

Diamante Artificiale: dalla Bio-sensoristica all'Ottica Quantistica

Paolo Olivero

Torino, 21/11/2016



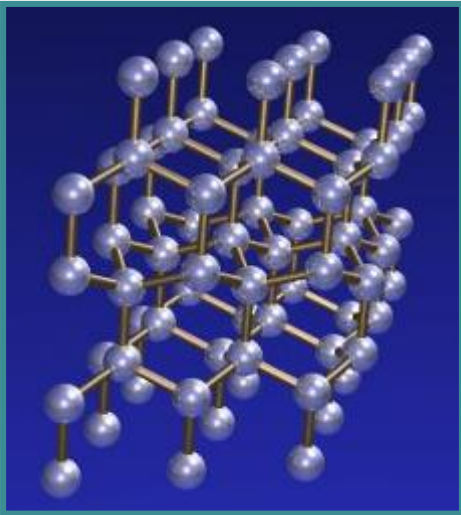
dal greco:

αδάμας

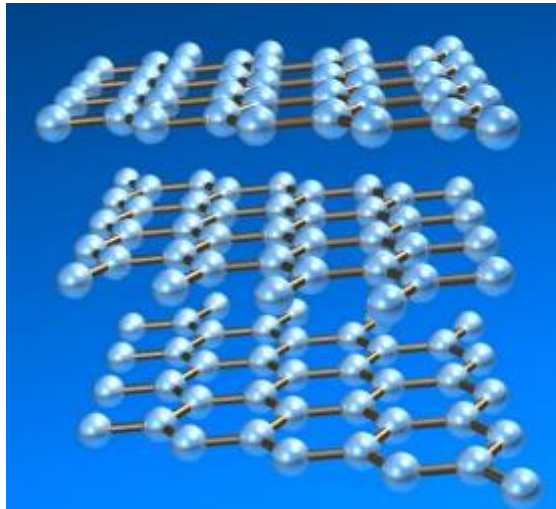
(indistruttibile)

Che cosa è il diamante

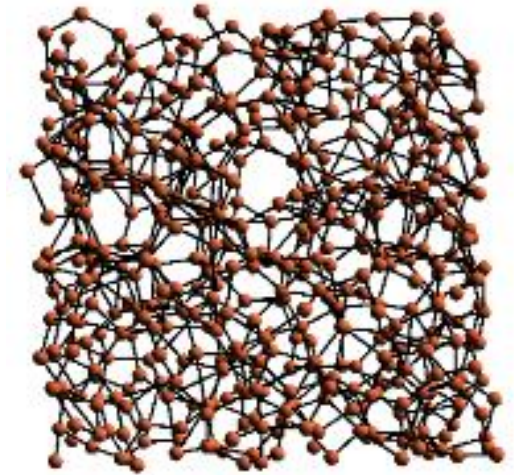
Una delle numerose forme allotropiche del carbonio



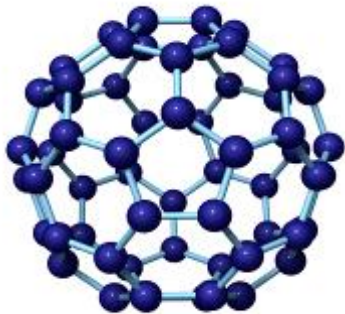
diamante



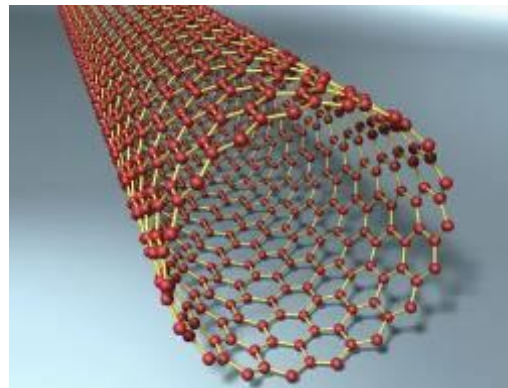
grafite



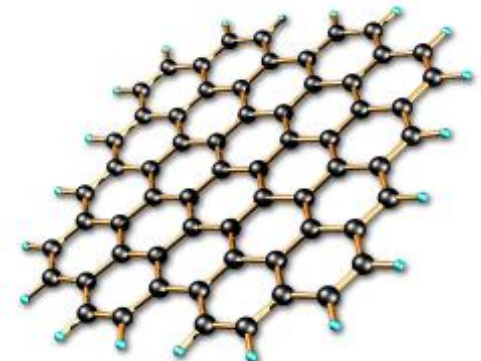
carbonio amorfo



fullerene



nanotubo



grafene

Il Carbonio

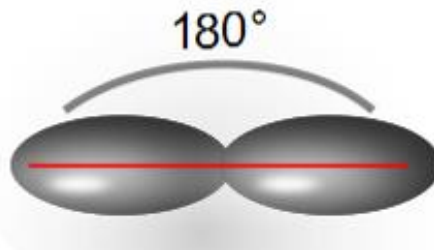
Un elemento estremamente "versatile"

1 H	METALLI																NON METALLI						2 He		
3 Li	4 Be	METALLI DI TRANSIZIONE										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	SPAZI NOBILI VIII A							
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr								
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe								
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn								
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Uue	110 Uun	111 Uuu															
47 Ag		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu										
89 Th		90 Pa	91 U	92 Np	93 Pu	94 Am	95 Cm	96 Bk	97 Cf	98 Es	99 Fm	100 Md	101 No	102 Lr											
47 Ag		numero atomico		simbolo		nome dell'elemento		massa atomica		metalli		intermetalloide		non metalli		* I valori tra parentesi indicano il numero di massa dell'isotopo più stabile.									

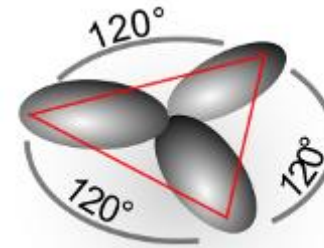
6
C
Carbonio
12.0107



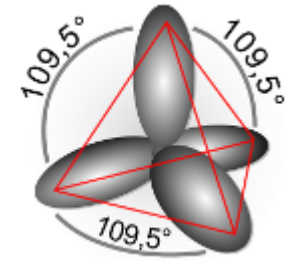
Tre tipi di orbitali ibridi



sp^1



sp^2

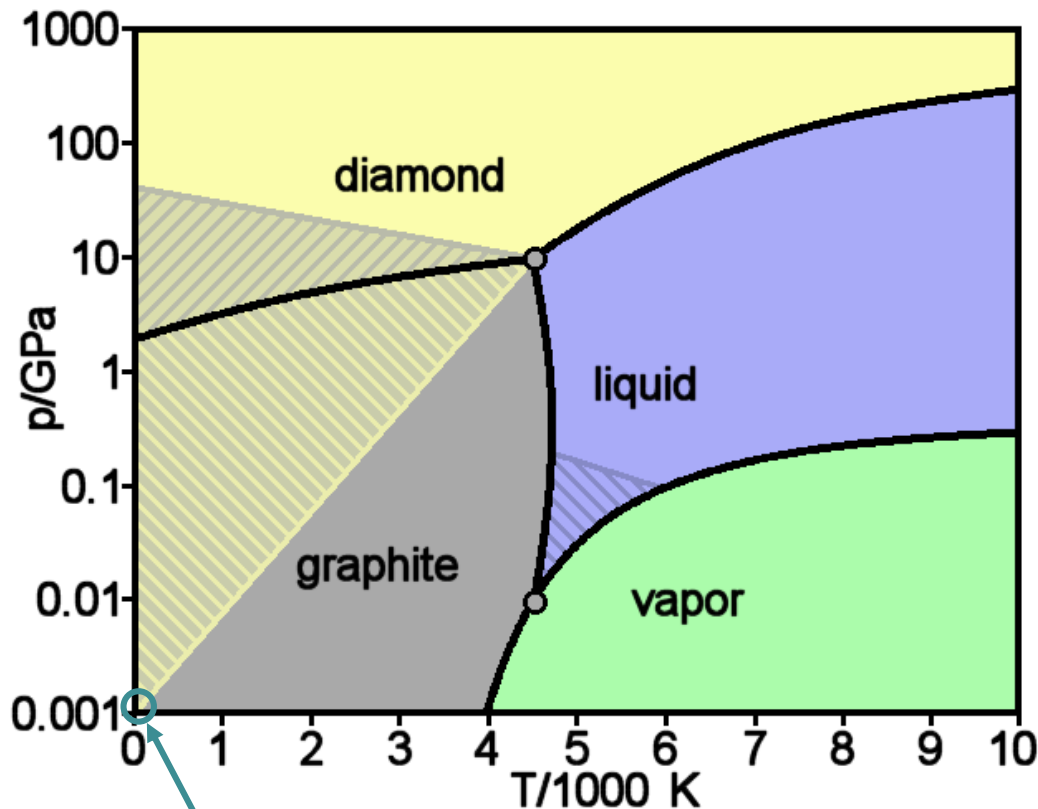


sp^3

Diamante e Grafite

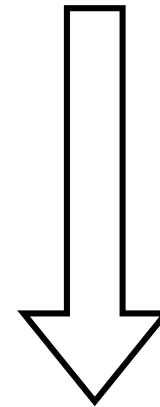
Equilibrio stabile e meta-stabile

Diagramma di fase del Carbonio



voi siete qui

A pressione e temperatura ambiente il diamante esiste come forma meta-stabile della grafite.



Il diamante *naturale* si forma ad alta pressione e temperatura

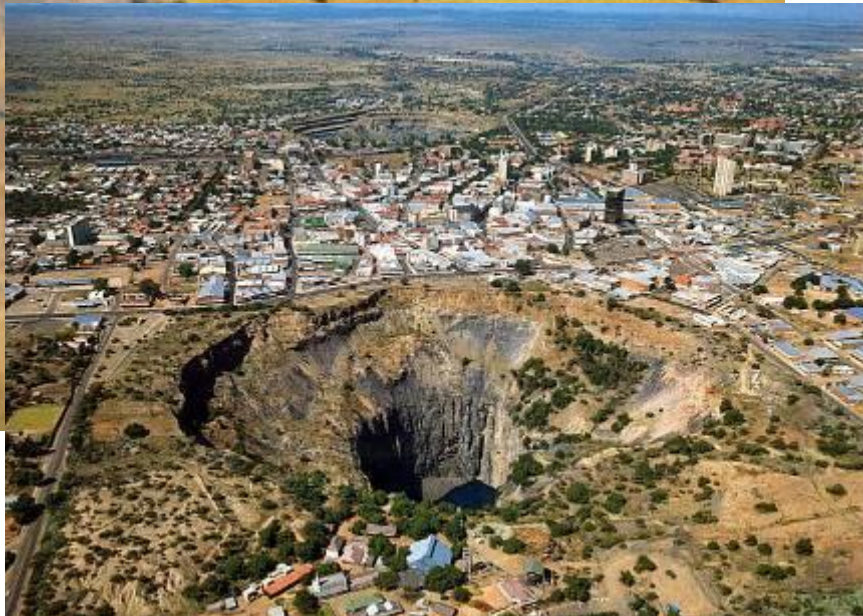
Il diamante naturale

La Terra: fucina di diamanti

Nelle profondità della terra (*litosfera*: 140-190 km sotto la superficie, al di sotto di placche continentali relativamente stabili):

- ✓ pressione: 4.5 – 6 GPa
- ✓ temperatura: 900 – 1300 °C

THE JOURNEY OF DIAMONDS



Kimberley Mine, il più grande buco nella terra

Il trasporto dei diamanti alla superficie della terra avviene attraverso eruzioni vulcaniche che si originano particolarmente in profondità.

Il magma non trasporta direttamente i diamanti, ma le rocce all'interno delle quali questi si sono formati in profondità (xenoliti).

- ✓ **Sorgenti primarie:** vulcani
- ✓ **Sorgenti secondarie:** siti dove i diamanti vengono erosi fuori dalle rocce che li contengono (kimberlite, lampronite)

Il diamante artificiale

Crescita ad alta pressione e temperatura: copiando dalla natura



Pressa per la sintesi del diamante artificiale
© Kobelco, anni '80

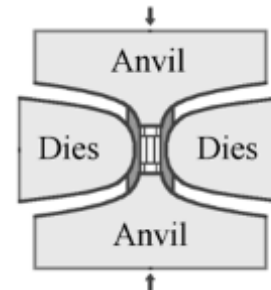
Nel 1941 le compagnie statunitensi **General Electric**, **Norton** e **Carborundum** stipulano un accordo per sviluppare la sintesi artificiale del diamante.

Negli anni seguenti la Seconda Guerra Mondiale interrompe gli esperimenti.

Gli esperimenti riprendono nel 1951 presso la General Electric.

La prima sintesi sistematica e commercialmente sostenibile di diamante artificiale viene ottenuta il 15 dicembre 1954 e annunciata il 14 febbraio 1955.

Le presse utilizzate sono un miglioramento delle prime macchine sviluppate da Percy Bridgman, **premio Nobel** 1946 per i suoi studi della fisica delle alte pressioni.

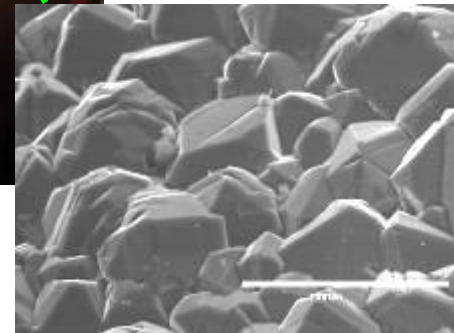
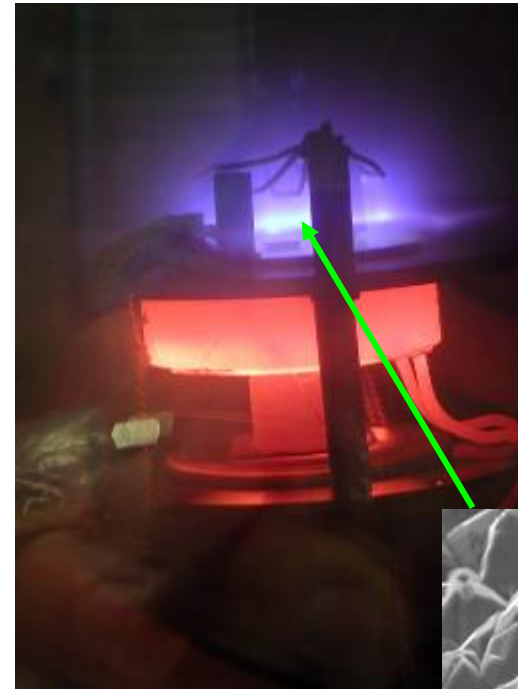
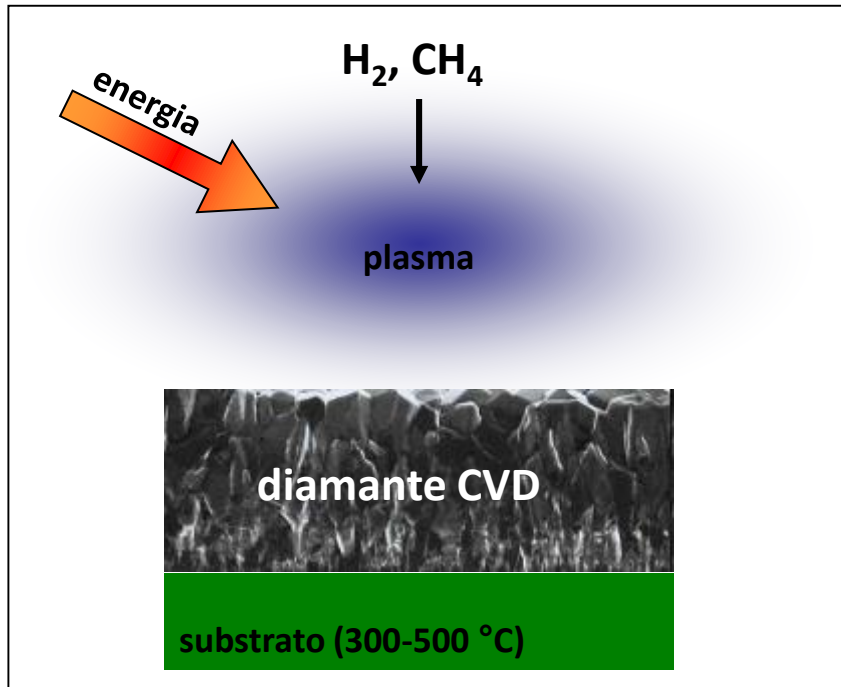


P. Bridgman, 1882-1961

Il diamante artificiale

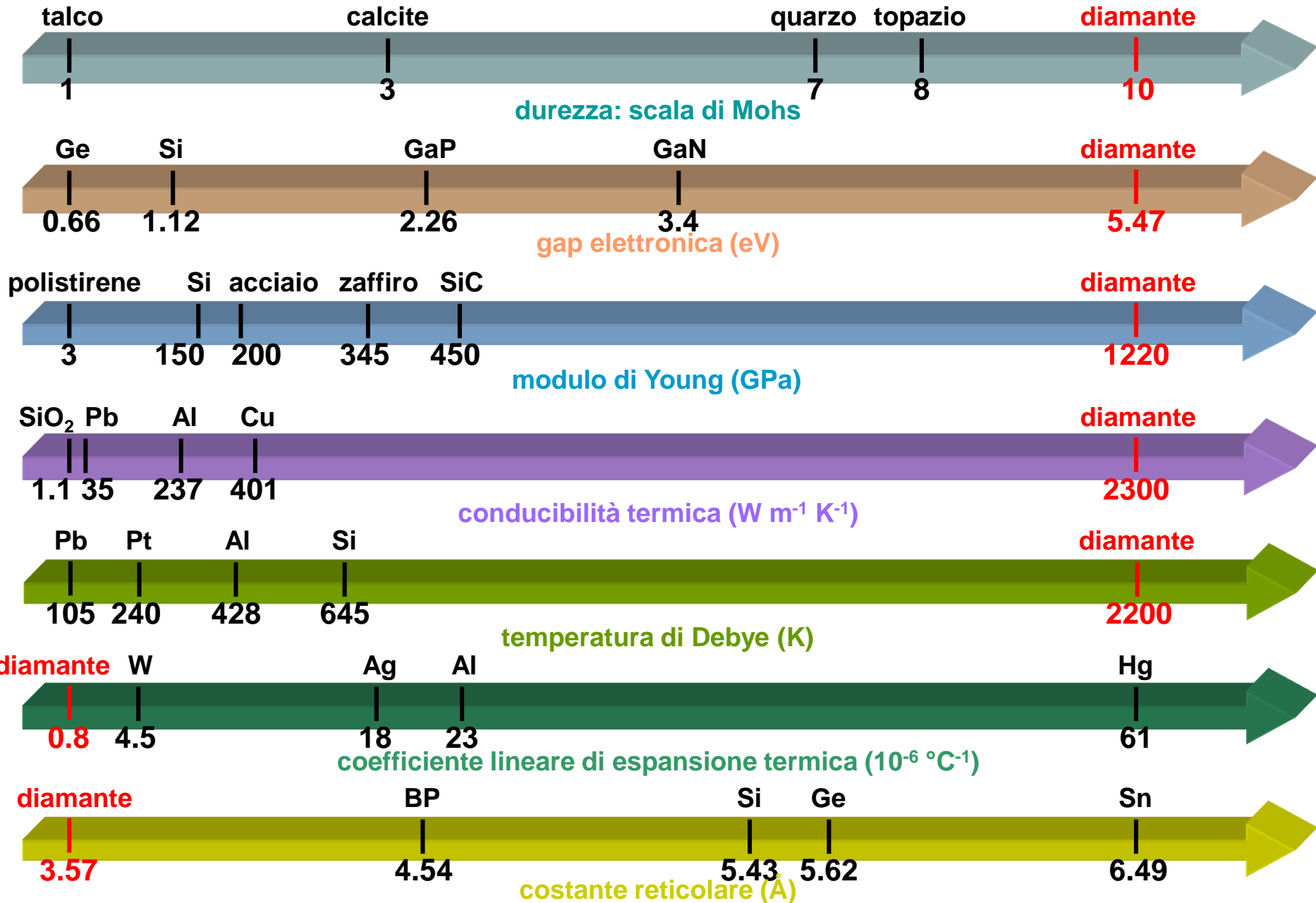
Una (*sorprendente*) alternativa alla produzione ad alta pressione e temperatura:
Bassissima pressione e (relativamente) bassa temperatura

La deposizione da fase di vapore (CVD)



CVD: "condensazione" di carbonio in forma diamante da un plasma "caldo" ad un substrato "freddo"

Il diamante: un materiale "estremo"



Il diamante: un materiale “estremo”

Altre proprietà di interesse

- basso coefficiente di attrito
- estrema trasparenza dal vicino ultra-violetto al lontano infra-rosso
- alta mobilità dei portatori di carica
- alto campo elettrico di *breakdown*
- inerzia chimica
- bio-compatibilità
- possibilità di funzionalizzare chimicamente la superficie
- centri di luminescenza a varie lunghezze d'onda

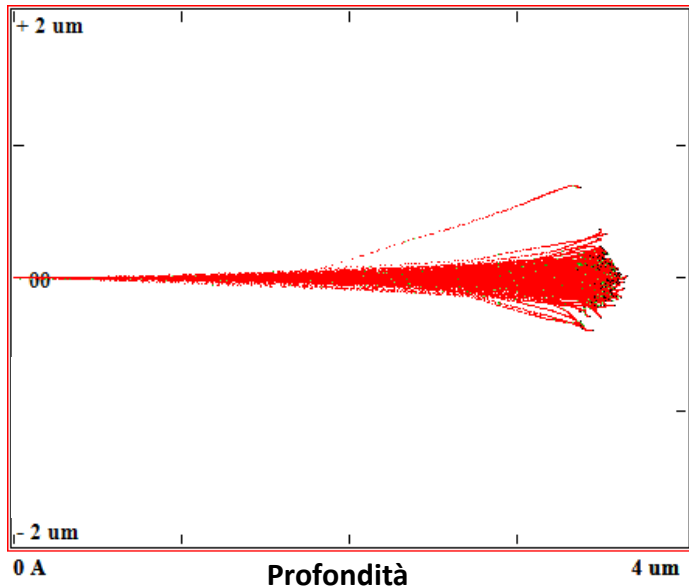
- problematicità nella micro- e nano-fabbricazione

Microfabbricazione ionica

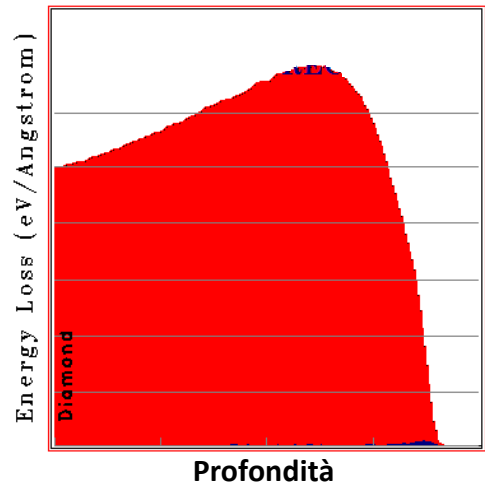
Microfasci di ioni: un versatile strumento per la micro-fabbricazione

Esempio: ioni He^+ @ 2 MeV in diamante

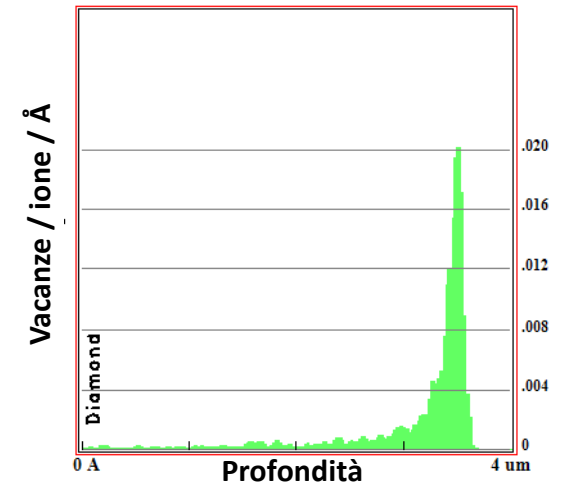
Profilo di penetrazione



Profilo di ionizzazione



Profilo di danneggiamento



Interazione

- ✓ ionizzazione (creazione di portatori liberi)
- ✓ danneggiamento: difetti
- ✓ danneggiamento: ablazione

Vantaggi

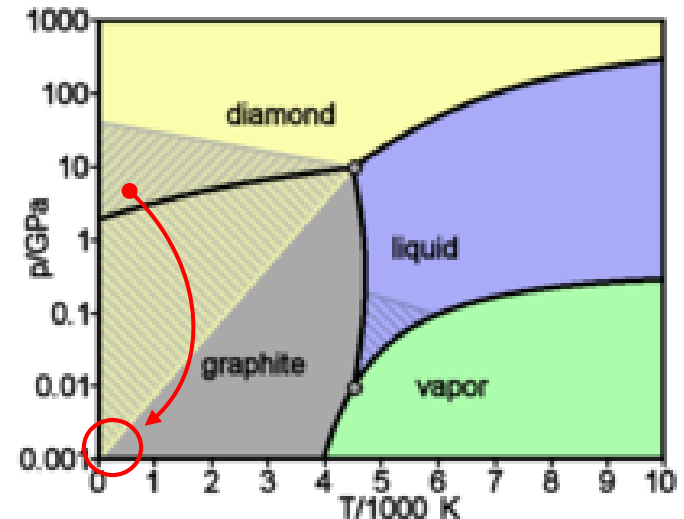
- ✓ profondità di penetrazione regolabile (specie ionica, energia)
- ✓ bassa deviazione laterale
- ✓ possibilità di lavorare con fasci ionici focalizzati

Microfabbricazione ionica

Effetti del danneggiamento nel diamante



- ✓ il diamante è metastabile a temperatura e pressione ambientali
- ✓ se il reticolo cristallino viene danneggiato / distorto sopra una soglia critica, esso converte ad una fase grafite dopo un processo termico
- ✓ se il danneggiamento è inferiore alla soglia, la struttura ri-coperte a diamante
- ✓ il carbonio amorfo e la grafite sono materiali molto diversi dal diamante

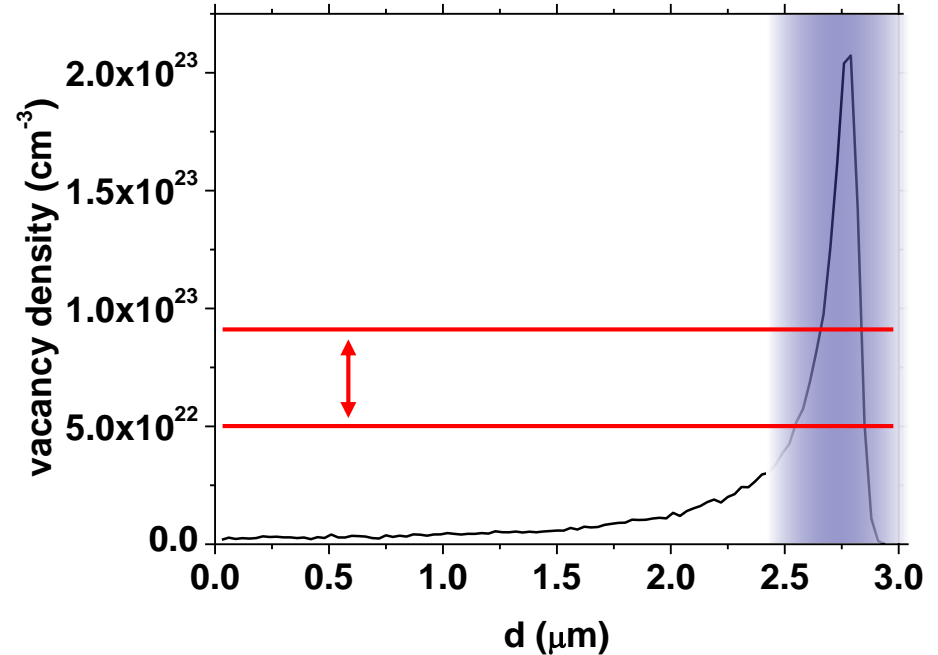


Microfabbricazione ionica

- ✓ La perdita di energia nucleare è responsabile degli effetti di danneggiamento strutturale nel reticolo del diamante

Profilo di danneggiamento di ioni carbonio da 6 MeV nel diamante (simulazione numerica)

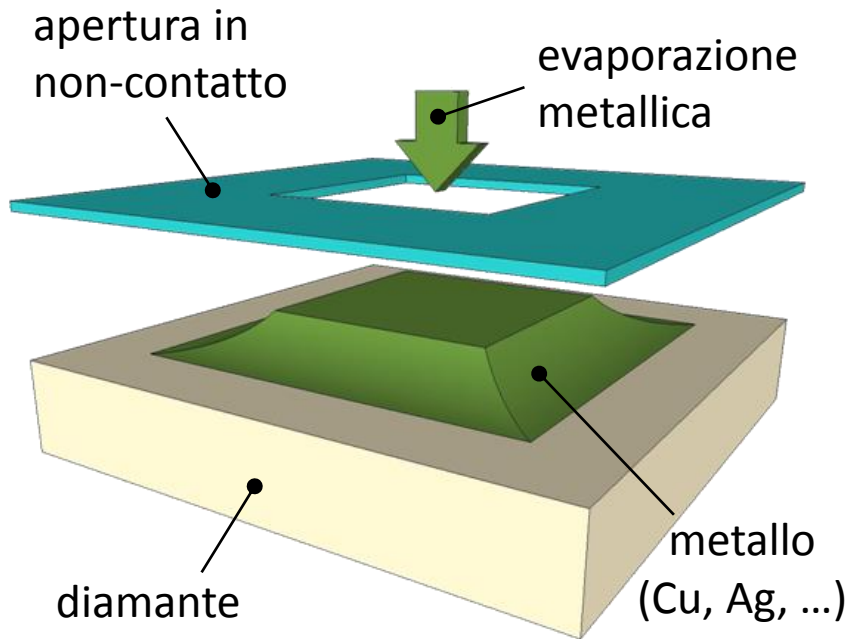
- ✓ Fluenza = 2×10^{16} ioni cm^{-2}



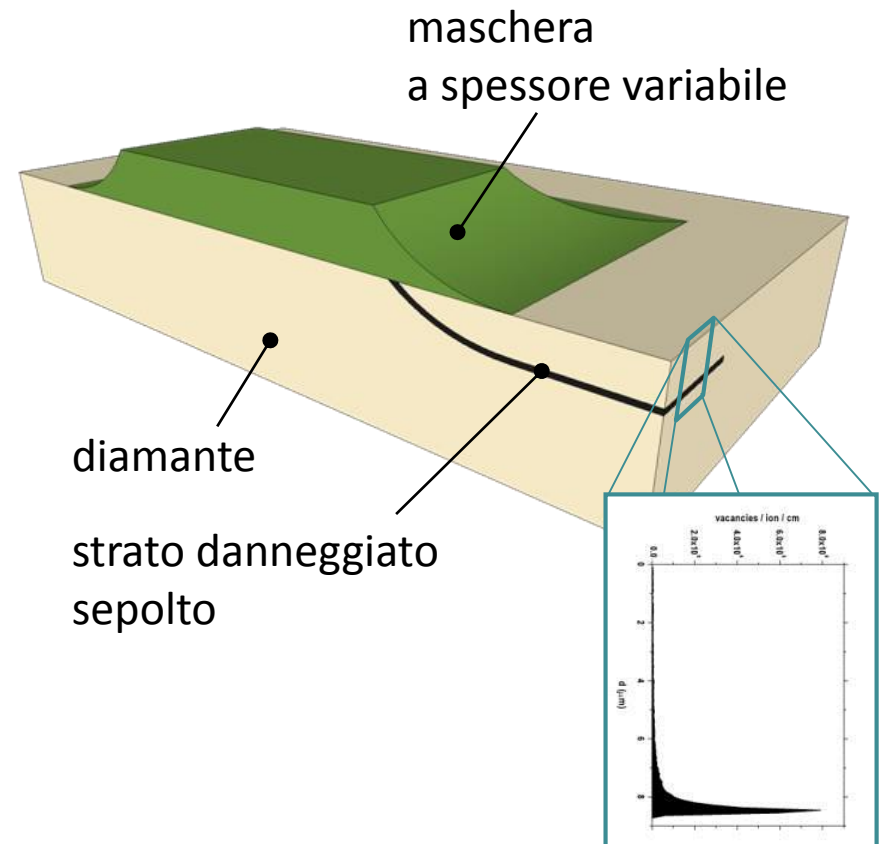
Microfabbricazione ionica

Impiantazione ionica attraverso maschere a spessore variabile

Evaporazione metallica attraverso un'apertura in non-contatto

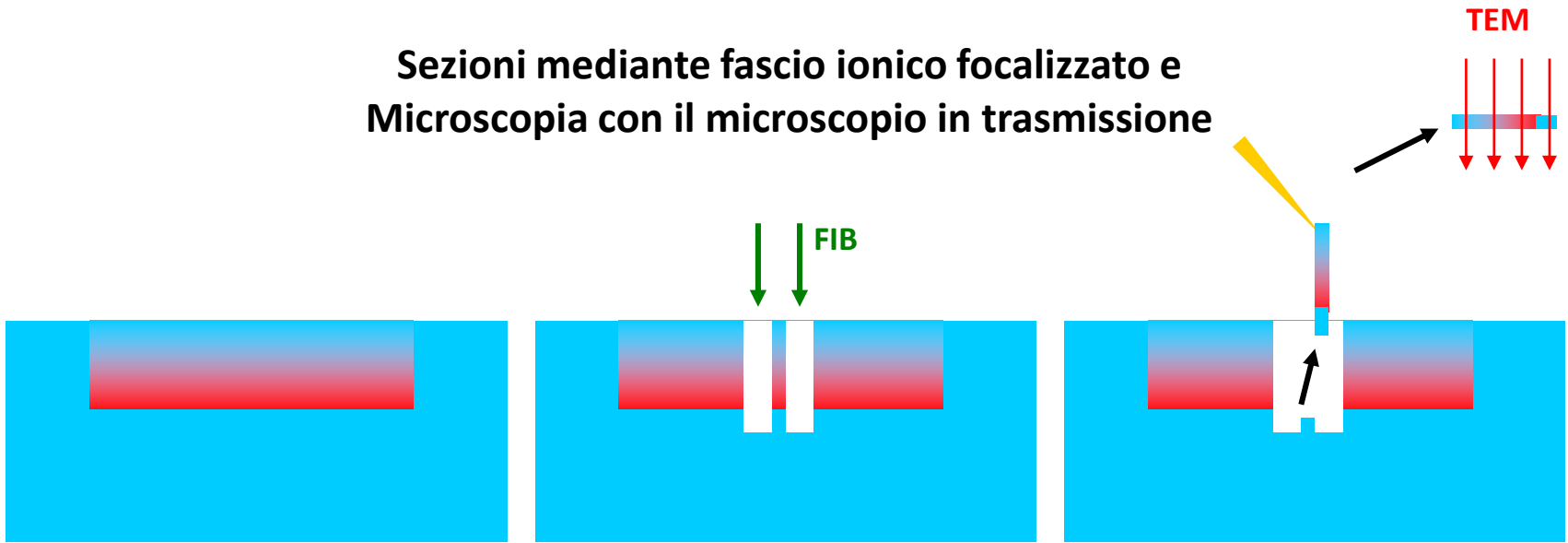


Impiantazione ionica attraverso la maschera

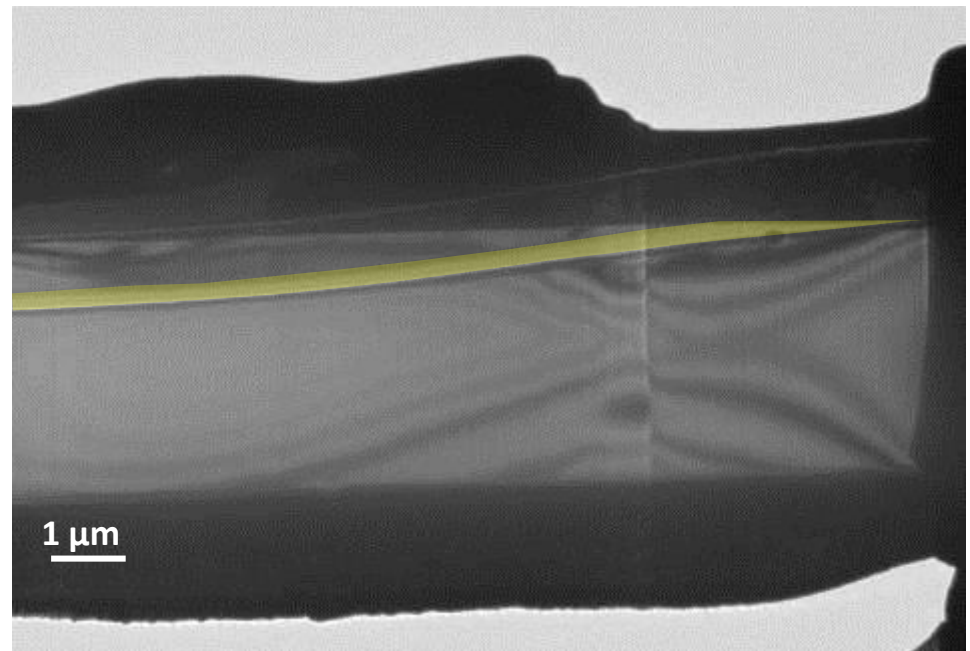
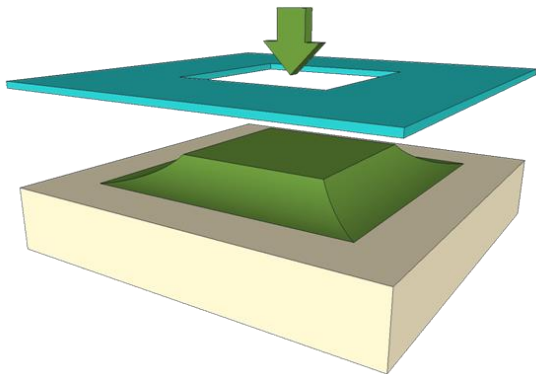


Microfabbricazione ionica

Sezioni mediante fascio ionico focalizzato e
Microscopia con il microscopio in trasmissione



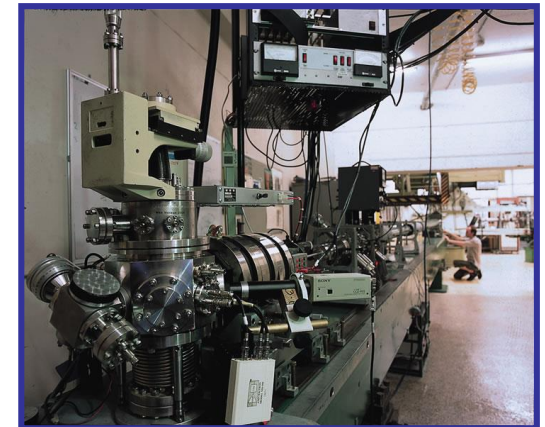
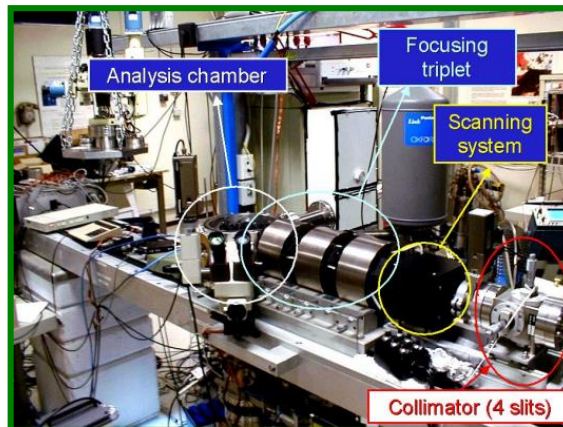
Maschera a spessore variabile



Microfabbricazione ionica

Impiantazione con microfasci di ioni MeV

- ✓ **Laboratory for Ion Beam Interactions, Ruđer Bošković Institute – Zagabria (Croazia): C @ 6 MeV**
- ✓ **Acceleratore AN2000, INFN Laboratori Nazionali INFN di Legnaro – Padova: He @ 1.1 – 1.8 MeV**
- ✓ **MP2 beamline, MicroAnalytical Research Centre, Università di Melbourne – (Australia): He @ 0.5 MeV**



Sensoristica cellulare

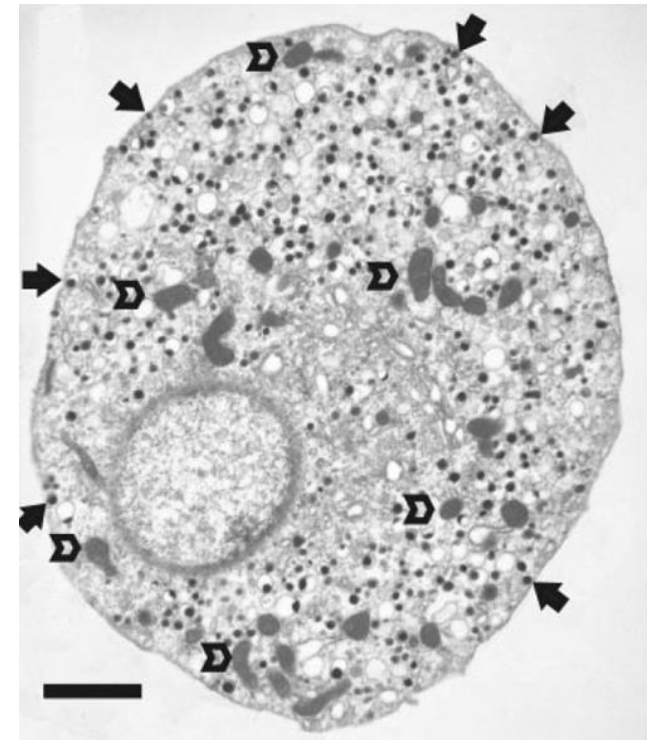
Cellule cromaffini: un ideale modello della **eccitazione/secrezione neuronale**

- ✓ Accessibili, grandi dimensioni (>10 μm)
- ✓ Canali ionici Ca^{2+}
- ✓ Eccitabili elettricamente
- ✓ Contengono granuli cromaffini



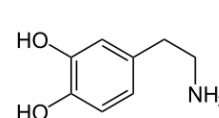
Diametro = 50-300 nm

Concentrazione = 0.5-1 M
($\sim 10^6$ molecole per granulo)

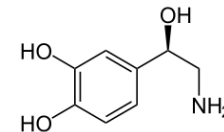


C. Grabner et al., J. Neurophysiol 94, 2093 (2005)

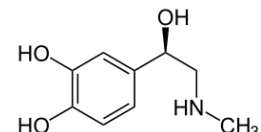
Catecolamine



dopamina



noradrenalina

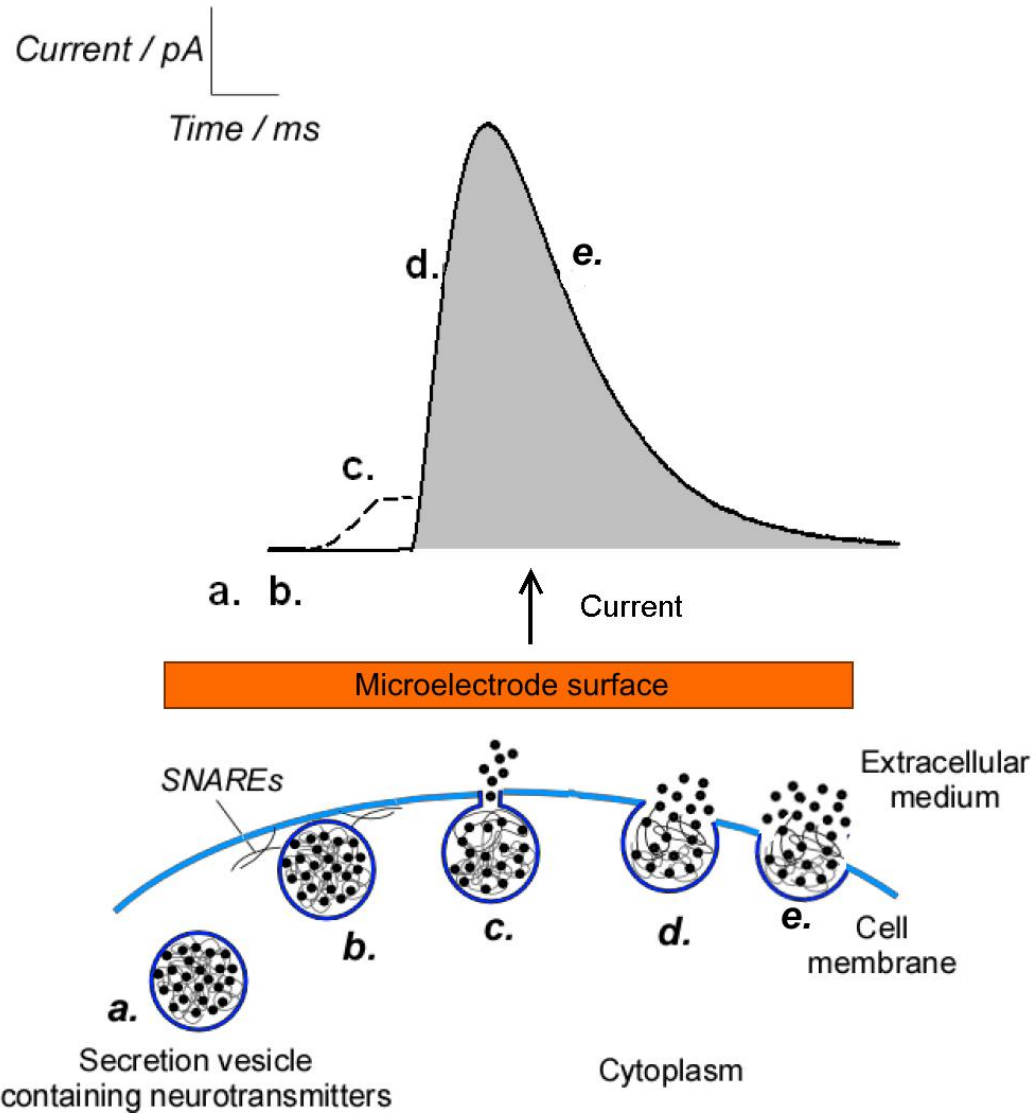
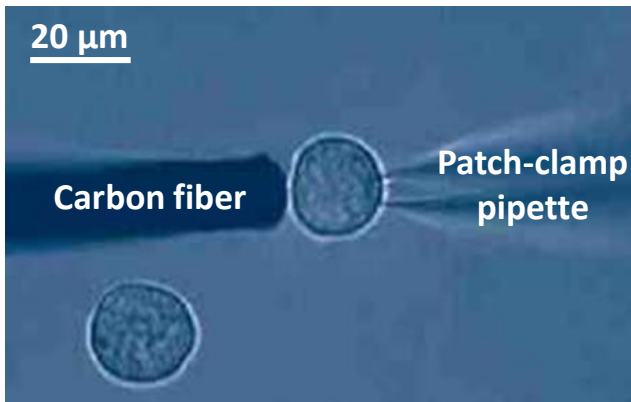


adrenalina

Sensoristica cellulare

Fibre di carbonio polarizzate in prossimità fisica di una singola cellula:

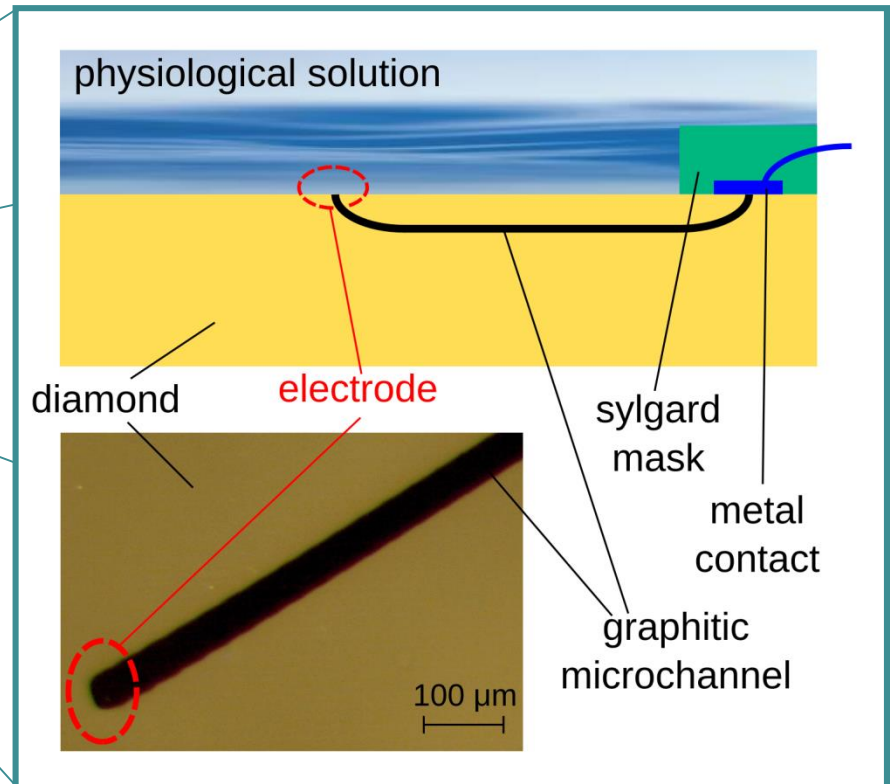
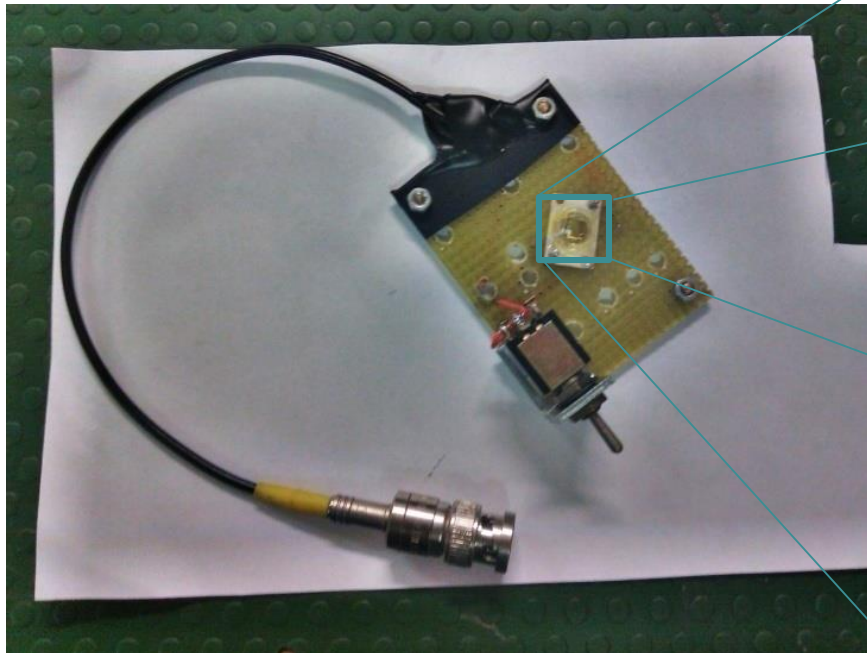
- ✓ difficile scalabilità
- ✓ manipolazione (→ stress) della cellula



Sensoristica cellulare

Prototipo di bio-sensore

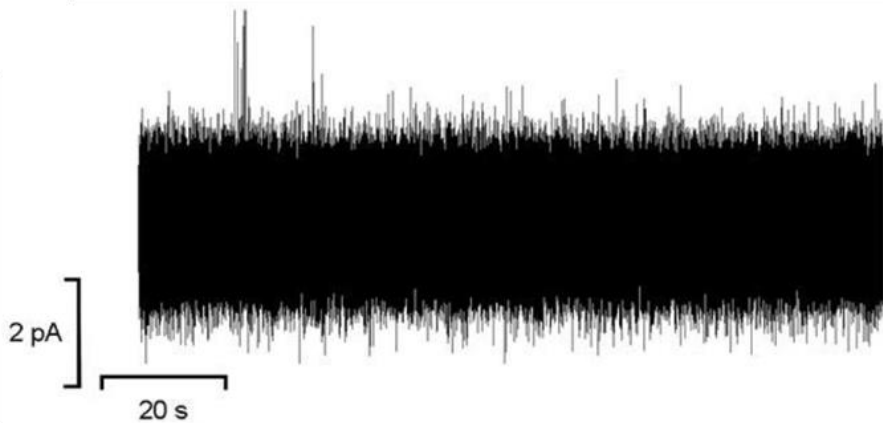
- diamante: HPHT, monocristallo, $3 \times 3 \times 1.5 \text{ mm}^2$
- impiantazione: 1.8 MeV He^+ , fluenza $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, INFN Legnaro National Labs
- annealing: $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ore
- montaggio e contattatura



Sensoristica cellulare

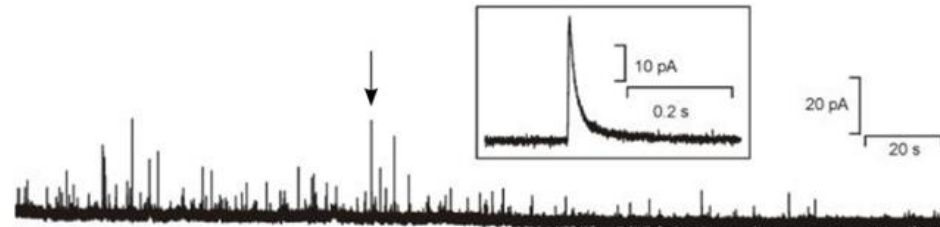
Prototipo di bio-sensore

Cellula non stimolata

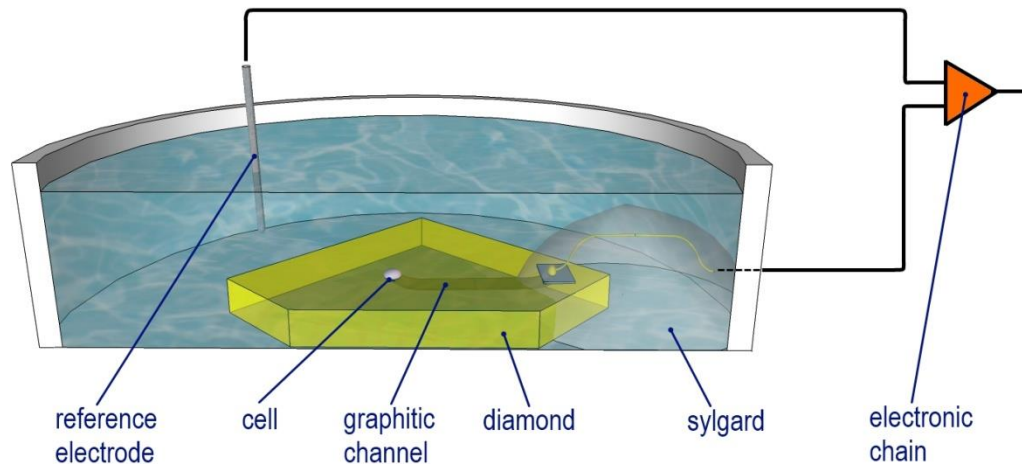


Soluzione (in mM): 128 NaCl, 2 MgCl₂,
10 glucose, 10 HEPES, 10 CaCl₂, 4 KCl

Cellula stimolata



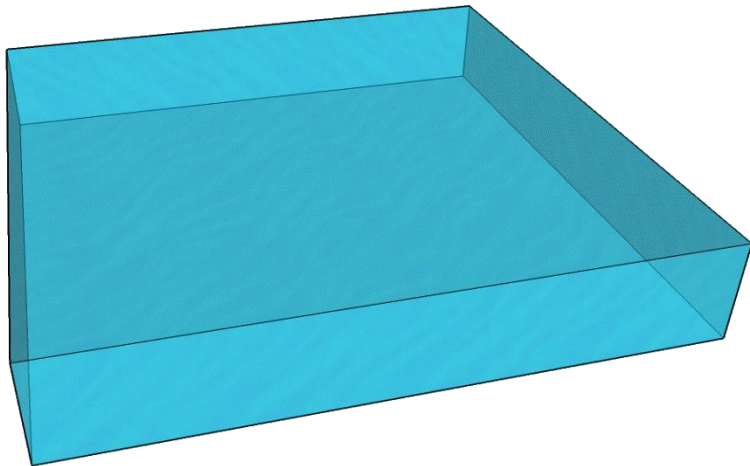
Soluzione (in mM): 100 NaCl, 2 MgCl₂,
10 glucose, 10 HEPES, 10 CaCl₂, 30 KCl



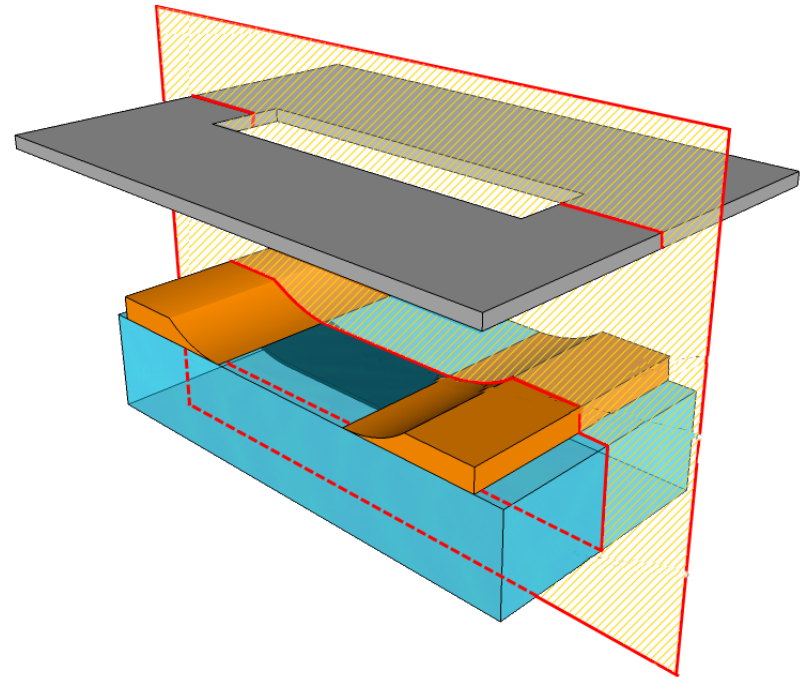
Sensoristica cellulare

Bio-sensori a multi-elettrodo

Impiantazione
a fascio largo



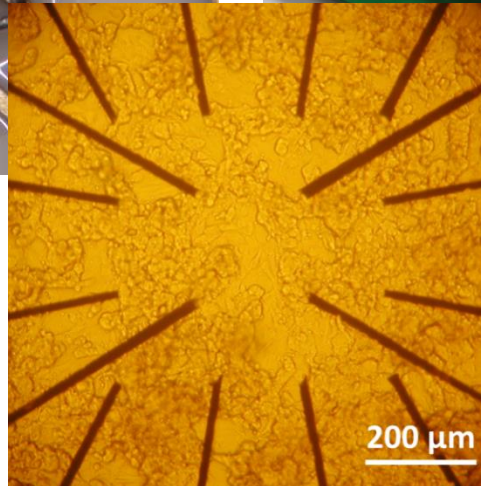
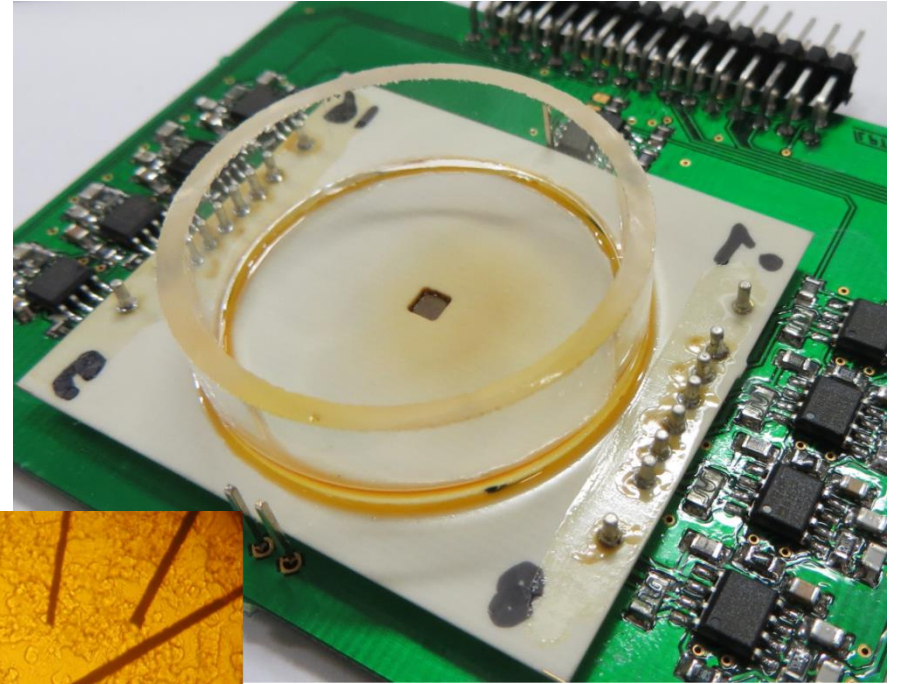
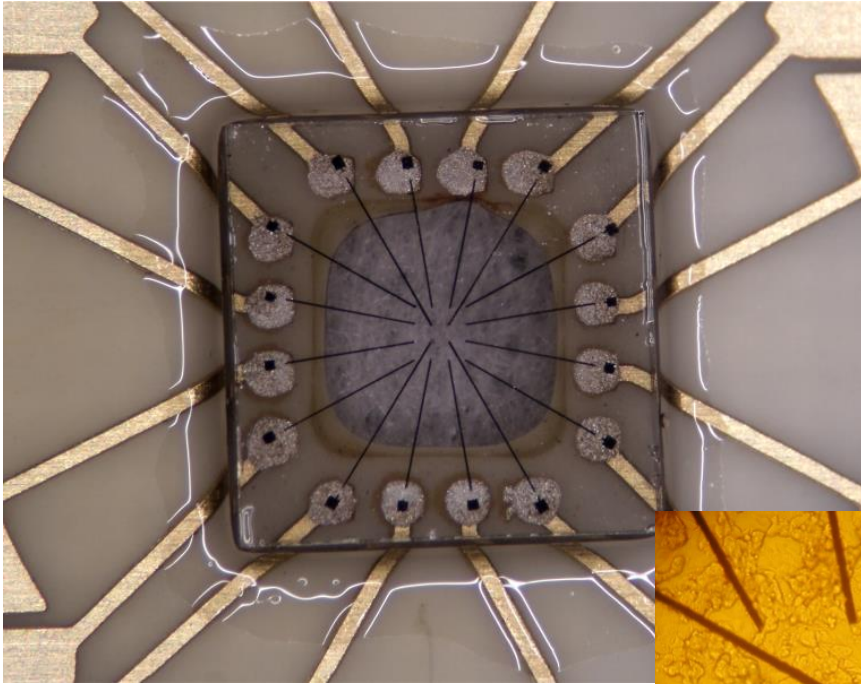
Doppio sistema di
mascheratura



Sensoristica cellulare

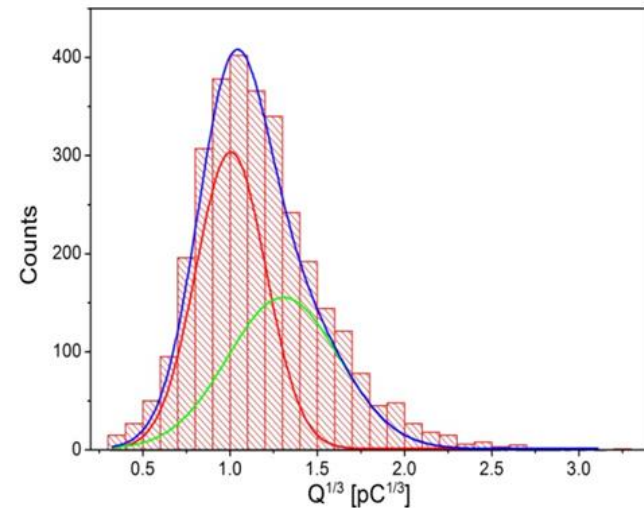
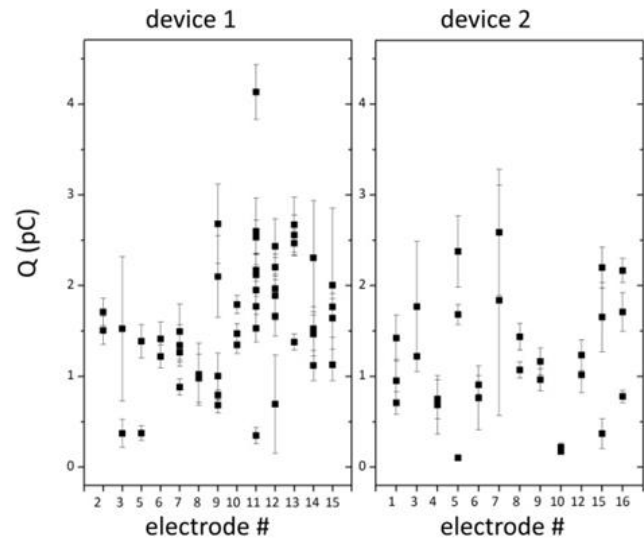
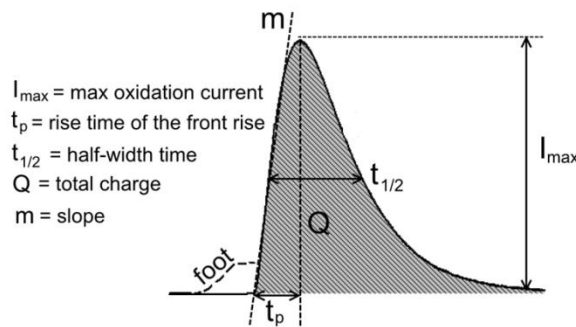
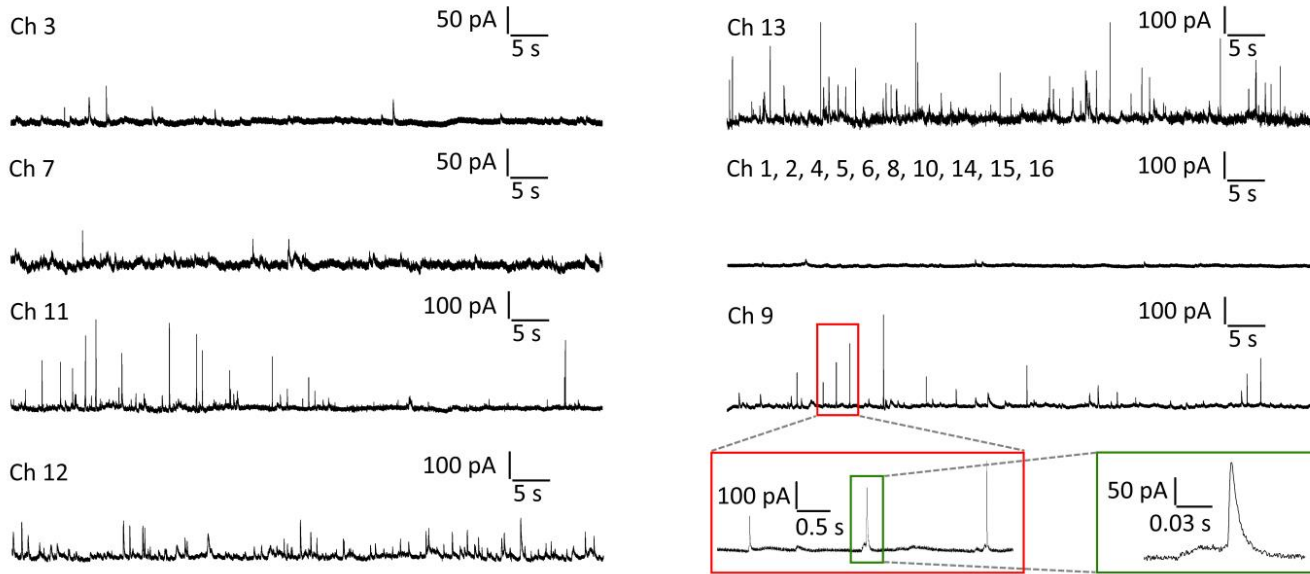
Bio-sensori a multi-elettrodo

- ✓ diamante monocristallino tipo IIa (ElementSix™)
- ✓ $4.5 \times 4.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$



Sensoristica cellulare

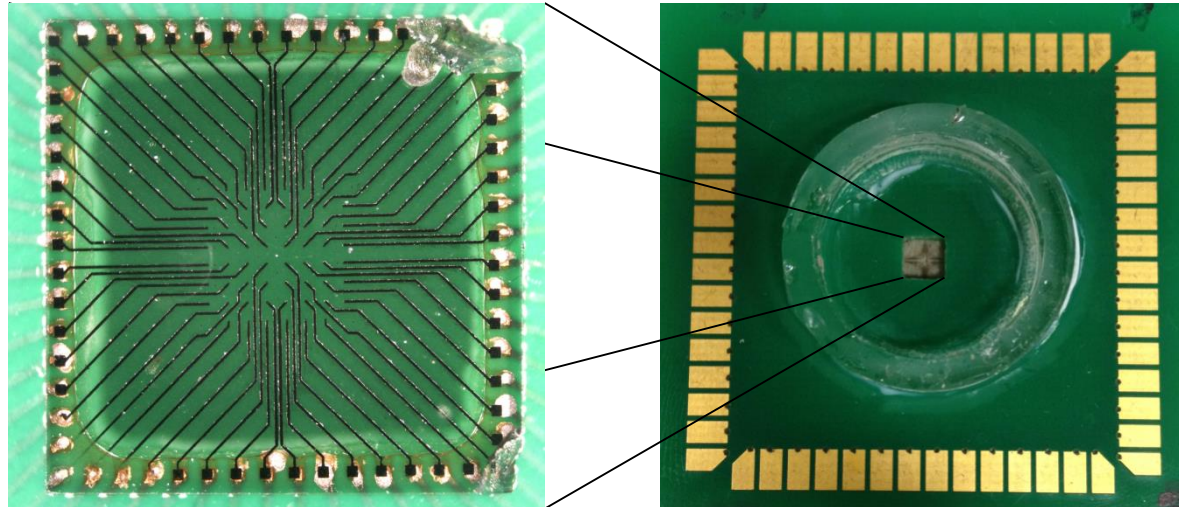
Bio-sensori a multi-elettrodo



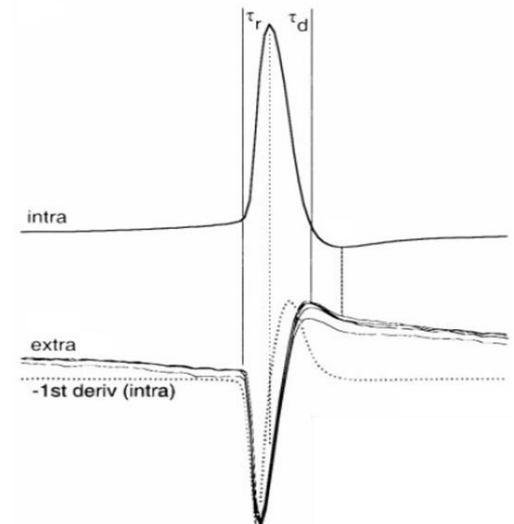
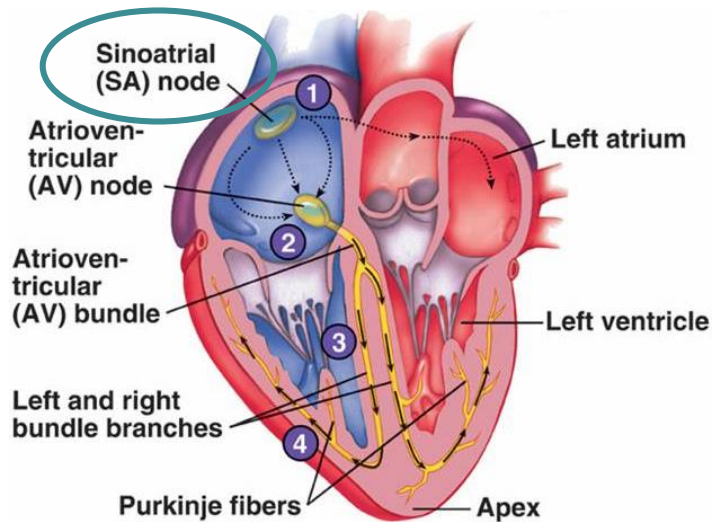
Sensoristica cellulare

Rivelazione del Potenziale d'azione

Array di 64 microelettrodi

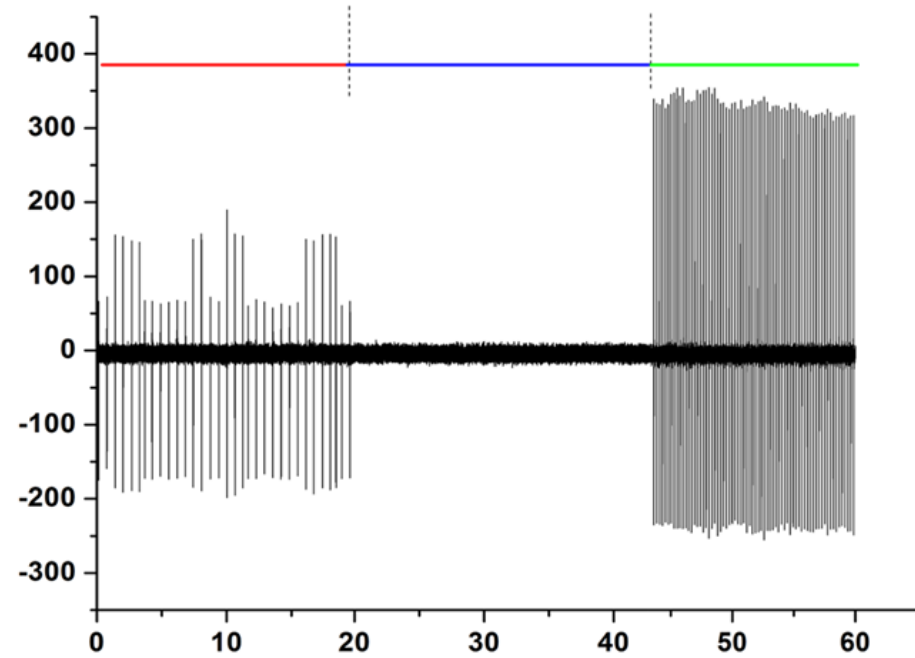
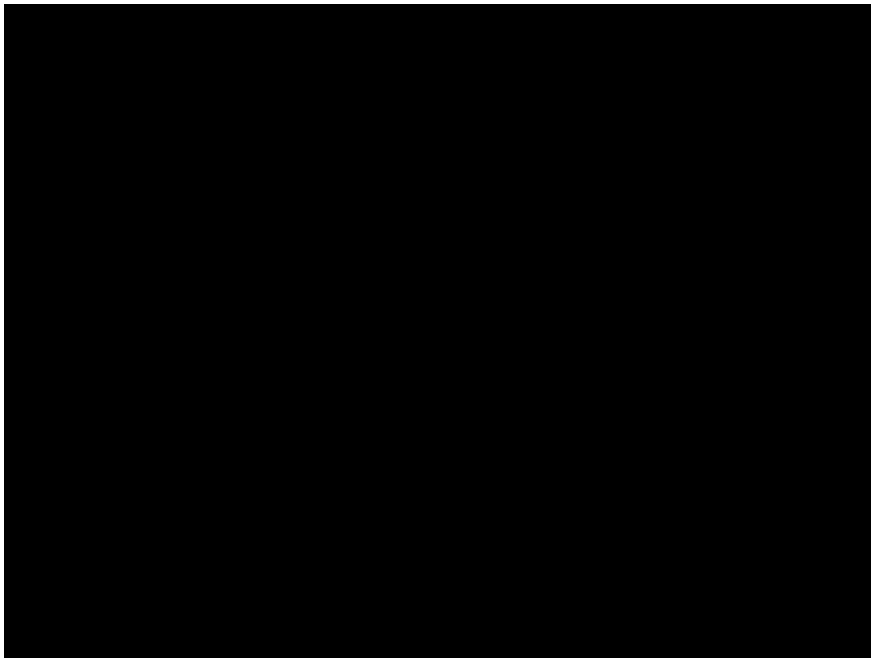


Potenziale d'azione



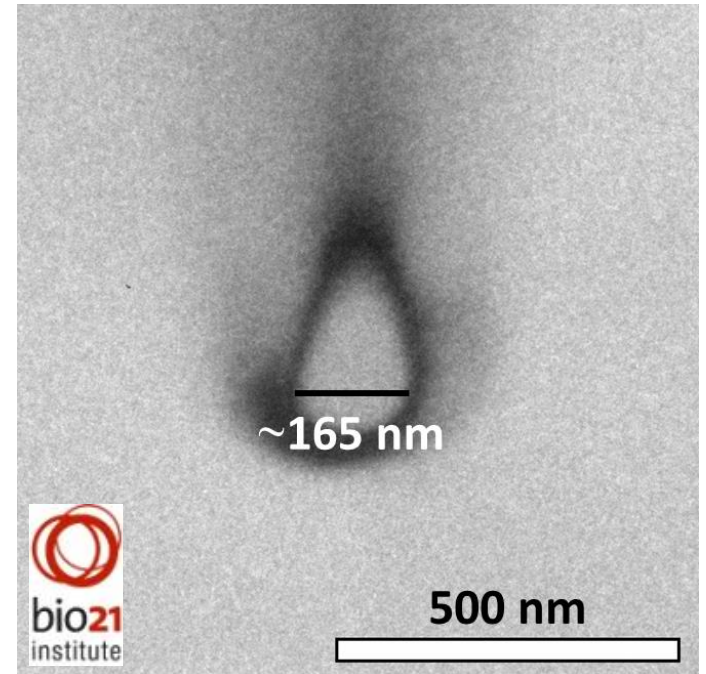
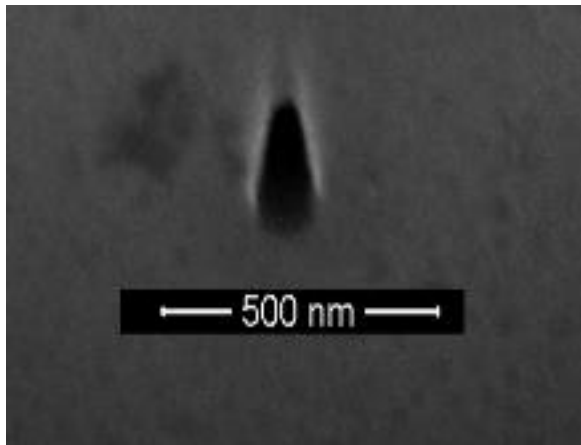
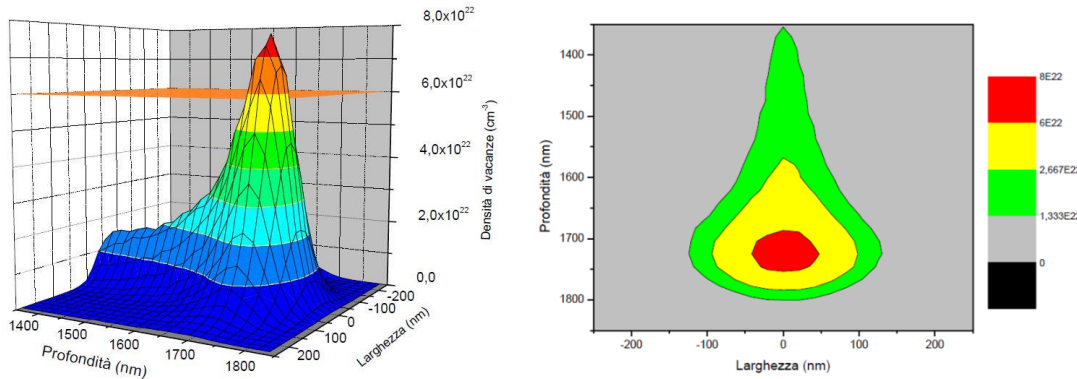
Sensoristica cellulare

Rivelazione del Potenziale d'azione



Verso la nano-scala

Maschere ad alta risoluzione → **Naocanali grafittici**



credits: F. Scaffidi Muta, F. Picollo, A. Battiato

credits: S. Rubanov (Uni Melbourne)

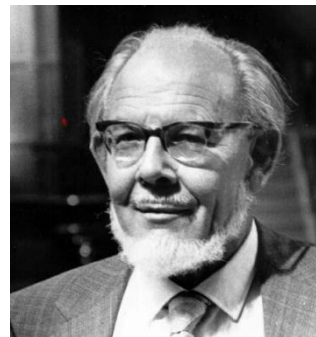
Fotonica

Difetti nel diamante: i “centri di colore”



Il diamante deve il suo fascino alle sue proprietà fisiche:

- ✓ **trasparenza:** ampia “gap proibita” ($E_g = 5.47 \text{ eV}$)
- ✓ **brillantezza:** alto indice di rifrazione ($n = 2.41$)
- ✓ **variabilità di colori:** presenza di impurezze (B, N, etc.) e difetti nel reticolo cristallino



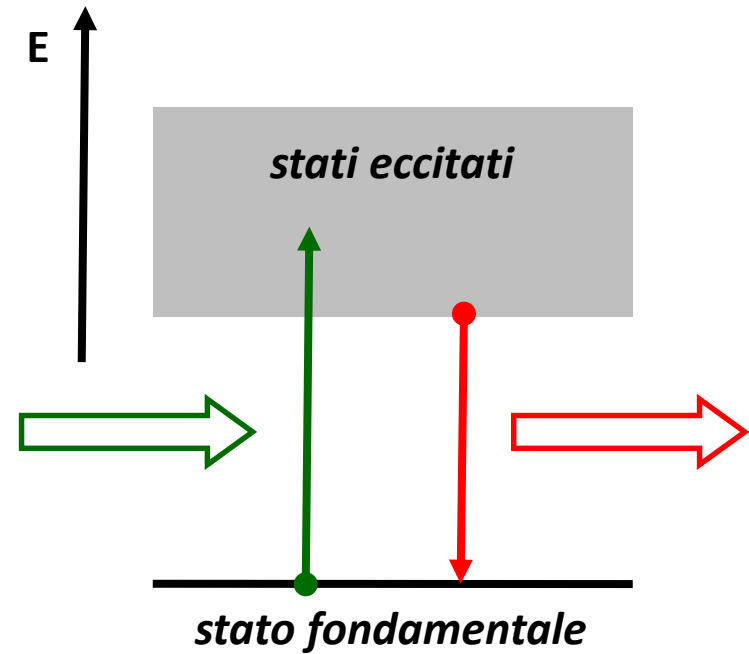
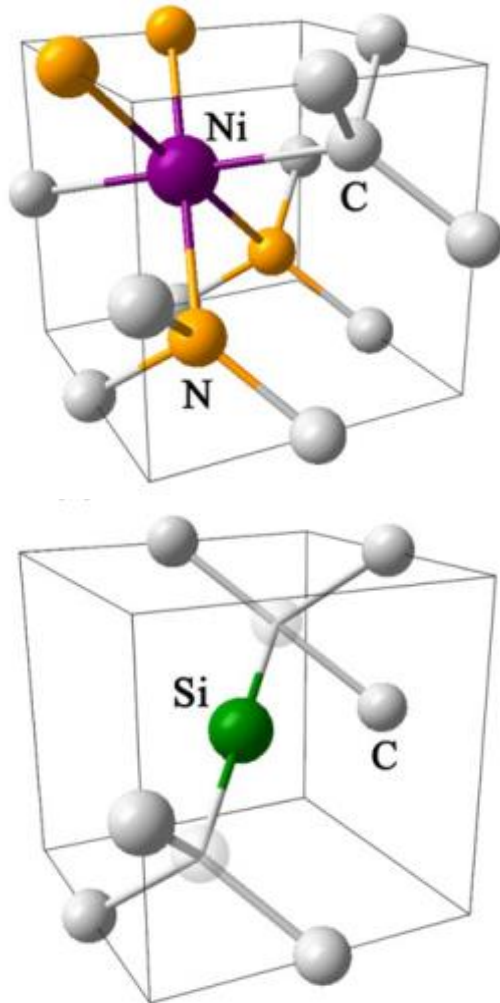
Sir F. C. Frank (1911-1998)

I **cristalli** sono come le **persone**: sono i **difetti** che li rendono interessanti!

Emettitori di singolo fotone

Centri di luminescenza:

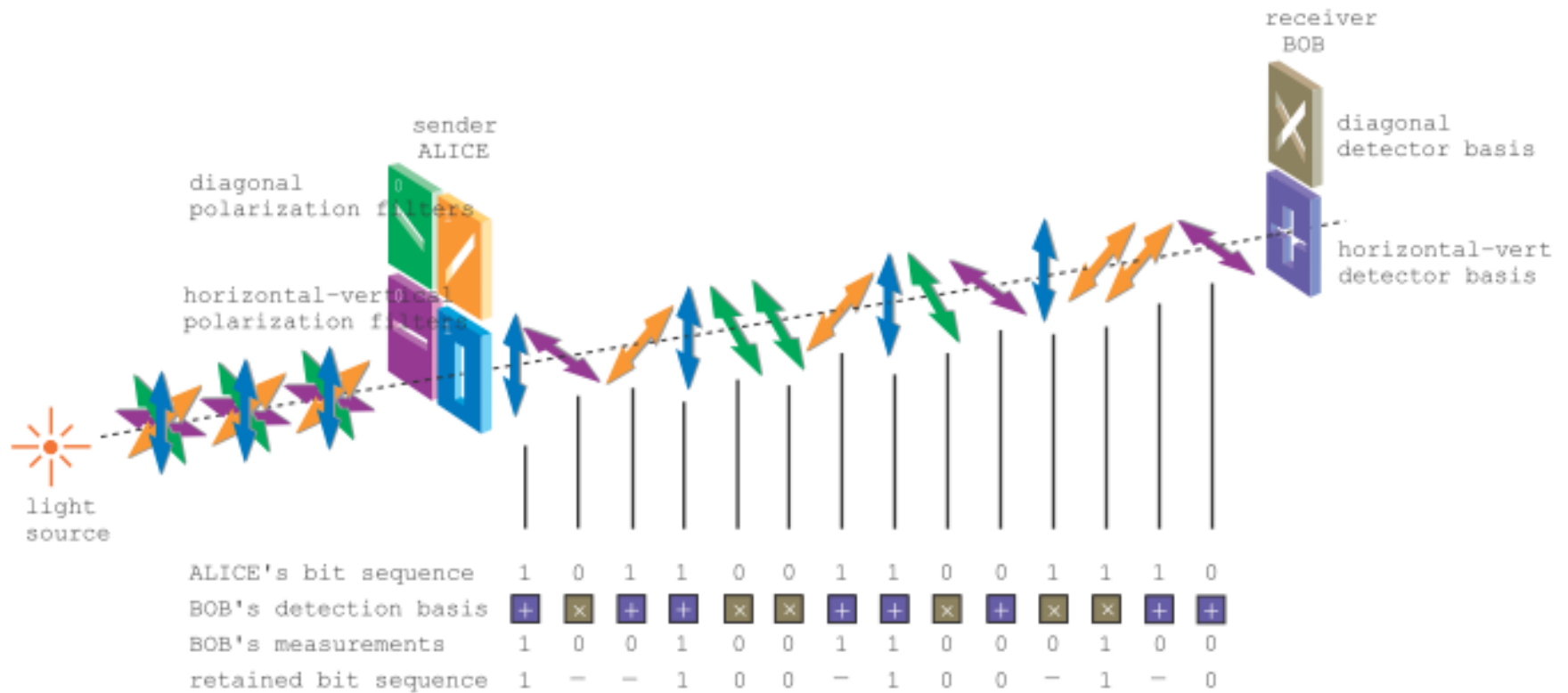
Difetti nella struttura cristallina dotati di **transizioni elettroniche radiative**



Emettitori di singolo fotone

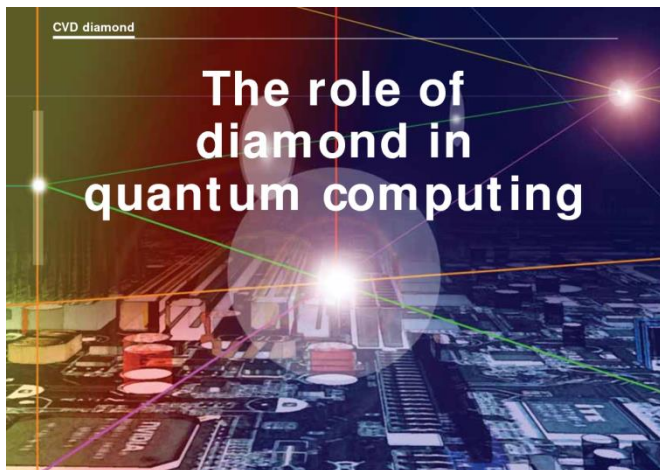
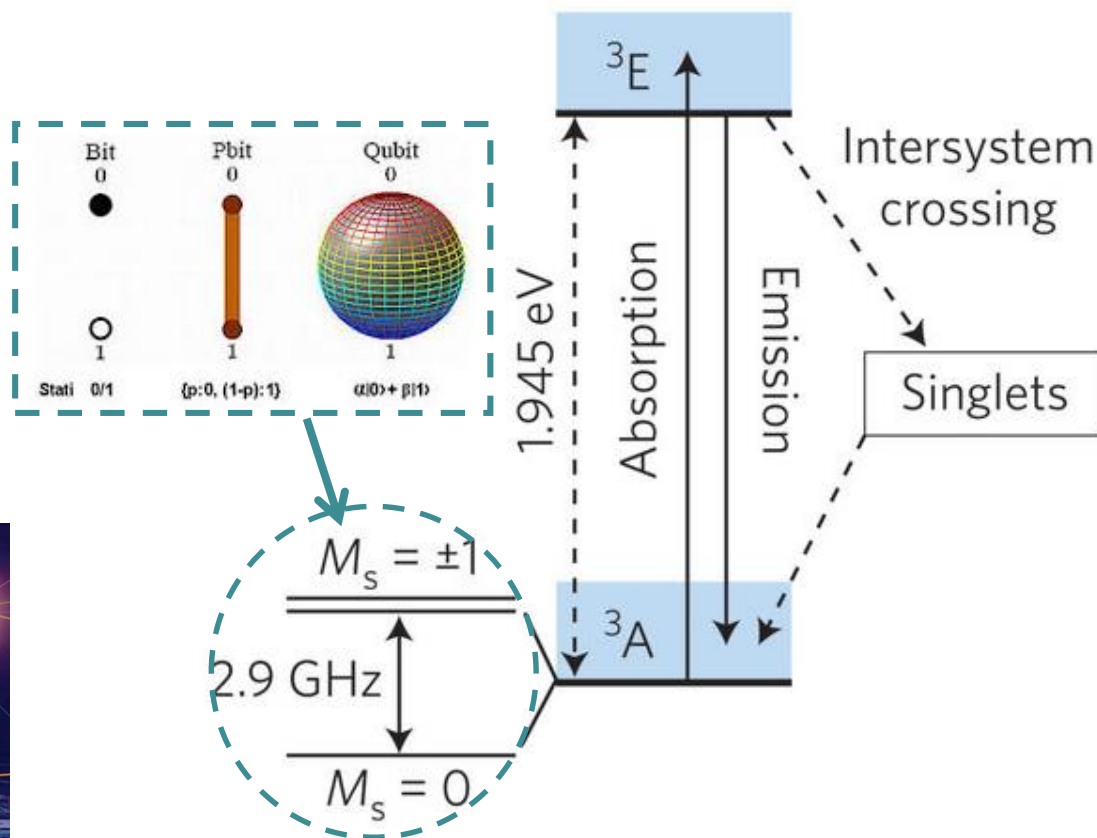
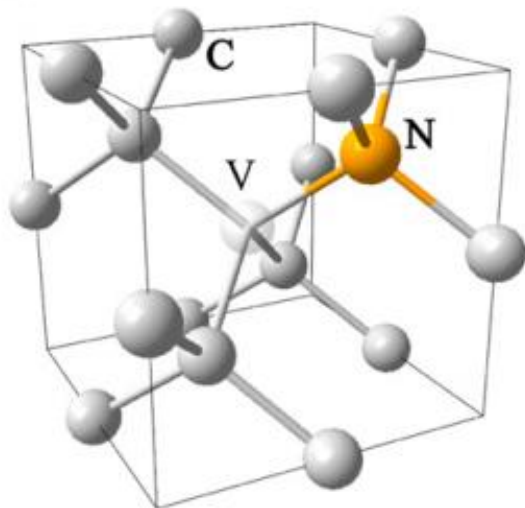
Se isolati, questi centri possono emettere **un fotone alla volta**

Applicazioni: **crittografia quantistica**



Il centro azoto-vacanza

Transizioni elettroniche radiative e **spin-sensitive**
a temperatura ambiente



Emettitori di singolo fotone

Creazione dei difetti
mediante **impiantazione ionica**

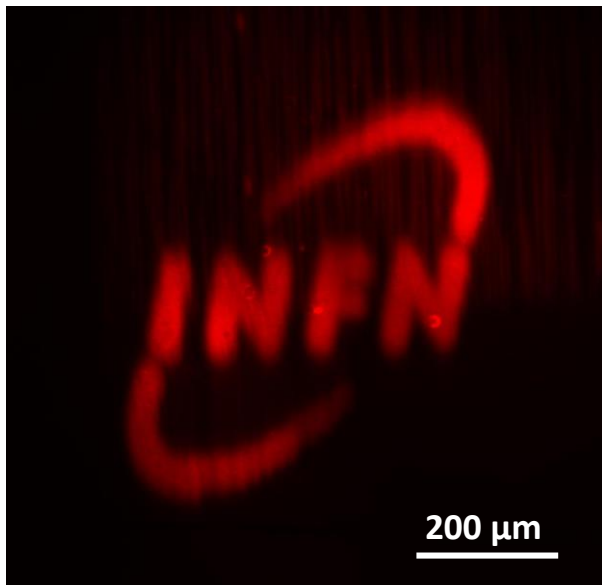
INFN – LNL & LABEC



RBI – LIBI

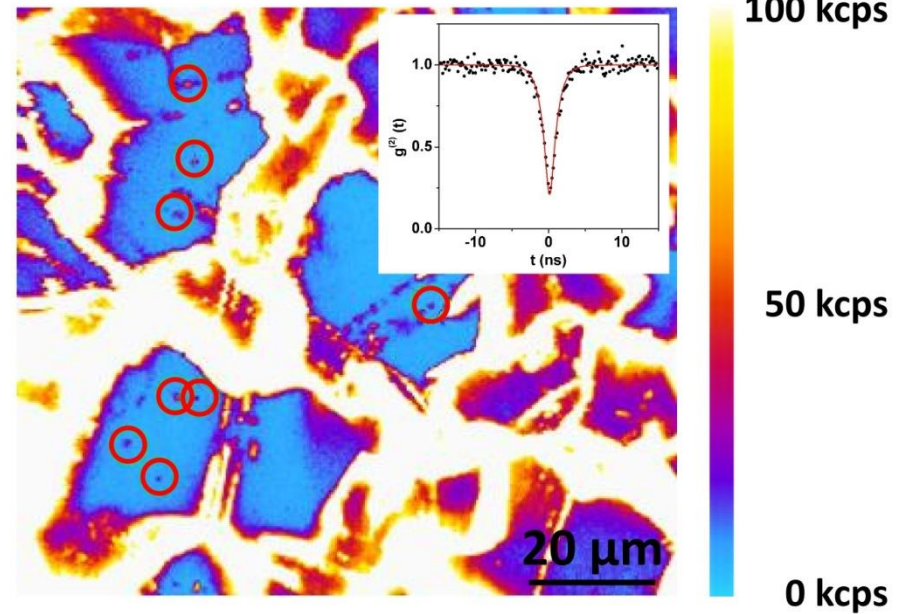


Uni Bochum – RUBION

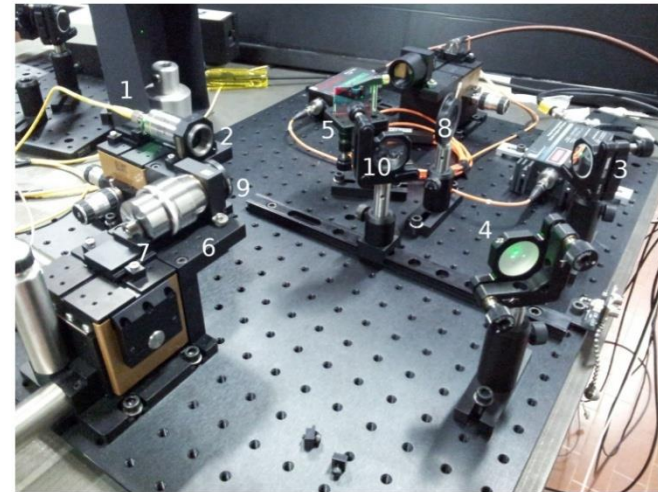
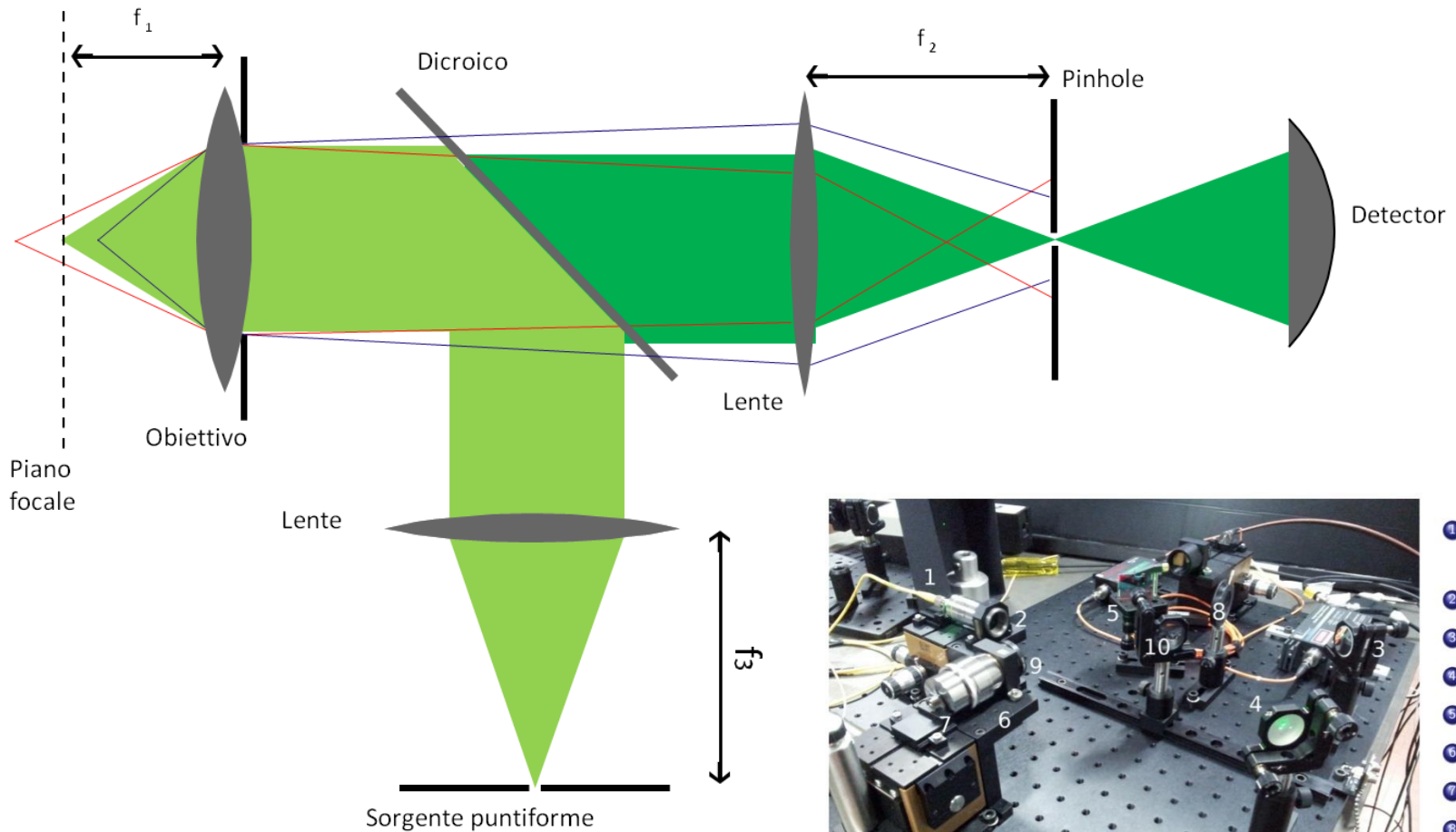


Mappatura di singoli centri
nel diamante

Microscopia confocale a singolo fotone

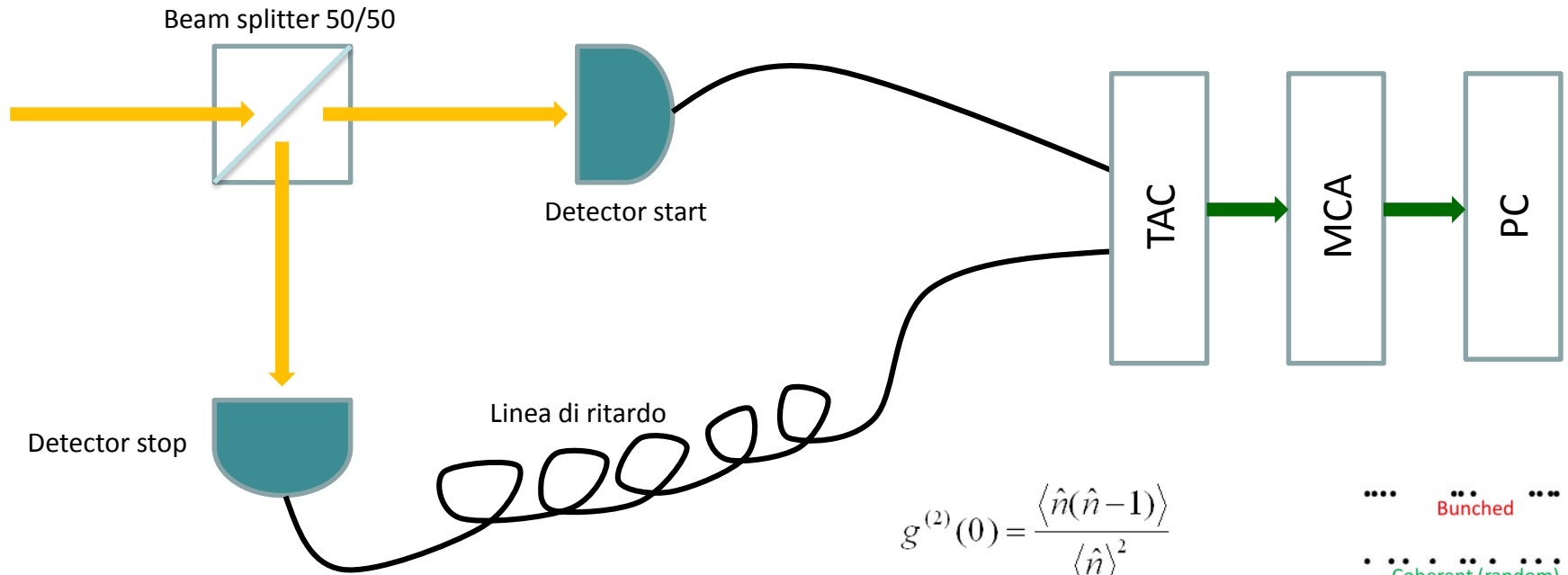


Microscopia confocale



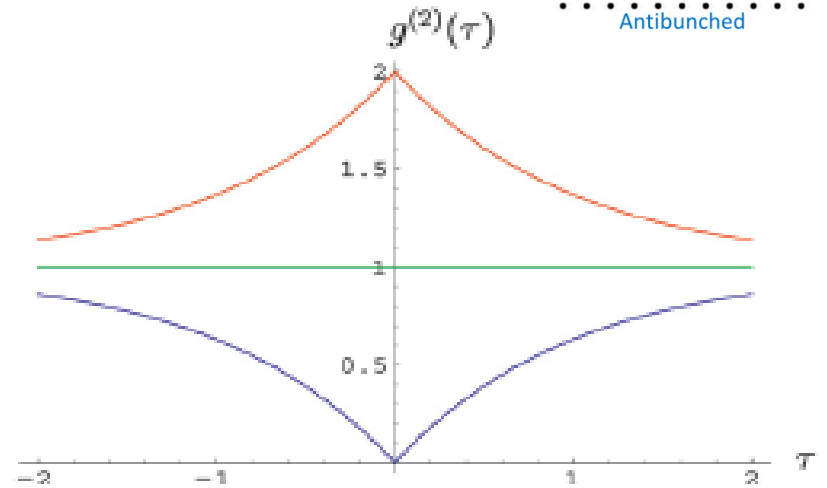
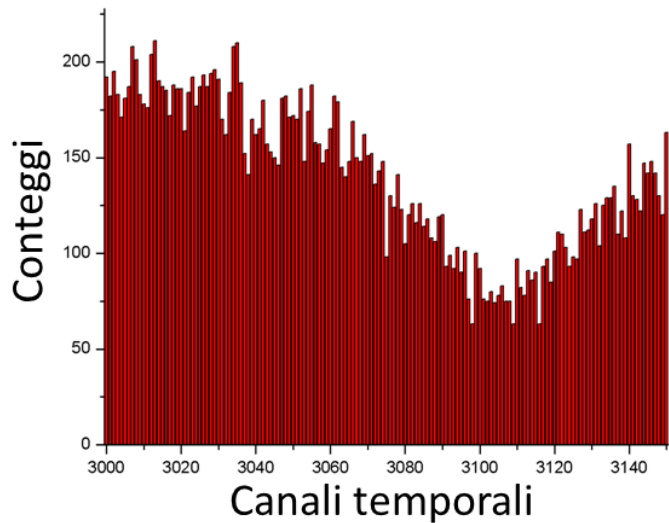
- 1 Fibra single mode
- 2 Obiettivo 4×
- 3 Specchio
- 4 Specchio
- 5 Dicroico
- 6 Piattaforma
- 7 Portacampioni
- 8 Iride
- 9 Obiettivo 100×
- 10 Beam splitter

Interferometria di Hanbury-Brown e Twiss

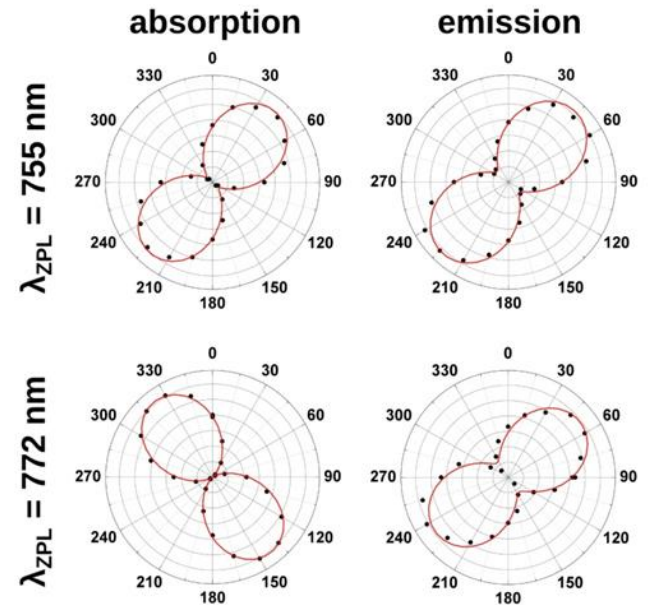
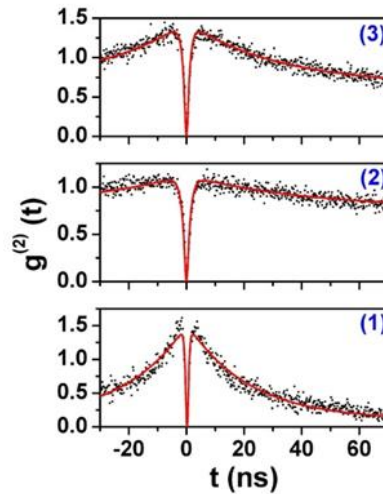
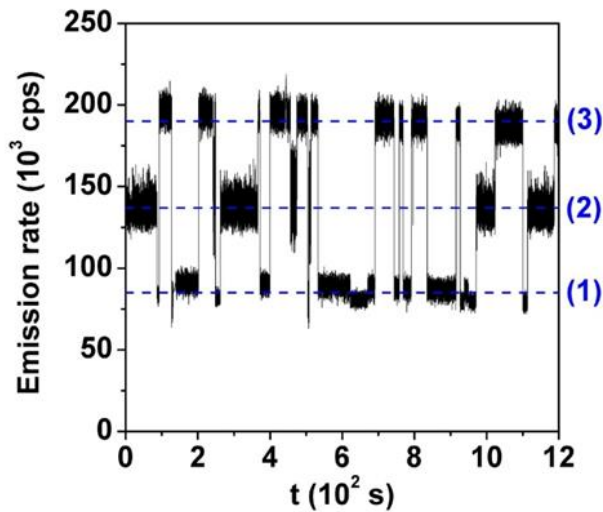
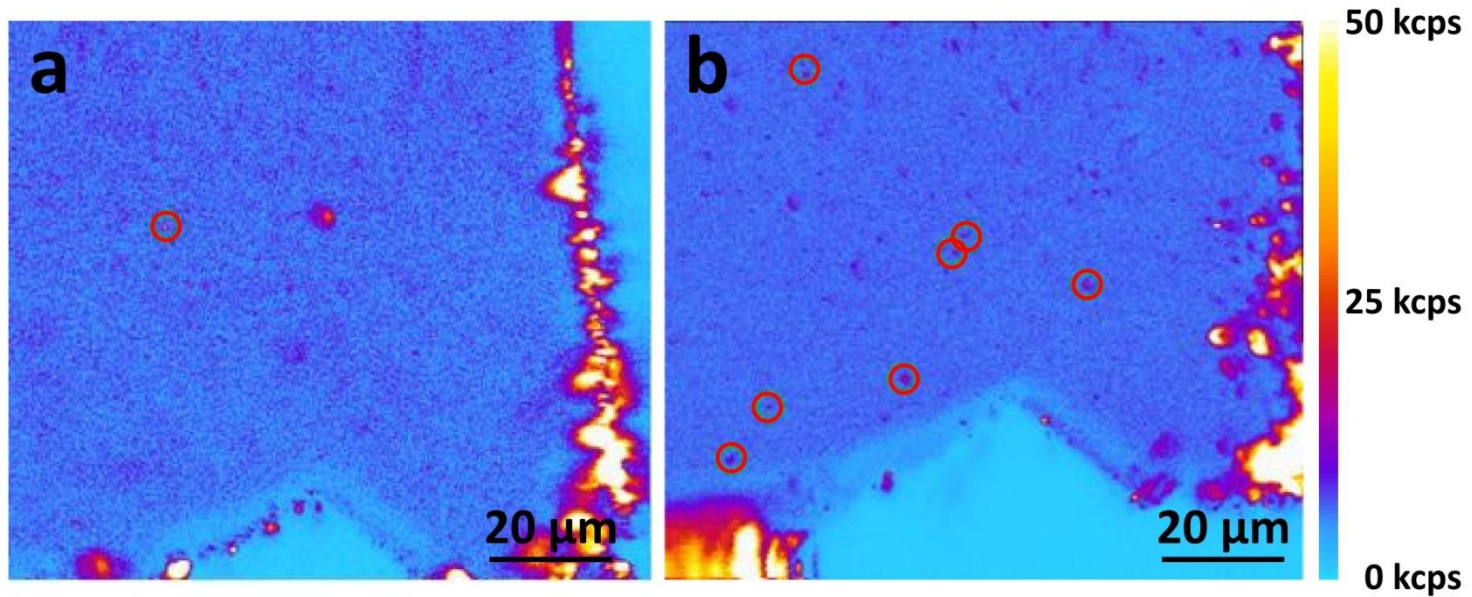


$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle \hat{n}(\hat{n}-1) \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2}$$

- Bunched
- Coherent (random)
- Antibunched

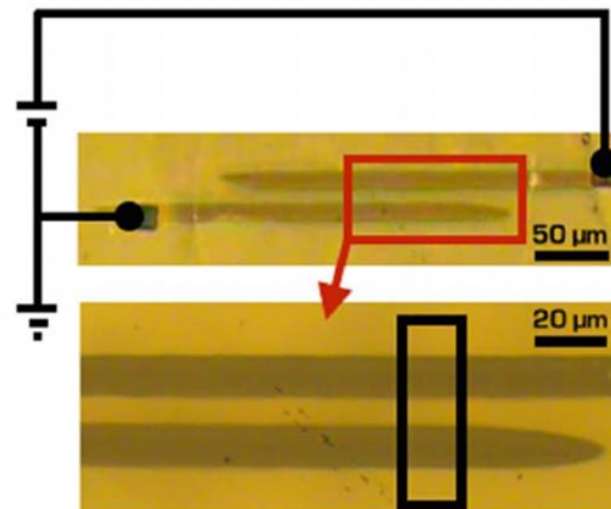
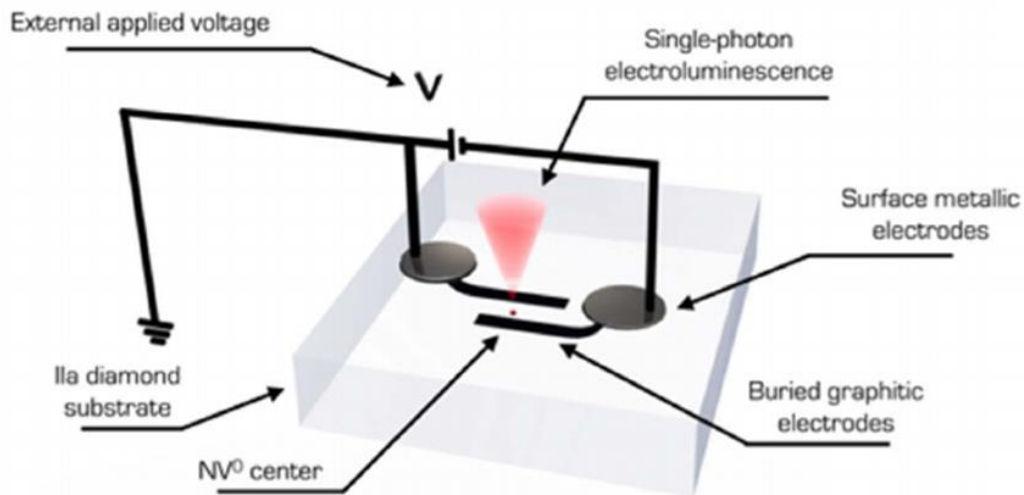


Singoli centri di colore NIR

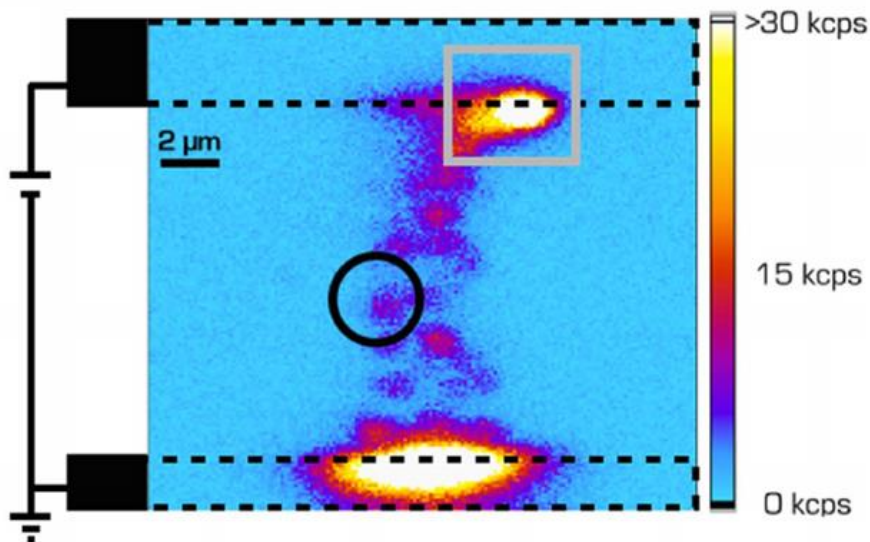


Emettitori elettro-stimolati

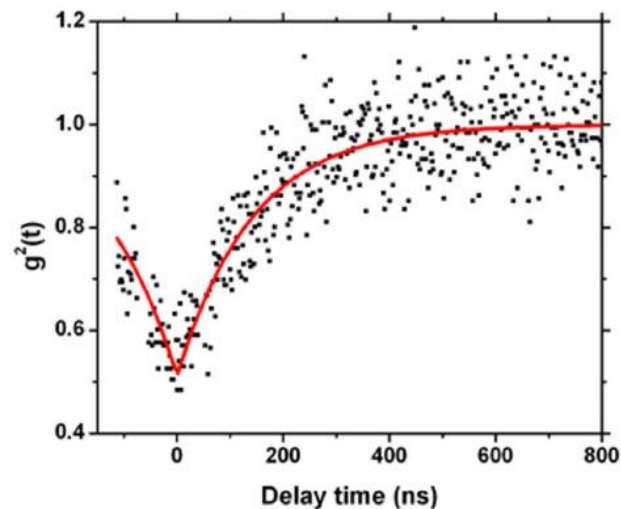
Canali grafici sepolti



Mappa EL confocale

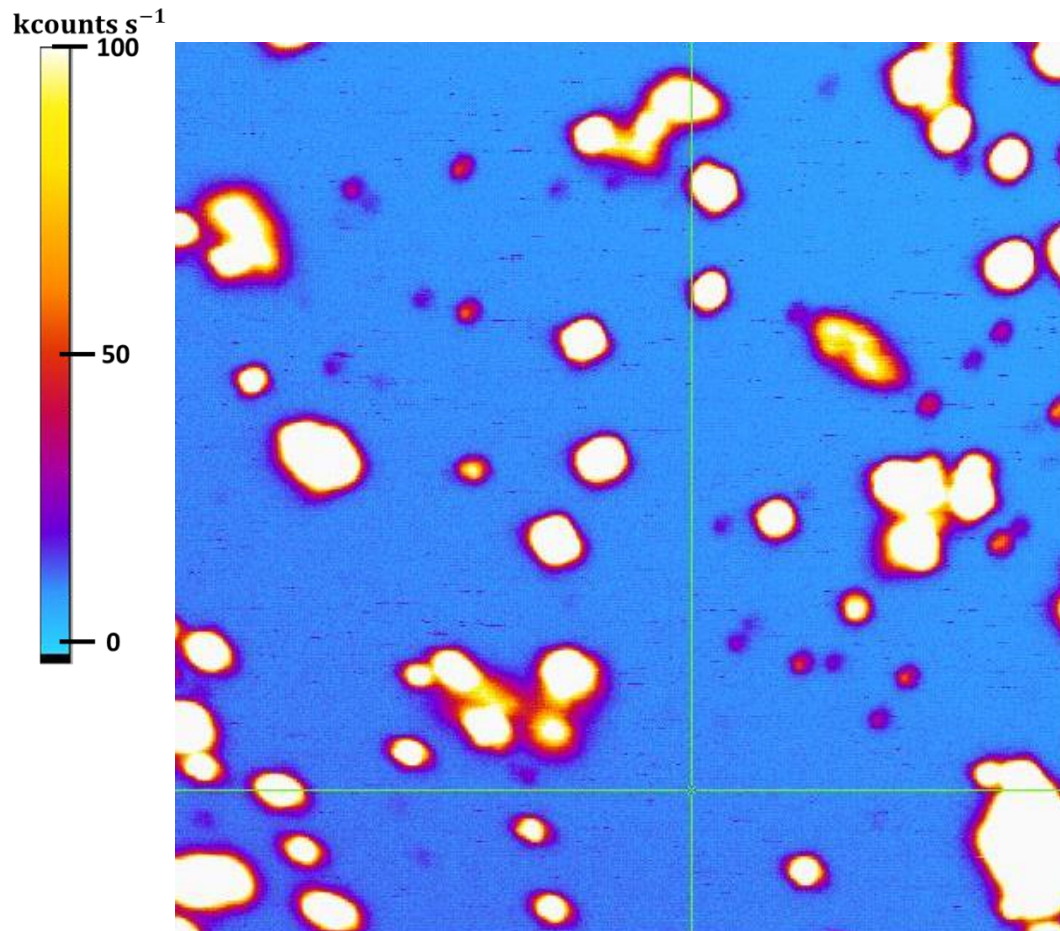


Funzione $g^{(2)}$

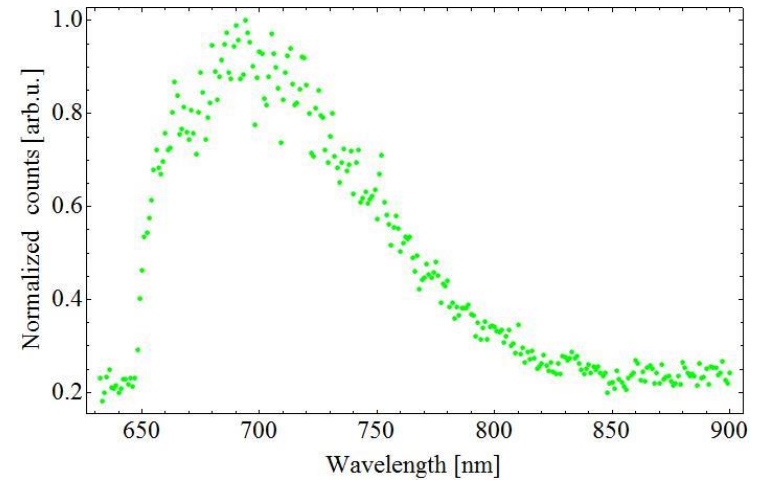


Nano-diamanti luminescenti

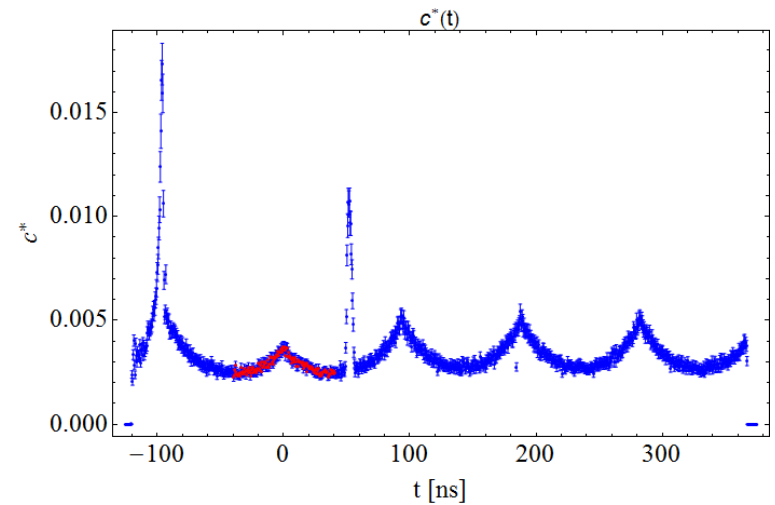
Mappa PL confocale



Spettro di emissione

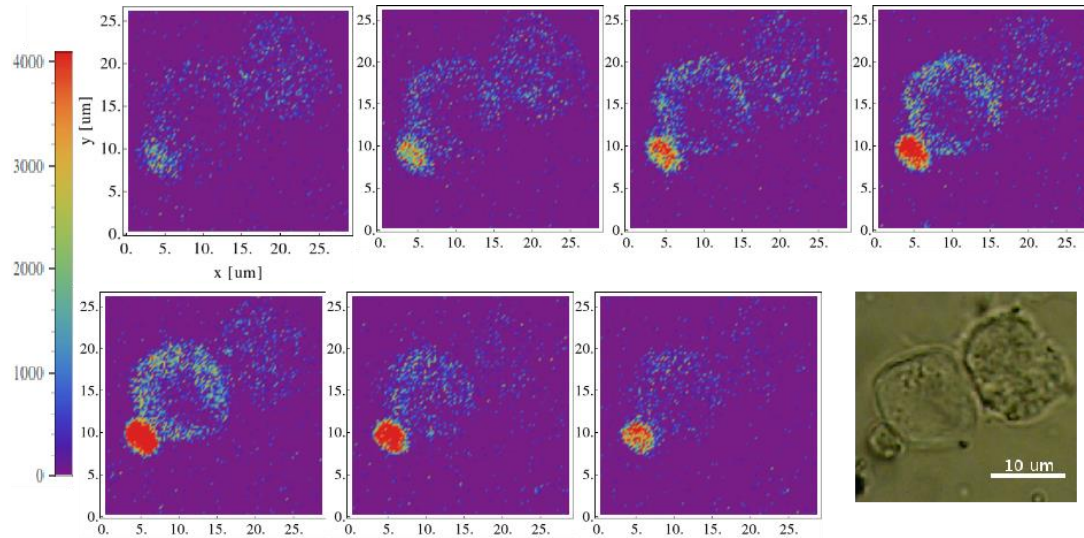


Funzione $g^{(2)}$

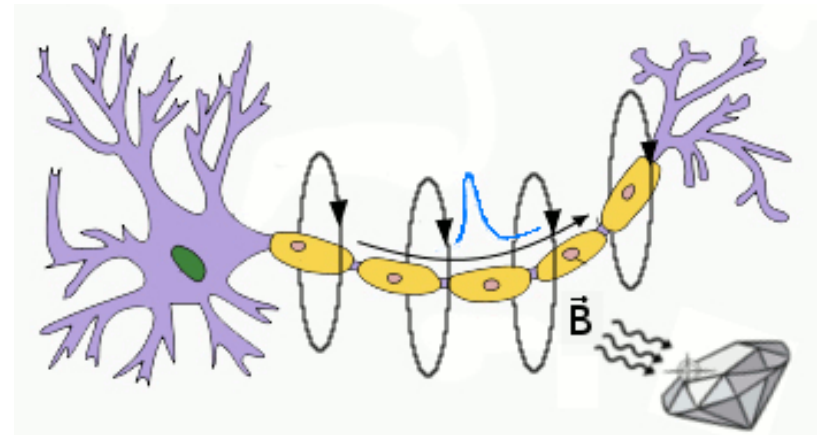
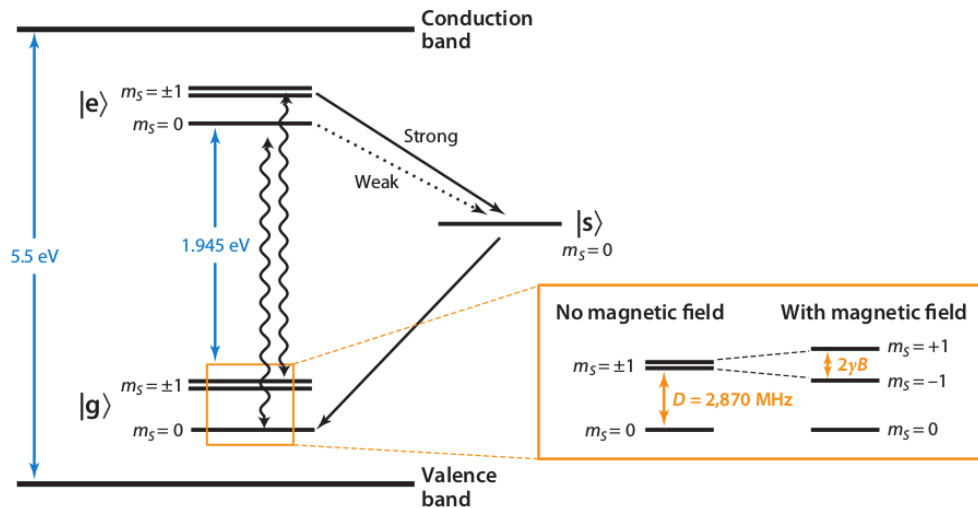


Nano-diamanti luminescenti

Internalizzazione nelle cellule cromaffini



Applicazioni nano-magnetometriche



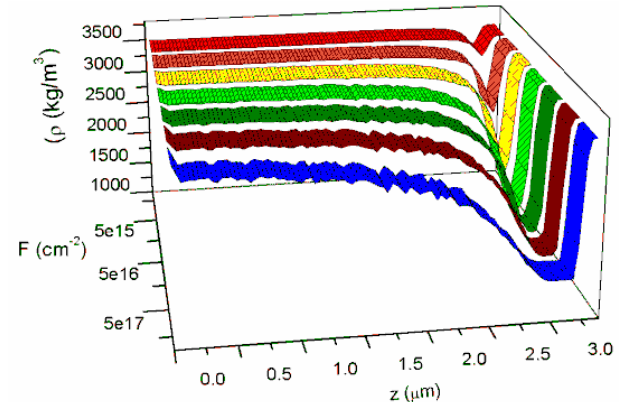
Attività numerico-modellistica – Mesoscala

Modelli semi-analitici e semi-empirici

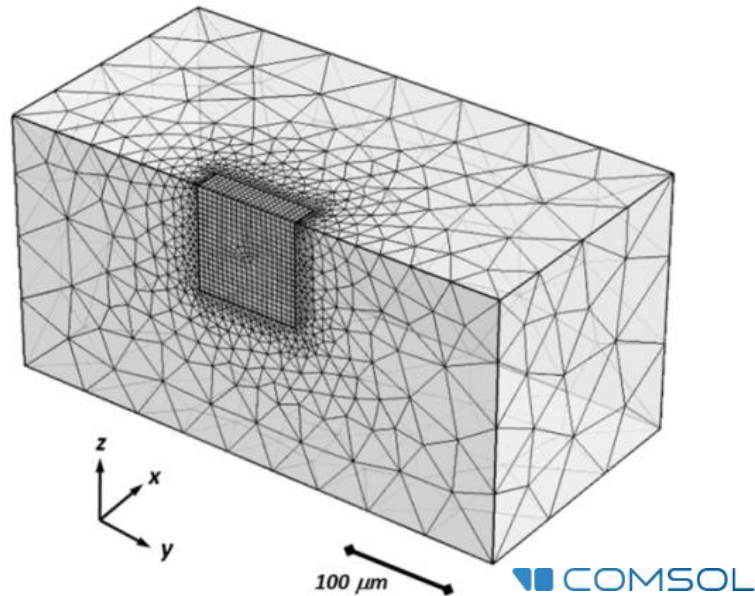
$$d\rho_v(F, z) = [1 - P_{REC}(z)] \cdot \lambda(z) \cdot dF = \left[1 - \frac{\rho_v(F, z)}{\alpha}\right] \cdot \lambda(z) \cdot dF$$

$$\rho(F, z) = \rho_d - \beta \cdot \rho_v(F, z) = \rho_d - \beta \cdot \alpha \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda(z) \cdot F}{\alpha}\right)\right]$$

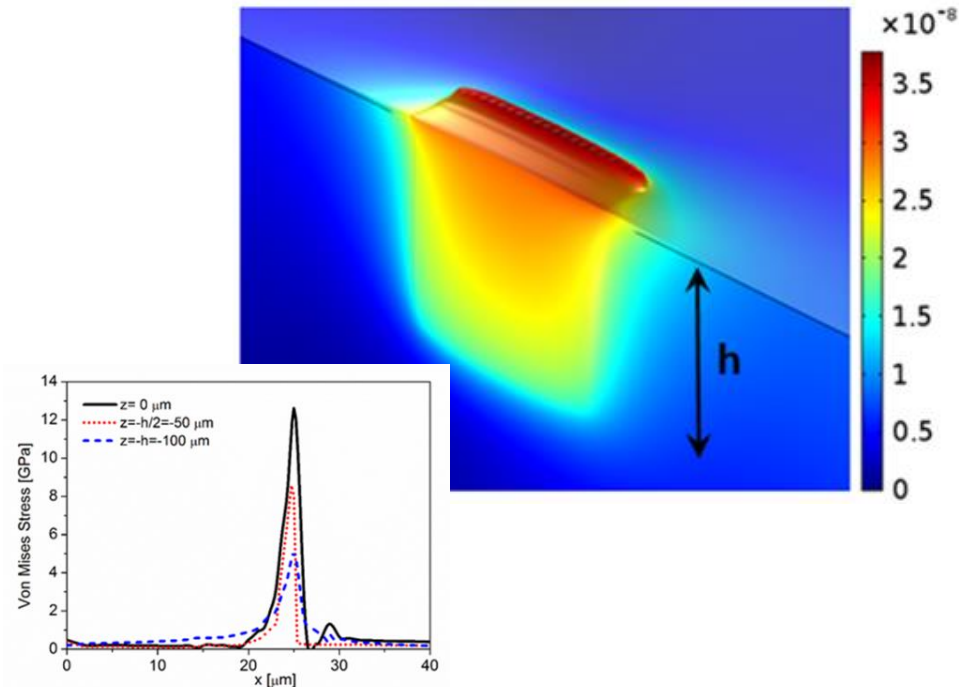
$$\rho(F, z) = \rho_d - (\rho_d - \rho_{ac}) \cdot \left(1 - e^{-\frac{F\lambda(z)}{\alpha}}\right)$$



Metodi agli elementi finiti (FEM)



Proprietà strutturali e meccaniche



Attività numerico-modellistica – Scala atomica

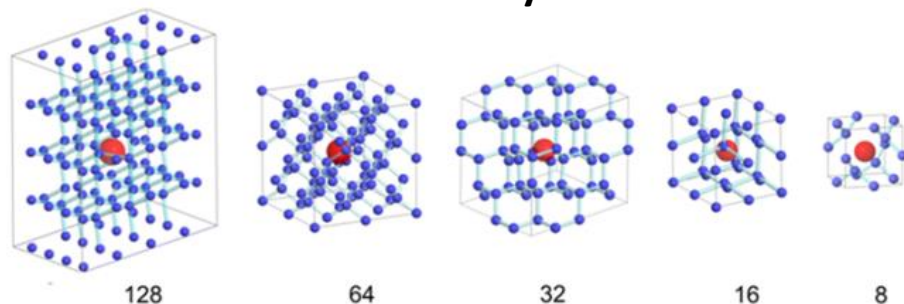
Metodi *ab initio* LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Software “Crystal”

$$\chi(\vec{x}, \omega) = \psi(\vec{x})\alpha(\omega)$$

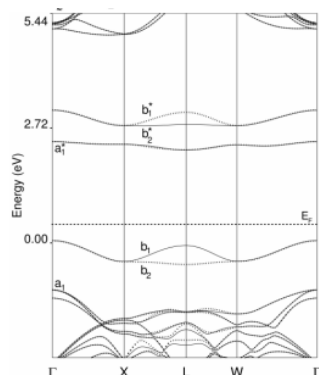
$$\Pi_k(x_1, \dots, x_N) = \chi_a(\vec{x}_1, \omega_1) \dots \chi_m(\vec{x}_N, \omega_N)$$

$$\Psi_k(x_1, \dots, x_N) = \sum_i (-1)^{P_i} P_i \Pi_k(x_1, \dots, x_N)$$

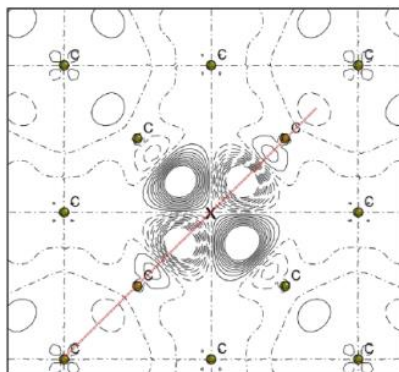


Proprietà elettriche, ottiche e meccaniche

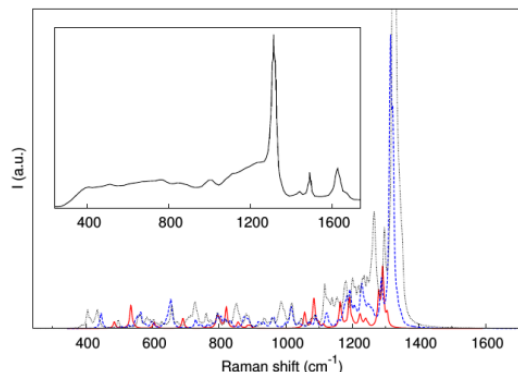
struttura a bande



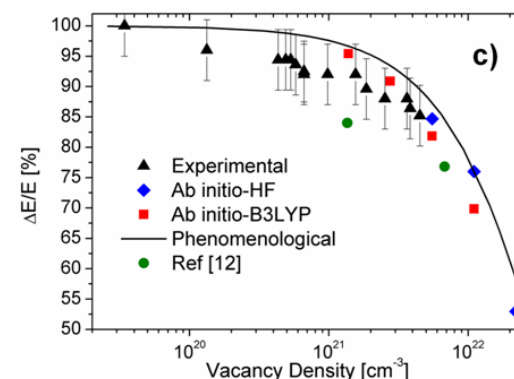
densità di spin



spettro Raman



modulo di Young



in collaborazione con il gruppo di Chimica Teorica (Dip. Chimica)

A large, faceted diamond ring is centered in the image. The ring features a prominent central diamond with a complex cut, and a smaller diamond set on the side. The background is a soft, light blue gradient.

Grazie per l'attenzione!