. I. Wilne, University of Cambridge, United Kingdom.

Sumari

<i>Presentación.</i> Emilio Lora-Tamayo	5
<i>Proemio.</i> Cuando lo pequeño puede ser útil. Félix Vidal ..	9
<i>Introducció.</i> Francesc Serra i Carles Miravittles	11
Tècniques de Molecular Beam Epitaxy (MBE). Maria Isabel Alonso	21
Tècniques de nanofabricació mitjançant microscopis de camp proper. Francesc Pérez Murano	45
Propietats nanomecàniques dels materials. Jordi Fraxedas	65
Nanotubos de carbono: aspectos fundamentales y aplicaciones. Pablo Ordejón	79
Examples of Nanotechnology Applications. Ramón Compañó	99

