

DEPARTMENT OF
INFORMATION
ENGINEERING
UNIVERSITY OF PADOVA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA ELETTRONICA

Nanotubi di Carbonio: Struttura, Proprietà, Sintesi ed Applicazioni

A cura di:
DANIELE RUCATTI

Anno accademico 2012/2013

Indice

1	Introduzione	1
2	Struttura e classificazione dei nanotubi	3
2.1	Struttura dei SWCNT e notazione vettoriale	10
3	SWCNT, diagramma a bande e proprietà elettroniche	19
3.1	Diagramma a bande del grafene	19
3.2	Diagramma a bande di un SWCNT	23
3.2.1	Densità degli stati (DOS) di un SWCNT	30
3.3	Modifiche della struttura a bande	31
3.3.1	Effetti dovuti a deformazioni meccaniche	32
3.3.2	Effetti dovuti a campi magnetici esterni	34
3.4	Conduzione in nanotubi metallici e semiconduttori	35
3.4.1	Scattering e riduzione della conduttanza	38
3.4.2	Osservazioni sui MWCNT	42
4	Altre proprietà dei nanotubi di carbonio	43
4.1	Proprietà meccaniche	43
4.2	Proprietà termiche	45
4.3	Proprietà ottiche	46
4.3.1	Spettroscopia di assorbimento	47
4.3.2	Spettroscopia di fluorescenza	48
4.3.3	Spettroscopia Raman	49
5	Processi di produzione dei nanotubi di carbonio	57
5.1	Produzione per evaporazione ad arco (Arc Discharge Method)	57
5.2	Produzione per evaporazione laser (Laser Ablation Method)	59
5.3	Deposizione chimica in fase di vapore (Chemical Vapor Deposition)	60
5.4	Teorie sulla crescita dei nanotubi di carbonio	66
6	Alcuni esempi applicativi	73
6.1	Diodi e Transistor	73
6.1.1	Diodi a nanotubi	73
6.1.2	Transistor a nanotubi (CNTFET)	75
6.2	Film conduttivi trasparenti ed applicazioni in elettronica organica	78
6.2.1	Utilizzo nelle celle DSSC: non solo come elettrodi ma anche come catalizzatori	81
6.3	Celle fotovoltaiche: nanotubi come elemento “attivo”	83
6.4	Contatti e “VIA” per circuiti integrati	86
6.5	Materiali Innovativi	87

6.5.1	Materiali compositi a base di nanotubi	87
6.5.2	Filatura: realizzazione di fili estremamente resistenti	89
6.5.3	Trattamento di superfici e superfici super-idrofobiche	90
6.5.4	Aerogel di MWCNT	93
6.6	Sensori ed attuatori	94
6.6.1	Esempio di un sensore di forza	95
6.6.2	Esempio di un sensore di pressione	96
6.6.3	Sensori di gas e biosensori	97
6.6.4	Attuatori basati su forze elettrostatiche	99
6.6.5	Esempio di un attuatore rotazionale	102
6.6.6	Nano-bilancia ad oscillazione	104
6.7	Punte per AMF	106
6.8	Una vera nano-radio AM/FM a singolo nanotubo	108
6.9	Dispositivi ad emissione	112
6.9.1	Display ad emissione	113
6.9.2	Tubi a raggi X	115
7	Conclusioni	119
	Bibliografia	121

Capitolo 1

Introduzione

I nanotubi di carbonio sono noti sin dagli anni 50, tuttavia la loro rilevanza scientifica viene alla luce solo nei primi anni 90. Nel 1953 alcuni ricercatori russi pubblicano già articoli scientifici dove è chiaramente mostrato un tubo di grafite dal diametro di alcune decine di nanometri, tra gli anni 60 e 70 vengono studiate le fibre di carbonio e vengono pubblicati alcuni articoli dove vengono esaminati cilindri cavi formati da fogli di grafite arrotolati. Nel 1985 il chimico americano Richard E. Smalley scopre i fullereni: in particolari condizioni gli atomi di carbonio possono formare delle molecole stabili di forma sferica o ellissoidale molto simili ad un pallone da calcio. Il fullerene più noto è il C_{60} , composto da 60 atomi di carbonio arrangiati ordinatamente in strutture esagonali e pentagonali, le quali, unite formando una sorta di gabbia, costituiscono un fullerene sferico (buckyball), figura 1.2a. I fullereni costituiscono una nuova forma allotropica del carbonio, che prima era principalmente conosciuto solo nelle forme di diamante e grafite. I fullereni cilindrici rappresentano un caso particolare, essi vengono classificati come nanotubi di carbonio e sono chiamati anche buckytubes: la caratteristica che li distingue dal semplice fullerene è il fatto che la loro lunghezza è molto maggiore del loro diametro, ovvero hanno caratteristiche filiformi, sono cavi all'interno come, appunto, dei tubi. Essi possono essere chiusi o meno alle estremità, idealmente queste estremità sono costituite da semisfere (ovvero la metà di una buckyball).

Nel 1991 il giapponese Sumio Iijima (figura 1.1) “scopre” i nanotubi di carbonio ed identifica un metodo per poterli sintetizzare, utilizzando un sistema ad arco elettrico (già utilizzato anche negli studi sui fullereni). Successivamente altri gruppi di ricerca sparsi nel mondo si interessano all'argomento: vengono sviluppati altri sistemi di sintesi, basati ad esempio sulla deposizione chimica in fase di vapore (CVD), vengono investigate le proprietà elettriche, ottiche, meccaniche dei nanotubi.

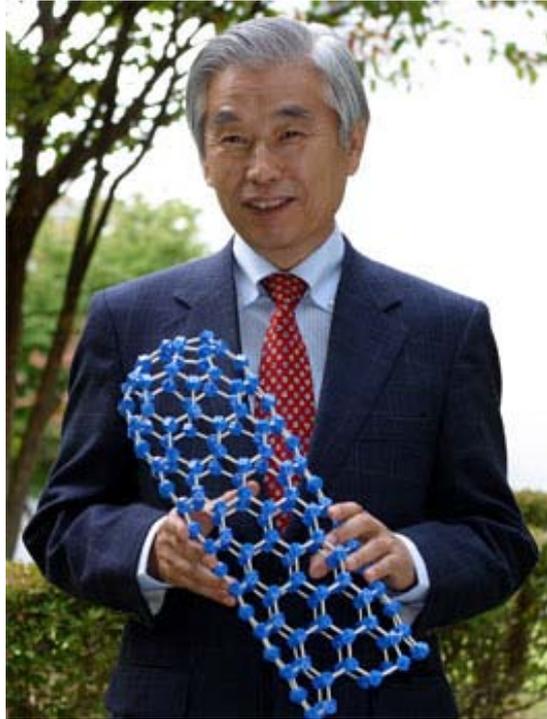
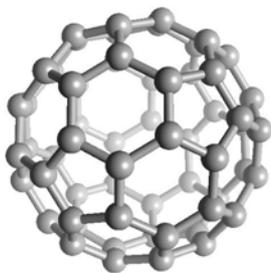
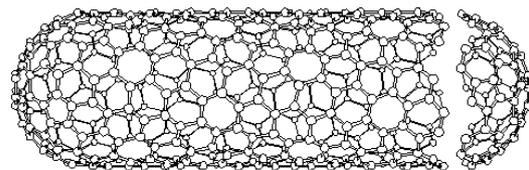


Figura 1.1: Sumio Iijima [2]

In particolare i nanotubi ideali a parete singola (SWCNT), figura 1.2b, hanno suscitato estremo interesse per via delle loro straordinarie proprietà elettroniche: i tubi, estremamente lunghi e dal diametro di pochi nanometri, possono essere considerati dei conduttori unidimensionali, il trasporto degli elettroni avviene in modo “balistico” all’interno del cilindro (trasporto quantico). I SWCNT inoltre presentano caratteristiche elettriche diverse a seconda della loro geometria, ovvero del diametro e di come sono “stati arrotolati”, possono comportarsi da conduttori oppure da semiconduttori. Recenti ricerche vedono i SWCNT impiegati in elettronica nella realizzazione di transistor, nelle celle fotovoltaiche, nei MEMS, vengono usati nel trattamento delle superfici (es. superfici idrofobiche...), per lo stoccaggio dell’idrogeno, per la realizzazione di aerogel... Questi sono solo alcuni dei campi di interesse, le applicazioni dei nanotubi sono molteplici e certamente vi saranno numerose sorprese negli studi futuri.



(a) Buckyball C_{60} [2]



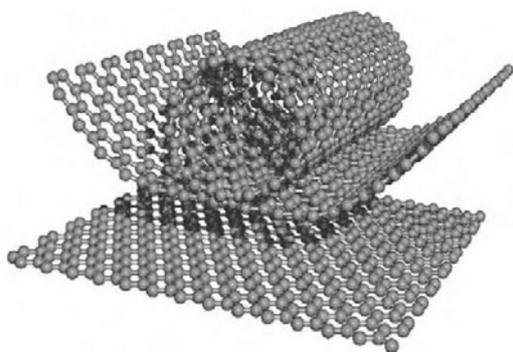
(b) Nanotubo di carbonio (buckytube) [2]

Figura 1.2: Fullereni e nanotubi

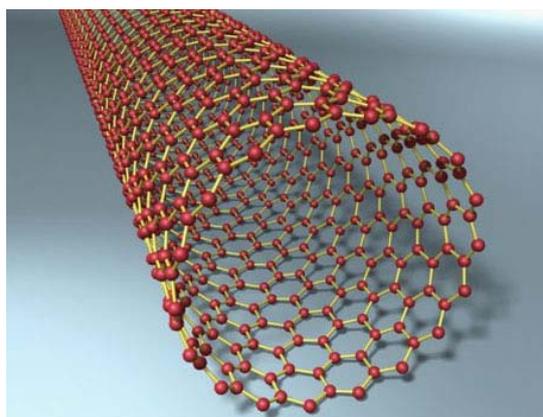
Capitolo 2

Struttura e classificazione dei nanotubi

I nanotubi di carbonio possono essere classificati in due grandi categorie: i nanotubi a parete singola (Single Walled Carbon Nanotubes, o SWCNT) ed i nanotubi a parete multipla (Multi Walled Carbon Nanotubes, o MWCNT). I nanotubi di carbonio a parete singola possono essere generati da un foglio di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, come mostrato in figura 2.1. Il diametro dei SWCNT può variare da 1 a 10 nanometri circa. I nanotubi a parete multipla sono formati da SWCNT concentrici, ovvero più cilindri uno all'interno dell'altro. Il diametro di questi nanotubi risulta essere maggiore rispetto a quelli a parete singola ($> 10nm$) e cresce proporzionalmente al numero di pareti. Le pareti interne dei MWCNT possono o meno interagire formando dei legami, la presenza inoltre di eventuali difetti rende molto labile il confine tra i MWCNT ed i comuni filamenti di carbonio. Un caso particolare di nanotubo a pareti multiple è il DWCNT, ovvero il nanotubo a parete doppia (Double Wall): in questo caso vi sono solamente due SWCNT concentrici. Questa struttura è di particolare interesse per alcune applicazioni, ad esempio è possibile utilizzare il DWCNT come tubo telescopico, facendo fuoriuscire la parete interna, realizzando così nano-macchine (nano-molle, nano-ammortizzatori), sensori, ecc. In figura 2.2 si riportano un nanotubo SWCNT, un nanotubo MWCNT ed un nanotubo DWCNT.



(a) Costruzione del nanotubo



(b) Esempio di nanotubo a parete singola

Figura 2.1: Nanotubo a parete singola [2]

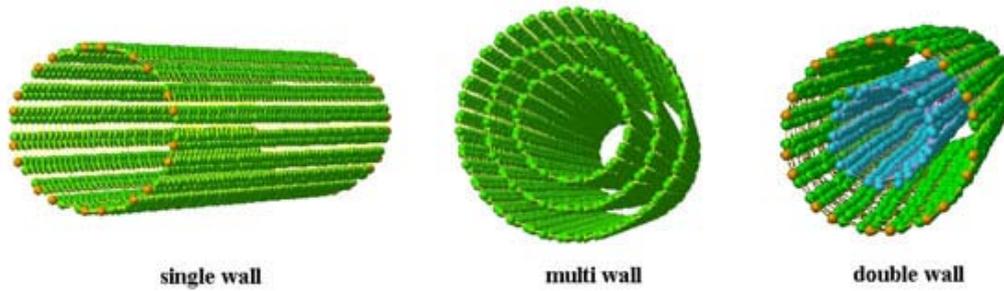


Figura 2.2: Confronto nanotubi SWCNT, MWCNT e DWCNT [2]

I nanotubi a parete singola sono a sua volta suddivisi in tre tipologie, a seconda di come il foglio di grafene viene arrotolato:

- Nanotubi “Armchair”
- Nanotubi “Zig-Zag”
- Nanotubi “Chiral”

La figura 2.3 rende più chiara questa suddivisione: se il foglio di grafene viene arrotolato facendo coincidere i bordi destro e sinistro si ottiene un nanotubo di tipo “Zig-Zag”, se invece il foglio viene arrotolato facendo coincidere il bordo superiore con quello inferiore si ottiene il nanotubo “Armchair”. Tutti i casi intermedi portano invece a nanotubi di tipo “Chiral”. Le proprietà elettroniche dei tre diversi tipi di nanotubi differiscono, ad esempio i nanotubi di tipo “Armchair” presentano comportamento conduttore, mentre i nanotubi “Zig Zag” e “Chiral” possono comportarsi sia da conduttori che da semiconduttori a seconda del diametro e da come vengono arrotolati. La suddivisione dei nanotubi SWCNT sarà oggetto di approfondimento della sezione 2.1, dove verrà illustrato un metodo più formale per classificare i SWCNT, basato sulla definizione di vettori nel piano del grafene.

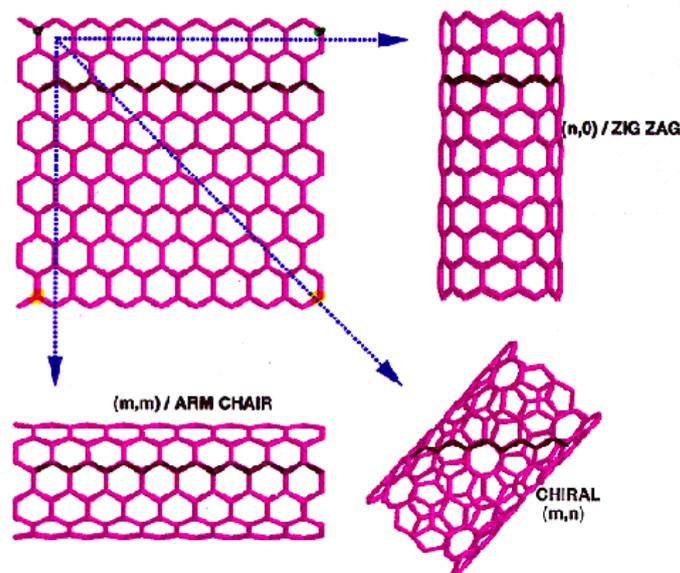


Figura 2.3: Tipologie di nanotubi a parete singola [2]

Per quanto riguarda invece i nanotubi a parete multipla, essi possono essere suddivisi in due categorie:

Tipologia “Swiss Roll” I MWCNT di questo tipo si presentano come un foglio di grafene arrotolato a spirale, ovvero le pareti del tubo non sono formate da tubi discreti concentrici. Le pareti del tubo anche in questo caso possono interagire o meno tramite legami. Un esempio di tipologia “Swiss Roll” è riportata in figura 2.4a.

Tipologia “Russian Doll” Come dice la parola, si tratta di MWCNT le cui pareti sono costituite effettivamente da singoli nanotubi concentrici, proprio come una matryoska russa. Un esempio illustrativo è riportato in figura 2.4b, si noti che questo tipo di nanotubo è quello genericamente (e implicitamente) considerato quando si parla di MWCNT. I tubi concentrici possono essere visti come singoli SWCNT di diverso tipo/diametro.

Tipologia Mista Si possono infine avere nanotubi a pareti multiple la cui struttura è un misto delle tipologie “Swiss” e “Russian”.

I MWCNT di tipo “Russian Doll” sono i più comuni, infatti studi sperimentali hanno dimostrato che i metodi di produzione attualmente usati, in particolare quello dell’evaporazione ad arco, portano prevalentemente a nanotubi di questa tipologia.

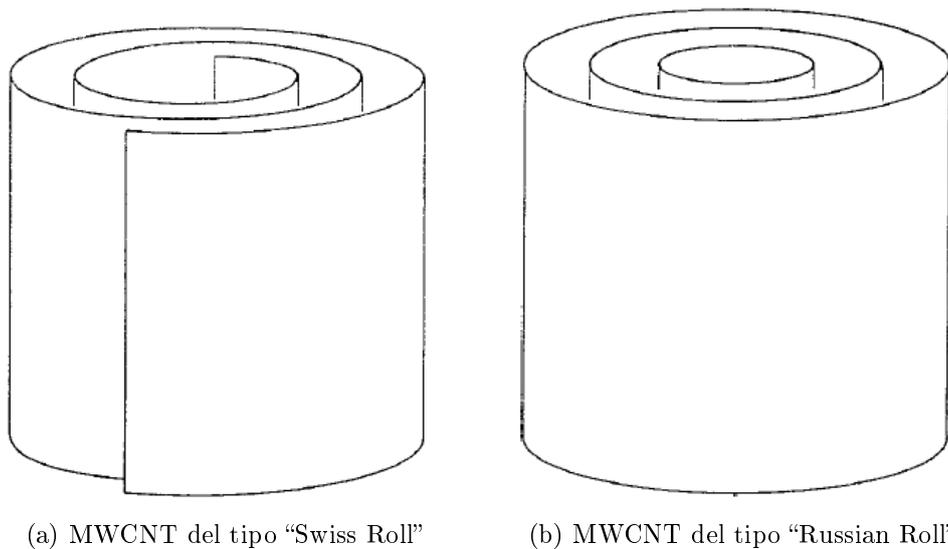


Figura 2.4: Tipologie di nanotubi a parete multipla [3]

In figura 2.5 vengono mostrate alcune immagini ottenute con il microscopio elettronico a trasmissione (TEM): a sinistra si possono osservare dei nanotubi a parete singola (casi a e b) ed un nanotubo a parete doppia (caso c) di dimensioni, rispettivamente, $3.2nm$ e $4nm$. Sulla destra invece si possono osservare un nanotubo MWCNT di dimensioni pari a circa $10nm$ ed una foresta di MWCNT allineati verticalmente. Come si vedrà, un modo per produrre nanotubi allineati su un substrato è quello di utilizzare tecniche basate sulla CVD (deposizione chimica in fase di vapore).

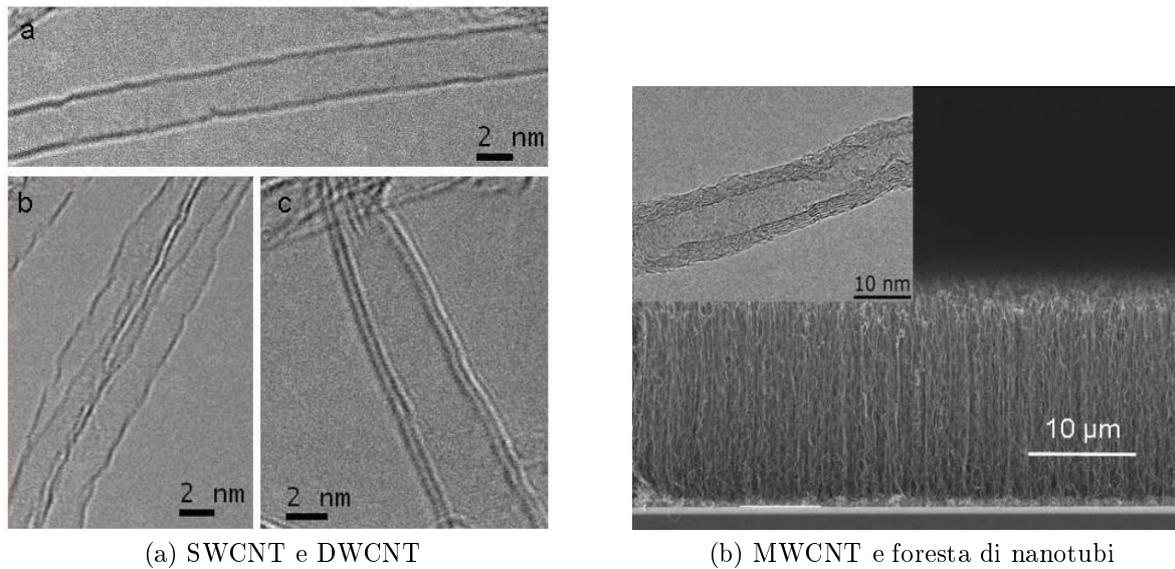


Figura 2.5: Nanotubi visti al TEM [2]

Nelle figure 2.6 e 2.7 sono riportate altre immagini di nanotubi: in figura 2.6 in particolare si può osservare una delle prime immagini di Iijima, MWCNT accresciuti con il metodo “ad arco”. In figura 2.7 invece si può notare come spesso i nanotubi ottenuti differiscano notevolmente dall’idealità, presentando difetti o, come in questo caso, compartimenti interni.

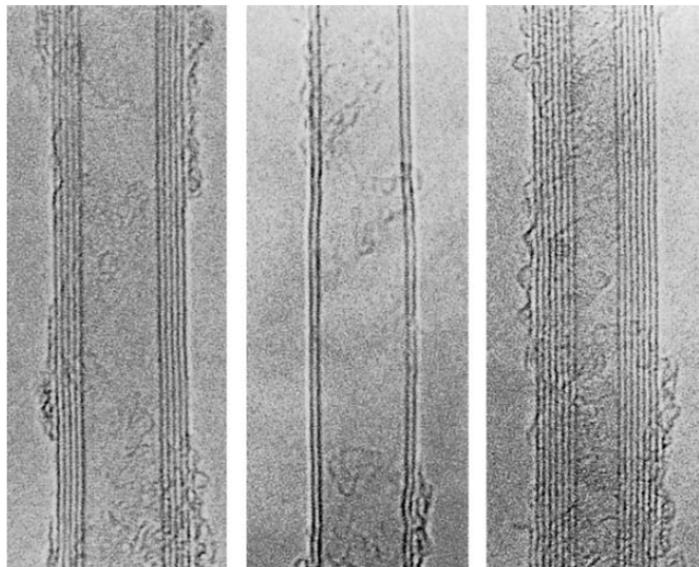


Figura 2.6: Prime immagini dei nanotubi di Iijima (Scala 5nm) [3]

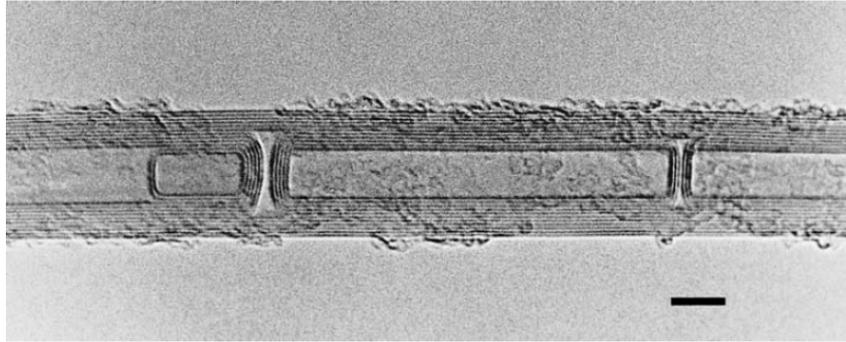


Figura 2.7: MWCNT con compartimenti interni (Scala 5nm) [3]

Differenze sostanziali dall'idealità vi sono anche nelle “cupole di chiusura” dei nanotubi: le estremità dei nanotubi possono chiudersi in molti modi differenti, dipendenti dalla tipologia del tubo e dal suo diametro, dalla presenza di difetti ed impurezze, dal metodo usato per l'accrescimento... Più il nanotubo presenta un diametro grande, più sono le combinazioni possibili per la disposizione degli atomi che costituiscono le “cupole” alle estremità, se il nanotubo è a parete multipla poi le cose si complicano notevolmente (studi teorici e sperimentali sono riportati in [3]). Per quanto riguarda i SWCNT è stato possibile calcolare le possibili differenti strutture delle cupole di chiusura in base al tipo di nanotubo (armchair, chiral, zigzag) ed al diametro, sfruttando semplicemente relazioni geometriche compatibili con la struttura del reticolo: le cupole idealmente sono costituite dalle celle esagonali e pentagonali, le varie combinazioni quindi sono date da tutte le possibili cupole ottenibili con un numero intero di celle pentagonali/esagonali costituite dagli atomi di carbonio. Gli unici nanotubi che presentano una sola combinazione possibile, ovvero la cupola è composta da mezza buckyball (o C_{60}), sono il SWCNT ZigZag (9,0) ed il SWCNT Armchair (5,5). Un esempio che mostra possibili cupole ottenibili per un nanotubo ZigZag (10,0) è mostrato in figura 2.8 (il significato degli indici verrà chiarito nella sezione 2.1). In ogni caso nei nanotubi reali le chiusure possono essere anche “non ben definite”, ovvero non appartenere alle strutture ideali teorizzate (ad esempio forme coniche allungate, nella maggior parte dei casi non simmetriche). Chiusure non ideali si evidenziano principalmente nei MWCNT, dove le cupole di chiusura sono costituite da pareti multiple: in questi casi le chiusure possono dare luogo a piccoli compartimenti, come mostrato in figura 2.9.

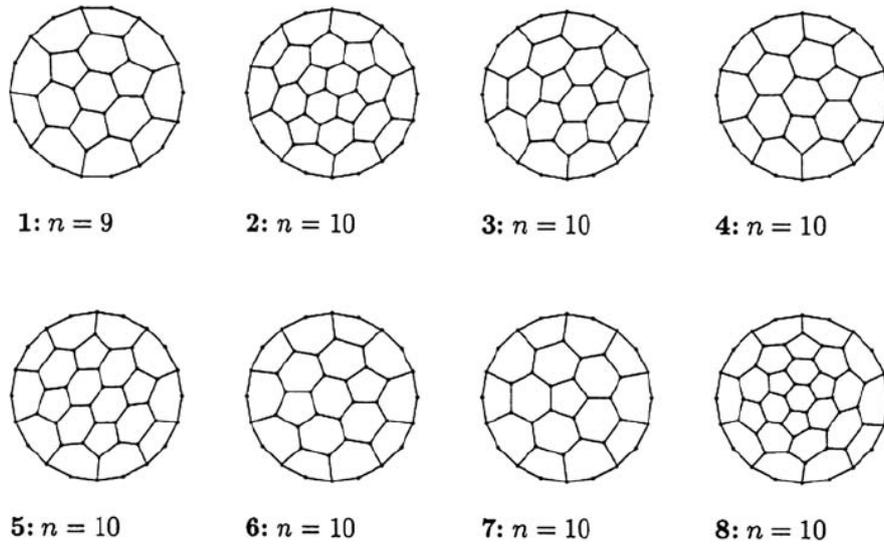
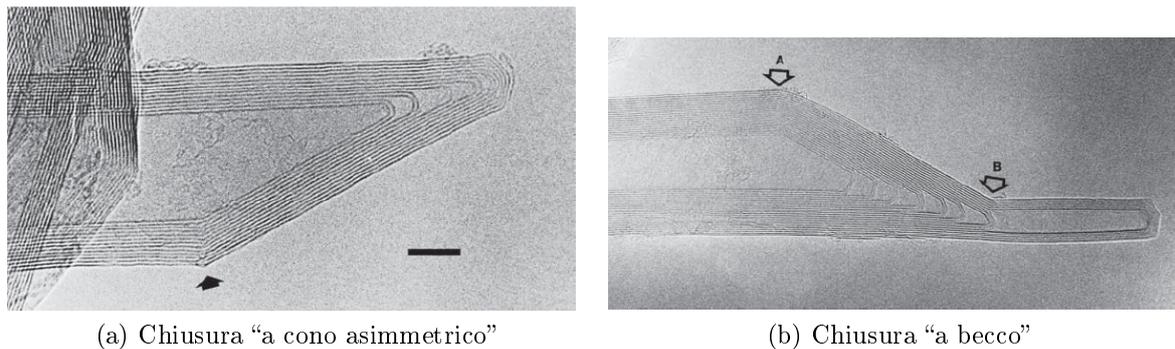

 Figura 2.8: Possibili cupole ideali per SWCNT di tipo ZigZag $(n,0)$ [3]


Figura 2.9: Chiusure non ideali nei MWCNT (scala 5nm) [3]

Lungo le pareti dei nanotubi possono esistere tutta una serie di difetti, come ad esempio la vacanza di un atomo nel reticolo, oppure la presenza di un atomo di troppo. In entrambi i casi si ha una deformazione del tubo ed una variazione delle sue proprietà. Possono anche formarsi nanotubi ramificati, oppure nanotubi con sporgenze, variazioni nel diametro dei nanotubi lungo la loro lunghezza... Ad esempio in figura 2.12a è rappresentato il caso di un tubo armchair $(5,5)$ che si deforma in un zigzag $(9,0)$. Questo causa la variazione delle proprietà del nanotubo complessivo, ad esempio il comportamento metallico/semiconduttore. Un altro tipo di difetto che può capitare in un nanotubo, o in generale in un reticolo a “celle esagonali”, è quello noto come riarrangiamento Stone-Wales, o anche difetto “5-7-7-5”: una coppia di atomi di carbonio adiacenti subiscono una rotazione che causa la formazione di celle pentagonali ed ettagonali, o meglio la trasformazione di quattro celle esagonali in due celle ettagonali e due pentagonali, come illustrato in figura 2.11. Per studiare le caratteristiche dei nanotubi vengono usati opportuni software di simulazione, che permettono di analizzare anche gli effetti dovuti ai difetti.

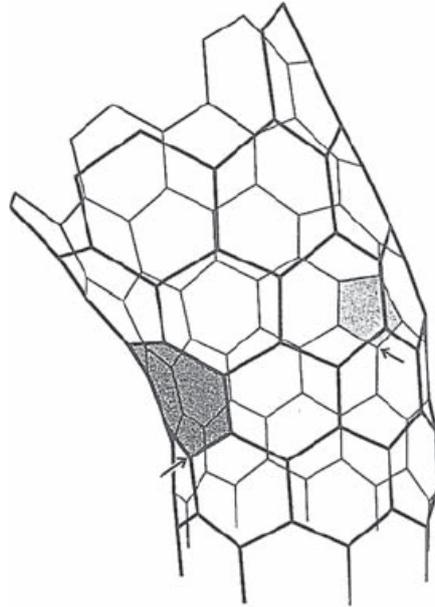


Figura 2.10: Deformazione di un nanotubo armchair (5,5) in un nanotubo zigzag (9,0) [3]

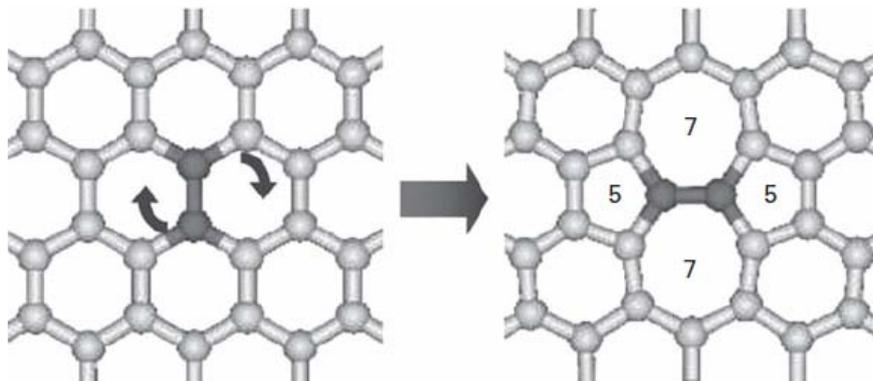
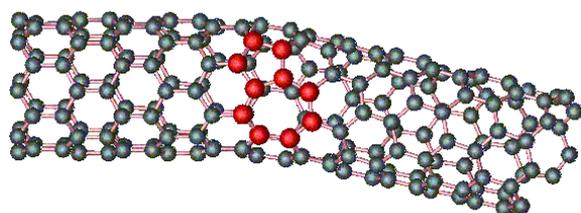


Figura 2.11: Formazione del “difetto 5-7-7-5” [3]

La presenza di celle non-esagonali è tipica nei nanotubi, basti pensare a cosa accade nel caso di una vacanza o di un atomo di carbonio di troppo. Questi tipi di difetti causano la deformazione del tubo, come è meglio visibile in figura 2.12a. In figura 2.12b infine è mostrata una ramificazione “a Y”. Recenti studi hanno dimostrato che strutture a Y opportunamente costruite costituiscono singoli transistor già pronti all’uso [16], di fatto i più piccoli transistor attualmente realizzati.



(a) Deformazione di un nanotubo causata dalla presenza di celle non esagonali

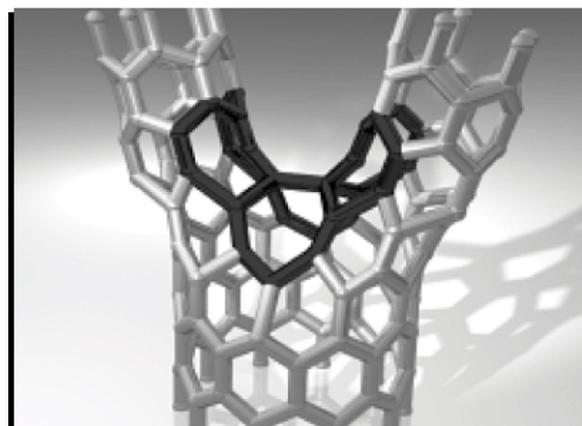


Figure 1. The 6 heptagon topological defect of the Y-junction.

(b) Ramificazione a Y di un nanotubo

Figura 2.12: Alcuni difetti nei nanotubi di carbonio [2]

Vi sono diversi metodi per sintetizzare i nanotubi, essi verranno trattati nel capitolo 5. Ottenere nanotubi a parete singola è molto difficile, risulta difficile anche depositare o accrescere i nanotubi in modo verticale su un substrato, in ogni caso la presenza di difetti è inevitabile. I nanotubi sintetizzati spesso hanno proprietà geometriche diverse e quindi un comportamento elettronico diverso, ad oggi non esiste ancora un metodo di sintesi che permetta di ottenere foreste di nanotubi aventi tutte le medesime caratteristiche geometriche.

2.1 Struttura dei SWCNT e notazione vettoriale

Il nanotubo di carbonio a parete singola è rappresentato come un foglio di grafene arrotolato a formare un cilindro, per prima cosa quindi dobbiamo esaminare il foglio di grafene.

Un atomo di carbonio ha una configurazione elettronica di tipo $1s^2 2s^2 2p^2$, per formare un legame covalente uno degli elettroni in $2s$ è promosso al $2p$ e vengono a formarsi gli orbitali ibridi: nella grafite¹ tutti gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 , ovvero vi sono 3 orbitali di tipo sp^2 giacenti sullo stesso piano ed equi-distanziati di un angolo pari a 120° , ed un orbitale di tipo p rimanente, perpendicolare al piano dove si trovano gli orbitali sp^2 , come mostrato in figura 2.13.

¹Nel diamante invece viene a formarsi un reticolo cristallino dove tutti gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^3 . Un caso particolare è rappresentato dai fullereni, ovvero dalle molecole del tipo C_{60} : nelle buckyballs infatti vi sono sia atomi ibridizzati sp^2 che atomi sp^3 , questi ultimi in particolare nelle regioni ad alta curvatura della molecola. Nella realtà la forma “a pallone” della molecola fa sì che molti legami siano deformati, si parla anche di ibridazione $sp^{2.28}$ del C_{60} . I due differenti tipi di ibridazione danno luogo a celle esagonali e pentagonali come precedentemente dichiarato. Si osservi che anche le cupole di chiusura dei nanotubi ed alcuni tipi di difetti (ovunque ci siano celle non esagonali) presentano quindi atomi di carbonio ibridizzati sp^3 (e questo chiarisce anche il perché della presenza di deformazioni, essendo i quattro orbitali sp^3 equi-distanziati di un angolo pari a circa 109.5°).

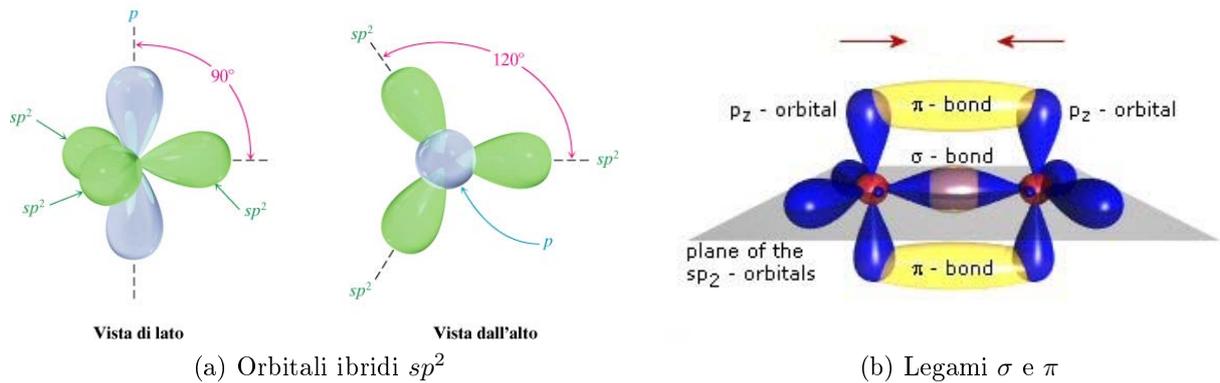


Figura 2.13: Ibridizzazione sp^2 , legami σ e π [2]

Gli atomi di carbonio possono quindi legarsi sullo stesso piano grazie ai forti legami σ tra gli orbitali sp^2 , essendovi un angolo di 120° tra gli orbitali la struttura formata sar  “a nido d’ape” con celle esagonali. I diversi piani della grafite infine sono legati attraverso gli orbitali π (ovvero i p), il legame   molto pi  debole (van der Waals) di quello σ , per questo motivo gli strati della grafite possono essere rimossi facilmente. Infine, la sovrapposizione degli orbitali p lungo un piano   responsabile della buona conducibilit  elettrica della grafite. La struttura della grafite   riportata in figura 2.14.

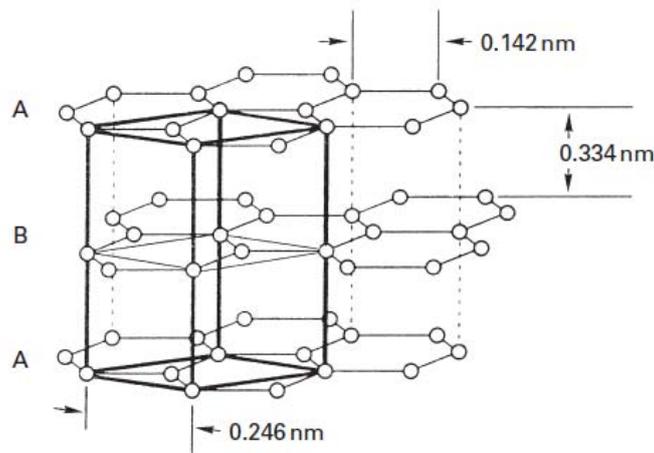


Figura 2.14: Struttura della grafite [3]

Il Grafene, o “foglio” di grafene   costituito da un unico strato (idealmente infinito) di grafite, figura 2.15: si ha quindi un reticolo bidimensionale planare composto da celle esagonali e periodicamente ripetute. Nelle celle esagonali (angoli 120°) gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 , con legami σ tra un atomo e l’altro. Gli orbitali p che non partecipano all’ibridazione formano un legame (di natura metallica) delocalizzato su tutto il piano.

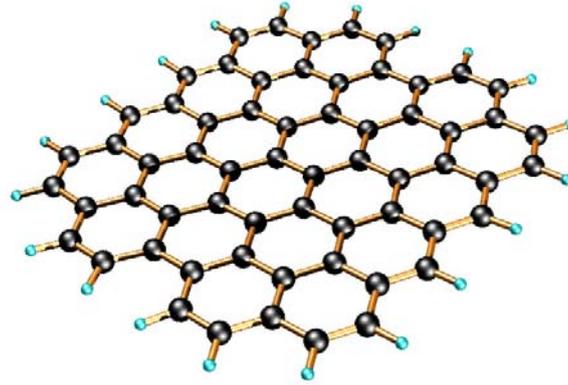
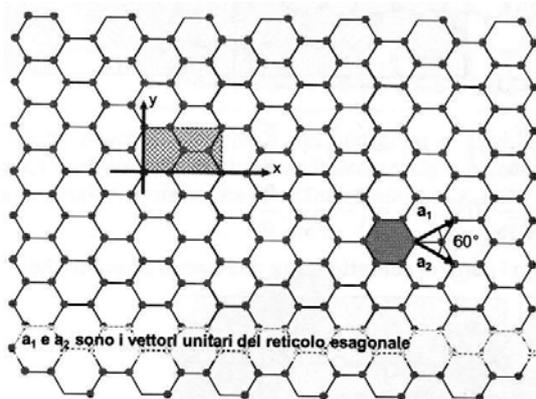
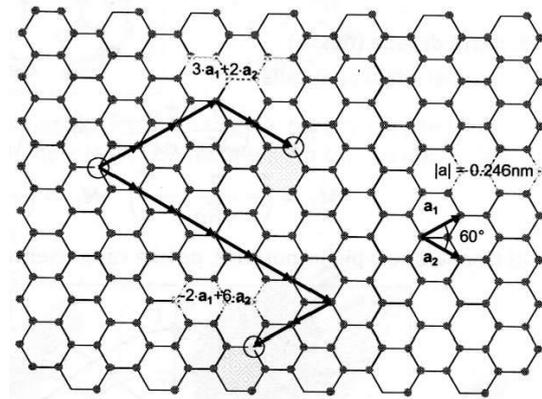


Figura 2.15: Struttura del grafene [5]

Consideriamo quindi un foglio infinito di grafene, una volta fissati gli assi di riferimento x ed y sul reticolo, come mostrato in figura 2.16a, possiamo identificare i vettori \mathbf{a}_1 ed \mathbf{a}_2 che rappresentano la periodicità con cui si ripetono le celle nel reticolo. I vettori \mathbf{a}_1 ed \mathbf{a}_2 sono una base del piano del reticolo, ma non sono ortogonali, infatti formano un angolo di 60° (si ricorda infatti che gli angoli interni delle celle esagonali sono di 120°). La lunghezza di \mathbf{a}_1 ed \mathbf{a}_2 è pari a circa $a_o = 0.246nm$, infatti la distanza di legame tra gli atomi di carbonio è pari a circa $a_{cc} = 0.142nm$ e per il teorema dei seni si ricava facilmente $a_o = |\mathbf{a}_{1,2}| \simeq 0.142 \cdot \frac{\sin(120^\circ)}{\sin(30^\circ)} \simeq 0.246nm$. Fissata una cella di riferimento e definita una base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ con origine su uno degli atomi che la compongono, è possibile identificare la posizione delle altre celle (atomo di riferimento) semplicemente scrivendo una combinazione lineare dei vettori \mathbf{a}_1 ed \mathbf{a}_2 . In figura 2.16b è riportato un esempio con le coordinate relative a due celle.



(a) Struttura periodica del grafene



(b) Coordinate relative ad un atomo di carbonio

Figura 2.16: Struttura del grafene [7]

Per definire un nanotubo di carbonio si può utilizzare la stessa tecnica, ovvero si scrivono dei vettori, dati come combinazioni lineari di \mathbf{a}_1 ed \mathbf{a}_2 , che identificano una “striscia di grafene”, la quale, una volta arrotolata su se stessa, darà origine al nanotubo. Per capire il concetto ci si aiuterà con delle immagini.

Possiamo identificare una striscia, supposta di lunghezza infinita, di grafene mediante due vettori:

- Il vettore Chirale \mathbf{C} : ha direzione ortogonale alla striscia di grafene e modulo pari alla circonferenza del nanotubo. Quando la striscia viene ripiegata su se stessa gli

atomi identificati dall'origine e da \mathbf{C} vengono a coincidere e rappresentano un unico atomo. Si intuisce facilmente che affinché la circonferenza sia costituita da un numero intero di periodi del reticolo, il vettore \mathbf{C} deve essere espresso come combinazione lineare di \mathbf{a}_1 ed \mathbf{a}_2 utilizzando coefficienti interi. \mathbf{C} è definito quindi come:

$$\mathbf{C} = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2$$

dove n ed m sono numeri interi. Il modulo del vettore risulta essere:

$$|\mathbf{C}| = \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m} \cdot a_o$$

dove $a_o = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| \simeq 0.246nm$.

- Il vettore Traslazione (o Propagazione) \mathbf{T} : è un vettore ortogonale a \mathbf{C} , quindi ha la direzione dell'asse del nanotubo. Il nome è dovuto anche a questo, indica il verso di propagazione della corrente nel SWCNT. Il vettore \mathbf{T} inizia nel punto di origine (lo stesso di \mathbf{C}) e termina nel primo punto del reticolo che incontra lungo la direzione perpendicolare a \mathbf{C} , ovvero il modulo del vettore indica la periodicità minima delle celle del reticolo lungo il nanotubo. La regione rettangolare individuata dai vettori \mathbf{C} e \mathbf{T} rappresenta quindi la *cella unitaria* del nanotubo, intesa come quell'unità traslazionale che si ripete lungo il "cristallo monodimensionale" rappresentato dal SWCNT (la cella unitaria ha forma cilindrica). \mathbf{T} è definito come:

$$\mathbf{T} = \frac{2m+n}{D_H \cdot R} \cdot \mathbf{a}_1 - \frac{2n+m}{D_H \cdot R} \cdot \mathbf{a}_2$$

dove m ed n sono gli stessi indici interi usati per identificare \mathbf{C} , D_H è il *Massimo Comun Divisore* (*Greather Common Divisor*) tra n ed m , ovvero $D_H = \text{gcd}(m, n)^2$, mentre

$$R = 3 \quad \text{se} \quad \frac{n-m}{3 \cdot D_H} \in \mathbb{Z}$$

$$R = 1 \quad \text{se} \quad \frac{n-m}{3 \cdot D_H} \notin \mathbb{Z}$$

Il modulo di \mathbf{T} risulta essere:

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{D_H \cdot R} \cdot a_o = \frac{\sqrt{3}}{D_H \cdot R} \cdot |\mathbf{C}|$$

Per un nanotubo di lunghezza finita L , il numero (intero) di *celle unitarie* che vengono ripetute lungo la sua lunghezza è pari a

$$N_{uc} = \left\lfloor \frac{L}{|\mathbf{T}|} \right\rfloor$$

²Ad esempio $\text{gcd}(5, 3) = 1$, $\text{gcd}(n, n) = n$, $\text{gcd}(20, 10) = 10$, $\text{gcd}(n, 0) = n$

In ogni *cella unitaria* è contenuto un numero di atomi di carbonio pari a

$$N_{at/uc} = 4 \cdot \frac{n^2 + m^2 + nm}{D_H \cdot R}$$

invece il numero di cellette esagonali contenute in ogni *cella unitaria* si dimostra essere pari a $N_{esagoni/uc} = N_{at/uc}/2$.

In figura 2.17 è riportato un esempio che chiarisce il significato dei vettori Chirale e Traslazione. Attraverso tali vettori è possibile definire altre grandezze, ad esempio il diametro del nanotubo, il numero di celle esagonali contenute in una *cella unitaria*, eccetera. Come si vedrà si potranno definire anche le caratteristiche elettriche del nanotubo.

Considerando l'espressione data per il vettore \mathbf{C} , la circonferenza approssimata del nanotubo, ovvero ottenuta senza contare l'effetto causato dalla curvatura del foglio di grafene (i legami subiscono delle variazioni), risulta essere data proprio dal modulo di tale vettore:

$$c = |\mathbf{C}| = \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m} \cdot a_o$$

dove $a_o = 0.246nm$ è il modulo dei vettori della base. Nota la circonferenza è possibile ricavare il diametro del nanotubo semplicemente come

$$d = c/\pi$$

Un altro parametro di interesse per definire la geometria del nanotubo è l'angolo chirale (chiral angle) Θ , ovvero l'angolo che il vettore chirale \mathbf{C} forma con il vettore della base \mathbf{a}_1 . Esso risulta dato dalle seguenti relazioni (equivalenti):

$$\Theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3} \cdot m}{2n + m}\right)$$

$$\Theta = \arcsin\left(\frac{\sqrt{3} \cdot m}{2 \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}\right)$$

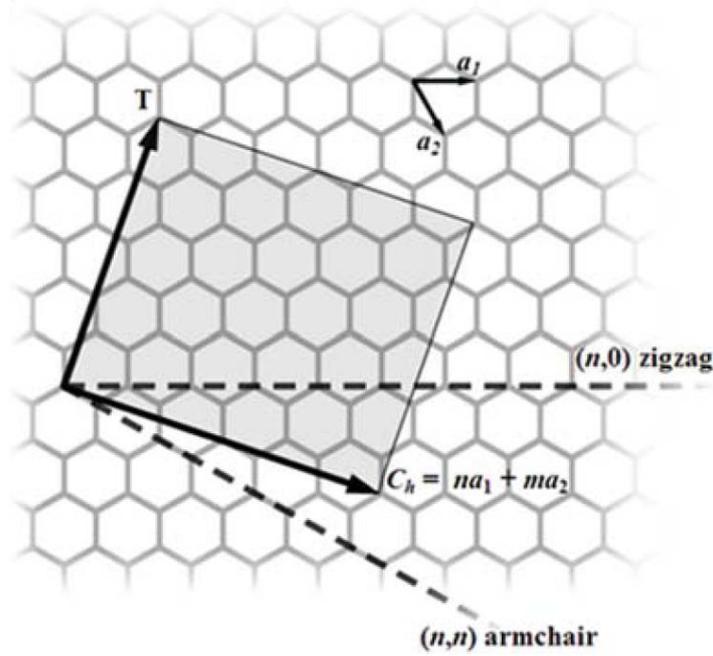


Figura 2.17: Rappresentazione dei vettori Chirale \mathbf{C} e Traslazione \mathbf{T} usati per la definizione del nanotubo [5]

In base a quanto detto, la struttura e la geometria di un nanotubo di carbonio sono definite solamente dagli indici n ed m , infatti tutti i parametri geometrici che lo caratterizzano dipendono solo da queste variabili e da eventuali costanti note (es a_o). Un nanotubo può quindi essere rappresentato da una coppia di valori interi (n, m) dove $n \geq m \geq 0$ ³. Sfruttando questa notazione numerica è possibile definire formalmente le tre tipologie di SWCNT:

- Nanotubi “Armchair”: sono tutti i nanotubi che hanno $n = m$. Il vettore \mathbf{C} sta quindi nella bisettrice tra \mathbf{a}_1 ed \mathbf{a}_2 , l’angolo chirale vale $\Theta = 30^\circ$ (chiralità). Il vettore \mathbf{T} ha modulo minimo, ovvero $|\mathbf{T}| = a_o$;
- Nanotubi “Zig Zag”: sono tutti i nanotubi che hanno $m = 0$ ed $n > m$. Il vettore \mathbf{C} è parallelo ad \mathbf{a}_1 , l’angolo chirale vale $\Theta = 0^\circ$. Il vettore \mathbf{T} ha modulo che vale $|\mathbf{T}| = \sqrt{3} \cdot a_o$;
- Nanotubi “Chiral”: sono tutti i nanotubi che hanno $n > m > 0$, ovvero i casi intermedi al ZigZag ed all’Armchair. Il vettore \mathbf{C} si trova tra \mathbf{a}_1 e la bisettrice, l’angolo chirale è compreso tra 0° e 30° ed è dato dalla formula riportata sopra.

³Osservazione: considerando che esistono 6 direzioni lungo le quali si ripetono periodicamente le celle, ovvero $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, -\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1$, è possibile adottare come base delle coordinate una qualsiasi coppia di questi vettori, a patto che essi formino un angolo di 60° tra loro. Considerato ciò è possibile verificare che valgono le seguenti proprietà:

- Un nanotubo (n, m) è uguale ad un nanotubo (m, n) , basta scambiare l’ordine dei vettori;
- Un nanotubo $(-n, -m)$ è uguale ad un nanotubo (n, m) , basta prendere $(-\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_2)$ come base;
- Un nanotubo $(n, -m)$ è uguale ad un nanotubo $(n, n - m)$, prendendo ad esempio la base $(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)$.

Per esprimere il nanotubo alla fine si prende sempre una coppia del tipo (n, m) che rispetta la condizione $n \geq m \geq 0$.

In figura 2.18 è riportato un esempio di utilizzo della notazione (n, m) : sul piano del grafene, fissato un punto di origine, viene individuato un insieme di possibili “realizzazioni” di nanotubi. Risulta evidente a colpo d’occhio la classificazione dei nanotubi, basta semplicemente guardare gli indici. In figura 2.19 è riportato un esempio di costruzione di un SWCNT di tipo Chiral $(6, 3)$, sono evidenziati l’angolo chirale, che vale $\Theta \simeq 19.1^\circ$, il vettore \mathbf{C} ed il vettore \mathbf{T} . La circonferenza del nanotubo, ovvero il modulo di \mathbf{C} , vale $c \simeq 1.953nm$, dunque il diametro risulta $d \simeq 0.622nm$. Risulta anche $|\mathbf{T}| \simeq 1.127nm$ (lunghezza cella unitaria), la cella unitaria contiene 84 atomi di carbonio e 42 cellette esagonali equivalenti (tutti i valori sono stati ricavati applicando le formule viste sopra).

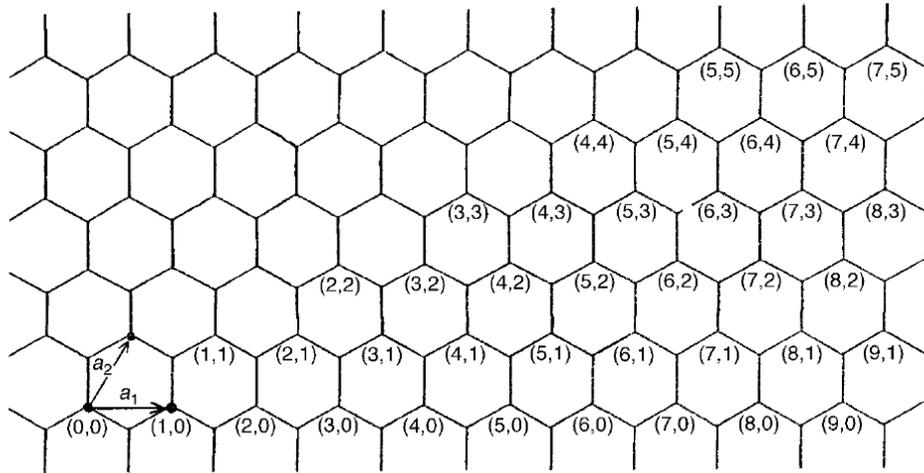


Figura 2.18: Alcune realizzazioni di nanotubi: notazione (n, m) sul reticolo di grafene [3]

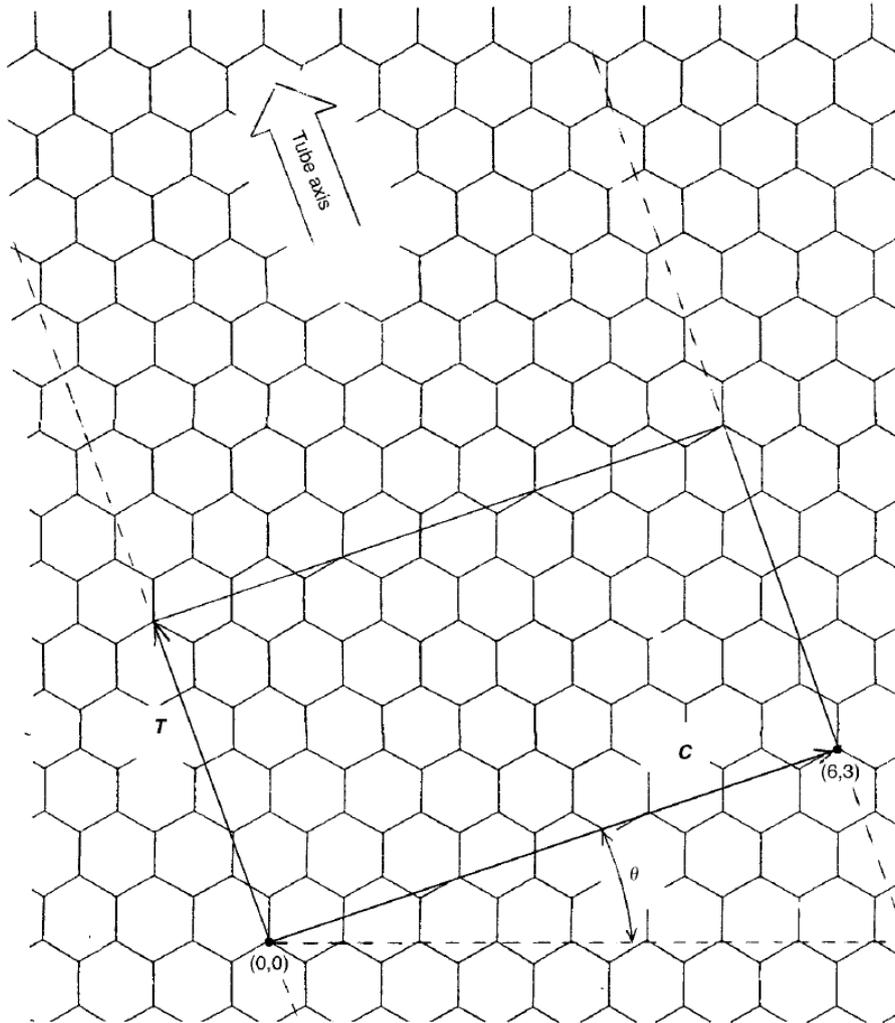


Figura 2.19: Costruzione di un SWCNT Chiral (6,3) [3]

In figura 2.20 si riportano a titolo di esempio le strutture delle tre tipologie di nanotubi, in particolare un Armchair (10,10), un ZigZag (15,0) ed un Chiral (12,7). In figura 2.21 sono raffigurate le celle unitarie per due differenti nanotubi, un Armchair (5,5) ed un ZigZag (9,0). I nanotubi genericamente ottenuti sperimentalmente hanno diametri che vanno dai $2nm$ ai $30nm$, la cella unitaria in questo caso può risultare molto grande: per esempio un tubo (80,67), che ha un diametro di circa $10nm$, ha una cella unitaria lunga $54.3nm$ contenente 64996 atomi. Quando si ha a che fare con celle di così grandi dimensioni vi possono essere problemi nel calcolo delle proprietà elettroniche e vibrazionali del nanotubo se vengono utilizzate relazioni basate sugli indici chirali. Per questo motivo in letteratura si trovano anche metodi alternativi per generare la struttura di un nanotubo, ad esempio sfruttando gli operatori ellittici.

Il minimo raggio possibile per un nanotubo è pari a $0.2nm$ [5], ovvero si ha $d_{min} \simeq 0.4nm$, che corrisponde a una circonferenza $c \simeq 1.257nm$. Un nanotubo ZigZag (5,0) già porta ad un diametro di poco superiore, pari a $1.23nm$: sfruttando lo schema di figura 2.18 e la formula della circonferenza è possibile stabilire che nanotubi più piccoli dei (3,3), (4,2), (5,1) e (6,0) difficilmente esistono (o se esistono sono instabili). Il motivo di questo limite è il requisito che l'energia del sistema "nanotubo formato" sia inferiore all'energia associata al sistema "grafene equivalente non arrotolato", quindi solo se si ha una diminuzione dell'energia complessiva del sistema nell'effettuare l'operazione dell'arrotolamento del grafene, il nanotubo risultante sarà stabile e manterrà la forma.

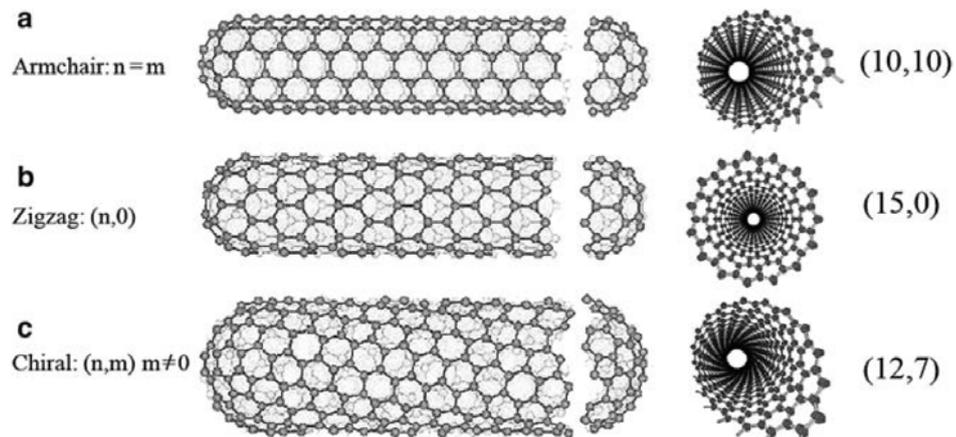


Figura 2.20: Strutture dei 3 differenti tipi di nanotubi: (a) Armchair (10, 10). (b) ZigZag (15, 0). (c) Chiral (12, 7) [5]

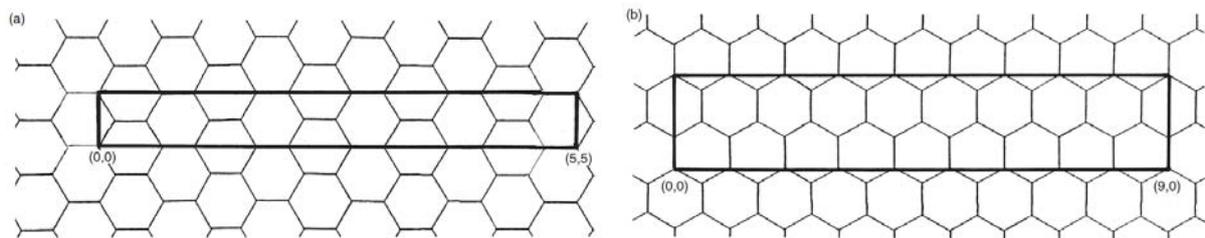


Figura 2.21: Cella unitaria per un nanotubo (a) Armchair (5,5) e (b) ZigZag (9,0) [3]

Capitolo 3

SWCNT, diagramma a bande e proprietà elettroniche

Una delle caratteristiche più sbalorditive dei nanotubi di carbonio è che essi possono essere metallici, come il rame, oppure semiconduttori, come il silicio, a seconda della loro struttura (tipo e diametro). Queste proprietà, inizialmente solo teorizzate, sono ora verificate sperimentalmente e negli ultimi anni si sono viste anche le prime applicazioni pratiche: transistor basati su nanotubi sono già una realtà.

Per analizzare le proprietà elettroniche dei SWCNT è necessario conoscere il diagramma a bande, attraverso di esso infatti è possibile ottenere informazioni sul comportamento metallico/semiconduttore del nanotubo ed in quest'ultimo caso il suo band-gap. Il diagramma a bande teorico di un nanotubo viene ricavato a partire dal diagramma a bande del grafene a sua volta ricavato sfruttando nozioni complesse di meccanica quantistica: vi sono diversi modi di procedere, più o meno approssimati (e complessi), ma quello comunemente usato per il calcolo è il metodo Tight-Binding (“legame stretto”). Il passaggio dal foglio di grafene al nanotubo richiede alcune ipotesi semplificative (che però introducono approssimazioni), ad esempio il nanotubo è supposto di lunghezza infinita, privo di difetti e vengono trascurati gli effetti dovuti alla curvatura (questo semplifica le condizioni al contorno delle equazioni).

3.1 Diagramma a bande del grafene

Il grafene, figura 2.15, è costituito da un reticolo periodico bidimensionale: gli atomi di carbonio sono legati a formare anelli esagonali che si ripetono in tutta la struttura periodicamente. Per analizzare le proprietà del grafene, e successivamente dei nanotubi, sarà sufficiente quindi studiare solo una cella esagonale. Analiticamente si può trattare il grafene come un solido bidimensionale ideale e infinito: data la periodicità delle buche di potenziale (in corrispondenza degli atomi di carbonio) è possibile applicare il teorema di Bloch ed ottenere il diagramma a bande utilizzando il metodo tight-binding. La struttura delle bande considerata è quella in prossimità del livello di Fermi, quindi interessano gli orbitali π in quanto sono loro i responsabili del trasporto di elettroni (formano stati delocalizzati su tutto il piano del grafene). Il grafene ha una cella unitaria che contiene due atomi di carbonio, A e B (figura 3.1), per trovare la struttura a bande degli orbitali π è sufficiente analizzare la cella unitaria e poi considerarne la periodicità. Bisogna trovare le soluzioni all'equazione di Schrödinger

$$H \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

dove H è l'operatore Hamiltoniano, Ψ è la funzione d'onda totale ed E è l'energia degli elettroni negli orbitali π delocalizzati del grafene.

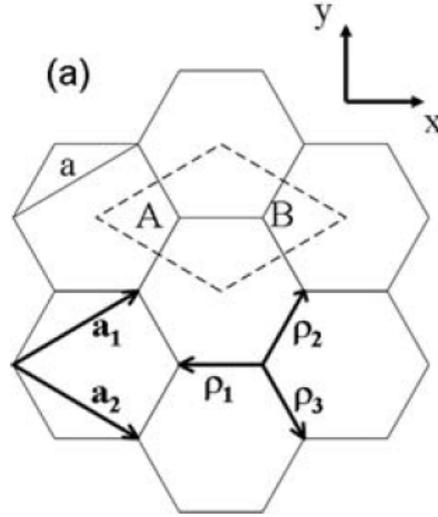


Figura 3.1: Cella unitaria del grafene, atomi A e B [6]

In un sistema periodico come il grafene la funzione d'onda totale è data dalla combinazione lineare delle funzioni di Bloch u_i , che hanno la periodicità del reticolo. nell'approssimazione tight-binding, le u_i sono rappresentate da una combinazione lineare di funzioni d'onda localizzate associate ai singoli atomi (funzioni d'onda atomiche): considerando che gli orbitali π sono generati dai singoli orbitali $2p_z$ degli atomi di carbonio, le funzioni u_i per ogni atomo possono essere costruite a partire dagli orbitali $2p_z$ degli atomi A e B. Considerando gli atomi A e B si hanno espressioni del tipo

$$u_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_A} \cdot X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)$$

$$u_B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_B} \cdot X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)$$

dove $X(\mathbf{r})$ è la funzione d'onda di un orbitale $2p_z$ per un singolo atomo di carbonio. Le funzioni u_A ed u_B hanno la periodicità del reticolo. La funzione d'onda totale quindi risulta essere data da

$$\Psi = C_A \cdot u_A + C_B \cdot u_B$$

con C_A e C_B coefficienti della combinazione lineare. Mettendo tutto assieme, ovvero sostituendo l'espressione di Ψ nell'equazione di Schrödinger, si ottiene l'equazione finale da risolvere.

Risolvendo l'equazione [6] è quindi possibile determinare l'espressione dell'energia $E(\mathbf{k})$, ovvero l'andamento dell'energia nello spazio $\mathbf{k} = (k_x, k_y)^1$, che come sappiamo rappresenta il diagramma a bande:

$$E(\mathbf{k}) = \pm\gamma_0 \cdot \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3} \cdot k_x \cdot a_o}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y \cdot a_o}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y \cdot a_o}{2}\right)}$$

¹ \mathbf{k} è detto vettore d'onda, o anche momento. Si veda un testo di introduzione alla meccanica quantistica.

dove $a_o = 0.246nm$ è il modulo dei vettori della base ($|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$), mentre γ_0 è chiamato integrale di trasferimento (o integrale di tight-binding) e rappresenta una misura della forza di interazione tra due atomi di carbonio vicini. Il valore di questa costante è tipicamente preso pari a $\gamma_0 \simeq 2.7eV \div 2.9eV$ [6]. I segni più e meno davanti all'espressione stanno ad indicare la presenza di due bande simmetriche rispetto al livello di Fermi (che ha $E = 0$), si tratta delle due bande di legame π (segno meno) e di antilegame π^* (segno più). La rappresentazione tridimensionale delle bande è riportata in figura 3.2: nella figura sono indicati i punti Γ , M e K , detti anche punti di alta-simmetria. I punti K sono particolarmente importanti in questo caso, infatti le bande di legame e antilegame (o di valenza e conduzione) si toccano proprio in quei punti. Questo significa che il grafene presenta caratteristiche metalliche, ovvero è un conduttore. In figura 3.3 è riportato il diagramma a bande lungo i punti ad alta-simmetria, ovvero lungo le direzioni $\Gamma - M$, $\Gamma - K$ e $K - M$. Si noti che in prossimità dei punti K il diagramma a bande può essere approssimato con un cono, come mostrato in figura 3.4, la densità degli stati ha quindi andamento lineare e vale zero al livello di Fermi. Con questa approssimazione, fissando l'origine dello spazio \mathbf{k} in uno dei punti K si hanno le bande

$$E(\mathbf{k}) = \pm \left. \frac{dE}{dk} \right|_K \cdot |\mathbf{k}| = \pm \hbar \cdot v_f \cdot |\mathbf{k}|$$

dove $v_f = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\gamma_0}{\hbar} \cdot a_o \simeq 8 \cdot 10^5 m/s$ è la velocità di Fermi (velocità di gruppo).

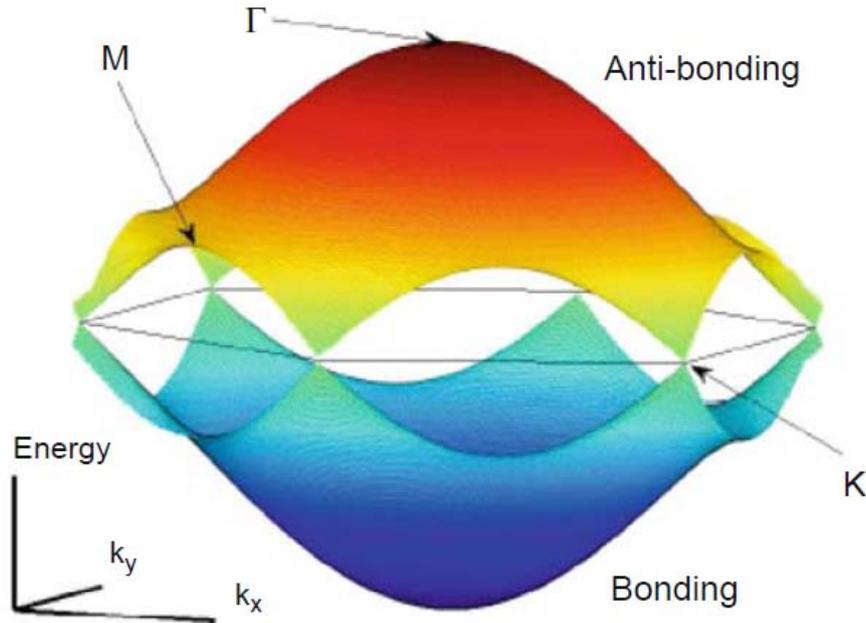


Figura 3.2: Bande del grafene: grafico $E(\mathbf{k})$ con evidenziati i punti Γ , K , M [5]

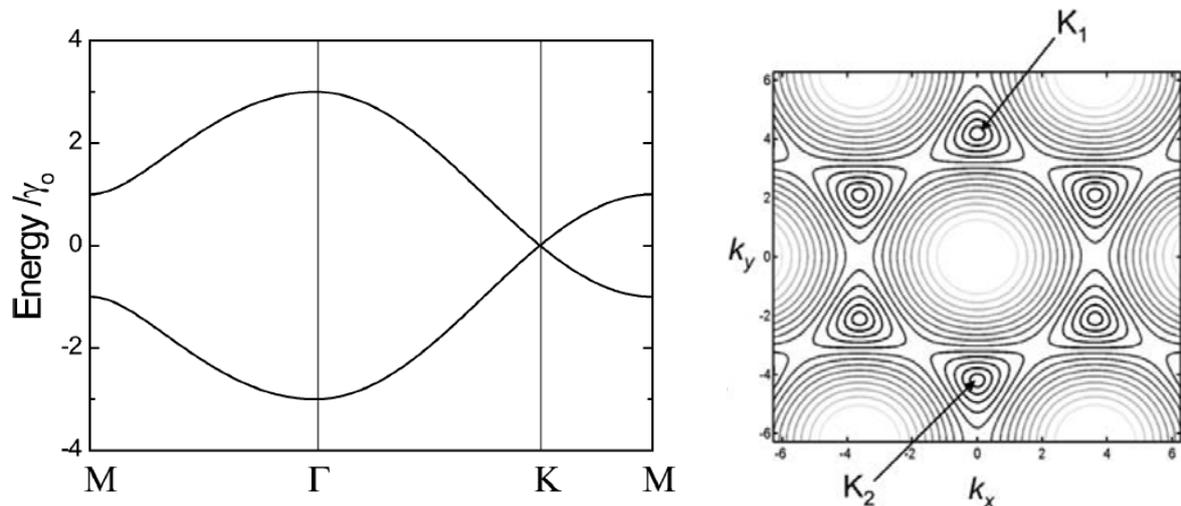


Figura 3.3: Diagramma a bande del grafene e zona di Brillouin con evidenziati i punti ad alta-simmetria [6]

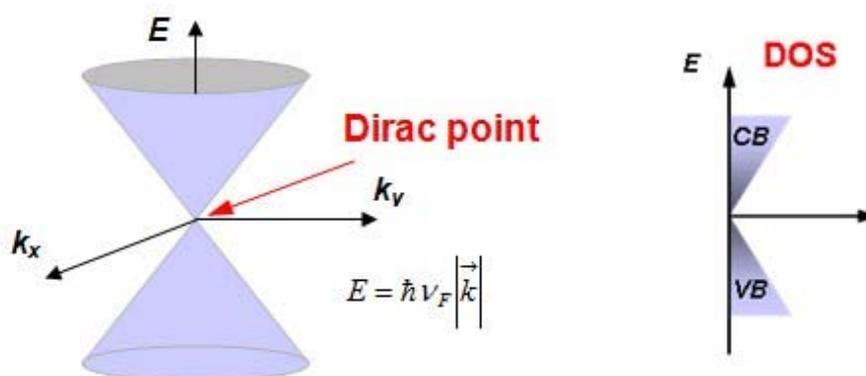


Figura 3.4: Approssimazione “a cono” delle bande in prossimità dei punti a zero-energia (punti K) ed approssimazione lineare della densità degli stati (DOS)

Per completezza si riportano anche le posizioni nello spazio \mathbf{k} dei punti ad alta-simmetria, con l'origine del sistema di riferimenti (k_x, k_y) nel punto Γ , situato al centro della cella esagonale, si veda figura 3.5:

$$\Gamma = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} K_1 &= \left(0, \frac{4\pi}{3a_o}\right) & K_2 &= \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_o}, \frac{2\pi}{3a_o}\right) & K_3 &= \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_o}, -\frac{2\pi}{3a_o}\right) \\ K_4 &= \left(0, -\frac{4\pi}{3a_o}\right) & K_5 &= \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_o}, -\frac{2\pi}{3a_o}\right) & K_6 &= \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_o}, \frac{2\pi}{3a_o}\right) \\ \\ M_1 &= \left(\frac{\pi}{\sqrt{3}a_o}, \frac{\pi}{a_o}\right) & M_2 &= \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_o}, 0\right) & M_3 &= \left(\frac{\pi}{\sqrt{3}a_o}, -\frac{\pi}{a_o}\right) \\ M_4 &= \left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}a_o}, -\frac{\pi}{a_o}\right) & M_5 &= \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_o}, 0\right) & M_6 &= \left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}a_o}, \frac{\pi}{a_o}\right) \end{aligned}$$

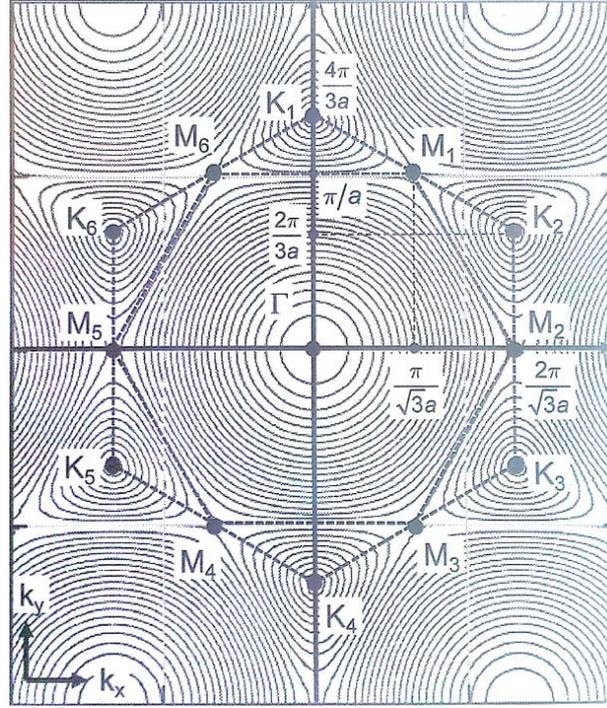


Figura 3.5: Posizioni dei punti ad alta-simmetria nel piano (k_x, k_y) [7]

3.2 Diagramma a bande di un SWCNT

I SWCNT sono costruiti arrotolando un foglio di grafene quindi il loro diagramma a bande può essere ricavato a partire da quello del grafene imponendo appropriate condizioni al contorno. La cosa sorprendente è che un SWCNT può comportarsi sia da conduttore (band-gap nullo) che da semiconduttore/isolante (band-gap finito). Per ricavare la struttura a bande si deve lavorare con la meccanica quantistica, applicando alcune ipotesi: consideriamo un SWCNT come un cilindro infinitamente lungo, formato quindi da una striscia infinitamente lunga di grafene, e trascuriamo gli effetti dovuti alla curvatura (distorsione degli orbitali p_z).

Nello spazio \mathbf{k} possiamo definire due nuovi vettori di riferimento, il vettore \mathbf{k}_{\parallel} , parallelo all'asse del nanotubo (come il vettore \mathbf{T}) ed il vettore \mathbf{k}_{\perp} , perpendicolare all'asse, ovvero orientato lungo la circonferenza (come il vettore \mathbf{C}). Poiché il foglio di grafene è arrotolato (gli estremi del vettore \mathbf{C} coincidono in un nanotubo), la funzione d'onda dell'elettrone deve essere periodica lungo la circonferenza, ovvero lungo \mathbf{C} . Assumiamo che nel sistema "striscia di grafene" un elettrone sia assimilabile ad una particella libera, la cui funzione d'onda è data da una legge esponenziale del tipo

$$\Psi = e^{i \cdot (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

La condizione di periodicità lungo \mathbf{C} può essere espressa come

$$e^{i \cdot (\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{r})} = e^{i \cdot [\mathbf{k}_{\perp} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{C})]}$$

Affinché la relazione scritta sia vera deve quindi essere garantita la relazione di periodicità, ovvero

$$\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{C} = 2\pi j$$

dove $j \in \mathbb{Z}$ è un numero intero. In poche parole si ha una quantizzazione della funzione d'onda lungo \mathbf{C} . I vettori della base del reticolo \mathbf{a}_1 ed \mathbf{a}_2 possono essere espressi come

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a_o}{2}, \frac{a_o}{2} \right) \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a_o}{2}, -\frac{a_o}{2} \right)$$

2

In questo modo si può scrivere il vettore \mathbf{C} come

$$\mathbf{C} = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2 = \left[\frac{\sqrt{3}a_o}{2}(n+m), \frac{a_o}{2}(n-m) \right]$$

Sostituendo nella condizione di periodicità, dove si usa la notazione $\mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y)$ per indicare le componenti lungo k_x e k_y , si ottiene

$$\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{C} = (k_x, k_y) \cdot \left[\frac{\sqrt{3}a_o}{2}(n+m), \frac{a_o}{2}(n-m) \right] = \frac{\sqrt{3}a_o}{2}(n+m) \cdot k_x + \frac{a_o}{2}(n-m) \cdot k_y = 2\pi \cdot j$$

ed infine risulta

$$\sqrt{3}a_o(n+m) \cdot k_x + a_o(n-m) \cdot k_y = 4\pi \cdot j$$

con $j \in \mathbb{Z}$ numero intero. Questa equazione rappresenta un fascio di rette nel piano (k_x, k_y) al variare di j per un fissato nanotubo avente indici n ed m , figura 3.6. In particolare si hanno due condizioni:

$$\begin{cases} k_y = -\frac{\sqrt{3}(n+m)}{n-m} \cdot k_x + \frac{4\pi}{a_o(n-m)} \cdot j & \text{se } n \neq m \\ k_x = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_o n} \cdot j & \text{se } n = m \end{cases}$$

Nel primo caso si hanno rette con coefficiente angolare costante (per un fissato nanotubo) ed intercetta quantizzata in quanto dipendente da j . Nel secondo caso si ha un fascio di rette verticali, con k_x quantizzato.

²Si può facilmente fare il conto e vedere che effettivamente si tratta di due vettori con modulo pari ad a_o e formanti un angolo di 60° .

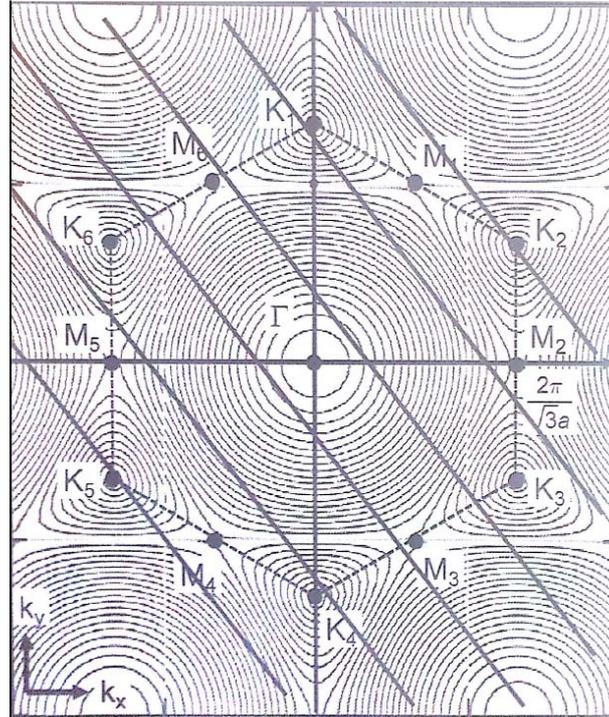


Figura 3.6: Fascio di rette nel piano $k_x - k_y$ [7]

Le proprietà di conduzione di un SWCNT dipendono dalla posizione del fascio di rette rispetto ai punti K. I valori ammessi di energia per un SWCNT sono infatti solo quelli associati ai valori di \mathbf{k} appartenenti al fascio di rette: come si può osservare in figura 3.7, questa affermazione è rappresentabile come un “sezionamento” (*zone-folding*) della zona di Brillouin del grafene attraverso piani paralleli all’asse dell’energia e passanti per le rette sopra definite. Come si è accennato precedentemente la relazione $E(\mathbf{k})$ del grafene è “approssimabile ad un cono” in prossimità dei punti K, quindi il zone-folding produce bande lineari che si toccano al livello di Fermi (comportamento conduttore) se il piano taglia il cono passando per un punto K (K appartiene alla retta), altrimenti produce bande paraboliche distanziate da un gap (comportamento semiconduttore) se il piano non passa per un punto K (K non appartiene alla retta). Ovviamente affinché sia verificata la proprietà di conduttività o semiconduttività la stessa cosa deve valere per ogni punto K (ve ne sono 6) della zona di Brillouin: per le ipotesi date e per questioni di simmetria (cella esagonale regolare) è facile dimostrare che se la condizione di appartenenza al fascio di rette vale per un singolo punto K, ad esempio K_1 , allora vale per tutti i punti K_i , $i = 1, \dots, 6$. In figura 3.7 sono riportati anche i due casi sopra esposti: il caso b schematizza il diagramma a bande per un nanotubo conduttore, mentre il caso c quello di un nanotubo semiconduttore, o isolante se il band-gap è molto elevato.

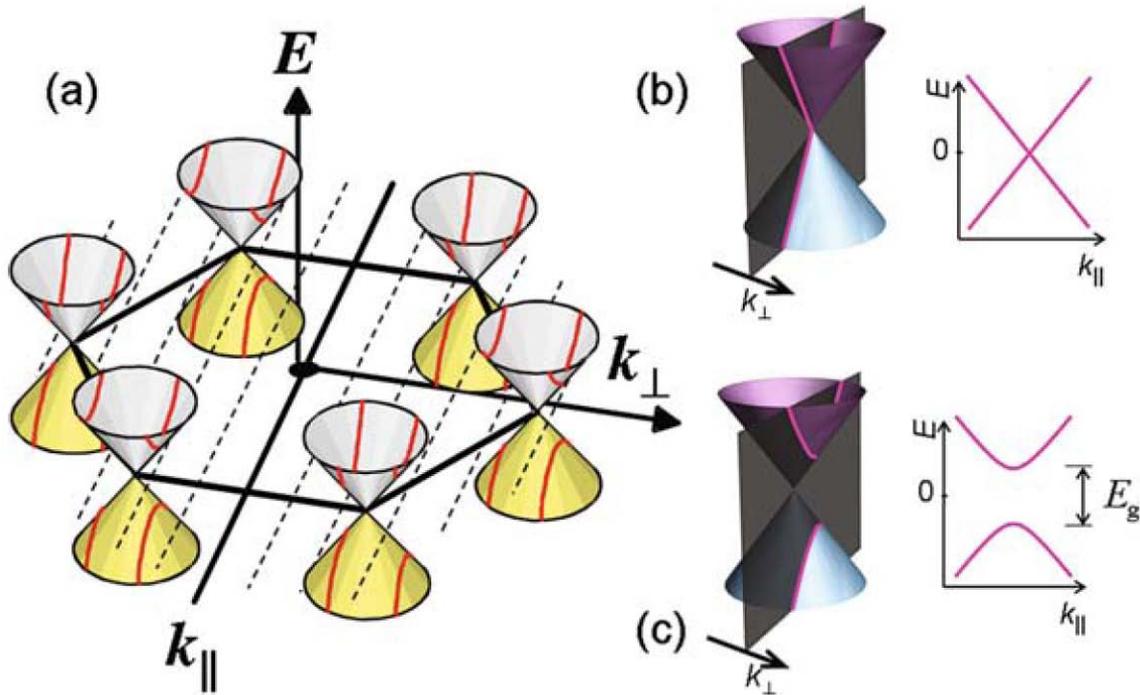


Figura 3.7: Creazione del diagramma a bande di un SWCNT: zone-folding [6]

Per capire come le caratteristiche di conduttività/semiconduttività dei nanotubi siano legati al tipo ed alla dimensione (diametro e chiralità), si analizzano separatamente le tre tipologie di SWCNT, Armchair, ZigZag e Chiral.

Nanotubi Armchair In un nanotubo Armchair si ha $n = m$, quindi si rientra nel “caso 2” del fascio di rette. I valori ammessi per k_x sono

$$k_x = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0 n} \cdot j$$

Imponendo l'appartenenza del punto $K_1 = \left(0, \frac{4\pi}{3a_0}\right)$ si ha che la relazione è verificata per $j = 0$, quindi intero, indipendentemente dal valore di n . Si può anche provare con un altro punto, ad esempio $K_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}, \frac{2\pi}{3a_0}\right)$, per vedere che si giunge allo stesso risultato:

$$\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0 n} \cdot j \Leftrightarrow j = n \in \mathbb{Z} \text{ per ogni valore di } n$$

I punti K appartengono al fascio di rette per ogni valore di n (ovvero qualsiasi diametro), quindi tutti i nanotubi Armchair (n, n) sono conduttori ed hanno un diagramma a bande come quello di figura 3.8 (si noti la periodicità, lungo la direzione di k_{\parallel} , ovvero l'asse del tubo). Le bande lineari si toccano in prossimità dei punti K.

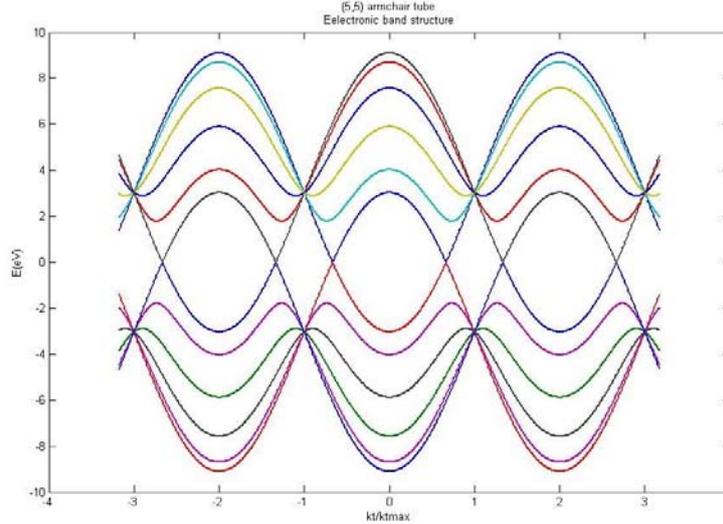


Figura 3.8: Diagramma a bande per il SWCNT Armchair (5, 5) - Conduttore come tutti gli Armchair [2, 8]

Nanotubo ZigZag In un nanotubo ZigZag si ha $m = 0$ ed $n > 0$, quindi si rientra nel “caso 1” del fascio di rette. Le rette ammesse, al variare di j sono quindi del tipo

$$k_y = -\sqrt{3} \cdot k_x + \frac{4\pi}{a_o n} \cdot j$$

Imponendo l'appartenenza di $K_1 = \left(0, \frac{4\pi}{3a_o}\right)$ al fascio (ma va bene anche qualsiasi altro punto K), si ottiene

$$\frac{4\pi}{3a_o} = \frac{4\pi}{a_o n} \cdot j \Leftrightarrow n = 3j \Leftrightarrow j = \frac{n}{3}$$

Affinché j sia un numero intero, n deve essere multiplo di 3 (ovvero del tipo $n = 3q$ con q intero). Si distinguono quindi due casi:

- Se n è multiplo di 3, ovvero $\frac{n}{3} \in \mathbb{Z}$, allora i punti K appartengono al fascio, le bande si toccano ed il comportamento è conduttore. Un esempio della struttura completa delle bande per un nanotubo ZigZag (6, 0) è riportato in figura 3.9a.
- Se n NON è multiplo di 3, ovvero $\frac{n}{3} \notin \mathbb{Z}$, allora i punti K NON appartengono al fascio, le bande (approssimabili a parabole in prossimità dei punti K) NON si toccano, ma presentano un band-gap. Il comportamento è semiconduttore. Un esempio della struttura completa delle bande per un nanotubo ZigZag (7, 0) è riportato in figura 3.9b.

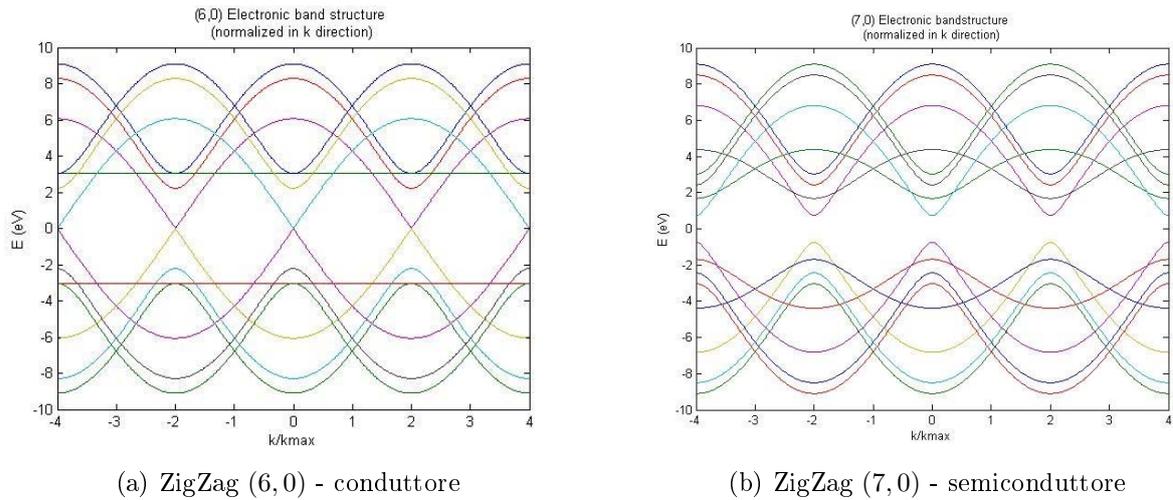


Figura 3.9: Diagramma a bande per un SWCNT ZigZag [2, 8]

Nanotubi Chiral In un nanotubo Chiral si ha $n > m > 0$, quindi si hanno rette del tipo

$$k_y = -\frac{\sqrt{3}(n+m)}{n-m} \cdot k_x + \frac{4\pi}{a_o(n-m)} \cdot j$$

Imponendo l'appartenenza di $K_1 = \left(0, \frac{4\pi}{3a_o}\right)$ al fascio (ma va bene anche qualsiasi altro punto K), si ottiene

$$\frac{4\pi}{3a_o} = \frac{4\pi}{a_o(n-m)} \cdot j \Leftrightarrow n-m = 3j \Leftrightarrow j = \frac{n-m}{3}$$

Affinché j sia intero, il numero dato da $n-m$ deve essere multiplo di 3 (ovvero del tipo $n-m = 3q$ con q intero). Si distinguono quindi due casi:

- Se $\frac{n-m}{3} \in \mathbb{Z}$, allora i punti K appartengono al fascio, le bande si toccano ed il comportamento è conduttore. Un esempio della struttura completa delle bande per un nanotubo Chiral (5, 2) è riportato in figura 3.10a.
- Se $\frac{n-m}{3} \notin \mathbb{Z}$, allora i punti K NON appartengono al fascio, le bande presentano un band-gap. Il comportamento è semiconduttore. Un esempio della struttura completa delle bande per un nanotubo Chiral (6, 2) è riportato in figura 3.10b.

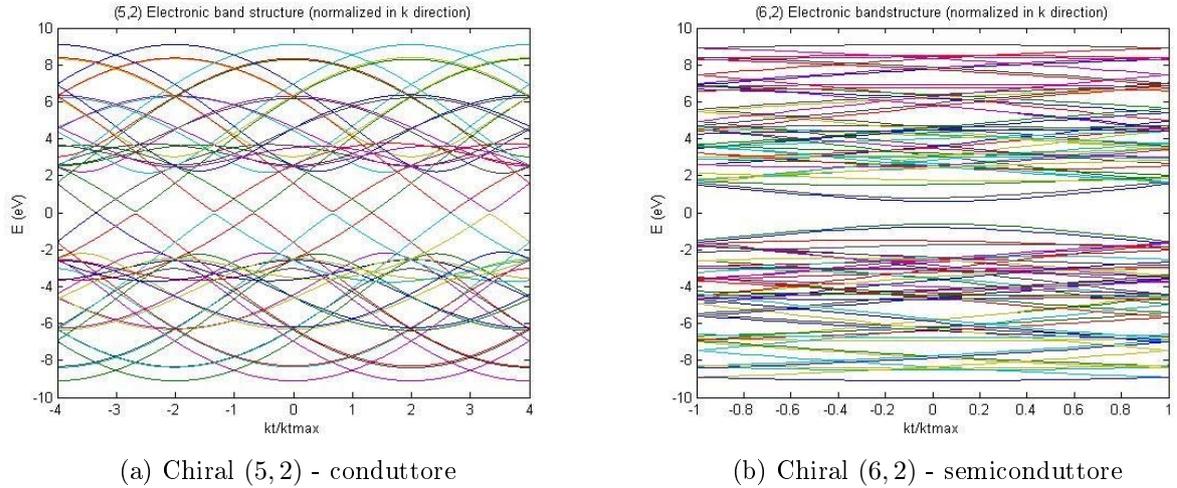


Figura 3.10: Diagramma a bande per un SWCNT Chiral [2, 8]

Si può osservare che la relazione ottenuta per i nanotubi Chiral è applicabile a tutti e tre i tipi di nanotubi: infatti la regola vale anche per $m = 0$, ed anche per $n = m$ (lo zero è intero). In definitiva:

$$\frac{n - m}{3} \in \mathbb{Z} \Rightarrow \text{conduttore}$$

$$\frac{n - m}{3} \notin \mathbb{Z} \Rightarrow \text{semiconduttore}$$

Per quanto riguarda i nanotubi semiconduttori (sia ZigZag che Chiral), si può dimostrare che il band-gap E_g è dato dalla seguente formula (ideale)

$$E_g = 2 \cdot \left(\frac{dE}{dk} \Big|_K \right) \cdot \frac{2}{3d} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\hbar v_f}{d} \approx \frac{0.7 \cdot 10^{-9}}{d} eV = \frac{0.7eV}{d[\text{in nm}]}$$

dove d è il diametro del nanotubo, calcolabile dagli indici n ed m . L'ampiezza del gap è quindi inversamente proporzionale al diametro del tubo, figura 3.11. Nanotubi con diametri dai $0.8nm$ ai $3nm$ hanno band-gap nell'ordine di $0.2eV \div 0.9eV$, per nanotubi di grande diametro (superiore a $10nm$) il band-gap è molto piccolo ed il confine tra conduttore e semiconduttore tende a scomparire.

Il diagrammi a bande sopra presentati sono stati calcolati trascurando l'effetto della curvatura del nanotubo, nella realtà la curvatura causa lo spostamento dei punti K^3 : studi più approfonditi mostrano che i nanotubi Armchair mantengono il comportamento metallico, in quanto i punti si spostano lungo le rette del fascio, non è il caso invece dei nanotubi ZigZag, dove la curvatura trasforma i nanotubi metallici in nanotubi a piccolo gap. Lo stesso discorso vale per i nanotubi Chiral metallici. L'effetto è maggiormente rilevante per tubi dal diametro piccolo, dove il gap che viene a formarsi può essere di decine di meV . La curvatura ha effetti anche sui nanotubi semiconduttori, anche se con effetti minori.

³Gli orbitali π non sono perfettamente perpendicolari a quelli σ , si formano delle ibridazioni $\pi - \sigma$.

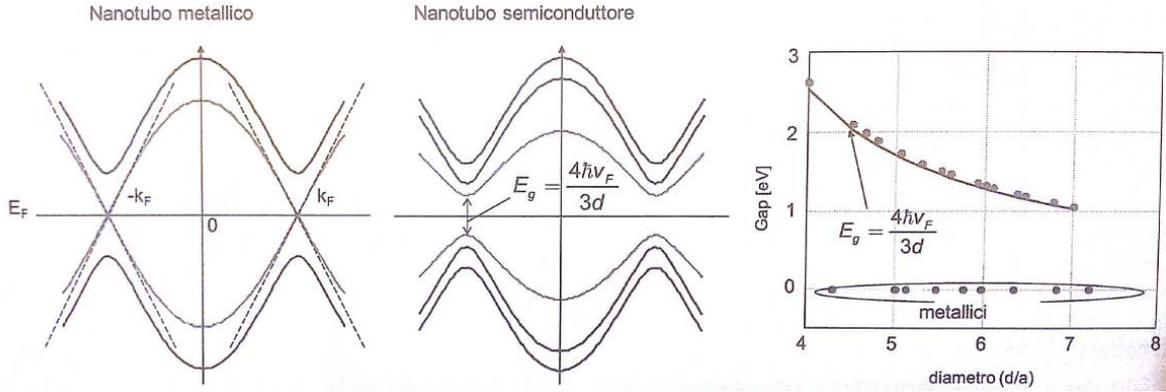


Figura 3.11: Energy gap in un SWCNT: nei nanotubi semiconduttori è inversamente proporzionale al diametro [7]

In figura 3.12 viene riportato per completezza uno schema indicante le proprietà di conduttività/semiconduttività per alcuni nanotubi, al variare degli indici (n, m) .

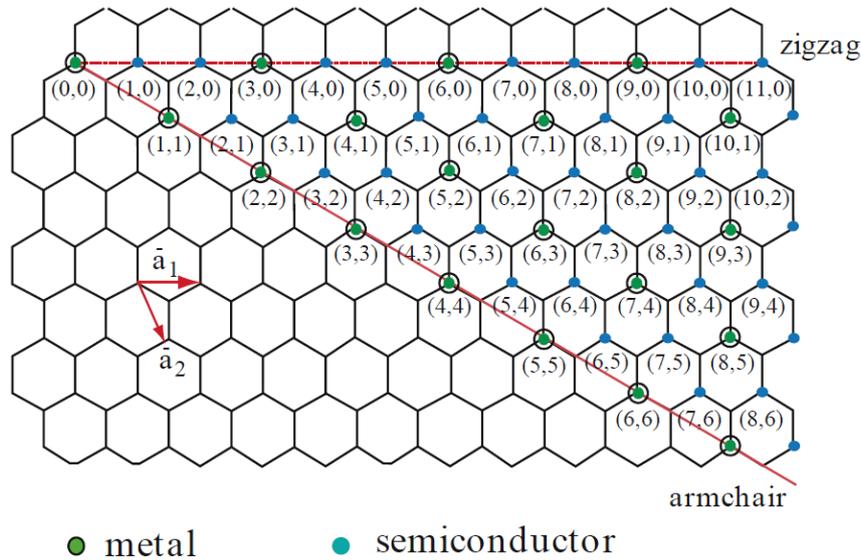


Figura 3.12: Proprietà di conduttività/semiconduttività per alcuni tipi di nanotubi (al variare degli indici n ed m) [5]

3.2.1 Densità degli stati (DOS) di un SWCNT

Un altro importante diagramma utile alla caratterizzazione delle proprietà elettroniche dei SWCNT è il grafico della densità degli stati (DOS). Tale grafico è utile anche per comprendere le proprietà ottiche ed optoelettroniche dei nanotubi. Si può dimostrare [6] che per un SWCNT l'espressione della densità degli stati risulta essere

$$n(E) = \frac{2\sqrt{3}}{\pi^2} \frac{d}{\gamma_0 D} \sum_{s=-\infty}^{\infty} g(E, \varepsilon_s)$$

dove

$$g(E, \varepsilon_s) = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \varepsilon_s^2}} & |E| > |\varepsilon_s| \\ 0 & |E| < |\varepsilon_s| \end{cases}$$

$$g(E, \varepsilon_0) = 1$$

Il diagramma DOS per un nanotubo di carbonio semiconduttore è riportato in figura 3.13a, mentre quello per un nanotubo conduttore in figura 3.13b. Come si può osservare sono presenti delle sottobande individuate dall'indice $s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $g(E, \varepsilon_s)$ diventa divergente quando $E = \varepsilon_s$, creando i caratteristici picchi presenti nei DOS dei sistemi monodimensionali 1D (i nanotubi infatti, avendo diametro trascurabile rispetto alla lunghezza, possono essere considerati come solidi monodimensionali). Il termine ε_s rappresenta il valore di energia per il quale avviene la discontinuità (chiamate singolarità di van Hove), ad esempio $\pm \varepsilon_1$ sono le energie associate alle singolarità che danno origine alle prime sottobande (segno meno per la banda di valenza e più per quella di conduzione). Un'altra cosa che si nota osservando le figure 3.13a ed 3.13b è il fatto che, come era prevedibile, per i nanotubi conduttori esistono stati anche a zero energia $E_F = 0$. Nel caso di nanotubi semiconduttori invece gli elettroni devono effettuare una transizione tra i picchi superando l'energy-gap. I band-gaps tra le singolarità possono essere calcolati mediante la seguente relazione

$$\Delta E = \frac{\gamma_0 a_o}{\sqrt{3}d} \cdot p \approx \frac{0.35eV}{d[\text{in nm}]} \cdot p$$

dove p è una costante intera che vale 2, 4, 8... rispettivamente per la prima, seconda, terza... singolarità nel caso di SWCNT semiconduttori. Si noti che il caso $p = 2$, corrispondente al gap tra le prime singolarità, non è altro che l'energy-gap del nanotubo come definito precedentemente. Nel caso di nanotubi conduttori il valore di p può essere 6 e 12 rispettivamente per la prima e la seconda singolarità. Misure sperimentali della DOS si possono effettuare tramite la *scanning tunneling spettroscopia* (STS) [6].

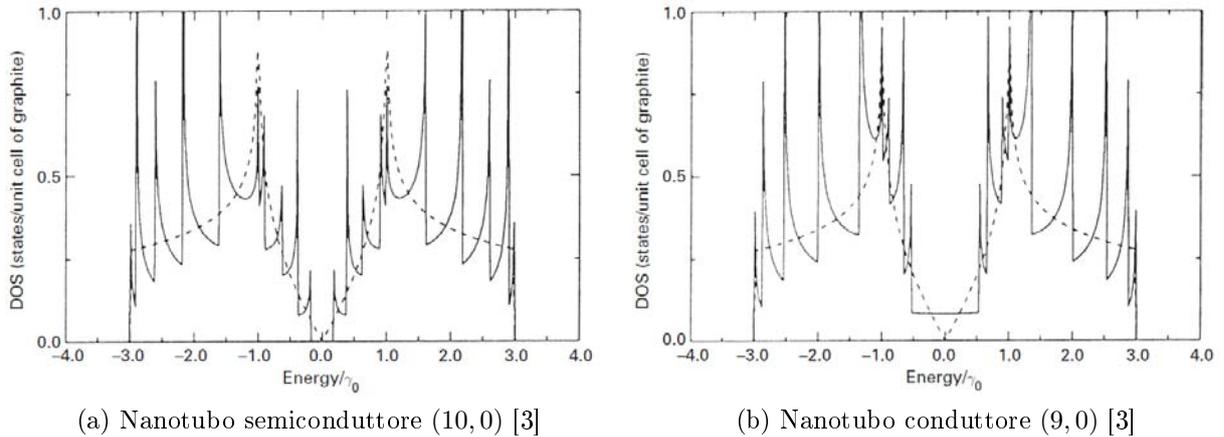


Figura 3.13: Densità degli stati per un SWCNT. La linea tratteggiata rappresenta la densità degli stati del grafene, che vale sempre zero al livello di Fermi, punto in cui le bande si toccano.

3.3 Modifiche della struttura a bande

Abbiamo già visto che la struttura a bande ideale viene già modificata se si considera la curvatura del nanotubo, ovvero la deformazione degli orbitali π . Questo principalmente causa la modifica dell'energy-gap del nanotubo, in particolare può causare la trasformazione di un nanotubo metallico in un nanotubo semiconduttore a piccolo gap.

La struttura a bande di un nanotubo però può essere modificata anche da altri fenomeni, i principali sono:

1. Le deformazioni meccaniche, che agiscono “come l’effetto della curvatura”, i legami vengono alterati (es. stirati o compressi) e quindi si ha l’alterazione del diagramma a bande;
2. Campi magnetici esterni, il cui effetto sugli elettroni del sistema può essere modellato come un’alterazione della condizione al contorno sulla circonferenza del nanotubo applicata precedentemente. L’effetto è sempre quello di alterare l’energy-gap.

L’alterazione del gap si traduce in una alterazione delle proprietà elettroniche del nanotubo, ad esempio la sua conducibilità (proprietà di trasporto), quindi questi “effetti indesiderati” possono essere sfruttati ad esempio per la realizzazione di sensori (trasduttori), si pensi ad esempio ad un nano-sensore di forza o di pressione che sfrutta gli effetti dovuti alle deformazioni meccaniche.

3.3.1 Effetti dovuti a deformazioni meccaniche

Deformazioni dovute a sforzi tensili o compressivi, piegature, torsioni, eccetera, sostanzialmente causano la deformazione della cella unitaria del SWCNT. A seconda della simmetria del nanotubo, le posizioni relative dei punti K cambiano, di conseguenza cambia anche il diagramma a bande: si era visto infatti che la struttura delle bande è legata all’appartenenza dei punti K alle rette di quantizzazione. Consideriamo ad esempio ciò che accade in un nanotubo di tipo ZigZag soggetto ad uno sforzo tensile lungo il suo asse: i legami carbonio-carbonio non sono più come prima, vengono infatti stirati, la distanza tra atomi vicini cambia. Se consideriamo la striscia di grafene che da origine al nanotubo, possiamo impostare l’equazione di Schrödinger con la nuova funzione d’onda, che tiene conto della deformazione, e trovare il nuovo diagramma a bande del grafene, figura 3.14, che evidenzia lo spostamento dei punti K. La relazione $E(\mathbf{k})$ dipenderà quindi anche dallo sforzo σ [Pascal]⁴ applicato e dal rapporto di Poisson ν (o coefficiente di contrazione/dilatazione trasversale)⁵.

⁴Definito come rapporto *forza/superficie*, rappresenta quindi una pressione.

⁵Il coefficiente di Poisson è un numero adimensionale che misura, in presenza di una sollecitazione monodirezionale longitudinale, il grado in cui il campione di materiale si restringe o si dilata trasversalmente.

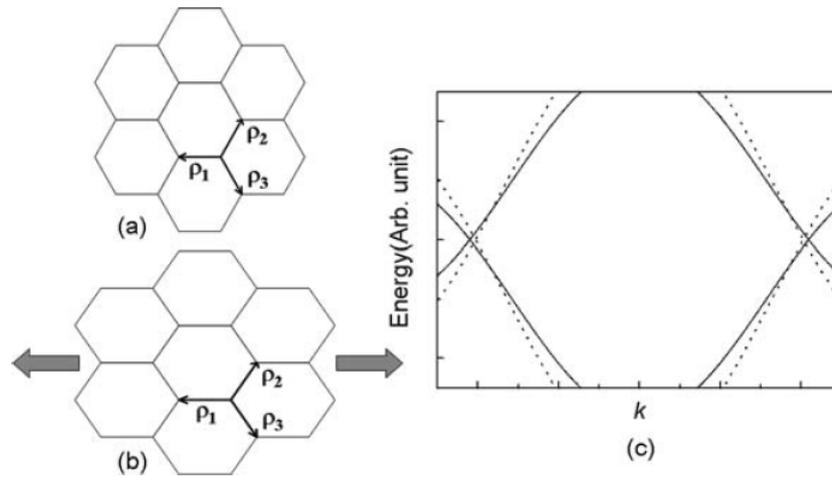


Figura 3.14: Deformazione legami nella striscia di grafite: (a) nessuno sforzo; (b) sforzo tensile uni-assiale; (c) diagramma a bande senza sforzo, linea piena e con sforzo, linea tratteggiata, con evidente spostamento dei punti K. [6]

Il diagramma a bande del SWCNT viene quindi ottenuto tramite il zone-folding, partendo dalla struttura a bande del grafene “stirato”: i punti K si sono spostati lungo la direzione di \mathbf{k}_\perp di una quantità pari a

$$\Delta k = \frac{\sqrt{3}}{a_o}(1 + \nu)\sigma$$

nel caso di nanotubi ZigZag con $n = 3q$ (multiplo di 3), mentre pari a

$$\Delta k = \frac{\sqrt{3}}{a_o}(1 + \nu)\sigma \pm \frac{2}{3d}$$

nel caso di nanotubi ZigZag con $n = 3q \pm 1$. Il risultato è evidenziato in figura 3.15 (per i punti K_1 e K_2), che riporta la trasformazione di un nanotubo metallico non soggetto a sforzi (caso a) in un nanotubo semiconduttore a causa della deformazione (caso b). Nel caso di un nanotubo semiconduttore il gap può diventare più grande oppure più piccolo a seconda del valore di n .

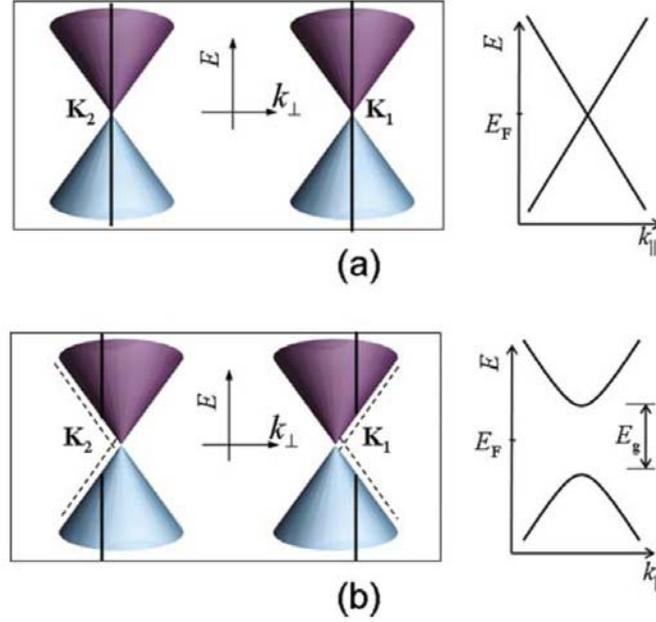


Figura 3.15: Zone-folding e struttura a bande per un SWCNT senza (a) e con (b) deformazione dovuta ad uno sforzo tensile [6]

Considerando tutti i tipi di SWCNT e considerando sia sforzi uni-assiali che torsionali, la relazione che fornisce la variazione di energy-gap ΔE_g causata dalle differenti deformazioni è data da [6]

$$\Delta E_g = \text{sign}(2r + 1) \cdot 3t_0 \cdot [(1 + \nu)\sigma \cdot \cos(3\theta) + \gamma \cdot \sin(3\theta)]$$

dove r proviene dalla relazione $n - m = 3q + r$, ν è il coefficiente di Poisson, σ è lo sforzo uniassiale, θ è l'angolo chirale del nanotubo e γ è lo sforzo torsionale. Si può ad esempio vedere che nel caso di soli sforzi uniassiali ΔE_g è massimo per nanotubi ZigZag e nullo per nanotubi Armchair, mentre nel caso di sole torsioni si ha la condizione inversa, ΔE_g è massimo per gli Armchair e nullo per i ZigZag. Variazioni dell'1% di σ possono dare luogo a variazioni di circa 100meV nel band-gap.

3.3.2 Effetti dovuti a campi magnetici esterni

Sotto l'influenza di campi magnetici esterni, gli elettroni acquisiscono un "fattore di fase" addizionale (effetto Aharonov-Bohm) proporzionale al flusso magnetico racchiuso dai percorsi degli elettroni. Viene modificata la condizione al contorno lungo la circonferenza del nanotubo, che include il "fattore di fase" dovuto al campo magnetico:

$$\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{C} + 2\pi \frac{\phi}{\phi_0} = 2\pi j$$

dove ϕ è il flusso magnetico racchiuso da un SWCNT e $\phi_0 = h/e$ è il quanto di flusso magnetico. Risolvendo l'equazione si può osservare che gli stati ammessi di k_\perp (rette di quantizzazione) shiftano di $\frac{2}{d} \cdot \frac{\phi}{\phi_0}$. Quello che succede è il caso opposto a quello esaminato per le deformazioni meccaniche: in questo caso i punti K rimangono fissi, sono le rette di quantizzazione che si spostano. Il risultato però è analogo, la distanza retta- K_{point} varia e quindi varia l'energy-gap, figura 3.16, con eventuali passaggi nanotubo metallico \rightarrow nanotubo semiconduttore. Il valore di ϕ è massimo quando il campo magnetico è parallelo all'asse del SWCNT, in queste condizioni quindi sarà massimo il ΔE_g . Nel caso

di campo parallelo all'asse si può utilizzare la seguente formula per stimare la variazione dell'energy-gap:

$$\Delta E_g \approx 2\hbar v_f \left(\frac{2\phi}{d\phi_0} \right) = \frac{e \cdot v_f \cdot d \cdot B}{2}$$

dove B è il campo magnetico applicato. Ad esempio per $d = 2.5nm$ si ha una variazione $\Delta E_g \simeq 1meV$ con un campo magnetico di 1 Tesla. Le variazioni di energy-gap sono anche osservate sperimentalmente, attraverso misure di conducibilità.

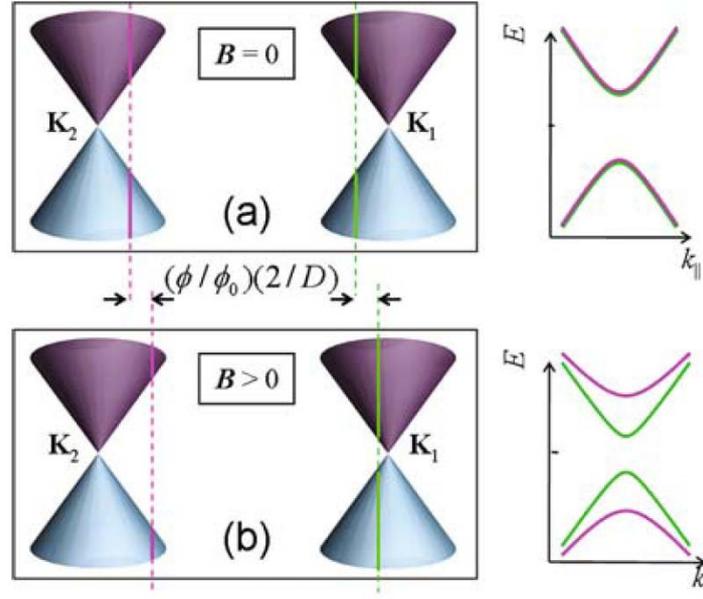


Figura 3.16: Variazione della struttura delle bande a causa di un campo magnetico esterno: (a) senza campo magnetico; (b) con campo magnetico [6]

3.4 Conduzione in nanotubi metallici e semiconduttori

La principale proprietà elettronica che rende i nanotubi di carbonio molto interessanti è il trasporto quantico. Considerando infatti il nanotubo ideale come un sistema unidimensionale (diametro trascurabile rispetto alla lunghezza), secondo la meccanica quantistica il singolo tubo costituisce una singola buca di potenziale nella quale un elettrone può spostarsi balisticamente, senza subire urti. Sotto le ipotesi di idealità del nanotubo ed idealità dei contatti (resistenza nulla), si ricava la famosa relazione I-V per un sistema monodimensionale ideale nota come formula di Landauer [7, 6, 5]:

$$I = N \cdot G_0 \cdot V = N \cdot \frac{V}{R_0}$$

dove

$$G_0 = \frac{1}{R_0} = \frac{2e^2}{h}$$

è detta conduttanza quantica e vale circa $75\mu S$, ovvero $R_0 \simeq 12.9k\Omega$, mentre N è il numero di sottobande del conduttore disponibili alla conduzione. Se N è molto grande, e questo dipende dalla posizione del livello di Fermi (ovvero quante bande partecipano alla

conduzione), si possono avere conducibilità davvero alte. Nel caso dei nanotubi metallici, in particolare gli Armchair (che non soffrono degli effetti della curvatura), in prossimità del livello di Fermi vi sono due bande che possono trasportare corrente, quindi $N = 2$ ed idealmente si ha:

$$I = G \cdot V = \frac{V}{R}$$

con $G = N \cdot G_0 = 2 \cdot G_0 = 150 \mu S$, ovvero $R = 6.45 k\Omega$. Se venisse utilizzato un fascio di M tubi in parallelo, la resistenza diminuirebbe di M volte, questo lascia intuire le potenzialità dei nanotubi per quanto riguarda la realizzazione di contatti, sfruttando fasci di migliaia di nanotubi: si vedrà in seguito che, ad esempio, questo permette di realizzare contatti a bassa resistenza trasparenti, possibili candidati alla sostituzione dell'ITO (Ossido di Indio-Stagno) usato in display e celle fotovoltaiche.

Nella realtà in un sistema metallo-SWCNT-metallo vanno considerate anche le non idealità di contatti e nanotubo:

- Il nanotubo non si comporta come un vero conduttore quantico, il trasporto non è “balistico”, questo a causa dei fenomeni di scattering. Gli elettroni possono subire urti lungo il cammino, ad esempio a causa di impurezze o altre interazioni con il reticolo. Gli effetti dello scattering portano ad una diminuzione della conducibilità.
- Anche il contatto metallico non è ideale, quindi non ha resistenza nulla.
- Giunzione tra il metallo ed il nanotubo non ideale a causa delle differenti funzioni lavoro. Oltre a questo la resistenza dovuta alla giunzione varia anche in base a come il nanotubo viene legato al metallo, ad esempio se è semplicemente adagiato sul contatto, oppure fuso con esso sfruttando ad esempio tecniche di saldatura al ultrasuoni, si vedano i lavori di [9] e le tecniche di saldatura “ultrasonic nanowelding” di [5].

Tutti questi effetti possono essere tenuti in considerazione introducendo il fattore T , probabilità di trasmissione, nella precedente formula

$$G = N \cdot G_0 \cdot T$$

dove T rappresenta appunto la probabilità con cui un elettrone che parte dal primo contatto raggiunge il secondo. Nel caso ideale $T = 1$.

Per quanto riguarda i nanotubi semiconduttori si potrebbe pensare di adottare la stessa relazione, considerando però il termine T variabile e dipendente da una tensione di Gate. Nel caso di nanotubi semiconduttori si considera una struttura a FET (utilizzata per il test della conduttività): il nanotubo è adagiato su un substrato isolante e connesso a due elettrodi come nel caso precedente (di norma i due elettrodi sono dello stesso metallo), tuttavia è presente anche un terzo elettrodo detto di back-gate come mostrato in figura 3.17. La conduttanza complessiva dipende in modo particolare dagli elettrodi, infatti alla giunzione SWCNT-elettrodo viene a formarsi una barriera di tipo Schottky. I portatori possono passare per effetto tunnel, la cui probabilità dipende dallo spessore e dall'altezza di tale barriera. La scelta di “buoni elettrodi” (elettrodi la cui funzione lavoro si accoppia bene con le bande del SWCNT) in questo caso è molto importante per garantire un'alta conducibilità. Variando la tensione V_G applicata al back-gate è possibile variare la conducibilità del sistema metallo-SWCNT-metallo: V_G infatti va ad agire sul livello di Fermi e modifica la struttura a bande del sistema, facendo sì che le barriere Schottky ai contatti diventino più o meno strette, trasformando il contatto da rettificante

ad ohmico (effetto tunnel). La conduttanza complessiva può essere variata di diversi ordini di grandezza al variare della tensione V_G , come mostrato in figura 3.18, è proprio questo che permette la realizzazione di transistor.

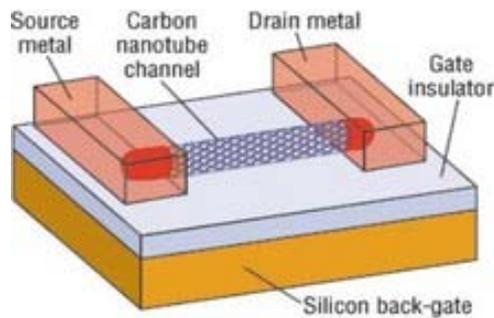


Figura 3.17: Struttura FET per la misura di conduttanza in un nanotubo semiconduttore: a tutti gli effetti questo è un transistor FET a nanotubo (CNTFET) [2]

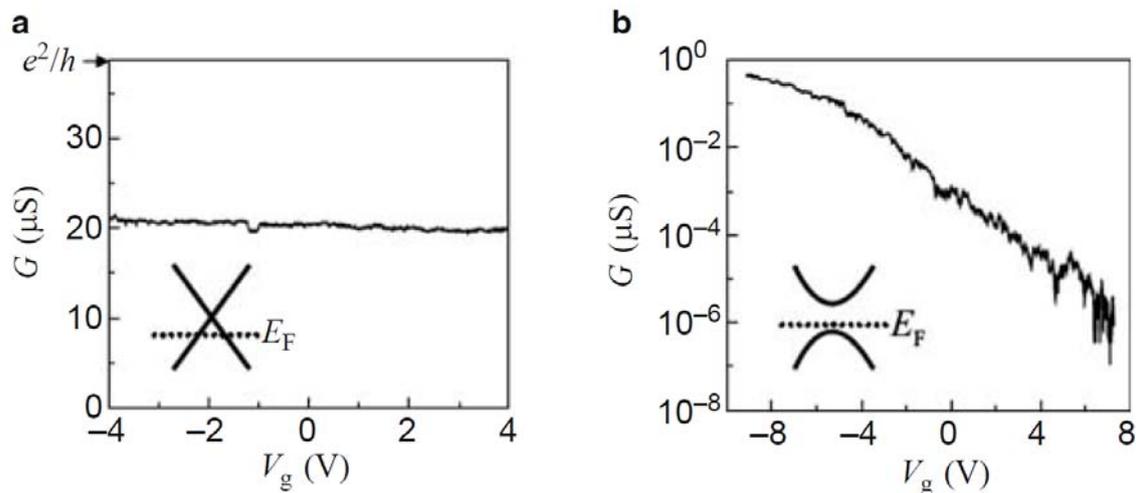


Figura 3.18: Conduttanza in un SWCNT: la conduttanza di un nanotubo semiconduttore varia di ordini di grandezza al variare di V_G (b), mentre la conduttanza di un nanotubo metallico risulta indipendente dal valore di V_G [5] [5]

A differenza dei comuni MOSFET al silicio, dove il canale è formato da carica mobile ottenuta piegando di molto le bande (forte inversione), nel caso dei SWCNT vengono sfruttate le barriere Schottky e l'effetto tunnel al fine di modulare la conduttanza complessiva [5, 9, 6]. Supponendo di utilizzare entrambi gli elettrodi di Platino (Pt) la conducibilità aumenta per tensioni negative di V_G ed i portatori coinvolti sono lacune⁶: in figura 3.19 è riportato un diagramma a bande del sistema metallo-SWCNT-metallo per due diversi valori di V_{GS} , fissato il valore di V_{DS} tra gli elettrodi. In particolare si evidenziano una condizione di "OFF", dove la conduttanza è bassa e la barriera impedisce il passaggio di portatori, ed una condizione di "ON", dove la conduttanza è alta ed i portatori (lacune) possono passare per tunneling. Quando V_G raggiunge valori per cui il livello di Fermi "entra" nella banda di valenza, il semiconduttore diventa "degenere" e la conduttanza approssima quella quantica ($150\mu S$), come se il nanotubo fosse diventato metallico. Se il livello di Fermi "entrasse ulteriormente" fino ad attraversare una delle sottobande del

⁶Per questo a volte si considera il nanotubo virtualmente di tipo P.

nanotubo si avrebbe un ulteriore aumento di conduttanza in quanto più bande concorrerebbero al trasporto. Tale aumento non avviene gradualmente, ma a gradino, in quanto “segue la forma” della densità degli stati (figura 3.13a) del nanotubo (quantizzazione della conduttanza in un nanotubo metallico).

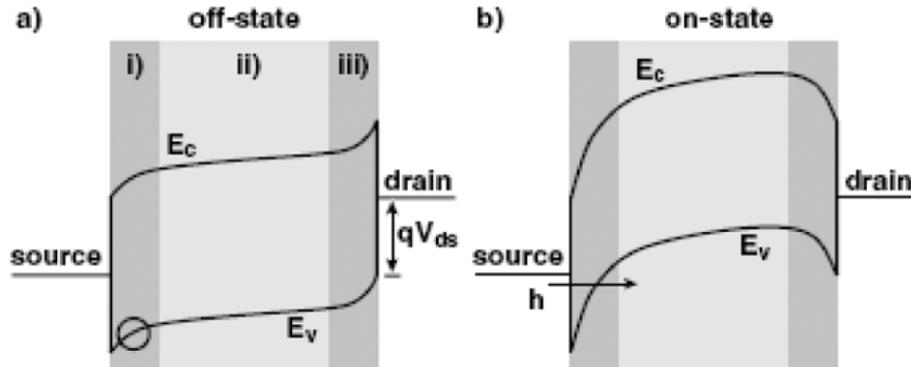


Figura 3.19: Diagramma a bande: modulazione conducibilità in un sistema SWCNT-FET [9]

3.4.1 Scattering e riduzione della conduttanza

Consideriamo per semplicità un nanotubo metallico per illustrare i diversi tipi di scattering che portano alla riduzione della conduttanza. Consideriamo inoltre solo gli effetti dovuti al nanotubo, ipotizzando i contatti e la giunzione ideali. La conduzione tra un urto e l'altro è balistica, se chiamiamo λ il libero cammino medio tra un urto e l'altro ed L la lunghezza del nanotubo, il numero medio di urti che subisce l'elettrone è dato da L/λ , il reciproco di questa quantità, ovvero λ/L rappresenta una probabilità di trasmissione (vale 1 nel caso ideale in cui l'elettrone percorre la lunghezza L senza urti). Essendo i contatti ideali quindi si può considerare $T = \lambda/L$ e dunque

$$I = G \cdot V = 2 \cdot G_0 \cdot \frac{\lambda}{L} \cdot V$$

Per un valore fissato di L si ha

$$G = \frac{2G_0}{L} \cdot \lambda \quad R = \frac{LR_0}{2} \cdot \frac{1}{\lambda}$$

I meccanismi di scattering⁷ sono essenzialmente tre:

- Scattering con impurezze
- Scattering con fononi
- Scattering per interazione elettrone-elettrone

Nel caso di scattering con impurezze l'urto è approssimativamente di tipo elastico (conservazione energia e quantità di moto), l'elettrone conserva la sua energia saltando in un altro stato alla stessa energia. L'elettrone, pur conservando il modulo della quantità di moto, può cambiare direzione. In un sistema tridimensionale l'elettrone potrebbe essere

⁷Per scattering si intende un processo nel quale l'elettrone cambia il suo stato (energia e/o quantità di moto) a causa dell'interazione con un'altra particella, che può essere un altro elettrone, un fonone, un'impurezza, un fotone, ecc [7, 6].

deviato in qualsiasi direzione, ma nel caso dei nanotubi la direzione è una sola, in quanto solidi monodimensionali. In particolare nel caso di nanotubi metallici abbiamo visto che esistono 4 stati ad una data energia (diversa da E_F), due con momento k_F e due con momento $-k_F$ (si veda il diagramma a bande e la posizione dei punti K), quindi vi saranno 3 transizioni possibili. In riferimento alla figura 3.20 possiamo individuare:

- Transizione $1 \rightarrow 3$, l'elettrone cambia stato mantenendo energia e quantità di moto, non cambia direzione (indicata dalla freccia in basso) e quindi non c'è nessun effetto sulla conduttanza;
- Transizione $1 \rightarrow 2$, l'elettrone cambia stato mantenendo energia e quantità di moto, ma cambia direzione: è come se rimbalzasse indietro. La conduttanza diminuisce;
- Transizione $1 \rightarrow 4$, analoga alla transizione $1 \rightarrow 2$.

Le transizioni più probabili sono le ultime due, il libero cammino medio dello scattering dovuto a impurezze può essere approssimato con la distanza media tra due impurezze $\lambda_{imp} = \overline{d_{imp}}$. Nella realtà la quantità di moto non rimane invariata ma subisce piccole variazioni, si parla di interazione con fononi acustici a bassa energia.

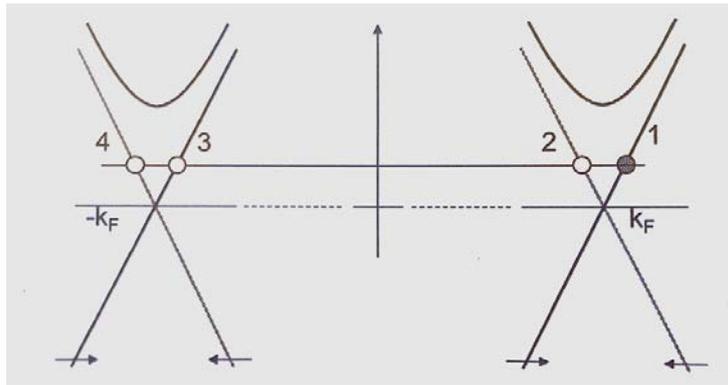


Figura 3.20: Illustrazione meccanismo di scattering con impurezze [7]

Lo scattering con fononi è un urto nel quale la quantità di moto si conserva ma parte dell'energia viene persa tramite un fonone. In questo caso anche la direzione dell'elettrone cambia (l'elettrone rimbalza indietro) causando una diminuzione di conduttanza. Il meccanismo di questo scattering è questo: a tensioni elevate applicate al nanotubo, l'elettrone può guadagnare molta energia, ad un certo tale energia raggiunge un valore critico per il quale l'elettrone salta al livello di energia sottostante interagendo con un fonone di energia opportuna. La transizione è verticale, ovvero conserva il momento, tuttavia non conserva la direzione, infatti lo stato sottostante ha sempre direzione opposta, come illustrato in figura 3.21. La probabilità dello scattering dipende da due fattori: l'esistenza di uno stato vuoto nella banda sottostante e la presenza di un fonone di energia adeguata. Detta V la tensione applicata al nanotubo, $E = V/L$ è il campo elettrico medio lungo il nanotubo: il campo fornisce energia all'elettrone accelerandolo, quando tale energia raggiunge il valore critico avviene la transizione, con una perdita di energia pari a W_{PH} che corrisponde all'energia del fonone. La distanza media λ_{PH} che l'elettrone percorre prima di subire l'urto è quindi data da

$$\lambda_{PH} = \frac{W_{PH}}{e \cdot E} = \frac{W_{PH} \cdot L}{e \cdot V}$$

Inoltre si ricorda che il fenomeno è molto legato alla temperatura, infatti il numero di fononi disponibili è proporzionale alla temperatura. Lo scattering con fononi (o fononi ottici) diventa dominante per alti campi, ovvero per valori elevati di V , mentre lo scattering per impurezze (fononi acustici) risulta rilevante per bassi valori di V .

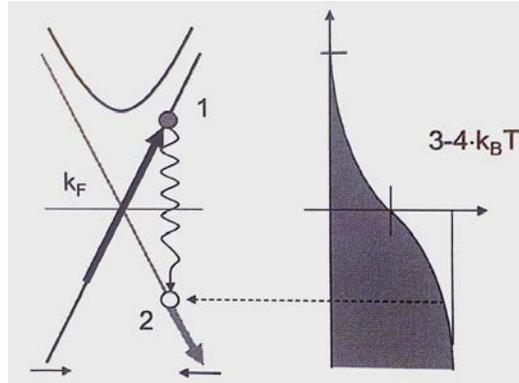


Figura 3.21: Illustrazione meccanismo di scattering con fononi [7]

L'ultimo tipo di scattering, quello elettrone-elettrone, è di nuovo approssimabile ad un urto elastico, con energia e quantità di moto conservate complessivamente. Il meccanismo di scattering è illustrato in figura 3.22: consideriamo due elettroni nelle posizioni 1 ed 1', simmetriche rispetto al punto K_F . L'energia complessiva del sistema formato dai due elettroni è E_F mentre il momento complessivo è k_F , questo è dovuto alle posizioni simmetriche. Supponiamo che gli elettroni interagiscano ("subiscono un urto") in modo tale che avvengano simultaneamente le transizioni riportate in figura, ovvero $1 \rightarrow 2$ ed $1' \rightarrow 2'$. Energia complessiva e quantità di moto complessiva del sistema formato dai due elettroni sono rimaste invariate, infatti, per come sono state definite le transizioni, le posizioni 2 e 2' sono ancora simmetriche rispetto al punto K_F , tuttavia gli elettroni hanno invertito le proprie direzioni, si muovono entrambi in direzione opposta, riducendo la conduttanza. Si possono seguire ragionamenti simili allo scattering da impurezze e definire anche in questo caso una distanza media di scattering elettronico λ_E .

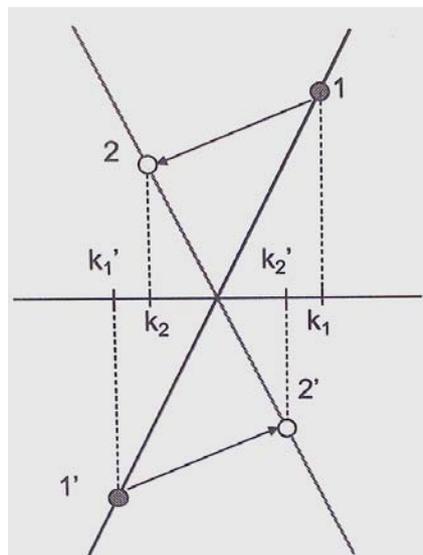


Figura 3.22: Illustrazione meccanismo di scattering elettrone-elettrone [7]

La probabilità di scattering (o frequenza media) è data dall'inverso del libero cammino medio, supponendo i tre fenomeni di scattering indipendenti la probabilità di scattering totale è data dalla somma delle probabilità dei singoli fenomeni (indipendenza variabili aleatorie), risulta dunque

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{imp}} + \frac{1}{\lambda_{PH}} + \frac{1}{\lambda_E} = \frac{1}{\lambda_{imp}} + \frac{1}{\lambda_E} + \frac{e}{W_{PH} \cdot L} \cdot V < 1$$

dove, in prima approssimazione, solo la probabilità dello scattering con fononi è proporzionale alla tensione applicata. Sostituendo nella formula di T , risulta la relazione I-V (non lineare) per un nanotubo metallico:

$$I = 2G_0T = \frac{4e^2}{h}T = \frac{4 \cdot e^2}{h \cdot L} \cdot V \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{imp}} + \frac{1}{\lambda_E} + \frac{e}{W_{PH} \cdot L} \cdot V \right)^{-1}$$

Scrivendo la relazione del tipo $I = V/R$, la resistenza del nanotubo risulta

$$R = \frac{V}{I} = \frac{h}{4 \cdot e^2} \cdot \left(\frac{L}{\lambda_{imp}} + \frac{L}{\lambda_E} + \frac{e}{W_{PH}} \cdot V \right) = R_{0s} + \frac{V}{I_{SAT}}$$

dove sono state definite

$$R_{0s} = \frac{h}{4 \cdot e^2} \cdot \left(\frac{L}{\lambda_{imp}} + \frac{L}{\lambda_E} \right) = R_0 \cdot \left(\frac{L}{\lambda_{imp}} + \frac{L}{\lambda_E} \right) \quad e \quad I_{SAT} = \frac{4 \cdot e^2}{h} \cdot \left(\frac{W_{PH}}{e} \right) = \frac{W_{PH}}{e \cdot R_0}$$

A basse tensioni risulta $R \simeq R_{0s}$, la resistenza è circa costante e la relazione I-V è lineare (prevalgono gli scattering per impurezze ed elettrone-elettrone). Man mano che la tensione si alza lo scattering con fononi aumenta, fino a prevalere sugli altri due fenomeni. Per alti valori di V il termine R_{0s} diventa trascurabile e la corrente satura al valore I_{SAT} . In figura 3.23 è riportato un abbozzo della caratteristica $I(V)$ e l'andamento della resistenza $R(V)$. In un nanotubo metallico reale a causa dello scattering, quindi, non solo la resistenza è maggiore rispetto a quella quantica, ma si ha anche un fenomeno di saturazione della corrente.

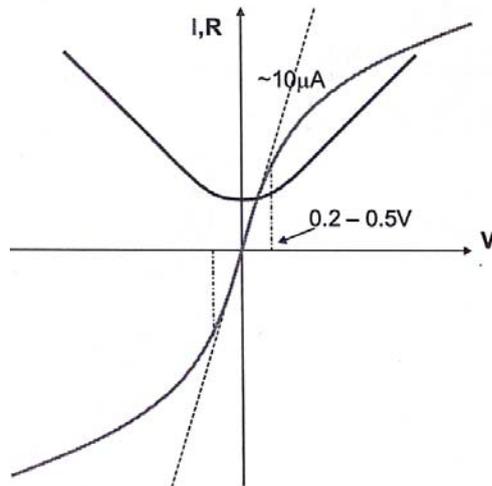


Figura 3.23: Caratteristica I-V per un nanotubo conduttore ed andamento delle resistenza $R(V)$ [7]

Per un nanotubo semiconduttore possono entrare in gioco meccanismi di scattering analoghi, se poi si considera anche la modulazione di conducibilità dovuta al Gate si può

intravedere già la forma della caratteristica di un transistor: in figura 3.24 si riporta un esempio di CNTFET di tipo “Top Gate” realizzato con un nanotubo semiconduttore e contatti in Ti. La tensione di overdrive $V_{OV} = V_{GS} - V_{TH}$ viene fatta variare da $-0.1V$ a $-1.1V$, la tensione di soglia vale $V_{TH} = -0.5V$. La tensione Drain-Source è negativa e viene fatta variare da 0 fino a $-1.6V$, si può notare con molta evidenza il fenomeno di saturazione della corrente. Approfondimenti teorici sulla conduzione nei SWCNT, scattering, definizione di mobilità per un SWCNT, CNTFET, ecc (trattazione abbastanza completa) si vedano [6] e [9].

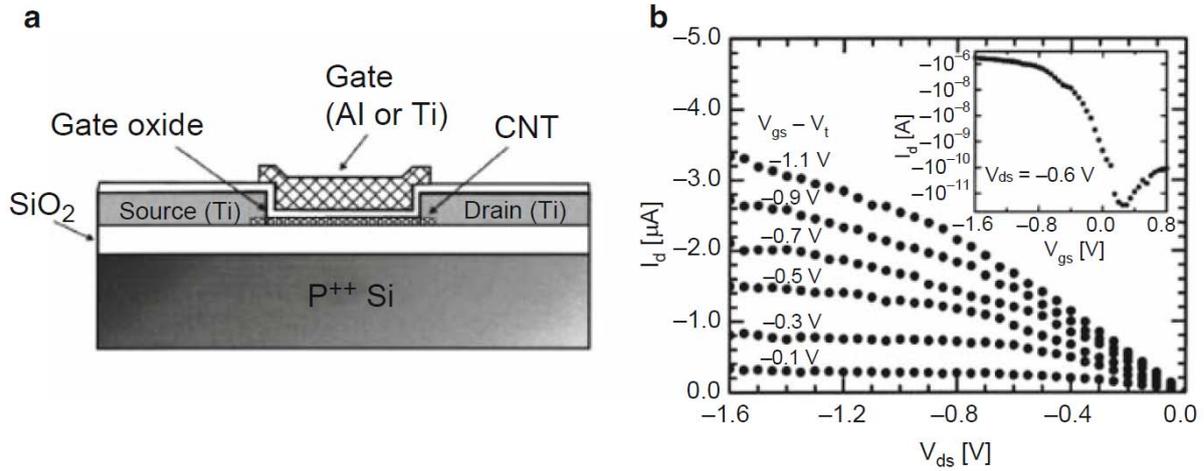


Figura 3.24: Esempio di CNTFET “Top Gate”: struttura e caratteristiche (di uscita $I_D - V_{DS}$ e di trasferimento $I_D - V_{GS}$) [5]

3.4.2 Osservazioni sui MWCNT

Per quanto riguarda i nanotubi a parete multipla l’analisi teorica diventa molto più difficile. Le proprietà dei SWCNT possono essere estese utilizzando opportune simulazioni software. In ogni caso i MWCNT sono sempre metallici a causa della loro natura “a pareti multiple”. La trattazione fatta in questa tesina prende in considerazione principalmente i SWCNT in quanto sono questi ultimi di maggiore interesse per lo sviluppo di applicazioni elettroniche. I MWCNT trovano comunque molti impieghi, in particolari come elettrodi (ambito elettronico) e come elementi di materiali composti (per via delle ottime proprietà meccaniche), ad esempio fibre rinforzate, trattamento di superfici, eccetera.

Capitolo 4

Altre proprietà dei nanotubi di carbonio

In questa tesina ci si è focalizzati principalmente sulle proprietà elettroniche dei nanotubi in quanto è grazie ad esse che è possibile sviluppare dispositivi elettronici interessanti, non solo diodi e transistor ma anche sensori. Tuttavia anche le altre proprietà dei nanotubi, in particolare quelle meccaniche, hanno suscitato molto interesse nella comunità scientifica: i nanotubi rappresentano le fibre più rigide e resistenti mai prodotte. Qui di seguito verranno discusse brevemente le proprietà meccaniche, termiche ed ottiche dei nanotubi, tenendo presente che non sono le uniche peculiarità che i tubi di carbonio vantano. Infatti diverse ricerche stanno teorizzando e verificando possibili utilizzi per i nanotubi, come ad esempio la realizzazione di materiali composti, la funzionalizzazione chimica, il trattamento di superfici, l'utilizzo come materiale per lo stoccaggio di gas (in particolare idrogeno), le proprietà di superconduttività, eccetera. Alcuni di questi usi "particolari" dei nanotubi verranno proposti nel capitolo 6, dove si vedranno molto sommariamente e qualitativamente alcuni esempi applicativi (teorici e non).

4.1 Proprietà meccaniche

I nanotubi sono le fibre più resistenti mai prodotte, molto più resistenti dell'acciaio, leggere (l'interno dei nanotubi è vuoto), molto flessibili ed elastiche. Tutte queste sono ottime qualità che li rendono interessanti per la realizzazione di fibre molto resistenti e materiali composti: fino a pochi anni fa si pensava addirittura che potessero essere usati per la realizzazione della struttura portante di un "ascensore spaziale", cosa ovviamente molto fantascientifica¹ e non attualmente realizzabile per diversi altri motivi. Per fare dei numeri, il modulo di Young dei migliori nanotubi potrebbe essere nell'ordine dei 1000 GPa , approssimativamente 5 volte quello dell'acciaio, mentre la resistenza alla tensione (sforzo) può arrivare a 63 GPa , circa 50 volte maggiore rispetto all'acciaio[3]. La rigidità di un nanotubo aumenta all'aumentare del suo diametro, questo è stato verificato anche sperimentalmente: si può facilmente osservare che nanotubi con diametro elevato tendono a crescere dritti, mentre quelli con diametro basso (1nm) tendono a crescere arricciati, in particolare i MWCNT sono più rigidi dei SWCNT. Sono state effettuate diverse analisi, sia teoriche tramite software di simulazione che sperimentali, per quanto riguarda la compressione e la dilatazione dei nanotubi applicando uno sforzo assiale [3]. Ad esempio si è visto che il massimo allungamento teorico di un nanotubo sottoposto a sforzo tensile è pari al 20% della sua lunghezza, studi sperimentali tuttavia mostrano che questo valore nei na-

¹Si legga ad esempio il romanzo fantascientifico "Limit" di Frank Schätzing (2010)

notubi reali è inferiore al 10%. Le ricerche hanno inoltre dimostrato che il meccanismo di rottura è dovuto alla formazione di difetti di Stone-Wales (o difetti 5-7-7-5): prima della rottura alcuni legami carbonio-carbonio vengono deformati, causando la formazione di tali difetti, ovvero alcune celle esagonali che compongono il nanotubo vengono convertite in celle ettagonali, altre in celle pentagonali. Questi difetti sono i punti deboli del nanotubo, se lo sforzo aumenta i difetti aumentano, fino a quando i legami carbonio-carbonio delle celle ettagonali non si rompono. Aumentando ulteriormente lo sforzo si rompono sempre più legami, fino a quando il nanotubo si rompe completamente. In figura 4.1 è mostrata una simulazione di ciò che accade. In figura 4.2 invece è riportata una simulazione (molecular dynamics simulation) di ciò che accade quando un nanotubo (in particolare un Armchair (7,7)) viene compresso lungo il suo asse: la morfologia del nanotubo cambia, all'aumentare dello sforzo compressivo, come evidenziato dalle illustrazioni (da sinistra verso destra).

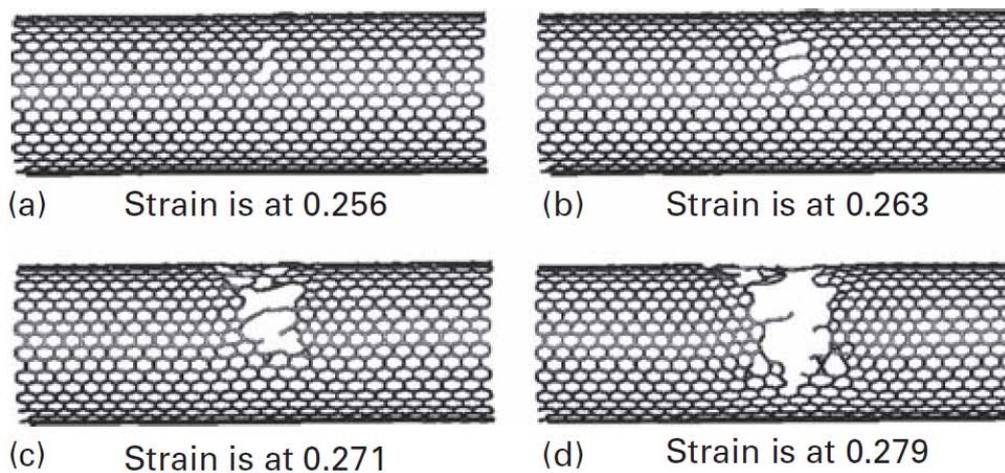


Figura 4.1: Simulazione rottura di un SWCNT sottoposto a sforzo tensile uniassiale [3]

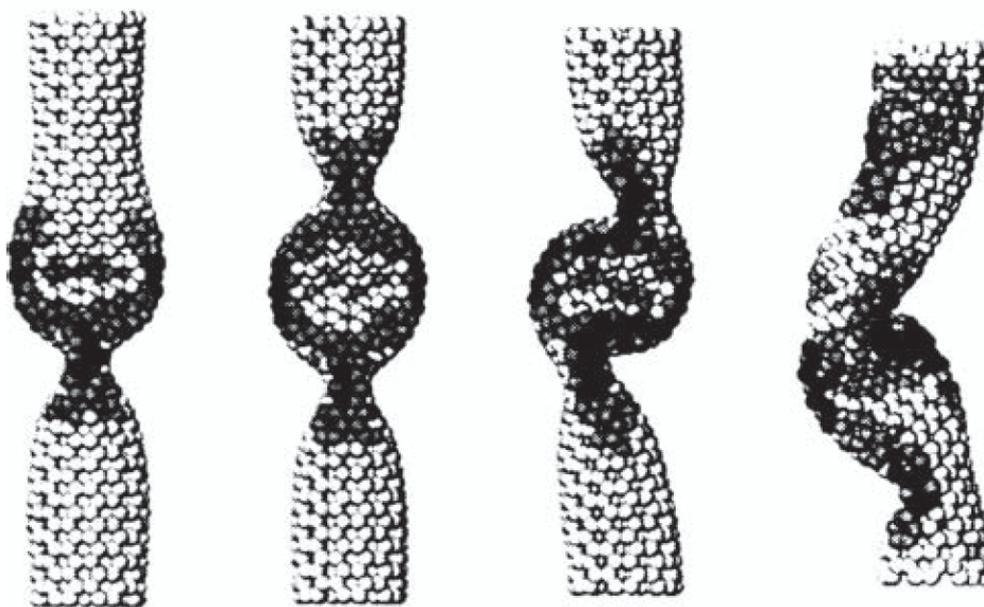


Figura 4.2: Simulazione compressione di un SWCNT sottoposto a sforzo compressivo uniassiale [3]

In figura 4.3 infine è mostrata una misura reale di resistenza alla tensione di un MWCNT: per effettuare la prova di trazione il nanotubo è stato fissato a due punte di AFM (Microscopio a Forza Atomica), allontanando i supporti ai quali le punte sono state fissate è possibile misurare la deformazione in relazione allo sforzo (diagramma $\sigma - \varepsilon$). Da queste misure è possibile ricavare il modulo di Young $E = \sigma/\varepsilon$. Un altro modo per misurare sperimentalmente questa grandezza si basa sull'osservazione delle vibrazioni a cui è soggetto un nanotubo fissato ad una sola estremità, in relazione alla temperatura (vibrazioni termiche), figura 4.4.

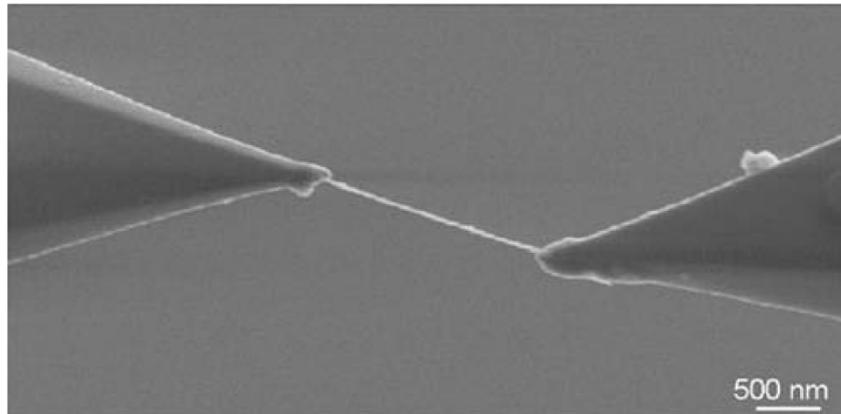


Figura 4.3: Prova di trazione su un MWCNT fissato grazie a due punte AFM[3]

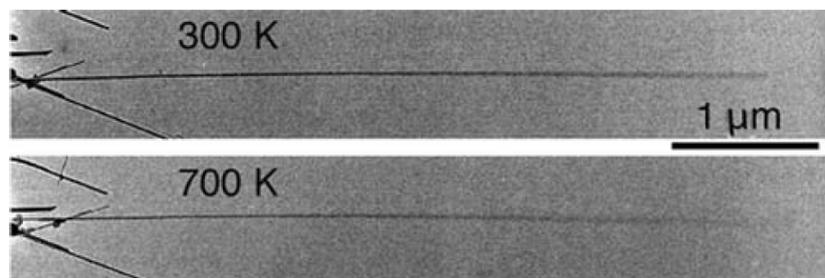


Figura 4.4: Misura del modulo di Young attraverso l'ampiezza dell'oscillazione di un nanotubo a differenti temperature. Immagine al TEM [3]

Un'altra caratteristica interessante è la grande flessibilità dei nanotubi: se un nanotubo sottoposto a stress viene piegato, quando la sollecitazione è interrotta esso ritorna alla sua originale forma dritta. Inoltre, a differenza delle fibre ad oggi conosciute, la forma originale può essere ristabilita anche se lo stress va oltre il limite di elasticità, rendendo di fatto la fibra meno suscettibile a fratture. Le proprietà meccaniche dei nanotubi sono ancora oggi oggetto di studio, in particolare si stanno indagando quali legami ci siano tra le proprietà di resistenza, rigidità ed elasticità del tubo ed il modo in cui esso è stato accresciuto, il diametro, la chiralità ecc. Per maggiori approfondimenti sugli studi condotti ed i riferimenti ai lavori originali si veda [3].

4.2 Proprietà termiche

Il carbonio in forma cristallina risulta avere la più alta conducibilità termica tra tutti i materiali conosciuti, per il diamante ad esempio la conducibilità termica vale $k =$

2000 – 2500 $W m^{-1}K^{-1}$, mentre per la grafite $k \approx 2000 W m^{-1}K^{-1}$. Per quanto riguarda i nanotubi di carbonio sono stati previsti valori ben più alti, massimi teorici di 6600 $W m^{-1}K^{-1}$, tali valori non sono stati visti sperimentalmente, tuttavia sono state dimostrate le ottime proprietà termiche con valori di conducibilità pari o superiori a quelli del diamante [3]. Come la conducibilità elettronica, anche la conduzione del calore è quantizzata per via della natura monodimensionale del nanotubo (si parla in questo caso di trasporto di fononi), inoltre la temperatura stessa influenza la conducibilità termica: a tal proposito è stata evidenziata una relazione lineare tra la conducibilità termica e la temperatura. Altri studi hanno dimostrato che i nanotubi sono stabili fino ad alte temperature, nell'ordine dei 3000°C, risultano quindi più robusti della grafite e del diamante.

Un interessante esempio che mostra come le proprietà termiche dei nanotubi potrebbero essere sfruttate anche in ambito elettronico è quello del “diodo termico”: attraverso i nanotubi è stato possibile fabbricare un dispositivo per direzionare il flusso di calore, ovvero il sistema presenta una conduttanza termica asimmetrica. Questo è stato possibile caricando una delle estremità del nanotubo con un materiale ad alta densità (es $C_9H_{16}Pt$): il flusso di calore risulta maggiore nella direzione in cui la densità decresce, figura 4.5. Questi “diodi termici” potrebbero essere utili per prevenire il surriscaldamento nei dispositivi microelettronici, migliorando la dissipazione del calore [3, 11].

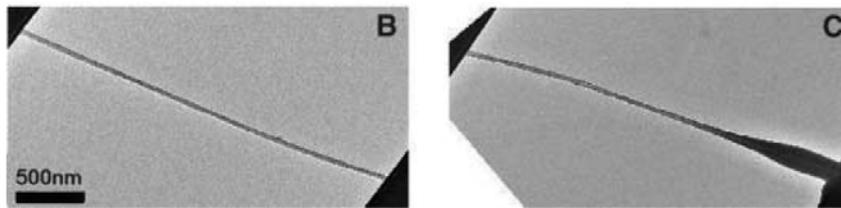


Figura 4.5: Diodo termico: nanotubo prima e dopo la deposizione del materiale ad alta densità [11]

4.3 Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche dei composti a base di carbonio possono variare dalla trasparenza brillante dei diamanti al nero scuro della fuliggine (particolato carbonioso, composto principalmente da carbonio amorfo). Il motivo per cui il diamante è trasparente è dovuto al fatto che tutti gli elettroni sono associati ai legami sp^3 tra gli atomi di carbonio: il diamante assorbe solo la radiazione infrarossa, mentre quella visibile gli passa attraverso. La sua brillantezza invece è dovuta all'elevato indice di rifrazione. Di contro invece la fuliggine è estremamente scura (non per caso è chiamata anche nerofumo): gli atomi di carbonio si trovano prevalentemente legati sp^2 e l'abbondanza di elettroni degli orbitali π permette di assorbire un ampio range di lunghezze d'onda. La grafite infine risulta di un colore nero opaco, tendente al grigio e non scuro come il nerofumo: il motivo di questo è la maggior lucentezza dovuta alle sue caratteristiche metalliche (tutti i metalli hanno proprietà di lucentezza e riflettono la luce a causa della “nuvola di elettroni”). Per quanto riguarda i nanotubi, in genere appaiono neri (anch'essi sono formati da legami sp^2), anche se strati molto sottili di nanotubi possono essere trasparenti, proprio per questo motivo possono costituire una alternativa all'ITO: uno strato sottile di nanotubi presenta una conducibilità paragonabile all'ITO, una trasparenza simile, può essere depositato facilmente su supporti plastici flessibili ed ha un costo inferiore a quello dell'ITO. Il motivo per cui film sottili a base di nanotubi sono trasparenti va ricercato nello spessore di penetrazione della radiazione elettromagnetica: per la luce visibile lo spessore di penetrazione varia

in modo inversamente proporzionale con la densità di portatori liberi del materiale. I nanotubi hanno basse densità di portatori liberi, quindi alti spessori di penetrazione: è sufficiente fare un film sottile affinché la maggior parte della luce passi (trasmissione tra il 60% ed il 90%).

Per caratterizzare i nanotubi dal punto di vista ottico si utilizzano essenzialmente tre tipi di spettroscopia:

- Spettroscopia ottica di assorbimento;
- Spettroscopia di fluorescenza;
- Spettroscopia Raman.

Attraverso le spettroscopie è possibile anche determinare la struttura dei nanotubi in modo più o meno preciso, ad esempio è possibile stimarne il diametro, l'energy-gap e gli indici chirali n ed m .

4.3.1 Spettroscopia di assorbimento

La spettroscopia di assorbimento mostra quali lunghezze d'onda (o energie) sono assorbite dal materiale. In figura 4.6 è riportato un esempio di spettroscopia eseguita su un campione di SWCNT purificati e non: si possono osservare tre grandi picchi di assorbimento ad energie di 0.68eV , 1.2eV e 1.7eV ², ulteriori picchi ad energie più alte vengono mascherati dall'assorbimento dovuto al "plasma di elettroni" π [3].

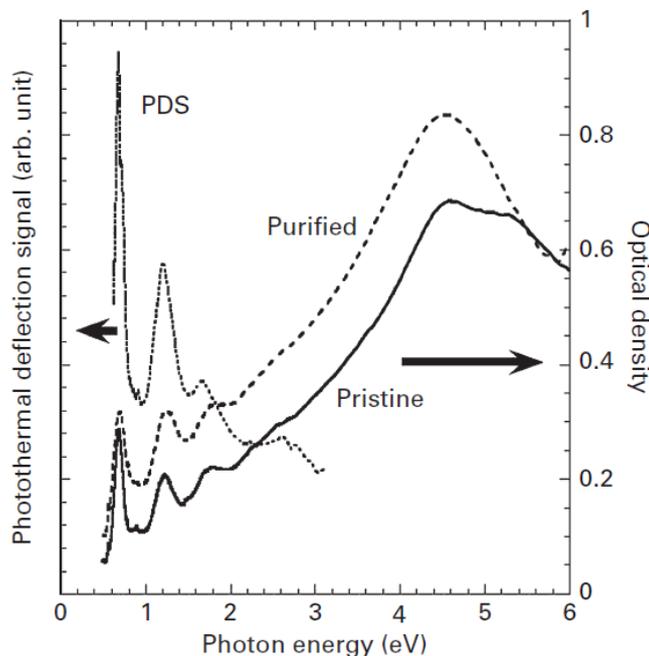


Figura 4.6: Spettro di assorbimento di SWCNT preparati con il metodo ad arco, purificati e non [3]

Le lunghezze d'onda assorbite dipendono dalle posizioni dei picchi (singolarità) nella DOS (densità degli stati) dei nanotubi: l'assorbimento avviene quando un fotone causa una

²Si ricorda che $E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ dove ν è la frequenza dell'onda elettromagnetica e λ è la lunghezza d'onda nel vuoto (h è la costante di Planck e c è la velocità della luce nel vuoto).

transizione elettronica tra due bande, o sottobande, della DOS. La posizione delle singolarità della DOS dipende dalla struttura e dal diametro del nanotubo, i possibili gap per l'assorbimento di fotoni possono essere quindi calcolati considerando tutte le possibili transizioni tra sottobande speculari (opposte rispetto al livello di Fermi), come mostrato nel grafico riportato in figura 4.7 (noto come grafico di Katatura).

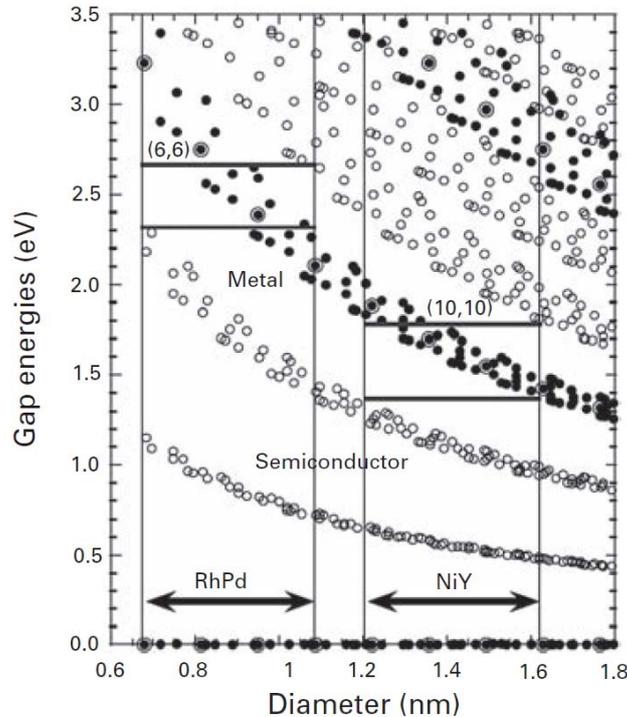


Figura 4.7: Grafico di Katatura: relazione tra diametro ed energia dei gaps (DOS). I pallini pieni indicano SWCNT metallici, quelli vuoti indicano SWCNT semiconduttori. Il circoletto indica i nanotubi Armchair [3]

Attraverso questo grafico è possibile capire quali picchi aspettarsi nello spettro di assorbimento in base al diametro dei nanotubi, ad esempio nanotubi di 1nm avranno picchi approssimativamente a 0.8 , 1.6 e 2.3eV . Allo stesso modo da uno spettro di assorbimento è possibile risalire ad una stima del diametro dei nanotubi: i valori dei picchi dello spettro di figura 4.6 ad esempio corrispondono ad un diametro di circa 1.4nm . La spettroscopia ottica ad assorbimento è una tecnica di analisi limitata per quanto riguarda i nanotubi, non fornisce molte informazioni, non è in grado di identificare la struttura di un nanotubo, l'energy-gap (nel caso di SWCNT semiconduttori), ma da solamente una stima del diametro. Inoltre nanotubi aventi strutture diverse possono avere picchi di assorbimento simili, che si sovrappongono nello spettro del campione esaminato: basta guardare ancora la figura 4.7, ad esempio sia con un nanotubo di diametro 1.1nm che con un nanotubo di diametro 1.6nm ci si può aspettare un picco di energia 1.5eV .

4.3.2 Spettroscopia di fluorescenza

Una tecnica che permette di avere maggiori informazioni sul nanotubo è la spettroscopia di fluorescenza: è possibile determinare se un nanotubo è conduttore o semiconduttore ed in questo ultimo caso determinarne il band-gap. I nanotubi di carbonio semiconduttori hanno la proprietà di fluorescenza, per capire il motivo basta osservare il grafico della DOS, figura 4.8: la fluorescenza si ha quando un fotone di energia $E_{22} > E_{11}$ viene assorbito

dal materiale (questo causa la transizione di un elettrone tra le due sottobande come evidenziato dalla freccia più lunga) e subito dopo un fotone di energia E_{11} viene emesso (transizione freccia più corta). Nel caso di un nanotubo semiconduttore la transizione E_{11} corrisponde proprio al band-gap ed essendo il SWCNT a gap diretto viene emesso un fotone.

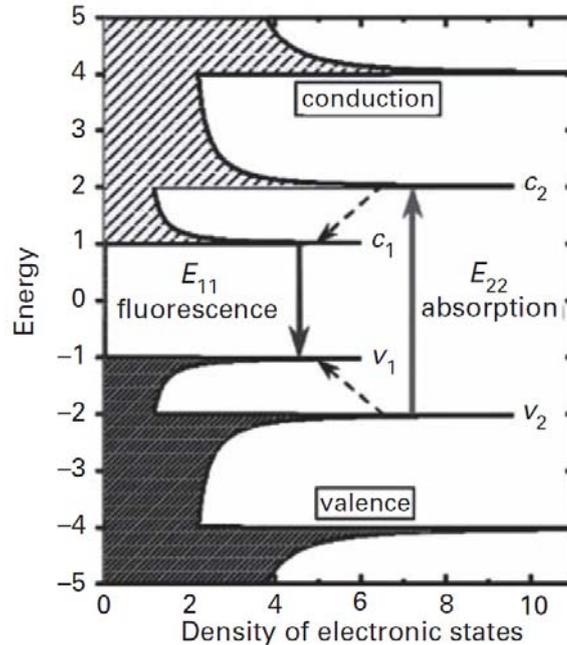


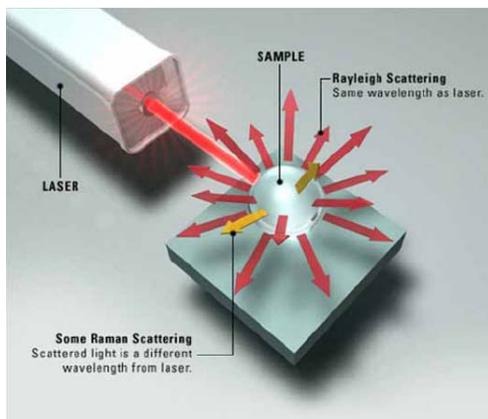
Figura 4.8: Illustrazione della proprietà di fluorescenza nei SWCNT semiconduttori in riferimento alla DOS. Indicando le sottobande simmetriche con gli indici $x = 1, 2, 3, \dots$ risultano le energie E_{xx} tra i gaps, in particolare E_{11} rappresenta l'energy-gap del semiconduttore, responsabile della fluorescenza. Nell'illustrazione sono rappresentate con frecce tratteggiate le emissioni non radiative (fononi). Un SWCNT conduttore non può emettere fotoni per fluorescenza (per ovvi motivi) [3]

Per nanotubi dal diametro compreso tra $\lesssim 1\text{nm}$ e 10nm lo spettro emesso per fluorescenza è nel vicino infrarosso, con lunghezze d'onda di $\sim 800 \div 1600\text{nm}$. Anche le possibili transizioni dovute all'assorbimento dipendono dalla struttura del tubo, come visto precedentemente esaminando lo spettro di assorbimento. Sfruttando la proprietà di fluorescenza è quindi possibile misurare rapidamente il band-gap di un SWCNT semiconduttore, basta osservare la lunghezza d'onda dei fotoni emessi. Un nanotubo conduttore invece non presenta fluorescenza, ma solo assorbimento: in un campione formato da nanotubi metallici e semiconduttori sarà difficile determinare la presenza dei primi, ma presi singolarmente sono identificabili, ovvero se non emettono IR sono conduttori. Se si analizzano in simultanea gli spettri di emissione e di assorbimento di un campione di nanotubi è possibile quindi individuare diametri e band-gap dei nanotubi semiconduttori presenti, ma non è ancora possibile determinare la struttura esatta, ovvero gli indici (n, m) . Attraverso la spettroscopia Raman ed i dati congiunti delle altre due tecniche di spettroscopia si vedrà che è possibile ottenere maggiori informazioni e determinare anche gli indici chirali.

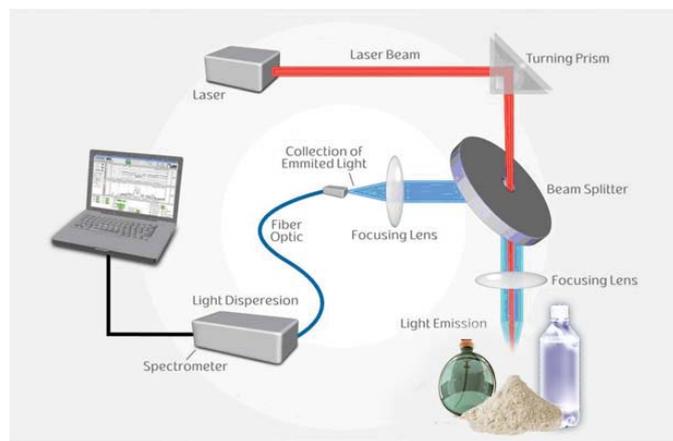
4.3.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è un metodo sperimentale non invasivo e non distruttivo (lascia inalterato il campione) per la determinazione delle frequenze di vibrazione di una mole-

cola: la radiazione emessa da un fascio laser viene fatta incidere su un campione, tale radiazione interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole (che dipendono dal tipo di molecola, dai suoi legami, dalla sua struttura e dalla temperatura) con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda differenti rispetto a quella incidente (è una tecnica che si basa quindi sull'emissione, come la spettroscopia di fluorescenza). Lo spettro che si ottiene è detto spettro Raman e fornisce una sorta di impronta digitale (finger print) della molecola in esame, permettendone l'identificazione e la caratterizzazione. La spettroscopia Raman è adatta a campioni di diverso tipo: solidi amorfi o cristallini, liquidi, gas. Nel caso dei nanotubi risulta efficace sia per la caratterizzazione di singoli nanotubi che per l'identificazione dei nanotubi contenuti in un campione "misto" (che può essere composto anche da nanotubi di diverso tipo in soluzione). La tecnica della spettroscopia Raman sfrutta un fenomeno fisico (l'effetto Raman) scoperto nel 1928 dal fisico indiano C.V. Raman: quando una radiazione monocromatica come quella di un laser incide sulla superficie di un oggetto, la radiazione può essere assorbita (se ha l'energia giusta per innescare una transizione elettronica), riflessa (se non interagisce con la materia) oppure diffusa (se interagisce senza causare transizioni elettroniche). Se la diffusione avviene per interazione elastica (cioè senza trasferimento netto di energia), la radiazione diffusa ha la stessa lunghezza d'onda di quella incidente. Questo fenomeno si chiama diffusione di Rayleigh ed è l'evento più frequente. Tuttavia una piccola parte di fotoni incidenti subisce una diffusione anelastica (cioè con trasferimento di energia ad una particella o viceversa, ma senza causare transizioni elettroniche) ed il fotone diffuso ha energia minore o maggiore di quello incidente. Questo è l'effetto Raman (o diffusione di Raman), che a differenza della diffusione Rayleigh si verifica in modo limitato, ovvero solo 1 fotone su 10^6 è di Raman, gli altri sono di Rayleigh, figura 4.9.



(a) Illustrazione del fenomeno [14]



(b) Schema dell'apparato di misura

Figura 4.9: La spettroscopia Raman [2]

Sia nelle interazioni elastiche, che generano la diffusione Rayleigh, sia in quelle anelastiche, possiamo immaginare che le molecole colpite (nanotubi in questo caso) passino ad uno stato energetico eccitato virtuale $h\nu_0$ non quantizzato (ovvero non appartenente ne agli stati elettronici base ne a quelli eccitati), da cui decadono emettendo fotoni, figura 4.10: se la molecola decade allo stato di partenza si ha l'emissione di un fotone Rayleigh avente energia $h\nu_0$, se la molecola decade ad uno stato vibrazionale eccitato (energia $h\nu_1$ rispetto allo stato fondamentale) allora verrà emesso un fotone ad energia $h\nu_0 - h\nu_1 < h\nu_0$ minore di quello incidente: si parla di scattering di Stokes. Nel caso invece in cui la molecola sia già presente in uno stato vibrazionale eccitato $h\nu_1$, passi allo stato virtuale, per poi

decadere allo stato fondamentale, viene emesso un fotone ad energia $h\nu_0 + h\nu_1 > h\nu_0$ maggiore di quello incidente: si parla di scattering di anti-Stokes.

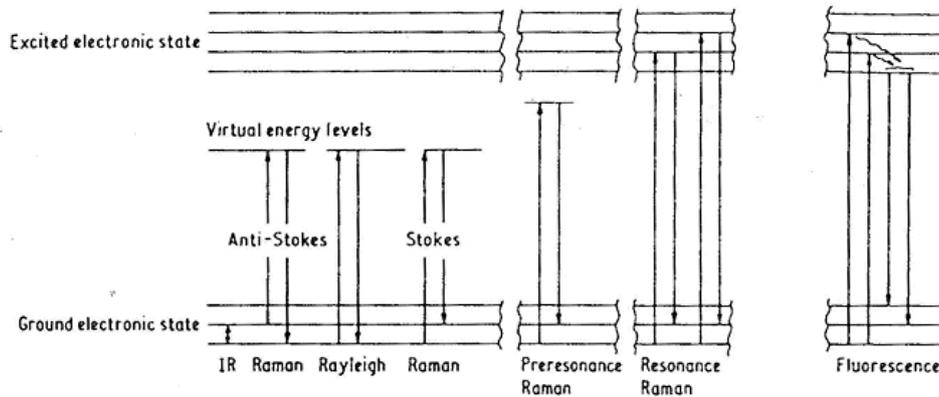


Figura 4.10: Illustrazione degli stati coinvolti nell'effetto Raman: transizioni di Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh per mezzo di un livello di energia virtuale. Illustrazione dell'effetto Raman Risonante (effetto Raman con transizioni elettroniche). Confronto con il meccanismo di emissione per fluorescenza (dovuto a transizioni elettroniche e all'energy-gap) e di emissione IR (dovuta ai soli stati vibrazionali/rotazionali) [2]

Uno spettro di Raman è quindi composto da più linee (picchi) corrispondenti alle diffusioni di Stokes ed anti-Stokes. Le linee di Stokes ed anti-Stokes sono simmetriche rispetto al picco molto più alto corrispondente alla diffusione Rayleigh (entrambe differiscono di $h\nu_1$ rispetto alla Rayleigh), figura 4.11. A temperatura ambiente il livello vibrazionale fondamentale è più popolato, quindi le linee di Stokes sono più intense di quelle di anti-Stokes, per questo motivo generalmente nello spettro Raman vengono considerate solo le prime (si riporta solo la parte "di Stokes" dello spettro): le informazioni che lo spettro di Raman può dare dipendono quasi esclusivamente dalle righe di Stokes, in genere infatti quelle di anti-Stokes sono troppo basse per essere sfruttate. Generalmente vengono usate per indicare la temperatura del campione, in base al rapporto con l'intensità delle linee di Stokes. La radiazione Rayleigh infine non restituisce informazioni utili, avendo la stessa energia della radiazione incidente.

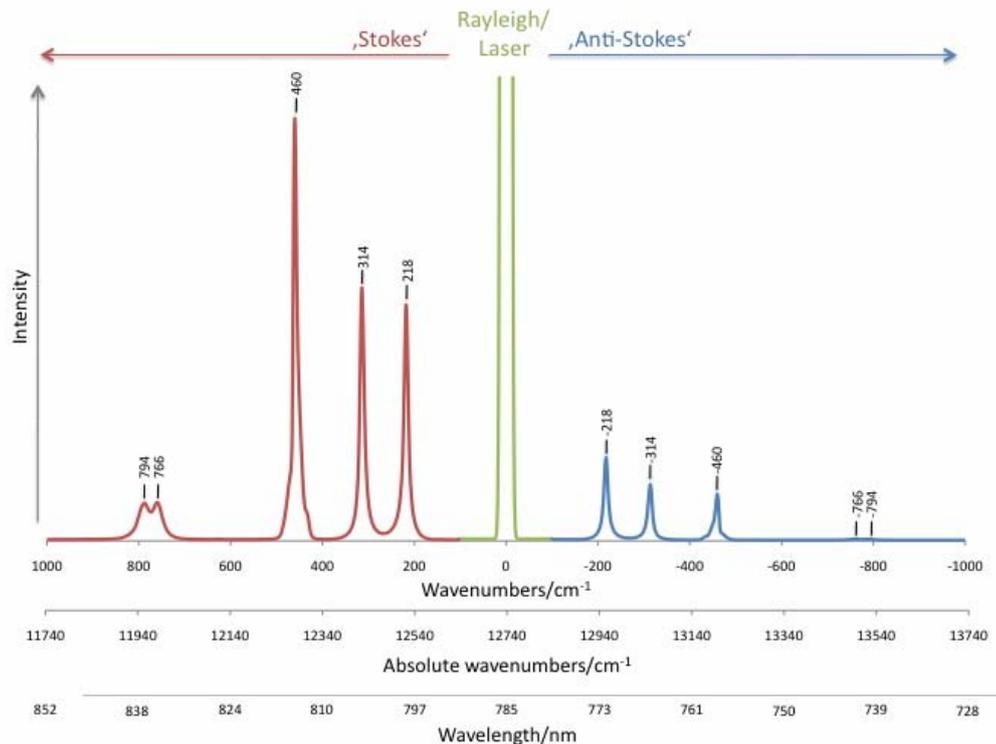


Figura 4.11: Esempio di spettro Raman esteso: sono riportate le linee di Stokes, di anti-Stokes e la linea Rayleigh [2]

Le posizioni dei picchi in uno spettro Raman in genere non dipendono dalla frequenza della radiazione utilizzata dal laser, ovvero utilizzando un laser di tipo diverso la posizione delle linee rimane inalterata, varia solo l'intensità. In particolare quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente si avvicina alla lunghezza d'onda necessaria ad operare una transizione elettronica entra in gioco un fenomeno detto effetto Raman Risonante: in questo caso il processo Raman è accoppiato al processo della transizione elettronica³ (si veda figura 4.10). Il risultato principale consiste in una maggiore intensità della luce diffusa, quindi un'accentuazione delle righe dello spettro. Intensificazione del segnale Raman risonante può essere anche di ordini di grandezza rispetto alla spettroscopia Raman non risonante. La possibilità di utilizzare la spettroscopia Raman Risonante su un materiale dipende dal tipo di materiale e dal laser usato, infatti dipende sia dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente che dalle lunghezze d'onda delle transizioni elettroniche, le quali dipendono da diagramma a bande e DOS. Con la spettroscopia Raman risonante possono comparire ulteriori modi (picchi) nello spettro ed i picchi evidenziati con una precedente Raman non risonante possono spostarsi leggermente: questo è dovuto al fatto che la risonanza, grazie all'accentuazione dell'effetto Raman, mette in evidenza modi che prima erano mascherati.

La spettroscopia Raman è la tecnica più usata per la caratterizzazione dei nanotubi: lo spettro ottenuto da una misura su un campione di nanotubi permette di determinare il diametro dei tubi, la loro tipologia (conduttore/semiconduttore) ed addirittura gli indici

³L'effetto Raman Risonante non va confuso con quello di fluorescenza, sebbene apparentemente simili si tratta di fenomeni completamente diversi. La fluorescenza di un campione esaminato con spettroscopia Raman può però essere una fonte di interferenza e causare problemi nelle misure.

chirali. La struttura tipica dello spettro di un campione contenente SWCNT è riportata in figura 4.12.

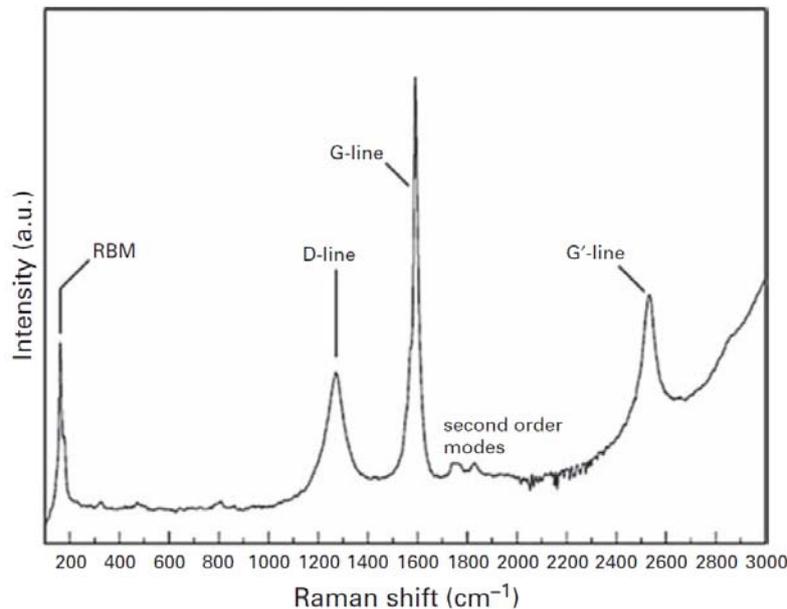


Figura 4.12: Struttura tipica dello spettro Raman di un campione di SWCNT [3]

In tutte le spettroscopie Raman di SWCNT sono distinguibili dei picchi (o modi) come quelli riportati in figura, essi permettono di ottenere informazioni sulla struttura dei nanotubi presenti nel campione sotto esame. Si possono classificare i seguenti modi:

- Un picco a bassa frequenza ($< 200\text{cm}^{-1}$) detto modo RBM (Radial Breathing Mode), che corrisponde alle dilatazioni/contrazioni radiali del nanotubo. La posizione del picco, ovvero la sua frequenza, dipende dal diametro del nanotubo. La RBM è di particolare importanza perché permette di identificare con precisione il diametro di un nanotubo e per via indiretta anche gli indici chirali. La frequenza del RBM è legata al diametro di un SWCNT in modo inversamente proporzionale

$$\omega_{RBM} [\text{cm}^{-1}] = \frac{\alpha}{d [\text{nm}]} + \beta$$

dove α e β sono fattori che dipendono dalla natura del campione, $\omega_{RBM} [\text{cm}^{-1}] = 1/\lambda = \nu/c$ è la “frequenza” del picco in cm^{-1} e d è il diametro del nanotubo in nm . Per un campione di SWCNT vale $\alpha = 234$ e $\beta = 10$ [12].

- Il modo D, attorno alla frequenza di 1340cm^{-1} , associato al disordine del materiale grafite, ovvero ai difetti. Questo modo è presente in tutti i composti “a base di grafite”. Il modo D può essere usato come indice di qualità strutturale del nanotubo, in particolare viene confrontato il rapporto tra le ampiezze dei modi D e G.
- Il modo G (G di Grafite) è un altro modo molto importante, corrisponde alle vibrazioni planari degli atomi di carbonio ed è presente in tutti i composti “a base di grafite”. Nei SWCNT i picchi possono essere due o più e si trovano a frequenze più basse rispetto alla grafite ($< 1600\text{cm}^{-1}$). A volte i picchi sono mascherati ed appare un unico picco. La disposizione dei picchi dipende dalla struttura del nanotubo, possono essere usati per determinarne il diametro, anche se con minore accuratezza rispetto all’analisi del modo RBM.

- Alcuni modi del secondo ordine, compresi tra 1700 e 1800cm^{-1} , che non hanno interesse per la caratterizzazione dei nanotubi.
- Il modo G' , attorno alla frequenza di 2600cm^{-1} , corrisponde ad una armonica del secondo ordine del modo D . Questo modo, come il D , è indice dei difetti del nanotubo. La sua posizione dipende anche dal diametro, ma non viene usato per la caratterizzazione del nanotubo

I modi riportati sono visibili sia nello spettro di Stokes che in quello di anti-Stokes. Di solito viene analizzato solo lo spettro di Stokes, tuttavia il rapporto tra le intensità delle linee di Stokes e quelle di anti-Stokes può essere usato per determinare i gap di un nanotubo (le transizioni del tipo E_{xx} della DOS) e quindi assieme alle informazioni sul diametro è possibile determinare gli indici (n, m) .

Generalmente con i nanotubi viene utilizzata una spettroscopia risonante, in questo modo è più facile determinarne le caratteristiche per due motivi:

1. L'effetto Raman è amplificato e permette di “vedere meglio” la regione RBM dello spettro e quindi di misurare il diametro con più accuratezza;
2. Il fatto che vi sia la risonanza è già indice che la frequenza della radiazione del laser è prossima a quella di una transizione elettronica, quindi viene immediatamente individuato un gap.

Mettendo assieme le due informazioni è possibile ricavare gli indici chirali: nella maggior parte dei casi esiste infatti un solo nanotubo di tipo (n, m) che ha il diametro misurato ed allo stesso tempo un gap (nella DOS) corrispondente alla frequenza della radiazione incidente del laser utilizzato per la spettroscopia risonante. Per rendere più accurata la determinazione di n ed m è comunque possibile condurre un'analisi più approfondita attraverso le linee di anti-Stokes. La spettroscopia Raman, a differenza di quella di fluorescenza, permette di individuare sia SWCNT semiconduttori che conduttori. A tal proposito è stato anche dimostrato che i modi G possono essere utili per capire se un nanotubo è conduttore o semiconduttore (questo dipende dalla forma dei picchi). In figura 4.13 viene riportato un ingrandimento della regione RBM di una misura effettuata su alcuni SWCNT su substrato di SiO_2 : ai diversi picchi sono stati associati gli indici (n, m) dei nanotubi corrispondenti.

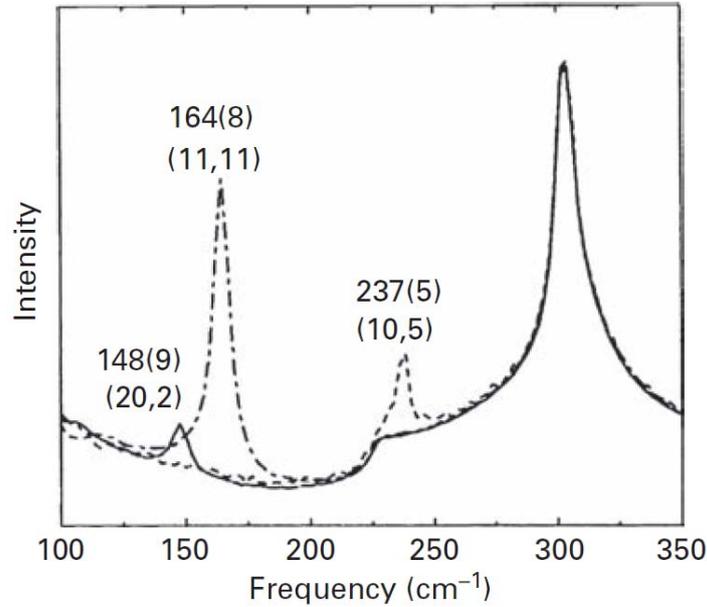


Figura 4.13: Spettro regione RBM per alcuni SWCNT con indicati gli indici chirali. Il picco a 300cm^{-1} proviene dal substrato di SiO_2 ed è usato per la calibrazione [3]

Infine, per quanto riguarda i MWCNT, essi non sono stati soggetti di molti studi con la spettroscopia Raman, tuttavia è stato possibile osservare che a causa del loro grande diametro rispetto ai SWCNT il modo RBM risulta poco intenso ed ai limiti dell'osservabilità ed il modo G non presenta la suddivisione in picchi multipli. Se in uno spettro Raman quindi appare l'RBM si può essere sicuri che il campione contiene SWCNT.

Capitolo 5

Processi di produzione dei nanotubi di carbonio

In questo capitolo si illustreranno brevemente i principali sistemi di produzione dei nanotubi di carbonio attualmente usati, si vedranno le principali differenze tra i nanotubi prodotti con i vari metodi (secondo analisi sperimentali) e come sia possibile accrescere/depositare SWCNT allineati in particolari direzioni: quest'ultima cosa è di particolare interesse per l'integrazione dei nanotubi in circuiti elettronici, dove si richiede che i nanotubi siano allineati su un substrato (si pensi alla realizzazione dei CNTFET). Si cercherà anche di spiegare in che modo un nanotubo si forma ed accresce: vi sono diverse teorie in quanto non sono ancora ben chiari i meccanismi che stanno alla base della loro formazione.

5.1 Produzione per evaporazione ad arco (Arc Discharge Method)

Il metodo di produzione dei nanotubi per evaporazione grazie ad una scarica ad arco elettrico [3, 5] è la prima tecnica storicamente nota: questo metodo fu inizialmente utilizzato per la produzione del C_{60} (tecnica Krätschmer–Huffman), ma grazie ad alcune modifiche operate da Iijima fu possibile ottenere un sistema valido per la produzione di nanotubi. La produzione di nanotubi avviene grazie all'evaporazione del carbonio che compone uno dei due elettrodi: in una camera contenente gas inerte (elio He , o argon Ar) a bassa pressione vengono posti due elettrodi di grafite, l'anodo ed il catodo, attraverso i quali si forma una scarica. Durante la scarica, a causa dell'elevata temperatura prodotta, un po' di carbonio dell'anodo evapora e ricondensa sul catodo formando depositi cilindrici, i nanotubi. La differenza sostanziale introdotta dal fisico giapponese fu quella di tenere gli elettrodi distanziati durante la scarica anziché a contatto, tuttavia la presenza di nanotubi nel deposito catodico era scarsa. Solo successivamente fu scoperto che aumentando la pressione dell' He nella camera aumentava di molto la produzione di nanotubi. La struttura di un generico reattore per la produzione di nanotubi è riportato in figura 5.1: il reattore è composto da una camera stagna in acciaio dotata di un oblò per poter osservare ciò che accade al suo interno. La camera è connessa ad una pompa e ad una condotta di alimentazione per il gas, in questo modo si può alimentare il reattore con un flusso costante di He ad una data e controllata pressione. All'interno della camera trovano posto i due elettrodi di grafite (ad alta purezza) fissati sui relativi supporti conduttori, gli elettrodi sono tenuti ad una certa distanza, regolabile agendo su un comando, ad esempio una manopola micrometrica che agisce sulla posizione dell'anodo. La distanza

dei due elettrodi può essere variata anche durante la scarica, in questo modo è sempre possibile tenere la stessa distanza tra gli elettrodi anche mentre l'anodo viene consumato. Tipicamente l'anodo è costituito da una lunga bacchetta cilindrica di diametro pari a circa 6mm mentre il catodo è più corto e grosso, con un diametro di circa 9mm . Una cosa non mostrata nello schema è il sistema di raffreddamento: molte camere utilizzano un sistema di raffreddamento ad acqua per il catodo e talvolta anche per l'anodo, è stato verificato infatti che raffreddando gli elettrodi (in particolare il catodo) vengono prodotti nanotubi di qualità superiore. La tensione DC applicata agli elettrodi è di norma pari a 20V , la distanza tra gli elettrodi è di circa 1mm , la pressione del gas può essere compresa tra 50 e 700mbar . La corrente che attraversa gli elettrodi è indicativamente compresa tra 50 e 100A a seconda delle condizioni operative.

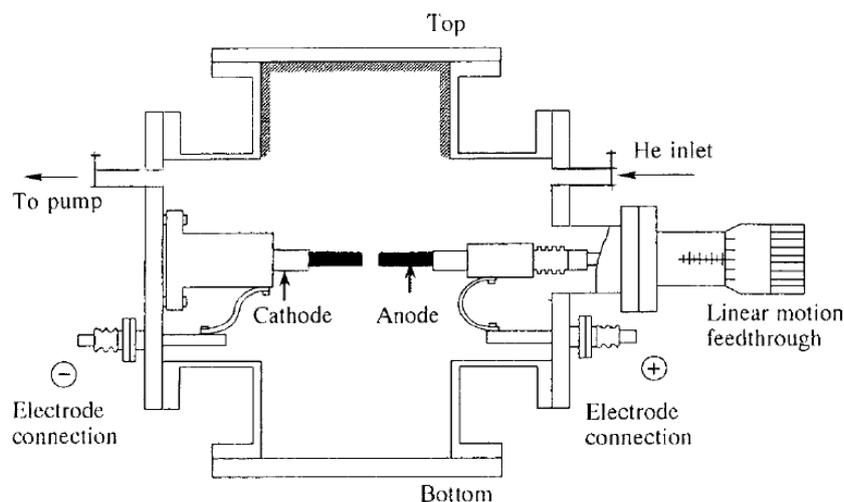


Figura 5.1: Apparato per la produzione di MWCNT e SWCNT mediante scarica ad arco [3]

L'attivazione del reattore avviene in modo semplice: inizialmente viene riempita la camera con il gas alla pressione voluta, dopodiché gli elettrodi vengono distanziati e viene data tensione. La corrente è nulla in quanto gli elettrodi non sono a contatto. A questo punto gli elettrodi vengono avvicinati, finché non si innesca una scarica: quando si ottiene un arco elettrico stabile si mantiene la distanza tra anodo e catodo (pari a circa 1mm o poco meno). La bacchetta anodica viene consumata con un tasso pari a qualche millimetro per minuto, quando è completamente consumata il reattore viene spento e lasciato raffreddare prima dell'apertura. Il tasso di sintesi dei nanotubi è abbastanza alto, si parla di $20 - 100\text{mg}/\text{min}$, comunque la scarica può essere sostenuta solo per pochi minuti, ovvero fino alla completa consumazione dell'anodo.

I fattori importanti per la produzione di nanotubi di qualità sono:

- Pressione del gas nella camera: alcuni studi hanno dimostrato che la pressione ottima nel caso venga usato elio (He) per la produzione di nanotubi è pari a 500 torr , ovvero circa 670 mbar (queste condizioni non vanno bene per la produzione di C_{60} , che richiede pressioni inferiori ai 100 torr);
- Tipo di gas usato: l'elio è il gas storicamente usato per la produzione dei nanotubi, ma alternative sono azoto N_2 , argon Ar , idrogeno H_2 , tetrafluoruro di carbonio CF_4 e vapori organici. Con l'idrogeno sono stati ottenuti ottimi risultati, in particolare questo gas sembra idoneo alla produzione di nanotubi dal piccolo diametro;

- Corrente della scarica: alcuni studi hanno dimostrato che una corrente troppo alta causa la formazione di pochi nanotubi, quindi deve essere mantenuta bassa il più possibile, garantendo però la stabilità dell'arco;
- Raffreddamento efficiente degli elettrodi;
- presenza di campi magnetici.

Il risultato della produzione è il deposito omogeneo che si forma sul catodo: esso contiene nanotubi, nanoparticelle e composti carboniosi spuri. Tramite processi di purificazione (es. mediante attacchi chimici) è possibile eliminare il materiale spurio in modo che rimangano solo i tanto cercati nanotubi.

Con il metodo ad arco possono essere prodotti sia MWCNT che SWCNT anche se per quanto riguarda questi ultimi sono necessarie delle modifiche al processo: utilizzando elettrodi composti di solo carbonio (senza additivi) vengono prodotti prevalentemente MWCNT, ma se vengono utilizzati elettrodi contenenti anche una certa percentuale di Ferro (Fe), Cobalto (Co) o Nickel (Ni) si ha una prevalenza di SWCNT. I metalli di transizione usati agiscono come promotori (o catalizzatori, anche se non è un termine appropriato) per la formazione dei SWCNT: numerose ricerche sono state fatte e si stanno facendo tutt'oggi per comprendere quali siano i meccanismi di crescita, ed in particolare che metalli (o altri composti) usare per promuovere la crescita di determinati tipi di nanotubi. Nel materiale estratto dalla camera del reattore in questo caso oltre a nanoparticelle, composti carboniosi e nanotubi si trovano anche residui metallici, che vanno eliminati con procedure di purificazione. Attualmente come promotori sono stati studiati, oltre ai classici Fe, Co, Ni, anche misture tipo Ni/Y (Nickel/Ittrio), Co/S (Cobalto e zolfo), Rh (Rodio), Pd (Palladio), Pt (Platino), terre rare (es Lantanio, La). A seconda del materiale usato si sono osservate differenze nel diametro dei nanotubi prodotti, nella loro lunghezza, nella presenza o meno di capsule di chiusura e nella quantità prodotta rispetto alla massa totale di materiale (grafite+additivi) evaporato. Risulta importante anche la pressione dell'atmosfera, ad esempio l'elio tra i 500 ed i 700 *torr* si è dimostrato un ottimo ambiente per l'accrescimento di SWCNT. Alcuni metalli promotori possono aiutare la crescita di MWCNT e DWCNT: oltre alla composizione del materiale promotore è importante anche la miscela di gas usata nella camera del reattore e la sua pressione. Ad esempio con il metodo di scarica ad arco è possibile favorire la produzione di nanotubi a parete doppia (DWCNT) utilizzando come gas un misto di H_2/Ar (1:1) a 350*torr* e come anodo una bacchetta di grafite contenente un catalizzatore preparato da una miscela di Ni, Co, Fe e S.

5.2 Produzione per evaporazione laser (Laser Ablation Method)

Il metodo di produzione basato sulla vaporizzazione della grafite per mezzo di un laser [3, 5] viene utilizzato principalmente per la produzione di SWCNT e per certi versi assomiglia a quello di scarica ad arco: in entrambi i casi il risultato che si vuole ottenere è l'evaporazione della grafite in un ambiente controllato idoneo alla formazione di nanotubi di carbonio. L'apparato usato è illustrato schematicamente in figura 5.2: vi è una camera di reazione costituita da un tubo di circa 5cm di diametro, nella camera scorre un gas inerte a pressione costante, tipicamente Argon a 500*torr*. La camera di reazione è posta all'interno di una fornace, in questo modo è possibile controllare la temperatura dell'atmosfera di reazione. La temperatura normalmente è di circa 1200°C. Al centro della camera viene montato

un cilindro composto da grafite, drogata con una piccola percentuale di metalli promotori (per la produzione di SWCNT). Dietro al cilindro di grafite viene installato un “collettore” di rame dalla forma appuntita, raffreddato ad acqua: su tale collettore si deposita il materiale grafítico vaporizzato e si ha l'accrescimento dei nanotubi. Dall'altra estremità della camera è posto il laser, genericamente un Nd:YAG (laser ittrio-alluminio drogato al neodimio) anche se possono essere usati laser più economici, il cui compito è quello di vaporizzare la grafite. Attraverso questo sistema è possibile produrre circa $1g/giorno$ di SWCNT di alta qualità, il tasso di produzione ne permette una vendita commerciale. Si è provato sperimentalmente che i fattori che influenzano la crescita dei SWCNT per evaporazione a laser, oltre ai promotori aggiunti alla grafite, sono:

- Tipo e potenza del laser;
- Pressione nella camera;
- Temperatura della fornace;
- Temperatura del collettore di rame.

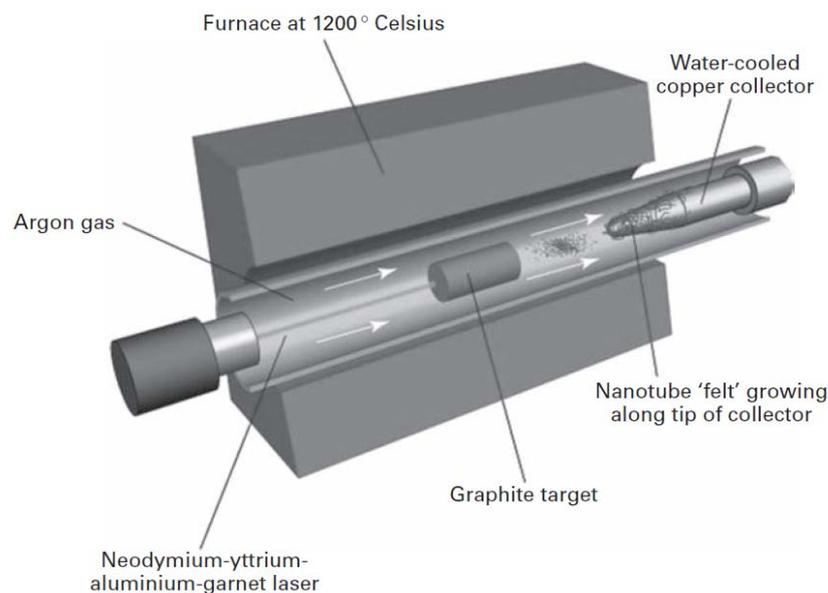
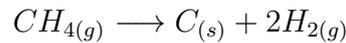


Figura 5.2: Apparato per la produzione di nanotubi (SWCNT) mediante evaporazione laser [3]

5.3 Deposizione chimica in fase di vapore (Chemical Vapor Deposition)

La tecnica di produzione di nanotubi tramite CVD [3, 5] è di sicuro la più interessante: essa permette di ottenere SWCNT estremamente puri, anche di più di quelli ottenibili con l'evaporazione laser. Inoltre il metodo si presta molto bene all'integrazione di nanotubi, infatti si possono accrescere SWCNT direttamente su un substrato, in modo selettivo (es sfruttando tecniche fotolitografiche) e con un buon controllo sul loro orientamento (es foreste verticali di nanotubi). Con la CVD è possibile produrre anche MWCNT, sebbene di qualità strutturale inferiore rispetto a quelli ottenuti per evaporazione ad arco.

La tecnica CVD utilizzata per la produzione di nanotubi è di tipo catalitico, ovvero utilizza delle particelle metalliche come promotori per la crescita dei tubi. Tali promotori generalmente vengono depositati su un substrato, che viene poi inserito in una apposita fornace. Il carbonio che andrà a creare i nanotubi viene fornito, appunto, sotto forma di vapore: in genere vengono utilizzati gas contenenti carbonio, ad esempio idrocarburi come il metano CH_4 , e si sfrutta una reazione di decomposizione catalitica favorita del metallo promotore. In pratica la reazione che avviene è del tipo:



La produzione segue generalmente due fasi:

1. Preparazione del substrato. Vengono identificate le aree da trattare utilizzando tecniche fotolitografiche, mentre le particelle di catalizzatore (ad esempio metalliche come Ni, Fe, Co, ma non solo, vengono usati anche composti di altro tipo, anche organometallici) vengono depositate in genere per sputtering. Una alternativa a questo può essere l'uso di un cannone ionico. Infine il wafer subisce procedure di etching chimico (ad esempio con ammoniaca) e/o annealing termico in modo da indurre la nucleazione delle particelle catalitiche: sarà attraverso questi nuclei che avverrà la crescita dei nanotubi. Il tipo di substrato (supporto al catalizzatore) è anch'esso responsabile della crescita dei nanotubi: può determinare una crescita "a fasci" dei tubi piuttosto che "singola", può anche determinare l'orientazione con cui i tubi crescono.
2. Accrescimento tramite decomposizione catalitica del carbonio in un apparato CVD. L'apparato usato è schematizzato in figura 5.3: il reattore è composto da una camera stagna (tubo di quarzo) inserita in una fornace, all'interno della camera scorre una miscela di gas (contenente anche l'idrocarburo utilizzato per la reazione) a pressione controllata (vi è anche una pompa). I wafer preparati con il catalizzatore vengono messi nel reattore e la crescita dei nanotubi può essere controllata agendo sui parametri ambientali quali temperatura della camera, pressione dell'atmosfera, composizione dei gas, tempo di reazione. Generalmente le temperature in gioco per la produzione dei nanotubi sono tra 700 e 1200°C, le sorgenti gassose di carbonio possono essere metano, monossido di carbonio, acetilene, ecc. Di solito la miscela di gas usata è composta da metano (CH_4), idrogeno (H_2) ed Argon (Ar). A seconda del catalizzatore usato, dalla dimensione delle particelle e delle condizioni all'interno della camera di reazione possono essere accresciuti MWCNT o SWCNT di diversa struttura.

Prima di iniziare la reazione la camera viene inondata di gas inerte, si attende che la temperatura si stabilizzi, dopodiché si apre anche il metano. Generalmente la crescita dura circa 10min, si spegne quindi il reattore e si interrompe il flusso di metano ed idrogeno, lasciando solo l'argon durante la procedura di raffreddamento. Aperta la camera si procede con un'ispezione utilizzando il SEM: se i nanotubi sono troppo corti o non ve ne sono abbastanza viene ripetuto il ciclo di crescita ad una differente temperatura. Sperimentalmente è stato osservato che alte temperature favoriscono tubi lunghi e sottili, ma in quantità limitata, mentre temperature più basse favoriscono nanotubi più corti e MWCNT.

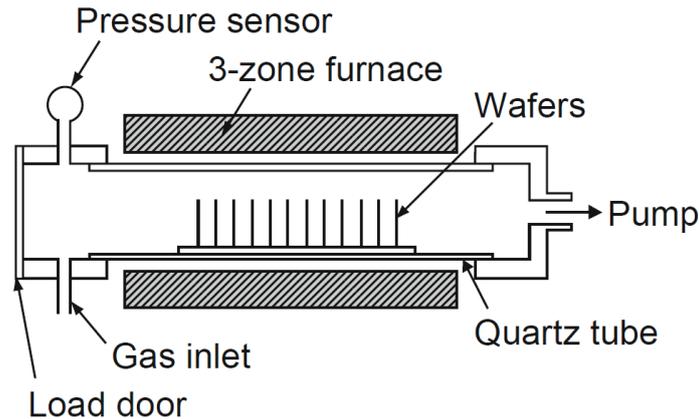


Figura 5.3: Apparato per la produzione di MWCNT e SWCNT mediante CVD (catalitica) [5]

Una delle cose più interessanti è la crescita di nanotubi allineati: foreste di nanotubi allineati verticalmente, figura 5.4, possono essere molto sfruttate sia in ambito elettronico che nel trattamento di superfici. Alcune applicazioni interessanti potrebbero essere (capitolo 6) la sostituzione dei contatti “VIA” tra le metallizzazioni di un circuito integrato, oppure l’utilizzo nelle celle DSSC (Dye Sensitized Solar Cells), dove potrebbero essere sfruttati sia come elettrodi che come catalizzatori. Infine potrebbero essere sfruttati per la realizzazione di superfici idrofobiche: le goccioline d’acqua non riuscirebbero a penetrare le folte foreste, rimbalzando come palline senza “aderire” alla superficie. Nanotubi accresciuti invece parallelamente ad un substrato sono senza ombra di dubbio interessanti per la realizzazione di transistor e sensori, ma anche di celle fotovoltaiche. In questi casi i nanotubi possono venir accresciuti direttamente tra gli elettrodi, oppure depositati ed allineati a posteriori (nanotubi in soluzione).

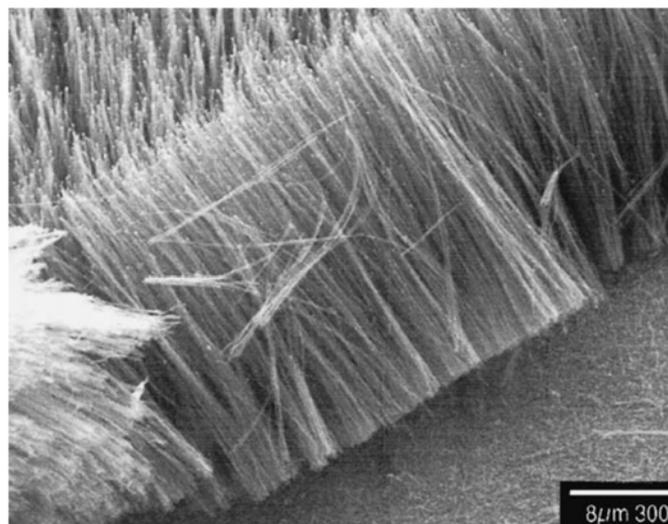


Figura 5.4: Foresta di MWCNT verticali accresciuti su substrato di vetro mediante tecniche PECVD [3]

Per favorire la crescita direzionale dei nanotubi sono importanti non solo le condizioni di accrescimento, i catalizzatori usati ed il tipo di substrato, ma anche l’adozione di tecniche “particolari”, come ad esempio l’utilizzo di campi elettrici. I nanotubi infatti tendono ad allinearsi secondo la direzione del campo elettrico: a tal proposito sono state sviluppate

tecniche di PECVD (Plasma Enhanced CVD), dove l'accrescimento avviene ionizzando il gas di alimentazione del reattore (plasma) e creando un campo elettrico nella camera tale da favorire la crescita verticale (si usano sia tensioni DC che AC ad alta frequenza), figura 5.5.

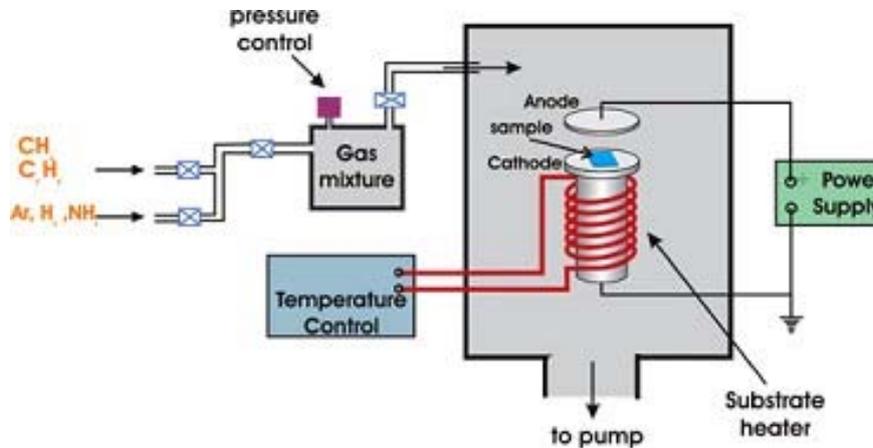


Figura 5.5: Schematizzazione di un apparato PECVD utilizzato per l'accrescimento di nanotubi orientati verticalmente [2]

Anche nel caso di crescita di nanotubi tra due elettrodi si può far uso di campi elettrici, ad esempio applicando una differenza di potenziale tra di essi durante l'accrescimento: ad esempio in figura 5.6 sono mostrati dei SWCNT accresciuti "in situ" tra strisce di silicio sottoposte ad una differenza di potenziale. Questi non sono comunque gli unici modi per far crescere i nanotubi lungo particolari direzioni, un altro modo ad esempio può essere quello di sfruttare le direzioni cristallografiche del substrato: è stato provato che utilizzando ad esempio substrati basati su silicio-(100) i nanotubi crescono in due direzioni perpendicolari, mentre usando silicio-(111) crescono lungo 3 direzioni preferenziali separate di 60°. Un metodo ancora più semplice per privilegiare la crescita dei nanotubi lungo una direzione è quello di sfruttare la direzione del flusso di gas nella camera di reazione, sistemando il substrato nel modo voluto: è stato osservato infatti che la maggior parte dei nanotubi tende a crescere orientandosi nel verso del flusso di gas.

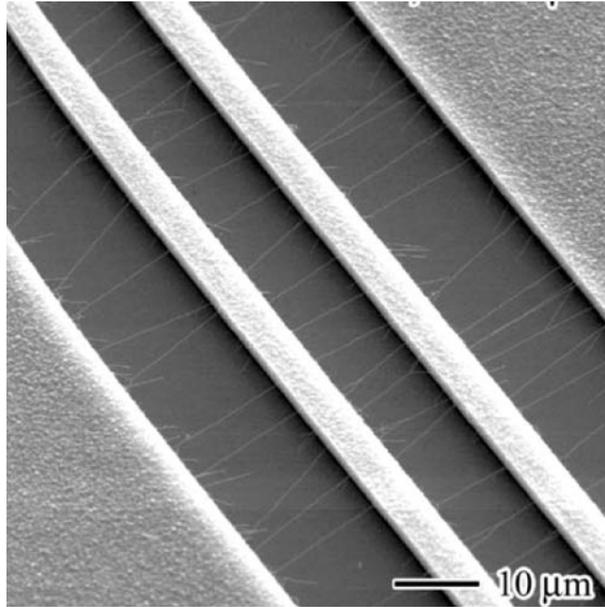
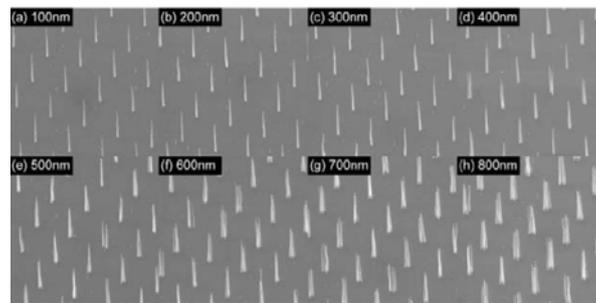
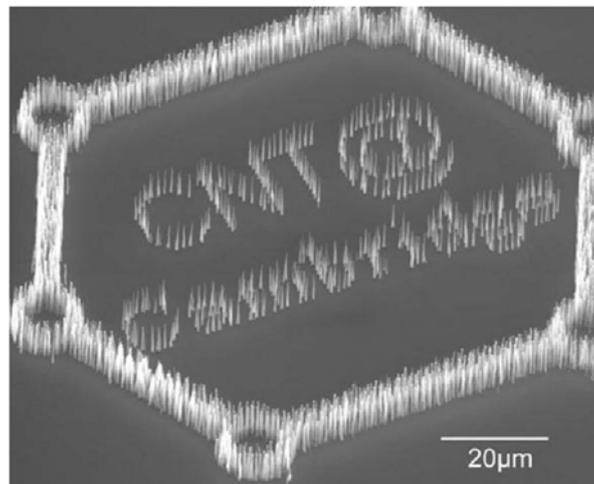


Figura 5.6: Esempio di SWCNT accresciuti (in CVD) tra elettrodi in modo direzionale mediante un campo elettrico (creato applicando una tensione AC tra gli elettrodi) [3]

Mettendo assieme tecniche CVD per l'accrescimento a tecniche avanzate per la preparazione del substrato ed il "patterning", come ad esempio l'impiantazione ionica dei metalli catalitici, la definizione di pattern sul substrato utilizzando tecniche litografiche (e-beam lithography) possono portare a risultati come quelli di figure 5.7a ed 5.7b: nella prima figura dei nanotubi sono stati accresciuti in modo verticale utilizzando delle nanoparticelle di Ni avente diametro compreso tra i 100 e gli 800nm. I nanotubi prodotti sono tutti MWCNT, in particolare particelle inferiori ai 300nm di diametro portano alla formazione di singoli nanotubi. Attraverso la dimensione delle particelle è possibile controllare il diametro dei nanotubi. Nella seconda figura si può vedere questa tecnica applicata ad un pattern (disegno) su un substrato, il risultato è davvero notevole.



(a) Produzione di MWCNT verticali utilizzando nanoparticelle di Ni di diverso diametro impiantate su un substrato



(b) Accrescimento MWCNT verticali con pattern mediante tecniche litografiche

Figura 5.7: Alcuni risultati ottenuti con tecniche litografiche e di impiantazione ionica (esempio con MWCNT) [3]

Per quanto riguarda i SWCNT le tecniche usate sono le stesse, cambiano solo catalizzatore ed ambiente di accrescimento:

- Alcuni catalizzatori, come il Fe, Ni, Co, Mo, possono essere usati sia per la produzione di MWCNT che di SWCNT. Alcuni sono più idonei di altri alla produzione dei soli SWCNT. Vengono usate anche combinazioni di questi metalli ed in alcuni casi anche ossidi (ad esempio Fe_2O_3). Ricerche hanno dimostrato che SWCNT possono essere prodotti anche con Au, Ag e Cu, che non agiscono in nessun modo da catalizzatori per MWCNT (questo getta ancora più ombra sul modo in cui effettivamente i nanotubi accrescono).
- La dimensione delle particelle di catalizzatore è uno dei fattori chiave che determina la crescita di un SWCNT piuttosto che un MWCNT. Come si sa infatti i diametri dei SWCNT difficilmente possono superare la decina di nanometri, di conseguenza anche le particelle di catalizzatore dovranno avere diametri di pochi nanometri. In sostanza la dimensione della particella è molto importante per il controllo del diametro di un nanotubo. Aumentando le dimensioni delle particelle, ovvero diametri dai 10nm a decine o centinaia di nanometri, si ha la formazione di MWCNT.
- La temperatura della camera di reazione è un altro fattore chiave che determina la formazione di SWCNT piuttosto che MWCNT. Per i SWCNT sono necessarie

temperature più alte, in genere dai 900 ai 1200°C, rispetto a quelle usate per i MWCNT che vanno da 700 a 950°C.

- Allo stesso modo dei MWCNT, anche i SWCNT possono essere accresciuti verticalmente in foreste e valgono le stesse tecniche di patterning e deposizione dei catalizzatori. Lo stesso per le tecniche di crescita direzionali.
- Ulteriori ricerche si stanno conducendo per quanto riguarda la possibilità di accrescere SWCNT dalle caratteristiche prefissate, ad esempio metallici o semiconduttori, o comunque cercare di determinare quali condizioni privilegiano l'accrescimento di nanotubi conduttori piuttosto che semiconduttori. Questo è molto importante nell'ottica di una produzione di integrati ibridi basati su silicio e nanotubi.
- La produzione dei nanotubi descritta in questa tesina è solo una traccia: moderni studi prevedono sistemi di produzione molto più ottimizzati, sia dal punto di vista dei catalizzatori usati, che da quello della preparazione dei substrati. Attraverso numerosi tentativi e fallimenti sono stati messi a punto efficienti sistemi di produzione ed integrazione dei nanotubi mediante CVD o derivate. Alcune soluzioni adottate si prestano bene per la produzione su larga scala anche se molto lavoro c'è ancora da fare, principalmente dovuto al fatto che non si conoscono bene i meccanismi di crescita dei nanotubi. Alcuni sistemi di produzione sono infine coperti da segreto industriale, quindi non è possibile sapere le composizioni dei catalizzatori, i gas usati, le temperature in gioco.

5.4 Teorie sulla crescita dei nanotubi di carbonio

Vi sono numerose teorie per quanto riguarda la formazione dei nanotubi [3], a seconda del metodo di fabbricazione usato ed a seconda che si parli di MWCNT o SWCNT. Bisogna infatti distinguere tra i nanotubi prodotti per arco elettrico ed evaporazione laser e quelli prodotti mediante CVD, in quanto processi diversi: i primi si basano sull'evaporazione della grafite, pressoché istantanea a causa dell'elevata temperatura della scarica o del laser, e successiva condensazione delle particelle di carbonio. I secondi si basano sulla decomposizione di un gas contenente carbonio, aiutata da particelle di catalizzatore. Anche se i metodi di produzione sono molto diversi vi è una costante comune per quanto riguarda i SWCNT, ovvero vi è sempre la presenza di particelle (metalliche) che agiscono da promotori/catalizzatori. Mentre nella tecnica CVD sia i MWCNT che i SWCNT sono accresciuti utilizzando i catalizzatori, nella sintesi ad arco i MWCNT vengono prodotti senza l'aggiunta di ulteriori elementi.

Per quanto riguarda la formazione dei MWCNT prodotti con il metodo ad arco sono state elaborati quattro modelli di crescita diversi: il modello "a fase di vapore", il modello "a fase liquida", il modello "a fase solida" ed il modello "a cristallizzazione". Considerando che nessuna delle teorie si è imposta sulle altre, solo leggendo i nomi si può intuire quanto poco si sappia sulla formazione dei nanotubi. La teoria "a fase di vapore" è una delle prime sviluppate ed ipotizza che la formazione del nanotubo avvenga come diretta conseguenza della condensazione da fase di vapore, vapore di particelle di carbonio generato dall'elevata temperatura dell'arco elettrico (circa 3700°C): si parte da alcune nanoparticelle depositate che fanno da precursori, dopodiché si ha una fase di nucleazione ed una successiva crescita della struttura tubolare. Viene ipotizzato che l'arco elettrico, ed il campo elettrico ad esso associato, giochi un ruolo fondamentale nell'indurre la formazione di strutture monodimensionali come quelle dei nanotubi. Nel modello "a fase

liquida” (uno dei più recenti) si suppone che la formazione del nanotubo abbia inizio da carbonio in forma liquida: quando la scarica inizia l’anodo viene localmente riscaldato dal bombardamento di elettroni provenienti dal catodo, causando la liquefazione locale della superficie dell’elettrodo. Le goccioline di carbonio sono poi espulse dall’anodo e costituiscono i precursori per la nucleazione e la crescita dei nanotubi. Questa teoria è supportata dall’osservazione sperimentale di MWCNT ricoperti di “perline di carbonio” simili a goccioline solidificate. Nella teoria “a fase solida” i nanotubi sono formati a partire da “pezzetti” di fullereni: durante la prima fase dell’evaporazione ad arco il carbonio in fase di vapore condensa sul catodo formando dei precursori molto simili ai fullereni. Queste strutture iniziali, a causa dell’elevata temperatura dovuta all’arco, si deformano costituendo i “semi” che daranno origine ai MWCNT. Il continuo apporto di carbonio fa sì che le strutture crescano mantenendo la forma tubolare. Questa teoria non è molto precisa, in particolare per quanto riguarda il passaggio da fullerene a nanotubo. Secondo l’ultima teoria, il modello “a cristallizzazione”, i nanotubi non accrescono da una estremità all’altra partendo da un “seme” come previsto dai modelli precedenti, ma si formano tramite un processo di cristallizzazione, o meglio dire, grafitizzazione: inizialmente degli agglomerati di carbonio amorfo si formano sulla superficie del catodo, tali agglomerati possono avere forme diversificate. In una fase successiva, durante il raffreddamento, si ha la grafitizzazione degli agglomerati a partire dalla superficie, verso il centro dell’agglomerato, strato per strato. In opportune condizioni tale grafitizzazione porta alla formazione di strutture tubolari a pareti multiple (in pratica man mano che la grafitizzazione procede, i “fogli” si chiudono a cilindro). Questa teoria presuppone che esistano agglomerati dalla forma allungata e molto lunghi, di lunghezze pari a quelle del nanotubo finale. Le teorie più accreditate sono quelle di “fase solida” e di “fase di vapore”.

Per quanto riguarda i SWCNT prodotti con i metodi ad arco e con l’evaporazione laser si può supporre che i meccanismi di crescita siano simili, entrambi usano lo stesso materiale di partenza, ovvero grafite con additivi metallici, ed entrambi prevedono la vaporizzazione del materiale ad alte temperature e la successiva condensazione in un’atmosfera inerte. I risultati della produzione sono gli stessi: SWCNT, carbonio amorfo, nanoparticelle. Vi sono essenzialmente due modelli di crescita che possono essere considerati:

1. Il modello Vapore-Liquido-Solido (VLS). Si tratta del modello più popolare: esso assume che nella prima fase della condensazione vengano a formarsi delle particelle liquide formate da atomi di carbonio ed atomi di metallo catalizzatore. Quando la particella è satura di carbonio il nanotubo inizia a crescere: il carbonio diffonde verso l’esterno della particella a causa dei gradienti di temperatura e concentrazione e precipita formando i semi per la crescita dei SWCNT, allo stesso tempo nuovo carbonio, proveniente dalla fase di vapore, entra nella particella, figura 5.8. Il nanotubo inizia a crescere e continuo apporto di carbonio proviene dalla radice. Alcune particelle potrebbero dare origine a più di un nanotubo, oppure la particella potrebbe semplicemente venire coperta da un guscio di grafite, si tratta di situazioni anomale di crescita che potrebbero verificarsi. Il modello è detto Vapore-Liquido-Solido perché appunto coesistono le tre fasi: carbonio in forma di vapore, in forma liquida in soluzione con il metallo ed in forma solida, ovvero il nanotubo risultante. Questa teoria è stata considerata plausibile anche per spiegare la crescita di SWCNT tramite CVD, sebbene le temperature in gioco molto più basse rispetto a quelle di laser ed arco (sotto la temperatura di fusione dei metalli) lasciano dubbi sul fatto che la nanoparticella metallica possa trovarsi in condizioni liquide.

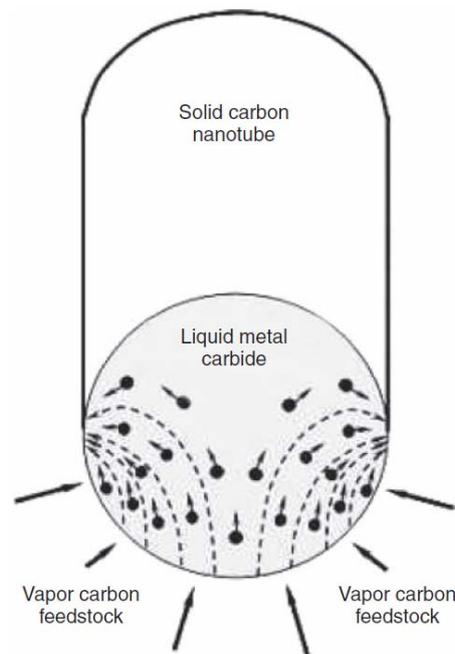


Figura 5.8: Illustrazione del processo di accrescimento Vapore-Liquido-Solido [3]

2. I modelli allo Stato Solido. Si tratta di modelli che assumono una trasformazione diretta da fase di vapore a nanotubo, sempre grazie alla particella di catalizzatore che aiuta il processo. Questi modelli sono pensati principalmente per spiegare la formazione di SWCNT nel metodo ad evaporazione laser. Una prima teoria è quella Solido-Liquido-Solido (SLS): si parte dal materiale evaporato, composto da carbonio e particelle metalliche in forma liquida. Il carbonio condensa molto rapidamente, formando uno strato di carbonio amorfo, il metallo invece rimane in forma liquida per più tempo. Durante questo tempo la particella di metallo fuso penetra nel carbonio amorfo dissolvendolo e precipitandolo dalla superficie opposta, sulla quale si ha la formazione del nanotubo, figura 5.9. Il processo è simile al VLS, tuttavia la fonte del carbonio è in forma solida, per cui si parla appunto di modello Solido-Liquido-Solido.

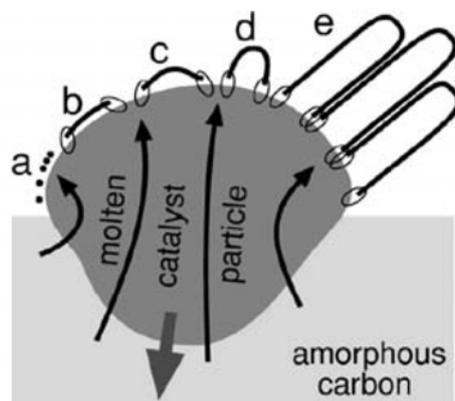


Figura 5.9: Illustrazione del processo di accrescimento Solido-Liquido-Solido [3]

Una seconda teoria invece sostiene che la formazione dei nanotubi avvenga a partire da strutture simili a fullereni: durante le prime fasi dell'evaporazione a laser

si ha la nucleazione di piccoli agglomerati di carbonio in strutture simili a fullereni, composte da anelli pentagonali/esagonali. Dopodiché entra in gioco il metallo, che si trova sotto forma di particelle in stato liquido super-sature di carbonio. Le particelle vengono ricoperte dai frammenti di fullerene che costituiscono la base per la formazione del nanotubo. Il legami pendenti degli atomi di carbonio tendono a completarsi utilizzando come sorgente il carbonio circostante o quello fornito dalla particella metallica super-satura, si ha quindi la crescita della struttura tubolare. Ciò che dovrebbe accadere è illustrato in figura 5.10.

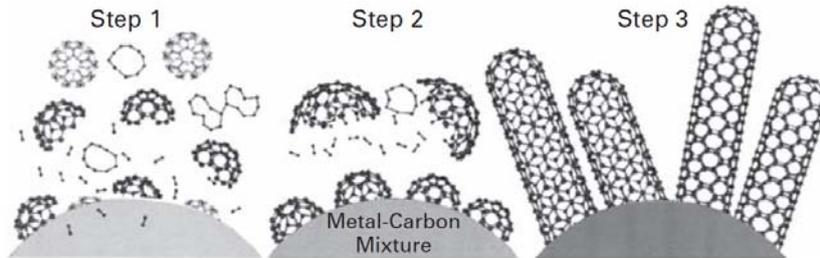


Figura 5.10: Illustrazione del processo di accrescimento allo stato solido mediante frammenti di fullereni [3]

Quando si considera la produzione di nanotubi per mezzo della CVD catalitica i modelli sopra esposti diventano poco plausibili: innanzitutto con la CVD vengono accresciuti anche MWCNT mediante catalizzatori metallici, questo rende necessaria la formulazione di una nuova teoria di accrescimento “da catalizzazione” per i MWCNT. Il modello VLS descritto per l’evaporazione ad arco potrebbe essere la base di partenza, sia per la spiegazione dei SWCNT che dei MWCNT accresciuti con CVD, tuttavia le temperature in gioco, a differenza dei processi arco/laser, sono più basse della temperatura di fusione delle particelle metalliche, di conseguenza l’ipotesi che la particella sia in stato liquido potrebbe non andare più bene. In ogni caso quando vengono utilizzate particelle molto piccole (pochi nm) e temperature nell’ordine dei 1200°C, c’è la possibilità che le nanoparticelle si trovino in forma liquida e la crescita avvenga per VLS. Si è dimostrato infatti che nel caso di nanoparticelle la temperatura di fusione cala drasticamente rispetto a quella caratteristica del metallo considerato. Il verificarsi di queste condizioni è più probabile nella crescita dei SWCNT, che come visto richiedono particelle dell’ordine di qualche nanometro e temperature più alte rispetto a quelle usate per i MWCNT. Al momento quindi uno dei modelli più plausibili per la crescita di SWCNT da CVD sembra proprio essere il VLS (sono ovviamente stati proposti anche modelli alternativi, ad esempio allo stato solido). Alcuni studi hanno dimostrato che è possibile accrescere SWCNT utilizzando come catalizzatori Au, Ag e Cu, metalli che non possono formare soluzioni metallo-carbonio: questo rende inutile la VLS che presuppone una particella super-satura di carbonio ed apre le strade ad altre teorie.

Quando le temperature in gioco non permettono la VLS, come ad esempio è il caso dei MWCNT, le diverse teorie assumono che sia più probabile che la formazione dei nanotubi avvenga grazie alla diffusione del carbonio attraverso una particella solida e che questo accada grazie alle, comunque elevate, temperature ed ai gradienti di concentrazione (modelli Vapore-Solido-Solido, VSS). Una diffusione di questo tipo è estremamente più lenta rispetto a quella che si avrebbe con una particella in fase liquida, questo spiegherebbe perché la crescita dei nanotubi con CVD avviene molto lentamente. Il diametro (esterno) del nanotubo risultante dipende dal diametro della particella (in ogni caso sarà comunque maggiore di quello della particella), si possono avere quindi MWCNT, DWCNT o

SWCNT, come visto nella sezione sulla CVD. I modi in cui un nanotubo accresce possono essere due: il “tip growth”, o crescita dall’alto, dalla punta, ed il “base growth”, o “root growth”, ovvero crescita dal basso, dalla base, o radice.

1. Nel meccanismo “tip growth”, figura 5.11, si parte da una particella di catalizzatore depositata sul substrato: il gas a base di carbonio si decompone sulla superficie superiore del metallo producendo carbonio, che si dissolve nel metallo (non liquido) a causa di temperatura e gradiente di concentrazione. Il carbonio diffonde attraverso la particella fino alla superficie inferiore, quella a contatto con il substrato, iniziando a depositarsi e dando inizio alla formazione del nanotubo. La forma tubolare è derivata dal fatto che la particella ha forma sferica (o ovoidale) e quindi il carbonio tende a formare una struttura cilindrica, avvolgendo la particella. Man mano che il nanotubo cresce la particella si alza dalla superficie, il tubo cresce al di sotto di essa. Nuovo carbonio continua ad alimentarne la crescita diffondendo attraverso la particella dalla superficie superiore a quella inferiore. Quando la crescita termina la particella di metallo si trova inglobata nella cupola del nanotubo.

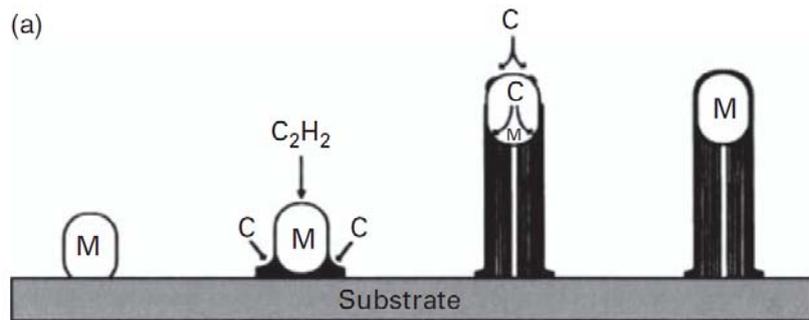


Figura 5.11: Illustrazione del meccanismo di crescita “tip growth” [3]

2. Nel meccanismo “base growth”, figura 5.12, si parte ancora da una particella di metallo su substrato, ma in questo caso il carbonio diffonde dal basso verso l’alto: il gas contenente carbonio si decompone in prossimità del substrato, alla base della particella, il carbonio poi diffonde attraverso di essa, dalla superficie inferiore a quella superiore e lungo i bordi. Il nanotubo cresce verso l’alto grazie al continuo apporto di carbonio proveniente dal basso. Il meccanismo è speculare al “tip growth”, la particella in questo caso rimane ancorata al substrato ed inglobata nel nanotubo alla sua base.

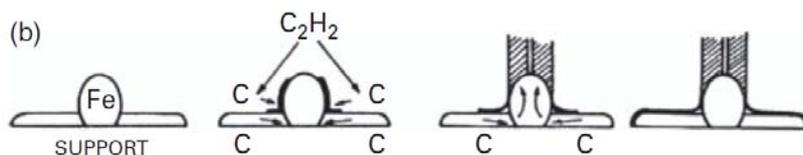


Figura 5.12: Illustrazione del meccanismo di crescita “base growth” [3]

A seconda del legame tra substrato e particella metallica può essere favorito un meccanismo piuttosto che l’altro: se vi è una forte interazione substrato-particella il metallo

rimarrà ancorato alla superficie del supporto ed avrà luogo la crescita “base growth”, in caso di interazione debole avrà luogo invece la “tip growth”. Ad esempio Ni su substrato di SiO_2 dà luogo ad un “tip growth”, mentre Co o Fe su substrato di SiO_2 favoriscono il “base growth”. Le teorie del “tip growth” e del “base growth” sono ben supportate da evidenze sperimentali, infatti con i microscopi elettronici si possono osservare le particelle inglobate talvolta alla base dei nanotubi, talvolta alle loro estremità, figura 5.13. Successive operazioni di purificazione permettono l’eliminazione della particella (ed eventualmente anche della cupola). Principalmente vengono utilizzati attacchi chimici e/o trattamenti ad alta temperatura: è stato dimostrato ad esempio che eseguendo una fase di annealing termico ad alta temperatura ($1600 \div 3000^\circ C$), non solo si vaporizzano le particelle metalliche inglobate nei tubi, ma si migliora anche la qualità strutturale (gli atomi di carbonio si riorganizzano). Si raggiungono purezze di oltre il 99% e un ottimo grado di perfezione, cosa non possibile con gli attacchi chimici, che possono danneggiare la struttura dei nanotubi. Per la rimozione di particelle spurie e strutture di carbonio non volute si usano tecniche di ossidazione seguite da attacchi chimici ed annealing finale.

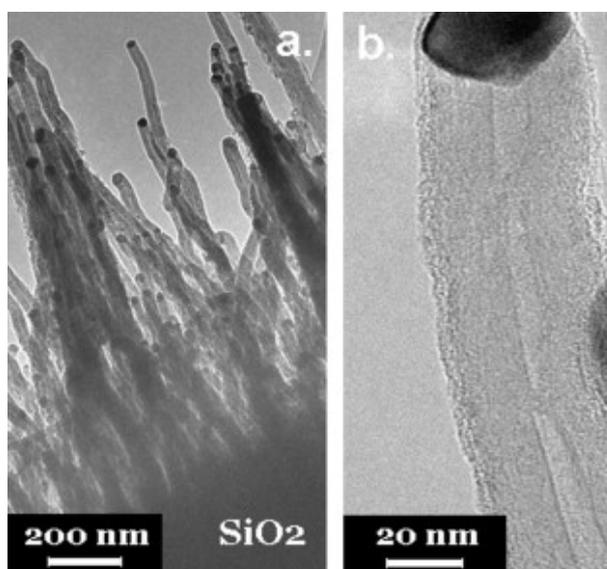


Figura 5.13: Particella di catalizzatore inglobata nella punta di un MWCNT accresciuto tramite CVD su substrato di ossido di silicio (crescita di tipo “tip growth”) [2]

Vi sono altre teorie VSS (Vapore-Solido-Solido) secondo le quali la crescita del nanotubo non si basa sulla diffusione del carbonio attraverso la particella di catalizzatore, ma sulla diffusione lungo la sua superficie esterna: in questi casi poco importa che il carbonio possa sciogliersi nel metallo, in quanto la particella agisce solo da promotore strutturale, assistendo la formazione del tubo. In poche parole essa fa sì che il grafene che si forma segua la sua superficie e dia luogo a strutture tubolari, figura 5.14.

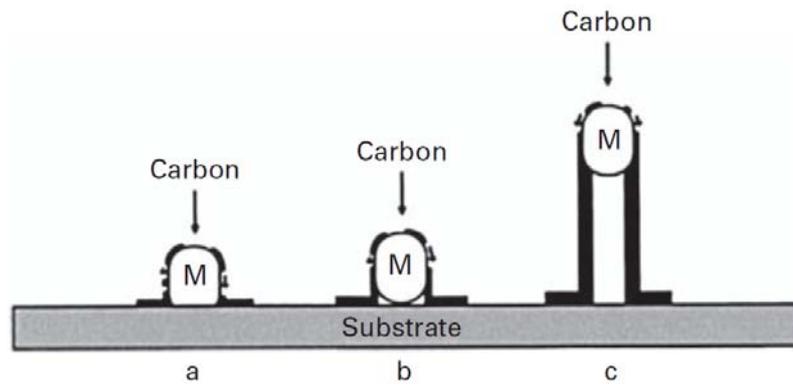


Figura 5.14: Illustrazione del meccanismo di crescita VSS basato sulla diffusione superficiale (esempio “tip growth”) [3]

Capitolo 6

Alcuni esempi applicativi

In questo ultimo capitolo si vuole dare un rapido sguardo ad alcune possibili applicazioni dei nanotubi di carbonio. La maggior parte delle applicazioni sfrutta le proprietà elettroniche dei nanotubi, in particolare per quanto riguarda la realizzazione di dispositivi elettronici, come ad esempio diodi e transistor, e film sottili conduttivi, anche trasparenti. Altre applicazioni invece sfruttano i nanotubi principalmente per le loro proprietà meccaniche, ad esempio la realizzazione di corde e tessuti resistenti, la realizzazione di materiali compositi avanzati, di aerogel. Vi sono numerose applicazioni che sfruttano i nanotubi come sensori di forza e pressione, sfruttando quindi sia le ottime proprietà meccaniche che quelle elettroniche. Possono essere realizzati anche biosensori e sensori di gas tramite apposite “funzionalizzazioni” dei nanotubi, sfruttando quindi anche le proprietà chimiche del carbonio. Infine sono state ipotizzate anche usi in ambito biologico e medico. Il numero di pubblicazioni scientifiche che vedono coinvolti i nanotubi cresce di anno in anno, il numero di applicazioni teoriche aumentano man mano che altre proprietà dei tubi vengono scoperte ed i metodi di accrescimento raffinati, tuttavia le applicazioni pratiche sono limitate ad esperimenti di laboratorio, talvolta non replicabili perfettamente tra gruppi di ricerca distinti. L’era dei circuiti integrati a nanotubi prodotti su larga scala è ancora lontana.

6.1 Diodi e Transistor

Nel capitolo riguardante le proprietà elettroniche dei nanotubi si è già visto come sia possibile formare un contatto di tipo Schottky oppure ohmico con un nanotubo semplicemente effettuando una giunzione metallo-SWCNT. Si è anche visto che la barriera Schottky formata da un sistema metallo-SWCNT-metallo è alterabile per mezzo di un elettrodo di gate, ottenendo di fatto un transistor FET.

6.1.1 Diodi a nanotubi

Per quanto riguarda la realizzazione dei diodi quindi una strada è quella di realizzare diodi di tipo “Schottky”, costruendo un contatto rettificante scegliendo opportunamente il metallo: la funzione lavoro del metallo deve essere idonea altrimenti si ottiene un contatto ohmico per effetto tunnel. Ad esempio in [17] vengono realizzati contatti rettificanti con il Titanio e contatti ohmici con il Platino. Possono inoltre essere utilizzati molti SWCNT in parallelo per ogni singolo dispositivo, in questo modo viene ridotta la resistenza parassita serie. Questi diodi a nanotubi hanno frequenze di taglio estremamente alte, oltre il Terahertz, sono quindi molto interessanti per la realizzazione di mixer, moltiplicatori di

frequenza, ecc. In figura 6.1a è riportata la schematizzazione della struttura del diodo a SWCNT, mentre in figura 6.1b si può vedere un'immagine reale al microscopio elettronico.

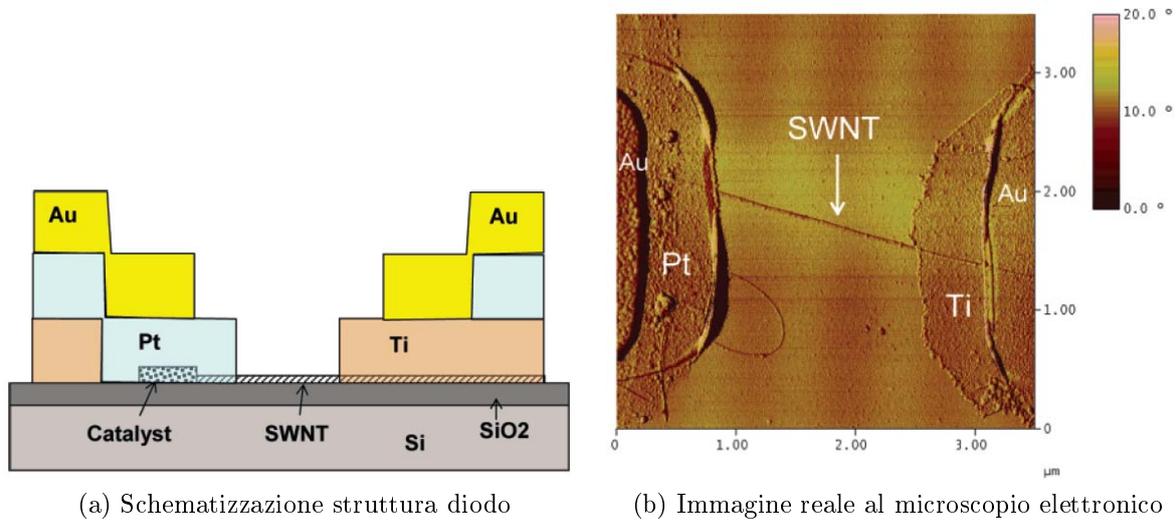


Figura 6.1: Diodi basati su SWCNT: esempio di diodo “Schottky” a singolo nanotubo [17]

La funzione lavoro dei SWCNT è approssimativamente pari a $\Phi_{NT} \simeq 4.5eV$, utilizzando un metallo con una funzione lavoro minore ($\Phi_{Ti} = 4.33eV$) si ottiene un contatto rettificante (per le lacune)¹, mentre con una funzione di lavoro maggiore ($\Phi_{Pt} = 5.65eV$) si ottiene un contatto ohmico. I nanotubi utilizzati in questo esempio hanno diametri compresi tra 1 e 3nm e lunghezze comprese tra 1.7 e 2.5 μm , il band-gap varia tra 0.3 e 0.6eV: le caratteristiche del diodo dipendono dall'altezza della barriera, che dipende dal band-gap dei nanotubi utilizzati. Può capitare tuttavia che il nanotubo accresciuto sul substrato sia di tipo conduttore, in questo caso non è possibile ottenere un diodo, per questo motivo si costruiscono diodi utilizzando più nanotubi in parallelo e poi “bruciando” in modo selettivo solo quelli conduttori². Supponiamo infatti di avere un diodo formato da 10 SWCNT in parallelo, tra i quali alcuni sono conduttori: applicando una tensione (es. 20V) al back gate, costituito dal substrato di silicio, i nanotubi semiconduttori vengono svuotati come accade in un dispositivo FET, applicando una tensione tra i contatti primari solo i nanotubi conduttori parteciperanno alla conduzione. Usando una tensione elevata tra gli elettrodi si può quindi fare in modo che i nanotubi conduttori si brucino, mantenendo intatti quelli semiconduttori. Dopo il burn-out selettivo il diodo funziona correttamente, ovvero la sua caratteristica I-V assomiglia a quella di un diodo e non a quella di una resistenza, come mostrato in figura 6.2. L'utilizzo di più nanotubi in parallelo, oltre che ridurre la resistenza, permette di mitigare anche gli effetti dovuti ai differenti diametri (ovvero differenti band-gap), ottenendo un diodo la cui caratteristica I-V è una sorta di “media” tra quelle che si avrebbero considerando diodi realizzati con i singoli nanotubi.

¹Si suppone che il nanotubo sia intrinsecamente di tipo p, cosa che avviene in genere quando è lasciato a contatto dell'ossigeno (effetto drogante dell'ossigeno)

²I nanotubi conduttori non riescono a sopportare elevate correnti (densità di correnti massime di 10¹⁰A/cm²), rompendosi (evaporando parzialmente). In genere un nanotubo non riesce a sopportare correnti nell'ordine del milliampere [35].

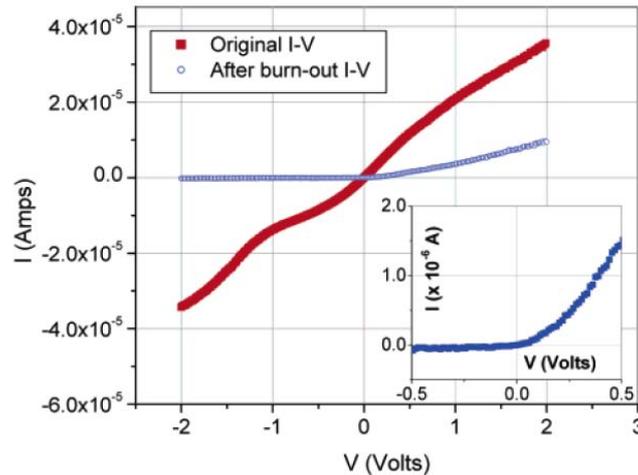


Figura 6.2: Caratteristica I-V di un diodo a nanotubi multipli, prima e dopo il burn-out dei nanotubi metallici [17]

Un altro modo per realizzare diodi con i nanotubi è quello di creare delle giunzioni p-n come si farebbe con i diodi al silicio: in questo caso i nanotubi vengono drogati [3]. Supponiamo di realizzare un diodo con un singolo nanotubo semiconduttore, la giunzione p-n può essere ottenuta drogando metà nanotubo con K (Potassio) e l'altra metà con ossigeno (ovvero lasciando semplicemente esposto all'aria il nanotubo). La parte drogata con K avrà comportamento N, mentre l'altra parte avrà comportamento P. I contatti dovranno ovviamente essere entrambi di tipo ohmico.

6.1.2 Transistor a nanotubi (CNTFET)

La realizzazione dei transistor si discosta poco da quella dei diodi: in questo caso viene sfruttato l'elettrodo di gate, non solo per il burn-out dei nanotubi conduttori, ma proprio come terzo terminale del CNTFET. Vi possono quindi essere anche in questo caso dispositivi a singolo nanotubo e dispositivi che utilizzano più nanotubi in parallelo (MC-CNTFET, MultiChanneled CNTFET). I metalli che vengono usati come contatti di Source e Drain in genere sono tali da formare una barriera di tipo Schottky: la conduzione è controllata variando le bande del sistema metallo-SWCNT-metallo attraverso una tensione sull'elettrodo di gate. Vi sono due possibili strutture per i CNTFET planari, quella back-gate e quella top-gate. La prima struttura, rappresentata in figura 6.3a, prevede l'elettrodo di gate al di sotto del nanotubo: prima viene realizzato il gate, costituito ad esempio da silicio, viene depositato un ossido di isolamento sul quale vengono realizzati i contatti e deposto il/i nanotubo/i. La seconda struttura, rappresentata in figura 6.3b, prevede invece un elettrodo di gate posto al di sopra del nanotubo, analogamente a come si farebbe per un MOSFET al silicio. Tra il top-gate ed il nanotubo viene deposto un ossido high-K (avente un'elevata costante dielettrica) per limitare i problemi dovuti alle correnti di leakage. Rimane comunque presente anche il back-gate, usato ad esempio per operazioni di burn-out.

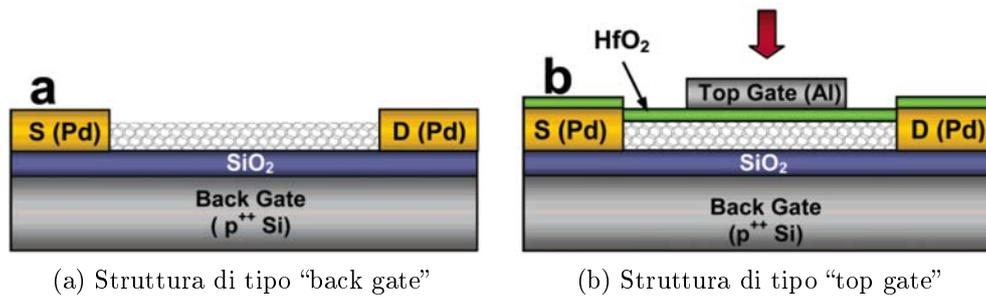


Figura 6.3: Strutture back-gate e top-gate dei CNTFET [5]

I dispositivi con top-gate hanno diversi vantaggi rispetto a quelli con back-gate, ad esempio nella struttura back-gate generalmente il gate rappresenta il substrato e quindi controlla più transistor contemporaneamente, nella struttura top-gate ogni transistor è controllabile singolarmente. Oltre a questo, l'uso del top-gate combinato al dielettrico high-K permette di migliorare le prestazioni del dispositivo e di ridurre la tensione di soglia, che nei dispositivi back-gate può essere (in modulo) anche di diversi volt. I CNTFET possono essere realizzati anche utilizzando contatti ohmici e drogando i nanotubi, analogamente a come si fa per i diodi p-n descritti precedentemente. L'utilizzo di contatti ohmici riduce significativamente la resistenza di contatto, quindi permette di ottenere transistor ad alte prestazioni.

I fattori chiave che al momento richiedono ottimizzazione per quanto riguarda i transistor a nanotubo sono [5]:

- La resistenza di contatto tra i nanotubi e gli elettrodi. Quando un SWCNT viene adagiato su un elettrodo il contatto avviene solo grazie alle deboli forze di Van der Waals, si hanno elevate resistenze di contatto che degradano le performance del dispositivo (diminuisce la corrente che può scorrere nel dispositivo). Per questo motivo si deve studiare il modo di realizzare contatti alternativi: alcune tecniche sfruttano l'annealing ad alta temperatura, la deposizione di metallo tramite CVD sopra il nanotubo, l'utilizzo di tecniche di saldatura ad ultrasuoni, ecc.
- L'efficienza di tunneling nel canale al variare della tensione di gate. L'utilizzo di strutture top-gate con dielettrico high-K permette di ridurre la tensione di soglia e quindi aumentare l'efficienza del tunneling. Il tipo di dielettrico utilizzato, il suo spessore e la presenza ossigeno nel nanotubo sono ulteriori fattori da prendere in considerazione.
- La riduzione della lunghezza di canale, adottando nanotubi più corti. Se vengono usati SWCNT di lunghezze micrometriche i portatori subiscono effetti di scattering durante il processo di trasporto e la mobilità viene ridotta. Questo per via delle non idealità del nanotubo. Se il nanotubo però è di lunghezza inferiore ai $500nm$ gli effetti dovuti allo scattering vengono di molto diminuiti, ed il CNTFET tende a comportarsi come un vero transistor "a singolo elettrone" dove la conduzione nel canale avviene in modo balistico, senza scattering. La tendenza è quella di diminuire le lunghezze di canale a valori di circa $10nm$, non solo per stare al passo con lo scaling down delle tecnologie, ma anche per sfruttare la conduzione balistica. Diminuendo la lunghezza del nanotubo tuttavia entrano in gioco effetti indesiderati, ad esempio aumentano le correnti di leakage, infatti per queste dimensioni è facile avere problemi "di tunnel" dei portatori.

- Trovare strutture ottimali per i dispositivi e processi di produzione compatibili con l'integrazione su larga scala. Una struttura ottimale, ovvero capace di sfruttare al meglio le peculiarità di un nanotubo, non è detto che sia anche l'ottima scelta dal punto di vista dei processi produttivi, almeno di quelli attualmente usati nell'industria elettronica, ovvero principalmente basati sulla realizzazione di strutture planari. Per quest'ultimo motivo le strutture CNTFET planari sono quelle maggiormente studiate. Una struttura che ottimizzerebbe le prestazioni del transistor è quella del VCNTFET (Vertical CNTFET), si veda figura 6.4: in questo caso il nanotubo (lunghezze di 10nm) è disposto verticalmente, alle sue estremità vi sono gli elettrodi di Source e Drain, mentre il Gate, con il relativo dielettrico, è coassiale al nanotubo. I VCNTFET rendono possibile la realizzazione di integrati a struttura tridimensionale, infatti Drain e Source non sono più vincolati al substrato. I VCNTFET inoltre essendo verticali ottimizzano lo spazio a disposizione (inteso come area di substrato), ad esempio lo stesso spazio occupato di un unico CNTFET planare può essere occupato da più di un VCNTFET. Infine se si realizzano "transistor" formati da più VCNTFET in parallelo è possibile ottenere prestazioni ancora migliori. L'unico ostacolo di questa struttura è la difficoltà costruttiva, per ora rimane quindi solo un concept.

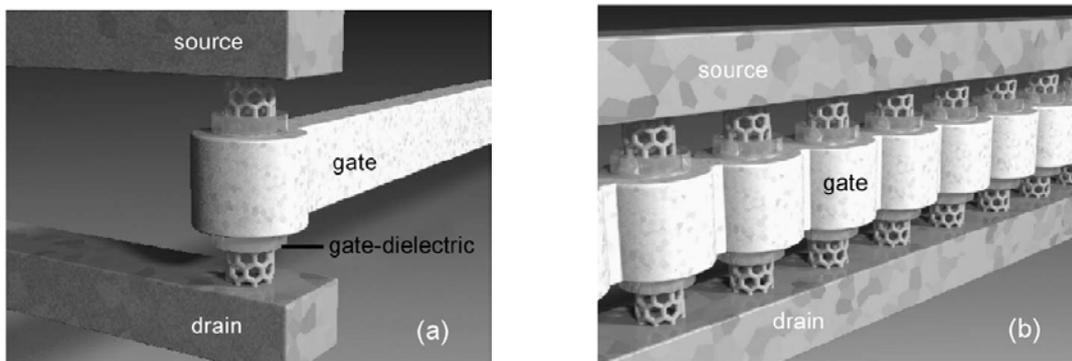


Figura 6.4: Concetto di Vertical CNTFET (VCNTFET): singolo VCNTFET (a); VCNTFET operanti in parallelo (b) [18]

I migliori transistor CNTFET realizzati finora non riescono ancora a battere lo stato dell'arte dei dispositivi MOSFET al silicio, in particolare per quanto riguarda le dimensioni e la possibilità di fabbricazione su larga scala (controllabilità del processo produttivo), tuttavia la loro bassissima resistenza r_{ON} e le altissime frequenze di taglio battono ogni dispositivo al silicio conosciuto. Dalla loro apparizione nel 1998 i CNTFET hanno fatto enormi progressi e l'industria dei semiconduttori sta investendo molto in questa tecnologia, essi indubbiamente sono ottimi candidati per la futura elettronica post-silicio.

I nanotubi di carbonio permettono di realizzare anche TFT (Thin Film Transistor), molto interessanti per quanto riguarda l'elettronica flessibile o l'elettronica organica in genere. Oggi i display rappresentano un'importante mercato, si pensi ad esempio a tutti i dispositivi mobili (cellulari, tablet, notebook...) in circolazione, in particolare i TFT basati su nanotubi di carbonio potrebbero essere molto utili per la realizzazione di display OLED. Inoltre la loro ottima flessibilità li rende molto attraenti per quanto riguarda la realizzazione di "elettronica flessibile" su substrati plastici, che può spaziare dai sensori "indossabili" ai display arrotolabili. Usando film sottili è possibile anche rendere tale elettronica semitrasparente. In [20] vi è un esempio di fabbricazione di TFT: su un substrato isolante viene depositato un film sottile di nanotubi semiconduttori ad elevato grado di purezza,

per fare ciò si parte da una soluzione contenente nanotubi che vengono successivamente depositati in modo allineato sul substrato sfruttando tecniche di Self-Assembling (si veda [7]). Successivamente vengono depositati i metalli degli elettrodi, l'ossido di gate e la metallizzazione di gate. In figura 6.5 si può osservare la schematizzazione della struttura, un'immagine al SEM ed una tipica caratteristica di controllo.

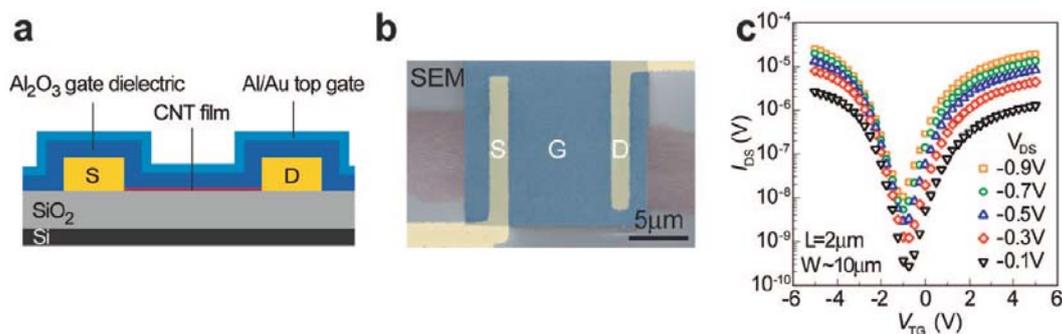


Figura 6.5: TFT realizzato con un film di nanotubi di carbonio semiconduttori: struttura, immagine al SEM e tipica caratteristica di controllo [20]

6.2 Film conduttivi trasparenti ed applicazioni in elettronica organica

Una possibile applicazione per i nanotubi è quella dei contatti realizzati tramite film conduttivi, anche trasparenti. Nell'elettronica infatti si è sempre alla ricerca di contatti dalle ottime caratteristiche (bassa resistenza) ed i nanotubi, con le loro proprietà di trasporto quantico, possono risultare promettenti. La possibilità di realizzare film sottili conduttivi, partendo ad esempio da nanotubi (sia con SWCNT che con MWCNT) in soluzione, oppure accrescendo i nanotubi sul substrato direttamente tramite CVD, è di grande interesse soprattutto per l'elettronica organica e l'elettronica flessibile. Il fatto poi che sia possibile realizzare film trasparenti, rende i nanotubi un'ottima alternativa agli ossidi conduttivi trasparenti attualmente usati nei display. I film conduttivi trovano quindi impiego in display LCD, OLED [25, 24], celle solari [5, 21, 22], dispositivi flessibili su substrato plastico, ecc. In [21] ad esempio viene descritto l'utilizzo di un film trasparente di SWCNT conduttivi come elettrodo "di back" di una cella fotovoltaica "tandem" basata sul $CdTe$, ottenendo efficienze paragonabili a quelle realizzate con ITO (si prevede però di riuscire a realizzare celle ben ottimizzate con efficienze addirittura superiori), ma questo è solo un esempio tra tanti: moltissimi gruppi di ricerca che si occupano di celle fotovoltaiche organiche stanno effettuando confronti di efficienza tra versioni basate su ITO, versioni basate su $In_2O_3 : Sn$, versioni basate su PEDOT:PSS (polimero organico conduttivo trasparente) e film sottili di nanotubi (SWCNT e MWCNT). L'utilizzo dell'ITO con materiali organici presenta alcuni svantaggi: la deposizione non può avvenire con processi ad alta temperatura per non danneggiare le molecole organiche, si devono quindi utilizzare tecniche di deposizione a bassa temperatura che generano film aventi resistenze più elevate. Inoltre l'ITO non si presta molto bene all'utilizzo con substrati flessibili. Per questo motivo i nanotubi di carbonio rappresentano una alternativa valida: possono essere depositi a temperatura ambiente, sono indicati anche per substrati flessibili, per la deposizione tramite tecniche particolari, ad esempio deposizione per stampa (es. screen printing), non danneggiano i layer organici ed hanno coefficienti di trasmissione elevati, dipendenti dallo spessore del film [23]. In figura 6.6 a tal proposito è riportata un'im-

immagine che mostra visivamente come appare un film sottile trasparente (composto da SWCNT): nell'immagine A si possono osservare due film depositati su quarzo, il primo di spessore 50nm (trasmittanza maggiore del 70% e resistenza di circa $30\Omega/\square$) ed il secondo di spessore 150nm. Nell'immagine B si può vedere un ampio film spesso 80nm, nell'immagine C si può vedere un film depositato su un substrato flessibile di mylar. Le scritte che si vedono nelle immagini sono poste dietro il substrato. Infine nella figura D si può vedere un'immagine al microscopio elettronico del film (classico aspetto a "spaghetti").

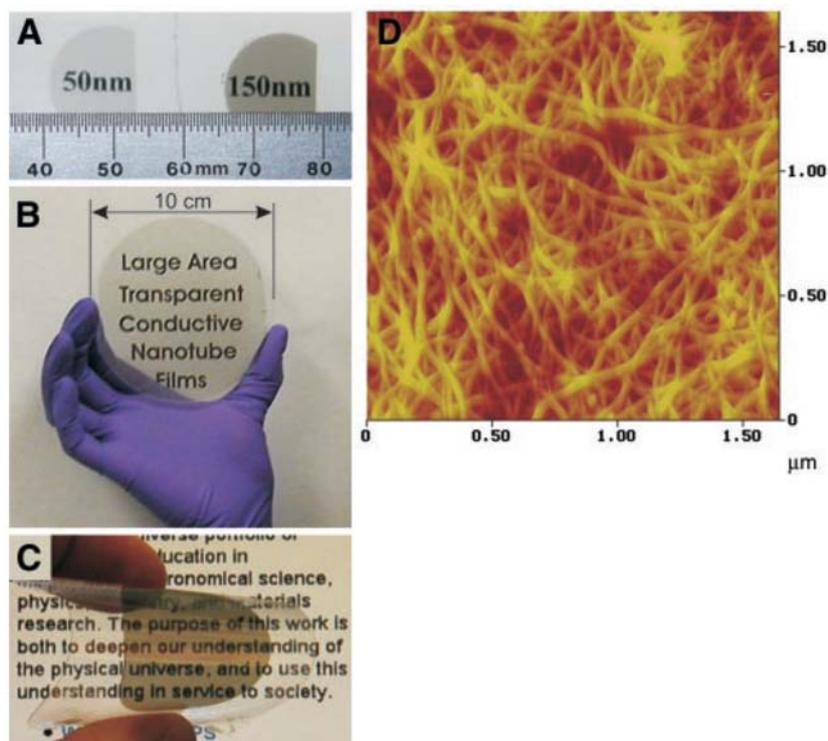


Figura 6.6: Film sottili trasparenti a base di SWCNT [23]

La conduttività del film e la trasparenza sono legate in modo inversamente proporzionale: più il film è sottile, più la trasparenza sarà alta, ma allo stesso tempo esso avrà una bassa conduttanza. Viceversa film più spessi hanno alte conduttanze, ma potrebbero non essere sufficientemente trasparenti per l'applicazione richiesta: nelle celle fotovoltaiche organiche ad esempio vengono richieste elevata trasparenza e bassissima resistenza, entrambe le cose influenzano in modo pesante l'efficienza della cella (η) ed il Fill Factor (FF). Un altro importante fattore che determina la resistenza di un film di nanotubi è la presenza di nanotubi semiconduttori: in genere non è possibile far sì che tutti i nanotubi siano conduttori, questo altera le proprietà di conduzione del film in quanto i SWCNT semiconduttori non partecipano alla conduzione. Per questo motivo è importante trovare un metodo efficace per separare i nanotubi conduttori da quelli semiconduttori, o comunque di privilegiare la crescita dei primi rispetto ai secondi. Un'ultima cosa che altera la conducibilità del film è anche il metodo di deposizione: la deposizione avviene quasi sempre partendo da una soluzione contenente i nanotubi da depositare, le tecniche possono essere diversificate, ad esempio quando si parla di elettronica organica spesso vengono utilizzate tecniche di "stampa", spin coating, tecniche Langmuire-Blodgette (in particolare usata per deposizioni di film di nanotubi allineati) ed addirittura tecniche "spray". Anche per i film composti da nanotubi si stanno valutando queste tecniche, in questo modo è possibile produrre dispositivi in modo semplice, rapido, economico, con processi a temperatura

ambiente o comunque a basse temperature, in perfetto accordo con le filosofie alla base dell'elettronica organica.

In figura 6.7 è riportato un grafico di esempio che illustra la dipendenza di resistenza e trasmittanza di un film conduttore di SWCNT al variare dello spessore: il grafico riporta la trasmittanza misurata per $\lambda = 520\text{nm}$ al variare dello spessore, inoltre è riportato l'andamento della trasmittanza in tutto lo spettro visibile e vicino-infrarosso per lo spessore di 130nm. Questo film in particolare è stato utilizzato in [25] per la realizzazione degli elettrodi trasparenti di un display OLED, in sostituzione dell'ITO.

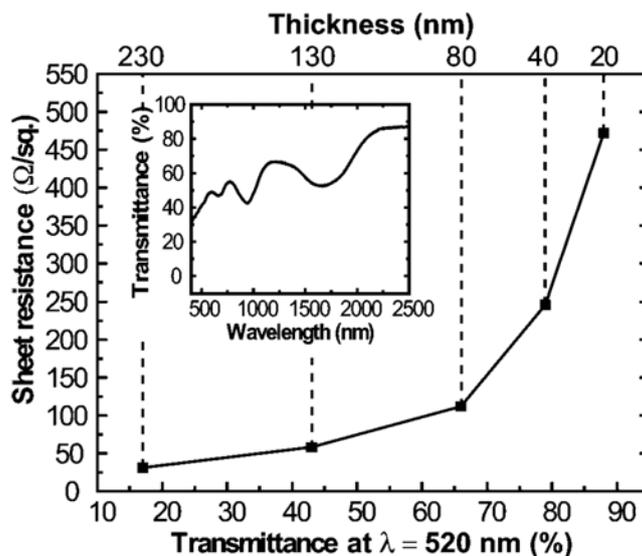


Figura 6.7: Resistenza di un foglio conduttivo composto da SWCNT e relativa trasmittanza (per $\lambda = 520\text{nm}$) al variare dello spessore. Nel grafico piccolo viene riportata la trasmittanza al variare della lunghezza d'onda (spettro visibile e vicino-IR) per il film avente spessore 130nm (e resistenza di circa $60\Omega/\square$) [25]

Quando si parla di efficienza di un OLED, ma lo stesso discorso vale anche per gli altri dispositivi organici, sono molti i fattori da esaminare: in particolare conta l'efficienza di iniezione dei portatori dall'anodo e dal catodo, la stabilità dei materiali usati (nel tempo, con le correnti in gioco ed al variare della temperatura), e la trasparenza degli elettrodi [7]. La scelta del giusto materiale per gli elettrodi è quindi molto importante: il fatto che i nanotubi abbiano funzioni lavoro ($\Phi_{CT} \simeq 4.5 \div 5.1\text{eV}$) simili a quelle dell'ITO ($\Phi_{ITO} = 4.4 \div 4.9\text{eV}$) garantisce ottime efficienze di iniezione, grazie anche al fatto che è possibile drogare i nanotubi per ottenere comportamenti "su misura", ottimizzando sia il trasporto di elettroni che di lacune (in particolare in [25] vengono utilizzati come anodo, trasportatore di lacune). La struttura dell'OLED con anodo "a nanotubi" (su substrato di vetro) e la foto reale al SEM sono riportate in figura 6.8: l'elemento attivo dell'OLED, che svolge anche il ruolo di ETL (Electron Transport Layer), è l' Alq_3 , il LiF rappresenta il catodo, l' NPB è l'HTL (Hole Transport Layer), mentre i nanotubi rappresentano l'anodo trasparente, a contatto del vetro, attraverso il quale viene emessa la luce. Viene anche aggiunto un sottile strato di Parylene tra l' NPB ed il film di nanotubi, questo strato serve per migliorare l'adesione dell'HTL con l'elettrodo (per motivi principalmente morfologici).

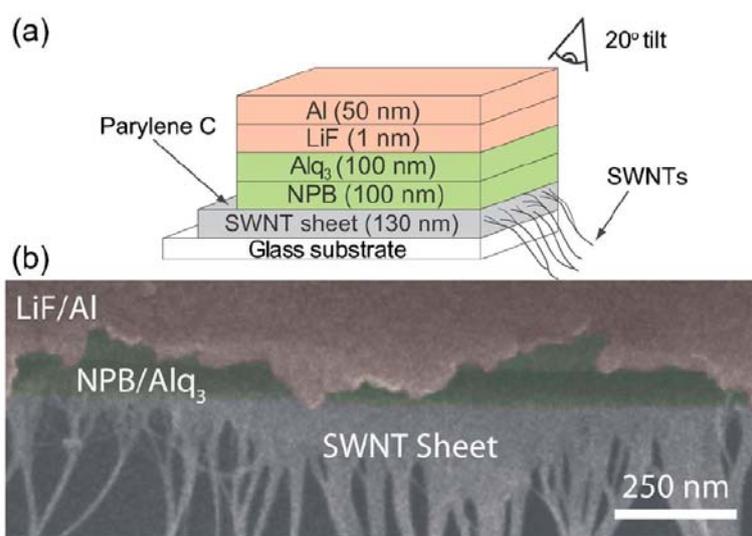


Figura 6.8: Schema della struttura del SWCNT-OLED (a) ed immagine reale al SEM (colori aggiunti) del dispositivo realizzato (b) [25]

I risultati ottenuti con l’OLED presentato sono stati estremamente promettenti, nonostante l’assenza di ottimizzazione: le principali cose che richiedono ottimizzazione sono l’adesione con il film di nanotubi (buffer layer) ed il rapporto tra conduttanza e trasmittanza ottica del film (si ricorda che la luminanza esterna dipende dalla densità di corrente e dalla trasparenza dell’elettrodo). Superati questi ostacoli si potranno ottenere OLED con bassi costi di produzione e con caratteristiche (sia elettriche, che ottiche, che meccaniche) superiori a quelli basati sull’ITO.

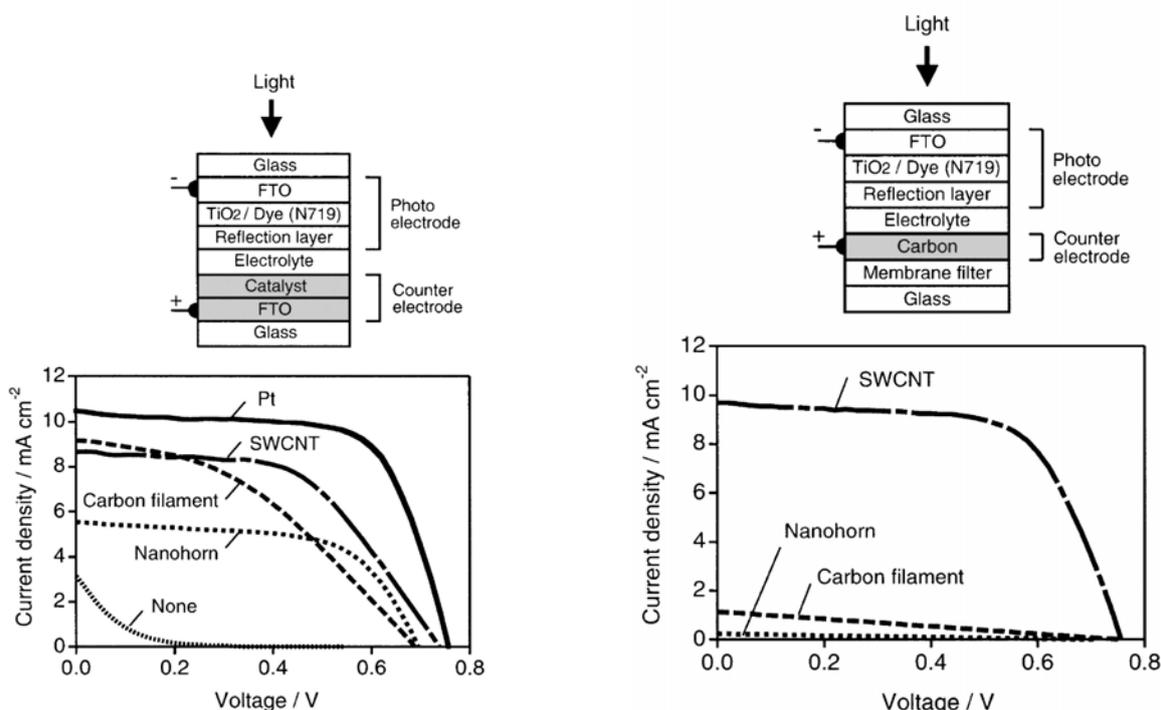
6.2.1 Utilizzo nelle celle DSSC: non solo come elettrodi ma anche come catalizzatori

Un ultimo interessante esempio per quanto riguarda l’utilizzo di film trasparenti di nanotubi è dato dalle celle DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) [26, 7], un tipo particolare di cella solare che sfrutta le proprietà di un colorante organico per generare corrente elettrica. Queste celle organiche si differenziano dalle altre “allo stato solido” in quanto utilizzano un principio completamente diverso per la generazione di coppie elettrone-lacuna, inoltre generalmente utilizzano un elettrolita liquido come trasportatore di elettroni, quindi è importante la chiusura stagna della cella. La luce può entrare attraverso entrambi i vetri, sia attraverso il fotoelettrodo³ che attraverso il controelettrodo⁴ quindi sono necessari due elettrodi trasparenti. I nanotubi in questo caso possono essere usati sia per il controelettrodo che per il fotoelettrodo, anche se bisogna fare alcune considerazioni: nel caso del controelettrodo i nanotubi di carbonio possono svolgere sia il ruolo di elettrodo che quello di catalizzatore, le prestazioni come catalizzatore sono eccellenti, inoltre è favorito il contatto con l’elettrolita grazie alla struttura “a spaghetti” del film. In figura 6.9a è riportata la struttura di una cella DSSC dove il film di nanotubi è utilizzato solo come

³Situato sul lato dove si trova il colorante. Il colorante è assorbito in un ossido semiconduttore nanoporoso, che permette sia di ottimizzare l’area attiva della cella che di attuare una separazione efficiente delle coppie e-h generate.

⁴Situato sul lato dell’elettrolita. Il controelettrodo deve essere a contatto con un catalizzatore (generalmente Platino, anche se per via del costo si utilizza anche la grafite, ottenendo prestazioni comunque eccellenti) per ottimizzare il passaggio di elettroni dall’elettrodo all’elettrolita.

catalizzatore. Nel grafico sottostante si può osservare la caratteristica J-V della cella nel caso vengano utilizzati diversi catalizzatori, dal Platino (il migliore) all'assenza di catalizzatore. i SWCNT danno risultati eccellenti, migliori dei MWCNT e dei filamenti di carbonio. L'elettrodo trasparente è ancora composto da un ossido trasparente (ITO, o FTO, basato sul Fluoro invece che sull'Indio). In figura 6.9b è riportata la struttura di una DSSC dove il film di nanotubi svolge sia il ruolo di catalizzatore che quello di elettrodo. In questo caso garantire un'ottima tenuta stagna della cella è più problematico (è necessaria una membrana tra il vetro ed il film conduttivo). Il grafico sottostante mostra le ottime caratteristiche dei SWCNT rispetto ai semplici filamenti di carbonio. Per il controelettrodo i nanotubi rappresentano dunque un'alternativa valida.



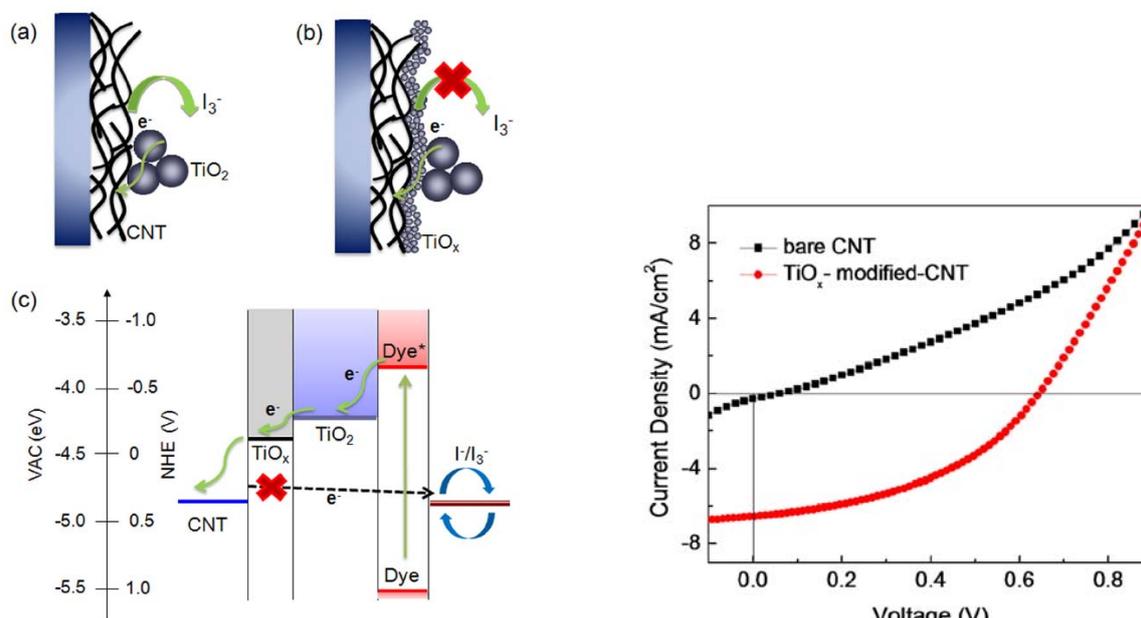
(a) Nanotubi di carbonio utilizzati come catalizzatore

(b) Nanotubi di carbonio utilizzati sia come elettrodo che come catalizzatore

Figura 6.9: Film di nanotubi di carbonio come controelettrodo in una cella DSSC [28, 26]

Nel caso del fotoelettrodo si può pensare di utilizzare ancora un film composto da SWCNT, tuttavia si presenta un problema, dovuto proprio all'azione catalizzante che tornava utile nel controelettrodo: l'elettrolita viene assorbito dall'ossido semiconduttore (TiO_2) nanoporoso e viene a contatto anche con il fotoelettrodo. Il fotoelettrodo non deve avere azione catalizzante, altrimenti si avrebbe la ricombinazione degli elettroni con l'elettrolita anziché la loro estrazione, cortocircuitando la cella internamente. Un modo per risolvere il problema potrebbe essere quello di interporre tra il TiO_2 ed i nanotubi un sottile strato di ossido avente dei grani molto più fini, capaci di bloccare l'elettrolita liquido e quindi impedendo che esso vada a contatto con l'elettrodo a base di SWCNT. In figura 6.10a è riportata un'illustrazione della modifica introdotta per risolvere il problema: caso senza layer di isolamento, caso con layer di isolamento e relativo diagramma a bande. In figura 6.10b è riportata la caratteristica I-V con e senza layer di isolamento. Anche nel caso del fotoelettrodo i nanotubi possono costituire un'alternativa, anche se i problemi di incapsulamento, isolamento, e chiusura stagna sono maggiori rispetto al caso del controelettrodo.

Rimangono ancora da effettuare numerosi studi, in particolare sull’efficienza nel lungo periodo, la degradazione degli elementi l’incapsulamento non perfetto.



(a) Modifica introdotta per impedire lo scambio di elettroni con l’elettrolita

(b) Caratteristica I-V con e senza modifica

Figura 6.10: Film di SWCNT utilizzati come fotoelettrodo in una cella DSSC [27, 26]

6.3 Celle fotovoltaiche: nanotubi come elemento “attivo”

Si è visto che i nanotubi di carbonio possono essere utilizzati come elettrodi trasparenti nelle celle fotovoltaiche, però essi possono essere usati anche come elementi attivi di una cella: i SWCNT semiconduttori possono essere sfruttati per la generazione diretta di coppie elettrone-lacuna grazie alle loro eccellenti proprietà fotoelettriche. Il principio di funzionamento è simile a quello utilizzato per le celle al silicio (giunzioni p-i-n), ovvero si sfrutta l’azione del campo elettrico interno (piegamento bande) per la separazione dei portatori generati dai fotoni incidenti sui nanotubi. La giunzione creata con i SWCNT non è di tipo p-i-n, ma di tipo Schottky-P-Schottky-N: il nanotubo semiconduttore viene connesso a due elettrodi, uno con funzione lavoro maggiore di quella del tubo, ed uno con funzione lavoro minore. Ad esempio [5] vengono usati Palladio (Pd) avente $\Phi_{Pd} = 5.1eV$ e Alluminio (Al) avente $\Phi_{Al} = 4.1eV$ (il nanotubo ha $\Phi_{CNT} \simeq 4.5eV$). I SWCNT usati hanno diametri di $0.9nm$ con band-gap di circa $1.1eV$. Lo spettro assorbito è quindi simile a quello del silicio. I vantaggi dei SWCNT, che li rendono promettenti per la realizzazione di celle fotovoltaiche, sono la bassa resistenza (permette di avere FF elevati), il fatto che hanno gap diretto (quindi non è necessaria l’interazione dei fononi come nel silicio) e la possibilità di utilizzare energy-gap compresi in un ampio range di valori semplicemente variando il diametro dei tubi. Utilizzando nanotubi di differente diametro è possibile aumentare le prestazioni della cella, similmente a ciò che avviene in una cella multistrato (es. tandem): vengono sfruttati diversi band-gaps per aumentare al massimo l’assorbimento di energia solare, cercando di lavorare in più punti dello spettro.

Il principio fisico di funzionamento della cella è illustrato in figura 6.11a attraverso un diagramma a bande: il contatto con l’elettrodo metallico causa la formazione di una barriera Schottky, quando il contatto avviene con un metallo avente funzione lavoro bassa (Alluminio) si ha la formazione di una barriera di “tipo P”, ovvero di un contatto ohmico per gli elettroni, mentre quando il contatto avviene con un metallo avente funzione lavoro alta (Palladio) si ha la formazione di una barriera di “tipo N”, ovvero di un contatto ohmico per le lacune. All’equilibrio a regime si ha un campo elettrico nel nanotubo, responsabile della separazione delle cariche foto-generate. Il campo elettrico è orientato dall’elettrodo di Alluminio verso l’elettrodo di Palladio, quindi gli elettroni si muovono verso il primo e le lacune verso il secondo. Il polo positivo della cella è quindi costituito dall’elettrodo di Pd. In figura 6.11b è riportato lo schema elettrico equivalente di una cella fotovoltaica, nel caso dei nanotubi R_S (resistenza serie) dipende dal nanotubo in se e dalla resistenza di contatto con l’elettrodo.

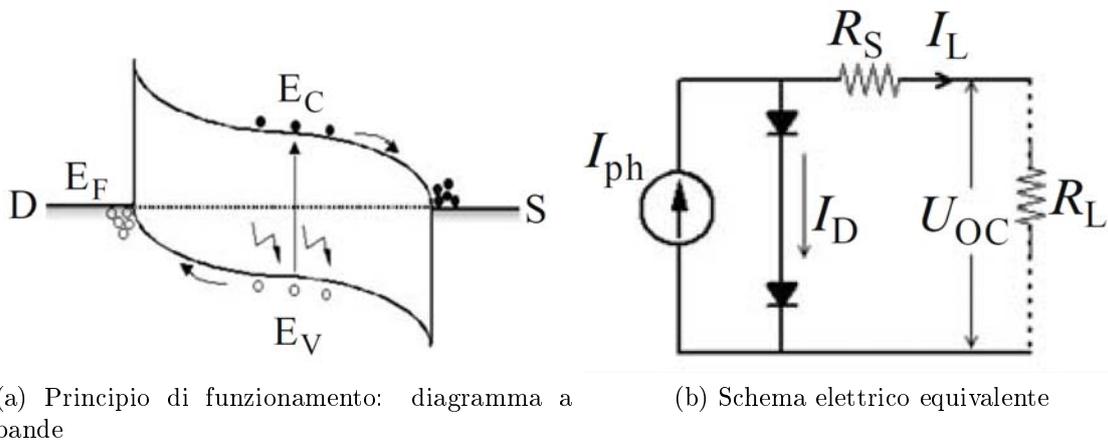


Figura 6.11: Cella fotovoltaica basata su SWCNT semiconduttori: diagramma a bande e schema elettrico equivalente [5]

Utilizzando più nanotubi paralleli tra gli elettrodi (accresciuti o depositati sul substrato in modo direzionale) e saldati utilizzando tecniche che minimizzano la resistenza di contatto (ad esempio la saldatura ad ultrasuoni) il valore di tale resistenza diventa basso, garantendo ottimi FF (fattore di riempimento). In modo analogo a quanto visto nel caso dei CNTFET, potrebbero esistere dei nanotubi conduttori che causano il cortocircuito dei due elettrodi, impedendo il funzionamento della cella: per questo motivo viene utilizzato anche in questo caso un elettrodo di back-gate per effettuare l’operazione del burn-out. In questo modo i nanotubi metallici vengono rotti, mentre quelli semiconduttori rimangono inalterati. La struttura della cella è schematizzata in figura 6.12a, in figura 6.12b è riportata un’immagine al microscopio della micro-cella, costituita da due elettrodi distanziati di $500nm$ ai quali sono saldati i SWCNT semiconduttori.

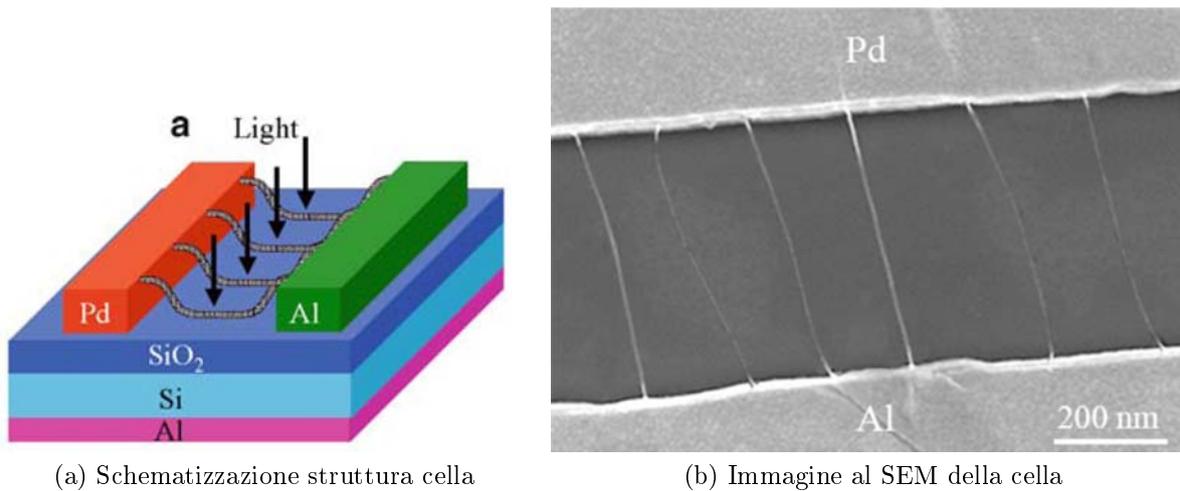


Figura 6.12: Cella fotovoltaica basata su SWCNT semiconduttori: schematizzazione struttura ed immagine reale al microscopio elettronico (vista dall’alto) [5]

Misure condotte sulla cella descritta in [5] (composta da 146 SWCNT) permettono di stimare l’andamento del rendimento, del FF, della V_{OC} (tensione a circuito aperto) e della I_{SC} (corrente di cortocircuito) al variare della densità di potenza ottica incidente, figura 6.13. In particolare la cella presenta un rendimento del 0.8% con una densità di potenza ottica di $8.8 W/cm^2$, mentre presenta un rendimento circa del 0.3% con intensità pari a 1 Sun, ovvero densità di potenza ottica $100 mW/cm^2$.

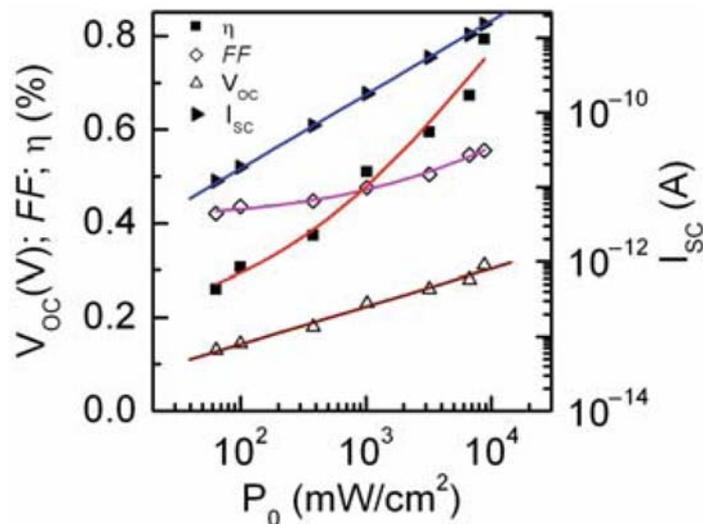


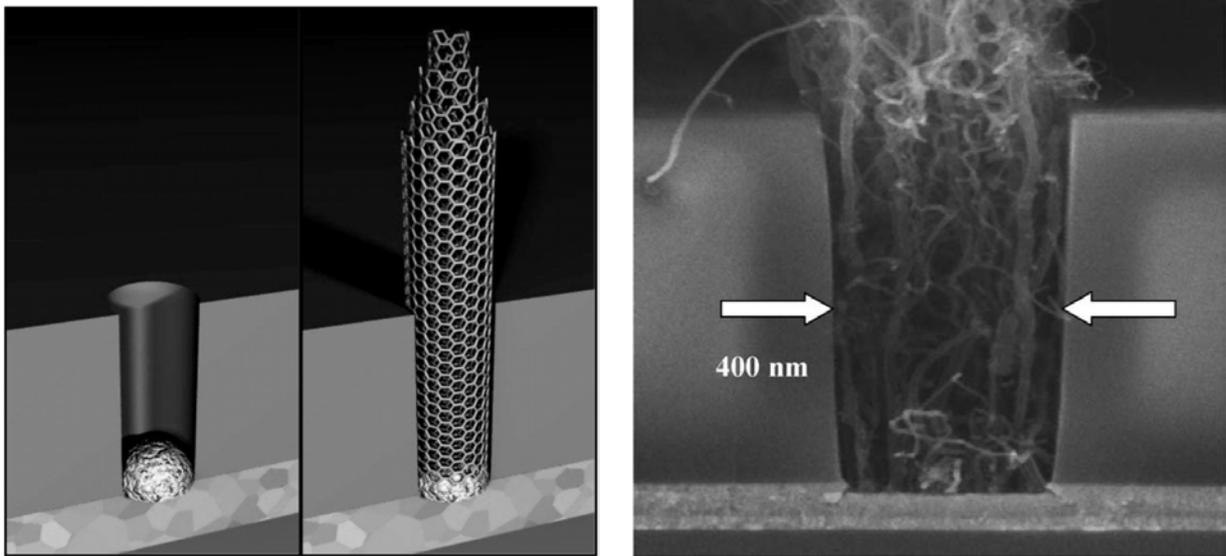
Figura 6.13: Andamento delle figure di merito della cella (rendimento esterno η , fill factor FF, V_{OC} e I_{SC}) al variare della densità di potenza ottica incidente [5]

Solo una piccola frazione della luce solare può essere assorbita e convertita in elettroni perché la cella è costituita da un unico strato di nanotubi e non è ottimizzata. Attraverso simulazioni al computer della cella è possibile stimare il rendimento *interno* della cella (nanotubi ideali, effetti di contatto trascurabili, ecc): si ha un rendimento pari al 12.6% con una potenza ottica di $8.8 W/cm^2$, mentre un rendimento pari al 5.1% con una potenza ottica di $100 mW/cm^2$. Le simulazioni si basano su una cella composta da 146 SWCNT, considerando nanotubi di tipo (9, 4) e considerando metà della potenza incidente lungo la

direzione perpendicolare ai nanotubi e metà diretta lungo l’asse dei nanotubi. Per avere efficienze (esterne) più elevate c’è ancora da lavorare, ma i risultati sono promettenti: si possono realizzare celle basate esclusivamente su nanotubi, oppure costruire delle celle ibride silicio/nanotubi in configurazione tandem (cella a nanotubi costruita sulla superficie di una cella al silicio).

6.4 Contatti e “VIA” per circuiti integrati

I nanotubi di carbonio, sempre grazie alle loro ottime proprietà di conduzione (idealmente senza scattering) potrebbero essere utilizzati come contatti (filamenti) nei circuiti integrati, ad esempio tra chip adiacenti nello stesso package oppure anche tra chip e pin (package). Un’altra interessante possibile applicazione però è quella dei “VIA”, ovvero le interconnessioni verticali tra i diversi layer di metallizzazioni di un circuito integrato [19, 18]. I VIA sono dei punti cruciali in un IC, infatti attraverso tali contatti passa un’elevata corrente, devono quindi garantire bassa resistenza e lunga durata nel tempo. I contatti VIA in rame presentano il problema dell’elettromigrazione che causa il deterioramento del contatto nel lungo periodo, inoltre presentano una densità di corrente di rottura nell’ordine dei $10^7 A/cm^2$, tre ordini di grandezza inferiore rispetto a quella ottenibile con i nanotubi di carbonio. In particolare per i VIA possono essere usati fasci paralleli verticali di MWCNT: i MWCNT grazie alle pareti multiple ed al grande diametro permettono di ridurre notevolmente la resistenza del contatto, per ridurre ulteriormente la resistenza è possibile inoltre usare un fascio di MWCNT accresciuti verticalmente. Per realizzare un contatto VIA si può procedere in questo modo: viene realizzato un buco che permetta di contattare la metallizzazione sottostante, questo viene fatto mediante tecniche fotolitografiche, dopodiché si accrescono i nanotubi mediante CVD depositando la particella di catalizzatore sul fondo del buco, a contatto con la metallizzazione, figura 6.14a. Se si utilizza un singolo MWCNT il buco deve essere fatto poco più grande della dimensione del tubo, quindi con diametri di decine di nanometri. Con buchi più grandi è possibile accrescere fasci di nanotubi, figura 6.14b. Infine il contatto VIA viene connesso alla metallizzazione superiore quando quest’ultima viene deposta. Vi sono diversi ostacoli da superare per la realizzazione di VIA basate su nanotubi, ad esempio la scelta del giusto catalizzatore, l’accrescimento di nanotubi aventi tutti le stesse proprietà, la realizzazione dei buchi in modo semplice, la deposizione delle particelle di catalizzatore in essi. Risulta importante un ottimo contatto tra il catalizzatore e la metallizzazione che sta alla base, questo riduce la resistenza e permette anche al nanotubo di accrescere in modo “base growth”.



(a) Concetto di VIA a singolo MWCNT accresciuto mediante CVD [19] (b) Realizzazione di un VIA mediante un fascio di MWCNT accresciuti verticalmente mediante CVD [18]

Figura 6.14: Contatti “VIA” realizzati con MWCNT

6.5 Materiali Innovativi

6.5.1 Materiali compositi a base di nanotubi

Le proprietà meccaniche eccezionali dei nanotubi possono essere usate per la costruzione di innovativi materiali compositi per applicazioni strutturali. Si possono realizzare materiali resistenti ed allo stesso tempo flessibili e leggeri. I nanotubi di carbonio possono essere utilizzati assieme a materiali polimerici, ceramici, metallici, ecc. L’obiettivo che si vuole raggiungere è quello di integrare le proprietà di resistenza meccanica dei tubi alle proprietà dei materiali di partenza, ottenendo duplici vantaggi. La ricerca sui nuovi materiali e loro possibili applicazioni è molto attiva, moltissimi composti a base di nanotubi sono stati sviluppati e caratterizzati in base alle loro proprietà, che possono essere divise in:

- Proprietà meccaniche (di norma quelle di maggior interesse in questi casi);
- Proprietà termiche, ad esempio isolamento termico o conduzione del calore;
- Proprietà elettriche (conduzione elettrica);
- Proprietà ottiche.

In genere si vuole ottenere un miglioramento delle proprietà del materiale di partenza, oppure l’aggiunta di ulteriori caratteristiche. Per quanto riguarda i materiali polimerici (es. plastiche), il principale obiettivo è quello di aumentarne la resistenza agli stress meccanici, ad esempio la resistenza allo strappo (sforzo tensile) e l’elasticità. Numerosi esperimenti mostrano un aumento del modulo di Young nei composti ibridi polimerici/nanotubi [3]. Ad esempio il modulo delle fibre di PE è stato aumentato da 0.65 GPa a 1.25 GPa con l’aggiunta del 5% in peso di nanotubi. L’incorporazione del 2% in peso di nanotubi nel nylon aumenta il modulo elastico di oltre il 200% e la resistenza di oltre il 150% rispetto al nylon puro. Le proprietà più impressionanti però sono date dai composti SWCNT/PVA (Polyvinyl acetate), che possono avere moduli di Young fino a 80 GPa , sforzi tensili fino

a 1.8 GPa ed una durezza molto elevata, caratteristiche che li renderebbero utili per la realizzazione di giubbotti anti-proiettile leggeri. Le proprietà meccaniche dei composti sono direttamente connesse al tipo di legame fisico che viene a formarsi tra i nanotubi ed il materiale di partenza e dipendono molto anche dalla procedura utilizzata per la sua realizzazione. Un altro proposito dei composti polimerici/nanotubi è quello di aumentare la conducibilità elettrica dei materiali polimerici, in particolare di quelli non conduttivi di basso costo. L'aumento di conducibilità nei polimeri può dare origine a materiali molto utili per la protezione da scariche statiche: nei velivoli, nelle automobili ed in numerose altre applicazioni sono spesso richiesti degli involucri in grado di proteggere i componenti più sensibili da scariche statiche ed interferenze elettromagnetiche. Infine composti basati su polimeri conduttivi e nanotubi hanno permesso di ottenere conducibilità migliori rispetto a quelle dei due materiali (film di polimeri e film di nanotubi) presi singolarmente. Esempi possono essere quelli dei composti PANI/MWCNT e polyaniline/SWCNT. Quest'ultimo composto in particolare si presta bene per la stampa di conduttori per dispositivi elettronici organici.

I materiali ceramici hanno un'elevata rigidità ed un'ottima stabilità termica, ma si rompono facilmente. L'introduzione dei nanotubi di carbonio permette di ottenere composti duri e resistenti, mantenendo le proprietà dei materiali ceramici di partenza, in particolare la stabilità termica. I metodi di produzione in questo caso sono molto più complessi di quelli usati per i polimeri (si tratta di inserire i tubi all'interno di ossidi), rendendo notevolmente più difficile ottenere un composto avente le caratteristiche volute [3]. Alcune possibili applicazioni di questi ossidi innovativi sono: guide d'onda ottiche, sensori, film conduttivi, elettrodi per batterie al litio, super-condensatori, ecc.

Altri composti di interesse sono quelli carbonio/nanotubi, ovvero l'incorporazione di nanotubi in materiali quali la fibra di carbonio. Già la fibra di carbonio è un materiale dalle eccellenti proprietà meccaniche, unisce resistenza a leggerezza e flessibilità, con l'aggiunta di SWCNT/MWCNT è possibile aumentarne la resistenza tensile, il modulo di Young, la conducibilità elettrica, ottenendo quindi prestazioni maggiori rispetto alla fibra di carbonio pura. Le applicazioni per questi materiali spaziano dagli indumenti resistenti agli involucri per oggetti ed apparecchiature elettroniche. Si possono anche realizzare attrezzi sportivi (es. racchette da tennis) resistenti ed estremamente leggere [3]. I composti carbonio/nanotubi promettono anche di "rivoluzionare" le batterie agli ioni di litio (illustrazione funzionamento in figura 6.15), oggi usate in praticamente tutta l'elettronica di consumo: aggiungendo nanotubi prodotti cataliticamente alla grafite sintetica utilizzata negli anodi delle batterie Li-ion permette di aumentarne di molto le performance, sia in termini di energia immagazzinabile che in termini di massima corrente di carica/scarica. Infatti i nanotubi penetrano meglio nell'elettrolita, riducono la resistenza elettrica dell'anodo, ne migliorano anche la flessibilità, rendendolo meccanicamente più resistente [3, 29, 30]. Al momento queste batterie migliorate non sono state ancora commercializzate.

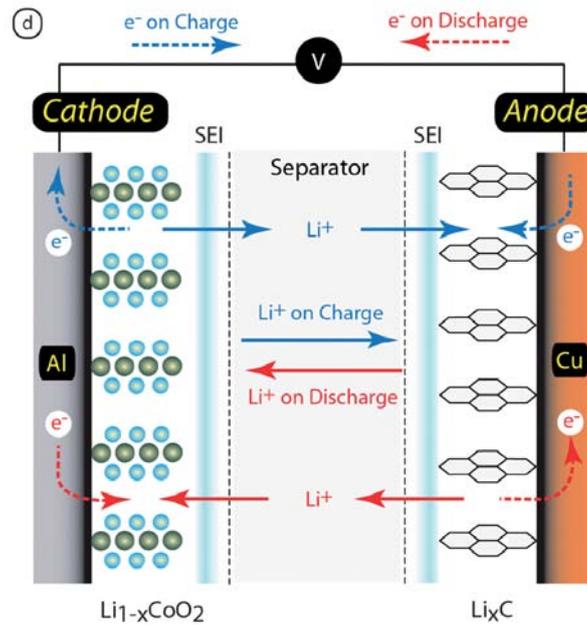


Figura 6.15: Illustrazione funzionamento di una tipica batteria Li-Ion (anodo a base di grafite) [30]

I nanotubi di carbonio possono anche essere utilizzati in composti nanotubi/metalli: le convenzionali fibre di carbonio vengono già usate assieme a metalli come alluminio e magnesio in numerose applicazioni (ad esempio telai leggeri), anche in campo aerospaziale. Vi sono numerosi esperimenti sulla realizzazione e la caratterizzazione di composti alluminio/nanotubi, mentre molta meno ricerca è stata fatta su composti basati su altri metalli, come magnesio e titanio.

6.5.2 Filatura: realizzazione di fili estremamente resistenti

I nanotubi possono essere utilizzati per realizzare fili molto resistenti, con i quali realizzare tessuti e corde, molto più resistenti dei cordini di acciaio. Per produrre fibre continue (fili) partendo dai nanotubi si parte da un substrato dove foreste di nanotubi (MWCNT) sono state accresciute mediante CVD, successivamente si procede come con i bozzoli da seta, tramite filatura, come mostrato in figura 6.16. Attraverso un sistema motorizzato simile a quelli utilizzati nell'industria tessile è possibile produrre filo in modo continuato. I fili sottili ottenuti dalla prima procedura possono essere utilizzati per realizzare fili intrecciati più grossi e resistenti, come illustrato in figura 6.17. Un singolo filo supporta stress tensili tra i 150 ed i 300 *MPa*, due fili intrecciati (caso b nella figura) arrivano a valori compresi tra 250 e 450 *MPa*. Le applicazioni possibili per questi fili sono molteplici, non solo indumenti protettivi, ma anche composti con altri materiali, muscoli artificiali ed "elettronica tessile" (i fili sono conduttivi).

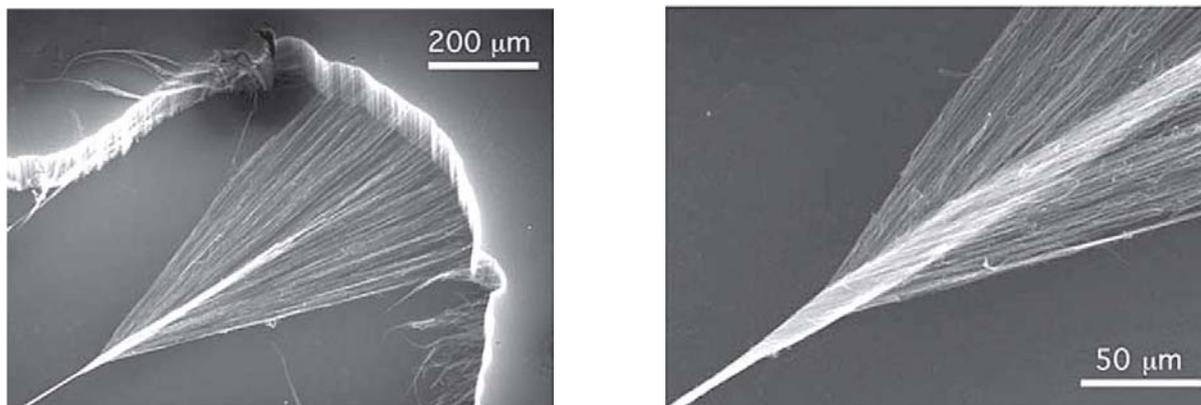


Figura 6.16: Processo di filatura: realizzazione di fili a partire da foreste di MWCNT accresciute su substrato [3]

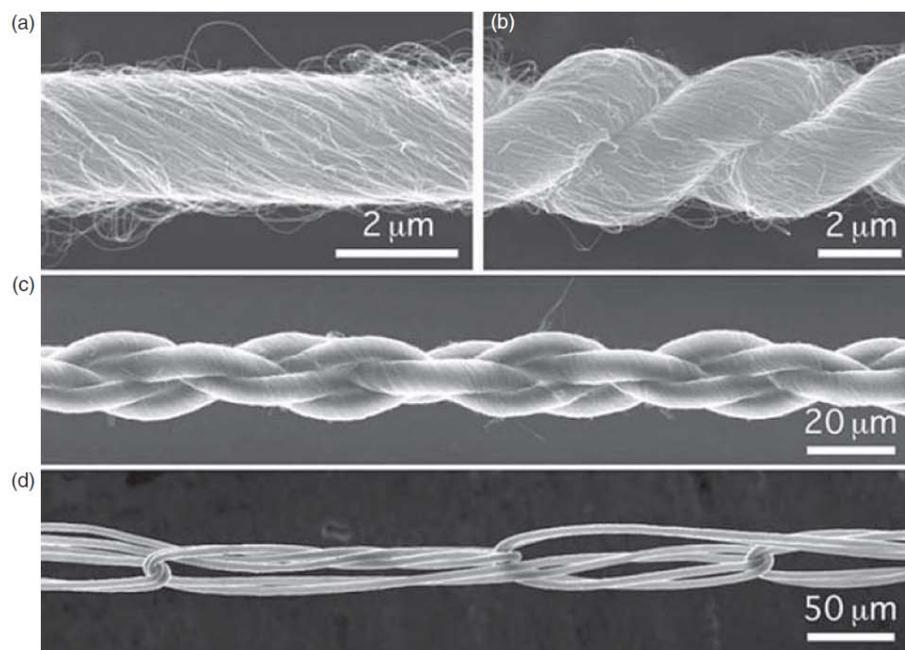


Figura 6.17: Immagini al SEM di diversi tipi di filo ottenuto per intreccio dei fili più sottili ottenuti dalla prima filatura [3]

6.5.3 Trattamento di superfici e superfici super-idrofobiche

Nanotubi o loro composti possono essere utilizzati per il trattamento delle superfici: il materiale può essere depositato sulla superficie in diversi modi, ad esempio partendo da una soluzione contenente il materiale, con tecniche usate nell'elettronica organica (spin coating, stampa, ecc), possono essere accresciuti direttamente sulla superficie tramite CVD e successivamente trattati con altri elementi chimici o funzionalizzati con molecole particolari. Un interessante esempio che sfrutta una foresta di nanotubi molto fitta accresciuta su un substrato plastico è quello delle superfici idrofobiche: in questo caso la fitta foresta impedisce alle goccioline d'acqua di fermarsi sulla superficie sfruttando il cosiddetto "effetto Loto". L'effetto Loto è quello che accade con le foglie dell'omonima pianta: l'acqua scorre sulle foglie per via dell'alta tensione superficiale presente sulla foglia, figura 6.18.



Figura 6.18: Acqua sulla foglia di Loto, una superficie super-idrofobica naturale [2]

Questo è possibile perché le foglie di loto sono rivestite da cristalli di una cera idrofobica di dimensioni nanometriche, le superfici ruvide a questa scala sono più idrofobiche delle superfici lisce in quanto l'area di contatto reale tra la goccia d'acqua e la superficie di appoggio è molto più piccola (microtexturing). La goccia d'acqua scorre via come una pallina, nel caso della foglia di Loto questo permette la pulizia della foglia stessa, infatti l'acqua scorrendo sulla foglia rimuove sporco e piccoli insetti. Pur vivendo in terreni sporchi e fangosi, le foglie del Loto sono sempre pulite. Attraverso le nanotecnologie le proprietà della foglia di Loto sono replicabili, ottenendo superfici idrofobiche e super-idrofobiche che trovano applicazioni come rivestimenti resistenti all'acqua. Ad esempio possono essere realizzati vetri e parabrezza "autopulenti" depositando sul vetro un sottile film di materiale idrofobico (trasparente), possono essere realizzate vernici idrofobiche, coperture per edifici (tegole, pannelli), ma anche vestiti, scarpe, ecc. Le foreste di nanotubi viste le dimensioni nanometriche e la ruvidità superficiale possono essere usate per questo scopo [31, 32]. In [31] ad esempio viene utilizzata una foresta di nanotubi depositata su PTFE ricoperta di ossido di Zinco (ZnO), già utilizzato per realizzare microstrutture idrofobiche. Le foreste di nanotubi di carbonio hanno un'ottima idrofobia, tuttavia presentano il problema dell'infiltrazione dell'acqua: a lungo andare l'acqua si infiltra nella foresta riducendo le proprietà di idrofobia. La cosa può essere risolta ricoprendo i nanotubi con l'ossido di zinco, in questo modo si ottiene una super-idrofobia, infatti la struttura della foresta è mantenuta e l'ossido impedisce l'infiltrazione dell'acqua. Quello che si ottiene è una superficie (flessibile) super-idrofobica che presenta caratteristiche migliori rispetto a superfici di soli nanotubi ed a superfici nanostrutturate a base di ZnO . In figura 6.19 è riportata la foresta di nanotubi prima e dopo il trattamento con l'ossido di zinco, in figura 6.20 invece viene mostrata una fotografia di una goccia d'acqua su tre diverse superfici, quella di ZnO , quella di nanotubi e quella di nanotubi ricoperti da ZnO . Si può osservare come nell'ultima soluzione la superficie di contatto sia minima, la goccia rimane di forma sferica e può quindi rotolare via.

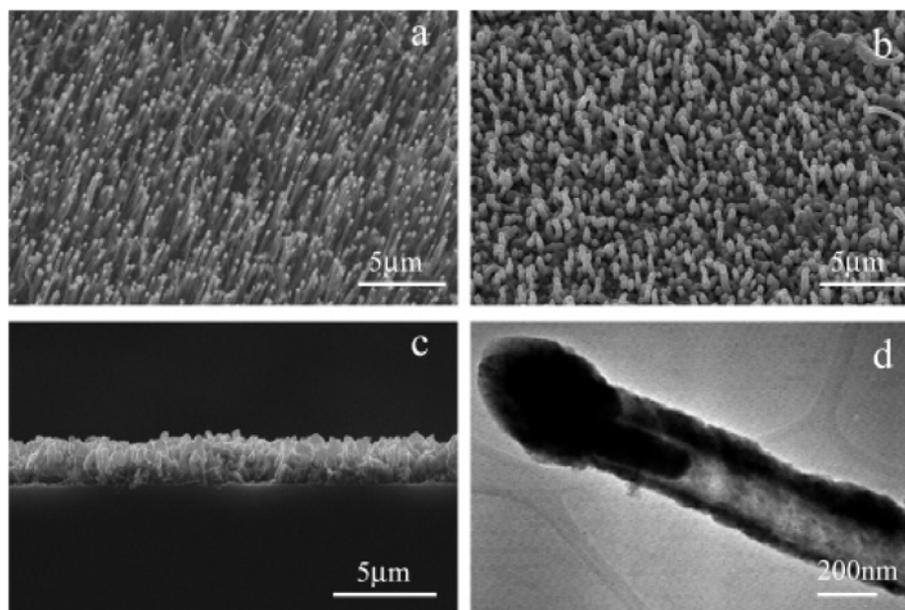


Figura 6.19: Immagini SEM: foresta di nanotubi prima del trattamento (a) e dopo la deposizione del ZnO (b). Vista laterale dopo la deposizione (c). Immagine TEM di un singolo nanotubo ricoperto da ZnO (d) [31].

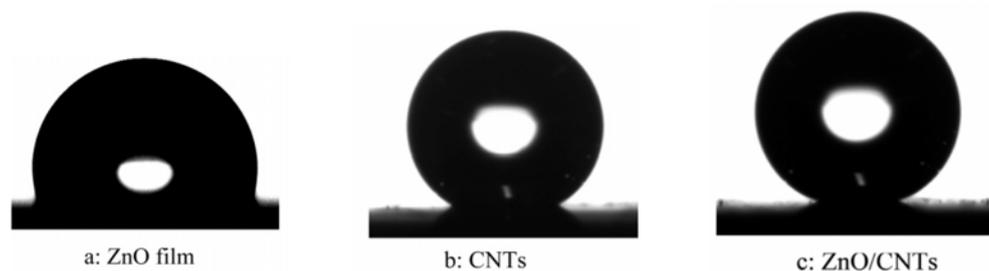


Figura 6.20: Goccia d'acqua su (a) un film di ZnO , (b) una foresta di nanotubi, (c) una foresta di nanotubi ricoperti di ZnO [31]

In [32] viene invece utilizzato un approccio diverso, realizzando una microstruttura costituita da una matrice di “celle” quadrate affiancate, ognuna costituita da una foresta di nanotubi. La superficie non risulta quindi completamente ricoperta dalla foresta, ma vi sono delle aree vuote, in questo modo è possibile ottenere sia idrofobia che trasparenza (trasmissione di oltre il 60%). Vi è un trade-off tra l'efficienza dell'idrofobia e la trasparenza della superficie, se si vuole più trasparenza si deve sacrificare l'idrofobia. Le proprietà possono essere controllate realizzando “celle” di dimensioni diverse e spaziate in modo diverso. In figura 6.21 è riportata un'immagine della superficie in due diverse scale, sono evidenti le foreste rettangolari che costituiscono le celle sopra descritte. In figura 6.22 è mostrato cosa succede durante un impatto di una goccia d'acqua sulla superficie super-idrofobica: la goccia non “esplode” in mille goccioline ma rimbalza come fosse una pallina da ping pong.

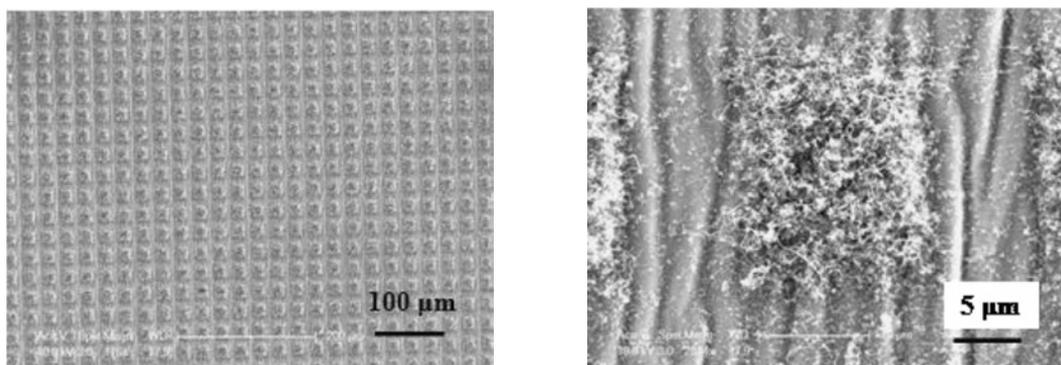


Figura 6.21: Superficie idrofobica trasparente realizzata tramite micro-foreste di nanotubi disposte in “celle” quadrate [32]

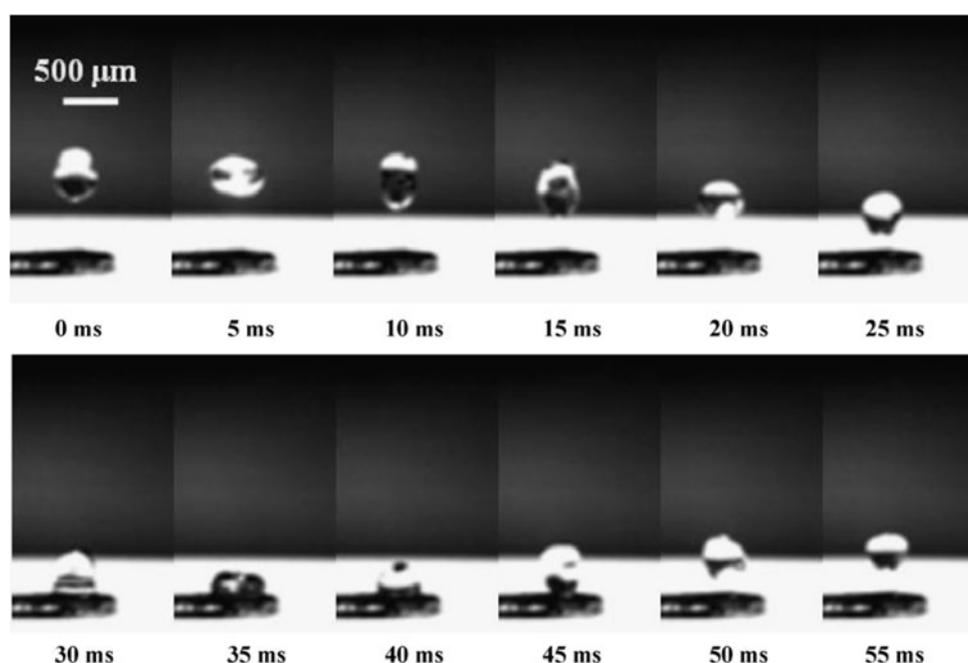


Figura 6.22: Impatto di una goccia d’acqua sulla superficie super-idrofobica: la goccia rimbalza come una pallina da ping-pong [32]

6.5.4 Aerogel di MWCNT

I nanotubi grazie alla loro leggerezza possono essere utilizzati anche per la creazione di aerogel⁵ [33]: materiali “spugnosi” con struttura a nido d’ape estremamente leggeri, in quanto composti prevalentemente da aria, ma allo stesso tempo estremamente resistenti: gli aerogel basati sui nanotubi possono ritornare alla forma originale anche dopo forti compressioni. Essi inoltre presentano caratteristiche di conducibilità elettrica dipendenti sia dalla compressione meccanica che dalla presenza di particolari tipi di gas nell’ambiente, possono essere usati quindi anche come sensori (di pressione, di gas...). Queste caratteristiche sono principalmente dovute alla struttura (macro-struttura micrometrica)

⁵Si tratta di un Colloide (sostanza composta da micro/nano-particelle che si trova in uno stato disperso) a fase continua solida e fase dispersa gassosa. Un comune aerogel usato anche negli isolamenti delle abitazioni è il poliuretano espanso [7]. L’aspetto è quello di una schiuma solida, di una spugna. Gli aerogel sono materiali molto interessanti per numerose industrie, compresa quella aerospaziale.

a nido d'ape ed all'elevata superficie equivalente a contatto con l'aria. Si può pensare che siano proprio come delle "spugne", ma con tutte le utili caratteristiche ereditate dai nanotubi. Gli aerogel possono essere utilizzati in numerose altre applicazioni: isolamenti termici ed acustici, elettrodi per supercondensatori, ecc. In figura 6.23 sono riportate alcune immagini al SEM (con diverse scale) dell'aerogel basato su MWCNT sviluppato da [33], si noti la struttura a nido d'ape su scala micrometrica, mentre su scala nanometrica è visibile il tessuto "a spaghetti" tipico di un film di nanotubi.

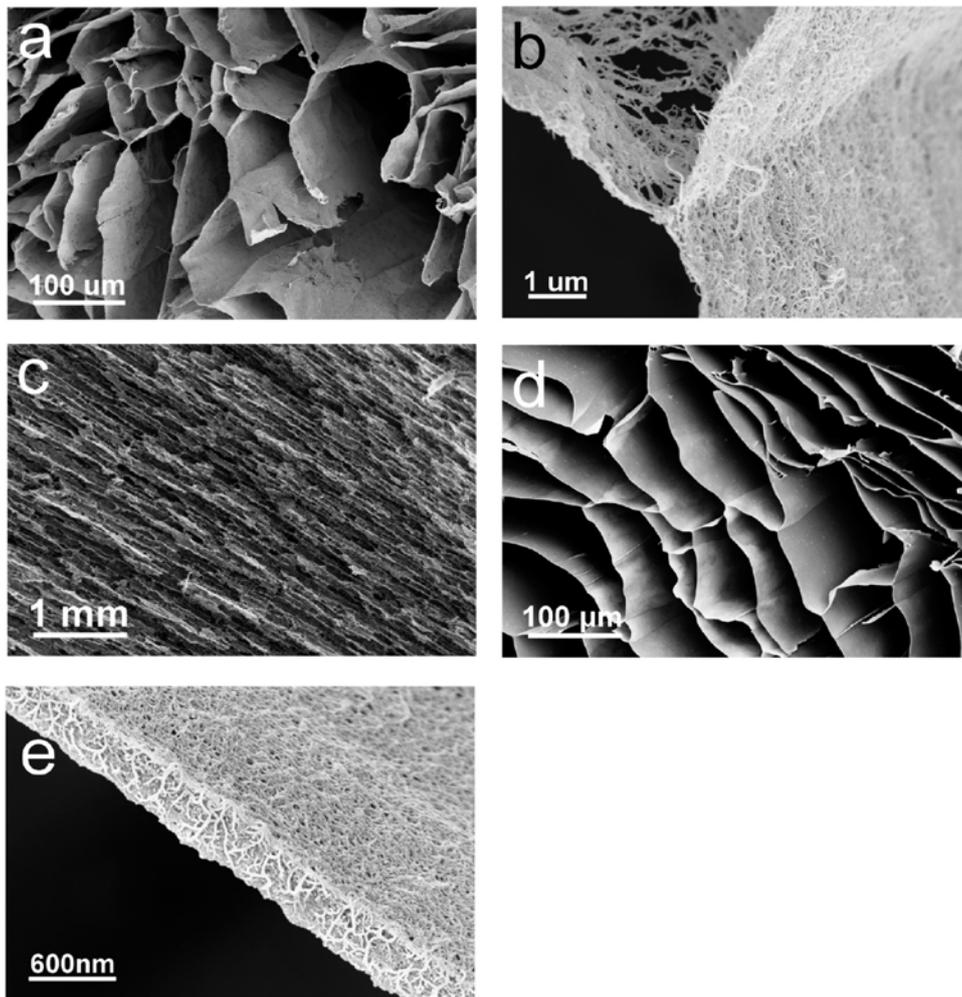


Figura 6.23: Aerogel basato su MWCNT, immagini al SEM con diverse scale [33]

6.6 Sensori ed attuatori

Interessanti applicazioni per i nanotubi di carbonio sono i sensori e gli attuatori [34, 35], essi sfruttano sia le proprietà elettriche che meccaniche dei nanotubi. I principali sensori che possono essere realizzati sono quelli di forza [36] e di pressione [37]: come visto nel capitolo sulle proprietà elettroniche, sforzi meccanici applicati al tubo ne modificano le proprietà conduttive rendendoli utili a questo scopo. Le loro proprietà meccaniche eccellenti sono un altro punto di forza: l'elasticità e l'elevata resistenza agli stress tensili fanno sì che tali sensori non si rompano e si usurino poco nel tempo. Non sono solo i sensori meccanici quelli realizzabili, infatti i nanotubi risultano sensibili ad alcuni tipi di gas [3]. Per quanto riguarda gli attuatori (MEMS, o meglio NEMS, Nano electro-mechanical systems), se ne possono trovare di diverso tipo, alcuni dei più noti sono le "nano

pinze” e gli attuatori rotazionali. Vi sono numerosi concept, come ad esempio il nanotubo “telescopico” costituito da due nanotubi concentrici, uno di grande diametro ed uno di piccolo diametro, che può uscire e rientrare sotto l’azione di un campo elettrico. Attraverso i nanotubi è anche possibile costruire oscillatori sfruttando la loro frequenza di risonanza [42]: è possibile realizzare nano-ultra-sensibili rilevatori di massa (ad esempio attaccando una particella all’estremità mobile di un tubo vibrante) [43, 44], o addirittura ricevitori radio (sfruttando le vibrazioni indotte da un campo elettromagnetico) [45]. Infine va ricordato che vi sono sensori che sfruttano compositi basati su nanotubi, aerogel, eccetera, non solo quindi singoli nanotubi. In questi casi in genere vengono sfruttate le proprietà di altri materiali, utilizzando i nanotubi solo come “rinforzo” di tali proprietà oppure per aumentare la resistenza meccanica del materiale usato come elemento sensibile [35, 3, 33].

6.6.1 Esempio di un sensore di forza

Un esempio di realizzazione di un sensore di forza [36] è riportato in figura 6.24: un nanotubo viene fissato tra due elettrodi e tenuto sospeso, sopra di esso viene posto un cantilever (una piccola asta fissa solo ad una estremità). Quando una forza agisce sul cantilever il tubo viene premuto verso il basso, questo causa un piegamento in prossimità della punta del cantilever ed uno stiramento del tubo, infatti esso è tenuto fermo agli estremi. Come visto nel capitolo sulle proprietà meccaniche lo stiramento del tubo produce difetti, in particolare alcuni atomi cambiano ibridazione da sp^2 a sp^3 , questo causa una variazione nella conducibilità del tubo. I difetti sono reversibili (se lo sforzo non eccede i limiti massimi che causano la rottura del nanotubo), quindi quando la forza applicata viene meno il tubo ritorna dritto e la conduttanza ritorna quella di partenza.

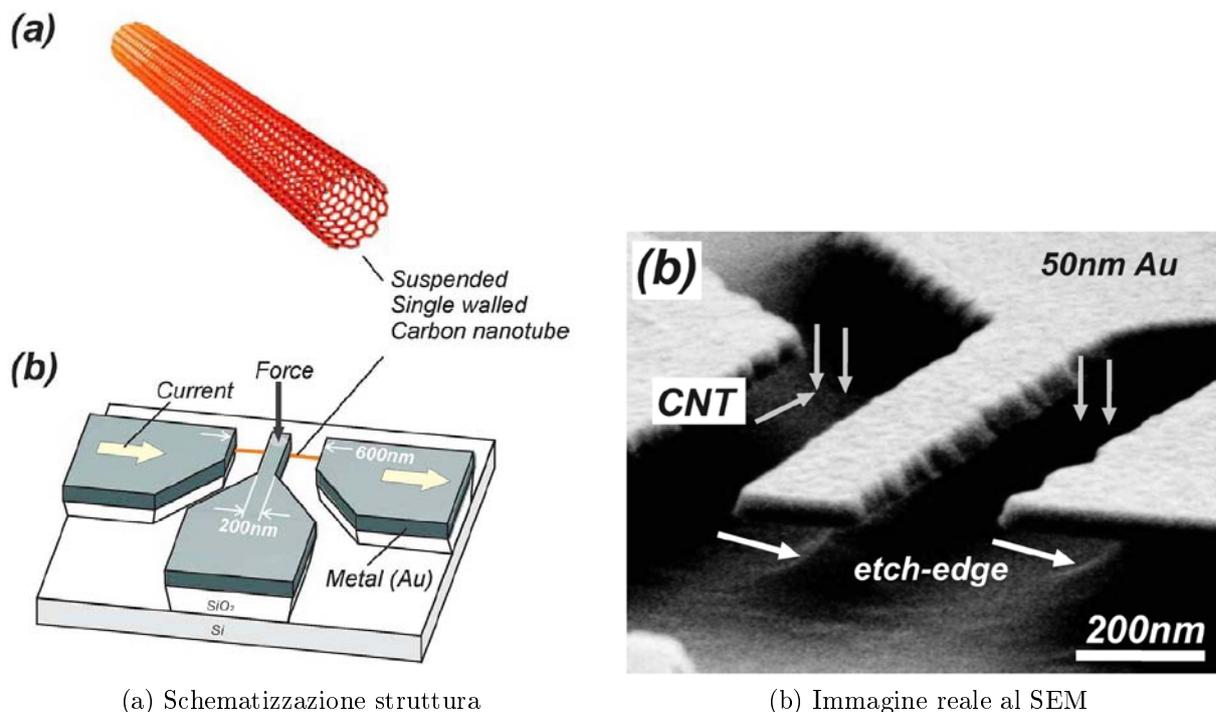


Figura 6.24: Nano-sensore di forza realizzato mediante un SWCNT conduttore sospeso tra due elettrodi ed un cantilever [36]

La resistenza del SWCNT metallico usato nel sensore può variare di ordini di grandezza in base alla forza applicata, in figura 6.25 è riportato il grafico relativo ad una misura: il nanotubo usato presenta una resistenza nominale di $500k\Omega$, sotto l'azione di una forza di circa $120nN$, applicata attraverso la punta di un AFM, si ha un aumento di resistenza di un fattore 2.5 circa, arrivando a valori di circa $1.2M\Omega$. Dalla figura si possono osservare applicazioni di forza seguite da periodi di rilassamento del nanotubo, come previsto le proprietà conduttive originali vengono ripristinate quando lo sforzo cessa. Le relazioni tra la forza applicata, deflessione del cantilever, successiva deformazione del SWCNT ed infine conduttanza sono di tipo non lineari ed ancora oggetto di studio. Per i test sono stati realizzati sensori utilizzando SWCNT di diverse resistenze ed anche SWCNT semiconduttori.

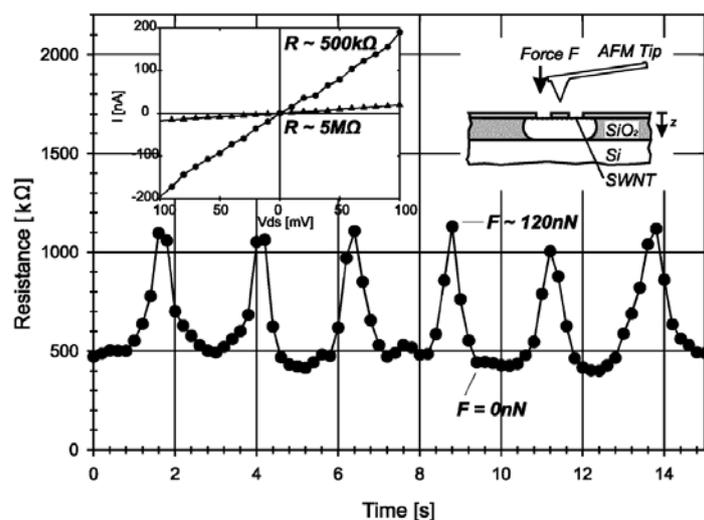


Figura 6.25: Misura di forza: variazione di resistenza nel SWCNT [36]

6.6.2 Esempio di un sensore di pressione

Anche i sensori di pressione possono sfruttare lo stesso principio dei sensori di forza, ovvero nanotubo fissato a due elettrodi e pressione che agisce sul tubo deformandolo. In questo caso [37] il nanotubo può essere adagiato su una membrana circolare, la quale viene deflessa dalla pressione che agisce su di essa, figura 6.26. La membrana viene realizzata con ossido di alluminio Al_2O_3 ed il suo raggio va dai 50 ai $100\mu m$. Sensori di questo tipo sono realizzabili sia con SWCNT conduttivi che con SWCNT semiconduttori, sebbene i primi hanno dimostrato di essere molto più sensibili (variazione più grande delle proprietà conduttive per piccole pressioni applicate). La resistenza del nanotubo aumenta all'aumentare della pressione a causa della formazione dei difetti. L'elettrodo di Gate visibile nell'immagine è utilizzato per i test su nanotubi semiconduttori e per verificare la dipendenza dalla tensione di gate nel caso di nanotubo sottoposto a deformazione. Tutti i sensori che sfruttano la deformazione di un nanotubo saranno di questo tipo, ovvero sfrutteranno la variazione di conduttanza del tubo a causa della formazione di difetti reversibili. Numerose altre applicazioni del concetto sono possibili e gli utilizzi molteplici, anche se uno dei più interessanti è la realizzazione di sensori medici per il monitoraggio dei parametri vitali (es. battito cardiaco, respirazione...).

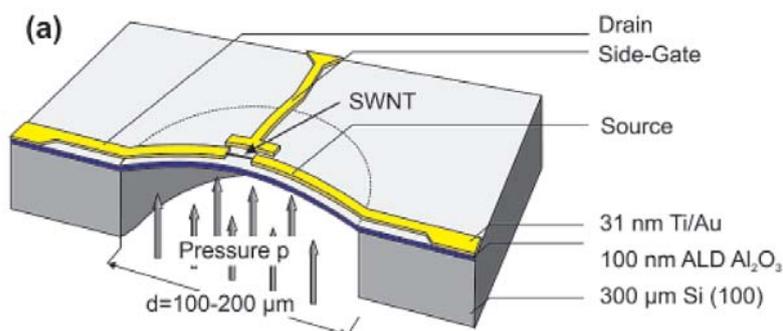


Figura 6.26: Micro-sensore di pressione basato su SWCNT [37]

6.6.3 Sensori di gas e biosensori

I nanotubi possono essere usati per sensori di gas e biosensori [38, 3], in entrambi i casi viene utilizzata una struttura a FET: le proprietà di conducibilità del canale del transistor (ovvero il nanotubo) vengono modificate (modifiche al diagramma a bande). Non si entrerà nei dettagli in quanto l'argomento è molto complesso, in particolare per quanto riguarda i biosensori [38]: in questo caso il nanotubo viene opportunamente funzionalizzato in modo da renderlo recettivo a particolari sostanze, biomolecole, ecc, una illustrazione è riportata in figura 6.27a (sensore di glucosio). Ad esempio possono essere costruiti rilevatori di DNA, enzimi, proteine... Il nanotubo funzionalizzato agisce da recettore per una particolare molecola, quando essa viene a contatto con il recettore le proprietà di conducibilità del nanotubo cambiano. In questo modo è possibile rilevare la presenza di un determinato elemento biologico. I sensori di questo tipo possono essere anche influenzati da fattori ambientali, come ad esempio temperatura e pH, alterando i risultati della misura, infine va considerato anche il deperimento nel tempo. Altri tipi di biosensori funzionano grazie alla funzionalizzazione degli elettrodi anziché del nanotubo, il risultato si traduce in un'alterazione delle bande alla giunzione metallo(funzionalizzato)-nanotubo quando viene rilevata la specie biologica (variazione della funzione lavoro efficace dell'elettrodo). Il principio di funzionamento si basa quindi sulla modulazione della resistenza di contatto anziché della resistenza di canale. Un esempio di questo tipo di sensore è il rilevatore di DNA discusso in [39], una immagine illustrativa del suo funzionamento è riportata in figura 6.27b.

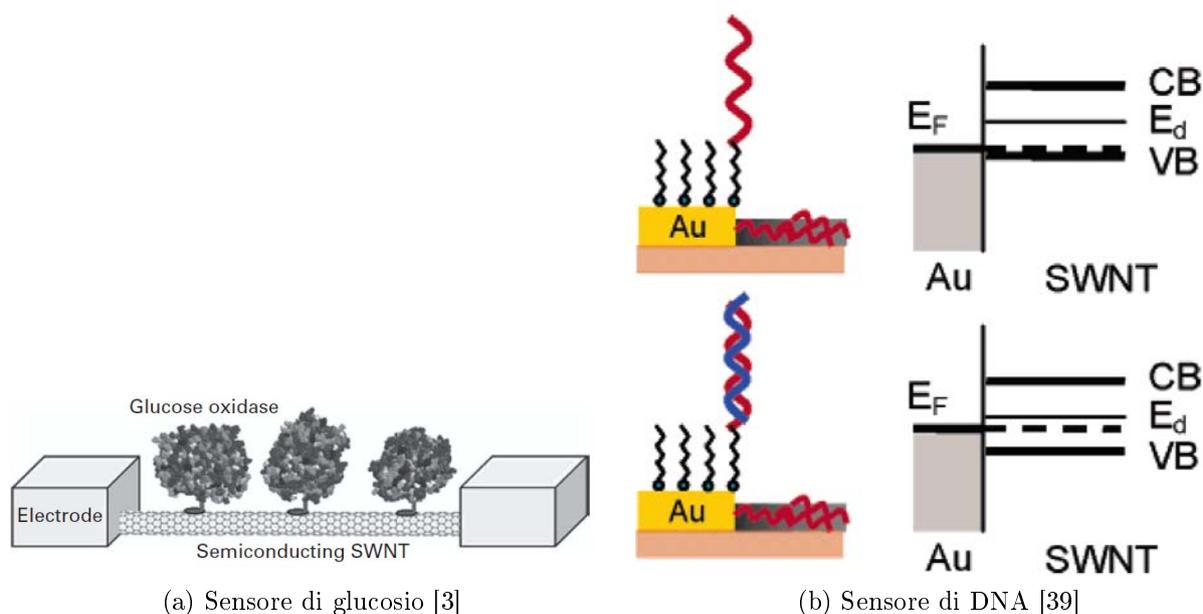


Figura 6.27: In figura (a): Concept di un biosensore per il glucosio: funzionalizzazione di un nanotubo semiconduttore usato in configurazione CNTFET. Il recettore (glucosio ossidasi) permette il rilevamento del glucosio modificando le proprietà di conduzione del nanotubo funzionalizzato. In figura (b): schematizzazione di un rilevatore di DNA basato su CNTFET. In questo caso sono gli elettrodi ad essere funzionalizzati e quella che viene modificata è la resistenza di contatto (dovuta alla barriera Schottky).

I sensori di gas sfruttano in genere l'alterazione delle proprietà del nanotubo quando un gas entra in contatto con esso. In genere il nanotubo viene drogato dal gas, si formano quindi nuovi stati occupabili dai portatori, il livello di Fermi cambia: il tubo può risultare di tipo P o di tipo N in modo più o meno marcato. L'ossigeno è l'esempio per eccellenza: esso ha un'azione drogante sui nanotubi semiconduttori, rendendoli di tipo P. Questo rappresenta un problema nella realizzazione dei CNTFET, costringendo ad operare in atmosfere prive di ossigeno, ma in ambito sensoristico è una cosa che torna a favore. La struttura a celle dei nanotubi li rende favorevoli all'intrappolamento di particelle di gas⁶, cosa che si tradurrebbe in un'elevata area sensibile in ambito sensoristico.

Fattori molto importanti quando si considerano sensori come quelli di gas ed i biosensori (anche se sono di natura molto diversa) sono:

- La sensibilità ed il tempo necessario per il rilevamento (tempo di risposta). Ad esempio nei sensori di gas si deve valutare quanto gas deve essere presente nell'ambiente (quale concentrazione) e per quanto tempo affinché sia possibile rilevarne la presenza.
- Il tempo di recupero, ovvero il tempo necessario affinché il sensore ritorni alle condizioni di partenza una volta tolto lo "stimolo". Nel caso dei sensori di gas ad esempio

⁶Si è dimostrato che i nanotubi presentano proprietà di adsorbimento di gas, ovvero in determinate condizioni (in particolare basse temperature ed alte pressioni) riescono a trattenere molecole di gas nelle loro cavità. I maggiori studi in questo senso sono stati effettuati sull'adsorbimento dell'idrogeno, per un possibile uso dei nanotubi come elementi di stoccaggio dell' H_2 nelle automobili a fuel-cell. I risultati sono molto diversificati e spesso contraddittori, non si sa bene ancora quale potenzialità abbiano i nanotubi in questo senso (vengono riportate percentuali di assorbimento in peso che variano dall'1% all'8%, ed una addirittura del 50%) [3].

è il tempo che deve passare affinché, dopo aver eliminato il gas dall'ambiente, il sensore rilasci la maggior parte del gas intrappolato e ritorni alle condizioni di conducibilità iniziali. Ovvero si tratta del tempo che è necessario aspettare prima che il sensore sia pronto per una nuova rilevazione.

- Usura nel tempo causata da successivi utilizzi del sensore. Dopo molti utilizzi il sensore potrebbe perdere la sua efficacia o diventare poco sensibile, con conseguente necessità di ricalibratura. Alcuni sensori possono essere utilizzati per un numero estremamente limitato di volte (al limite una).

6.6.4 Attuatori basati su forze elettrostatiche

Quando un nanotubo è connesso da entrambe le parti, funziona come conduttore elettrico ed una corrente scorre attraverso di esso. Se però il nanotubo è connesso ad un elettrodo solo da una parte, con l'altra parte libera di muoversi (o oscillare), sul nanotubo si accumula della carica, come su un'armatura di un condensatore. Il funzionamento degli attuatori si basa proprio su questo concetto: l'interazione di nanotubi carichi vicini e l'influenza che un campo elettrico ha su di essi. La figura 6.28 chiarisce il concetto illustrando cosa succede tra un nanotubo "cantilever", fissato ad una sola estremità, ed un elettrodo (ground plane): quando tra nanotubo ed elettrodo vi è una differenza di potenziale il tubo viene attratto elettrostaticamente verso il ground plane, a causa della carica elettrostatica accumulata. Questo causa una deflessione come quella mostrata in figura, ovvero la carica nel nanotubo si addensa in prossimità della sua punta causando una maggiore forza attrattiva. Non c'è da stupirsi, infatti il campo elettrico è sempre maggiore in prossimità delle punte. Oltre alla forza elettrostatica vi è un'altra forza attrattiva, ovvero quella di Van der Waals che tende a spingere il tubo ulteriormente verso il ground plane. La forza elastica del nanotubo tende a ripristinare la sua posizione originale, togliendo la differenza di potenziale quindi il tubo ritornerebbe parallelo al piano (condizione di OFF). Quando la differenza di potenziale tra il tubo sospeso e l'elettrodo supera una certa soglia, detta tensione di pull-in, il nanotubo diventa instabile e si piega fino a contattare l'elettrodo, formando un circuito chiuso (condizione di ON).

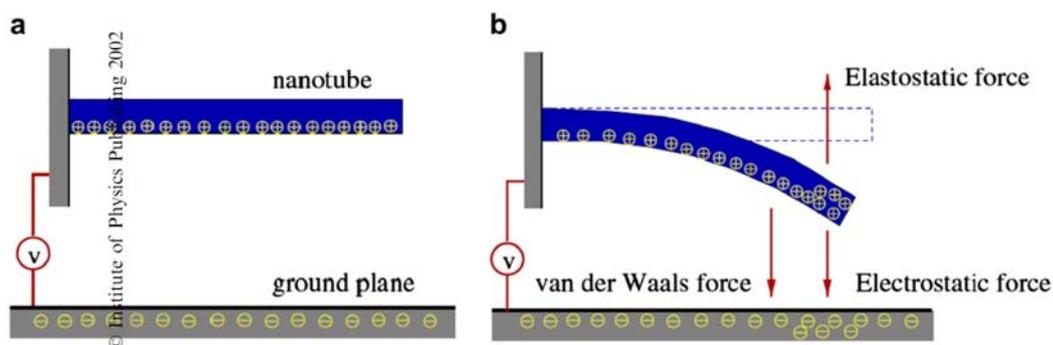


Figura 6.28: Deflessione di un nanotubo fissato ad una sola estremità (cantilever) a causa di forze elettrostatiche indotte da una differenza di potenziale tra il nanotubo ed un elettrodo piano (ground-plane) [35]

L'esempio più interessante che sfrutta il fenomeno illustrato è senza alcun dubbio quello dell'attuatore a pinza: due MWCNT sono fissati separatamente a due elettrodi distinti, isolati l'uno dall'altro. Entrambi i nanotubi hanno quindi un'estremità fissa ed una libera di muoversi. Applicando una differenza di potenziale ai due elettrodi, sui nanotubi vi

sarà un accumulo di carica di segno opposto, questo fa sì che i due tubi si attraggano elettrostaticamente (tra di loro viene a crearsi un forte campo elettrico). Considerando che le estremità dei due tubi sono libere di muoversi, l'attrazione reciproca causa il loro avvicinamento, fino a quando essi si toccano. La figura 6.29 illustra il funzionamento della nanopinza: in assenza di tensione applicata i nanotubi sono paralleli, mentre oltre una certa tensione essi si avvicinano fino a toccarsi.

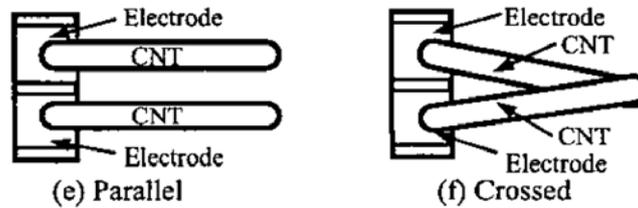


Figura 6.29: Schematizzazione funzionamento nano-pinze [34]

Questo effetto può essere sfruttato per afferrare delle nanoparticelle come con una pinza. Quando i MWCNT vengono a contatto una corrente scorre nel sistema in quanto essi sono conduttori, la stessa cosa accade se la particella presa è conduttiva. La nanopinza potrebbe quindi essere usata anche come sensore, per determinare le caratteristiche elettriche del materiale catturato. In figura 6.30 è riportata una sequenza di immagini reali che mostra il funzionamento della nano-pinza.

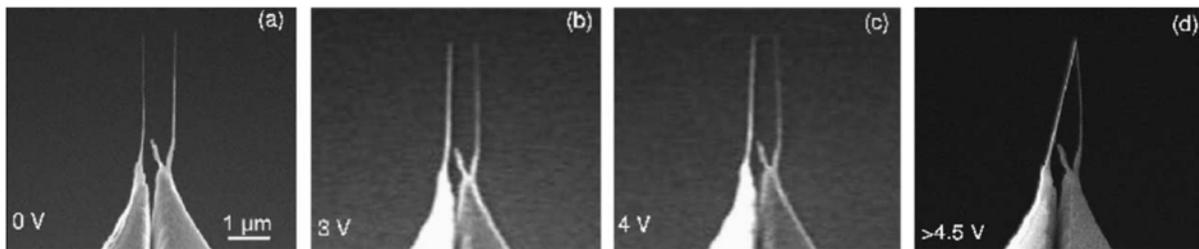


Figura 6.30: Immagini reali di una nano-pinza in funzione [40]

Un altro esempio che sfrutta il principio fisico è quello dei nano-switch elettro-meccanici: in questo caso due nanotubi vengono forzati al contatto in modo fisico, ovvero la connessione tra Drain e Source avviene meccanicamente. Un terzo elettrodo di Gate si occupa forzare il contatto tra Drain e Source attraverso una forza elettrostatica, allo stesso modo in cui avviene nelle nano-pinze. In figura 6.31 è mostrato un esempio di nano-switch elettro-meccanico costruito mediante tre MWCNT conduttori verticali paralleli ed affiancati.

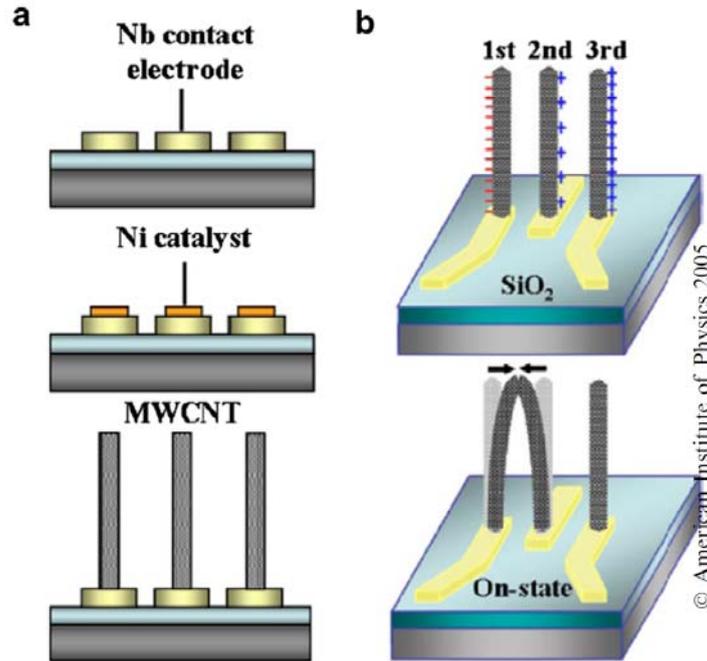
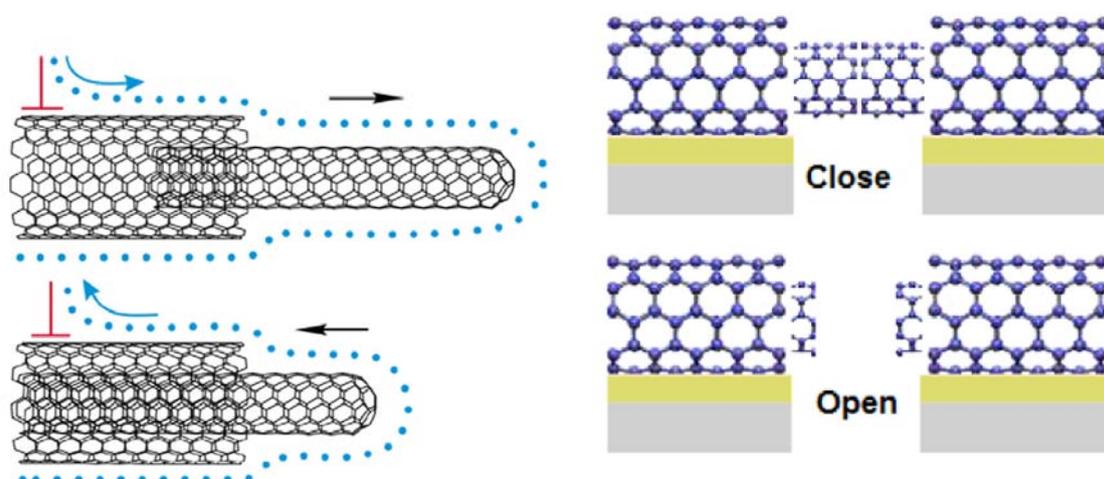


Figura 6.31: Nano-switch elettro-meccanico basato su MWCNT [35]

Un dispositivo del genere può essere fatto crescere su tre elettrodi allineati mediante CVD catalitica, depositando una particella di catalizzatore su ogni elettrodo (figura a). Il funzionamento (figura b) è molto semplice: il primo elettrodo è il Source e rappresenta il terminale comune, è quindi connesso a massa. Il relativo nanotubo sarà carico negativamente. Il secondo elettrodo è il Drain, connesso ad un potenziale positivo rispetto a massa, quindi sul relativo nanotubo vi sarà una carica positiva. Il terzo elettrodo è quello di Gate ed avrà un potenziale nullo oppure positivo rispetto a massa. Quando il potenziale è nullo non vi è carica accumulata sul nanotubo di gate, inoltre la carica sul nanotubo di Drain (uguale in modulo, ma segno contrario, a quella di Source) non è sufficiente a far contattare i due tubi. Quando sul Gate viene applicata una tensione positiva, sul relativo nanotubo vi è un accumulo di carica positiva che tende a respingere elettrostaticamente il nanotubo di Drain. Allo stesso tempo una pari quantità di carica viene ulteriormente accumulata sul nanotubo comune di Source, aumentando l'attrazione del Drain. Si capisce che superata una certa tensione del Gate si ha il pull-in ed i nanotubi di Source e Drain si toccano, chiudendo il circuito. Riducendo la tensione di Gate le forze elastiche dei nanotubi aprono il circuito. Se le forze di van der Waals sono predominanti rispetto all'interazione elettrostatica si può avere un contatto permanente: quando Drain e Source sono spinti a contattarsi, tali forze mantengono i nanotubi uniti (e quindi il contatto chiuso) anche quando la tensione di Gate viene annullata. Per aprire il contatto sono quindi richieste tensioni negative. Questo comportamento può essere controllato variando le tensioni in gioco e le lunghezze dei nanotubi, in questo modo è possibile sfruttare questi nano-switch per la realizzazione di memorie non volatili. Le ridotte dimensioni dei nanotubi e le loro eccezionali proprietà meccaniche permetterebbero di realizzare interruttori ad alta frequenza che potrebbero sostituire i transistor nell'elettronica digitale: una applicazione potrebbe essere appunto quella delle memorie RAM/PROM ad alta densità. Dispositivi non più solamente elettronici, ma un nuovo concetto di elettronica che sfrutta dispositivi parzialmente meccanici (NEMS).

Un altro tipo di attuatore che utilizza gli effetti elettrostatici è il tubo telescopico, figura 6.32a. In questo caso vi è un tubo di diametro grande connesso ad un elettrodo ed

un tubo più piccolo interno, che può essere fatto uscire a comando. Variando la carica accumulata sul nanotubo, grazie all'elettrodo, è possibile far uscire o rientrare il tubo interno. Oltre alle forze elettrostatiche responsabili dell'uscita del tubo vi sono le forze di van der Waals che tendono a riportarlo in sede. Nella figura i puntini blu rappresentano la carica accumulata, la freccia blu indica la direzione del flusso di carica, la freccia nera invece la direzione del movimento del tubo interno. Attuatori di questo tipo possono essere usati anche come switch per la realizzazione di memorie non volatili, sfruttando il principio illustrato in figura 6.32b.



(a) Illustrazione funzionamento tubo telescopico (b) Illustrazione funzionamento nano-switch telescopico

Figura 6.32: Attuatore telescopico controllato elettrostaticamente [44]

6.6.5 Esempio di un attuatore rotazionale

In questo esempio di attuatore il nanotubo non agisce da attuatore in se, ma funge solo da supporto. Vengono infatti sfruttate le sue caratteristiche meccaniche, in particolare la resistenza a sforzi torsionali, per realizzare un nano attuatore rotazionale [41]. L'attuatore è schematizzato in figura 6.33a, mentre in figura 6.33b si può vedere un'immagine reale al SEM. Il nanotubo (MWCNT con diametro compreso tra 10 e 40nm) viene fissato a due estremità (ancore A1 ed A2) e funge da supporto per una piccola piastrina metallica, che è tenuta sospesa. La piastrina costituisce il rotore del sistema (R) ed ha dimensioni di circa $250 \div 500nm$, mentre due elettrodi fissi (S1 ed S2) costituiscono lo statore. Un terzo elettrodo "di statore" è costituito dal substrato (S3). Applicando delle tensioni di controllo (non superiori a 5V) agli elettrodi di statore è possibile ruotare la piastrina, orientandola e mantenendola ferma in una qualsiasi posizione compresa tra 0 e 360° (giro completo). Ovviamente non è possibile effettuare più di un giro completo, si avrebbe molto probabilmente la rottura permanente del nanotubo. In questo attuatore il nanotubo è essenziale, le sue proprietà meccaniche permettono di sostenere la piastrina e le permettono di ruotare.

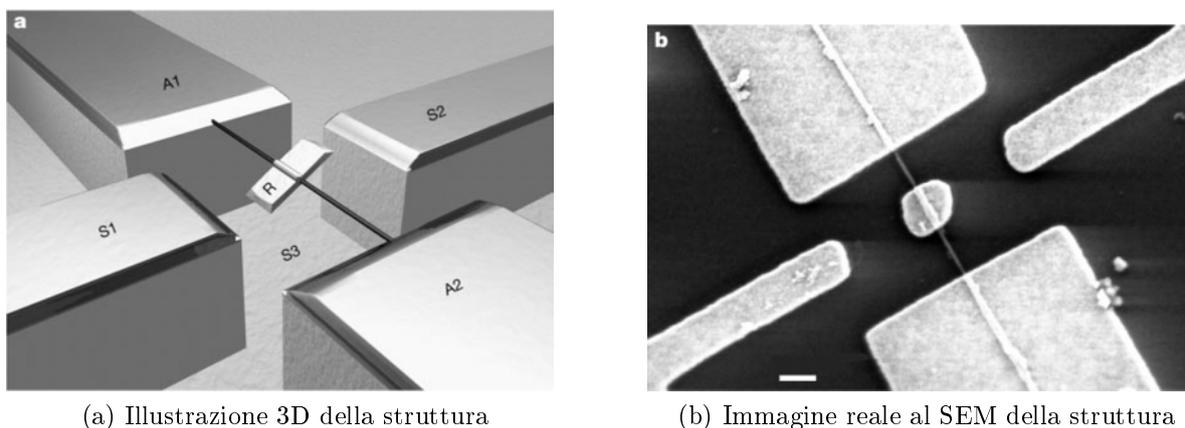


Figura 6.33: Attuatore rotazionale NEMS con supporto di rotore costituito da un MWCNT [41]

In figura 6.34 sono riportate delle immagini che mostrano l'attuatore all'opera. Applicando una differenza di potenziale tra gli elettrodi di statore viene controllata la posizione del rotore, quando la tensione viene meno la piastrina ritorna nella posizione di partenza grazie alla forza elastica torsionale del nanotubo. Per far sì che la piastrina ruoti nel verso giusto inoltre le tensioni ai tre statori devono essere applicate con una certa sequenza. utilizzando opportuni segnali di controllo è possibile far muovere la piastrina a frequenze molto elevate. Una applicazione interessante per questo attuatore è quella degli switch ottici, infatti la piastrina può essere riflettente su un lato ed opaca sull'altro, in questo modo è possibile costruire nano-specchi rotanti. Si potranno costruire chip integrati con densità di nano-specchi molto superiori rispetto a quelle ottenibili con gli attuali MEMS (si pensi ad esempio ai chip DLP attualmente usati nei videoproiettori). Altre applicazioni (concept futuristici) si intravedono nel campo dei nano-sistemi bio-meccanici, nei sistemi a "micro fluidi" (sensore o nano-pompa per il movimento di micro fluidi), nel campo dei sensori chimici/biologici (sfruttando funzionalizzazioni chimiche della piastrina), trasmettitori di radiazioni elettromagnetiche (usando piastrine cariche oscillanti).

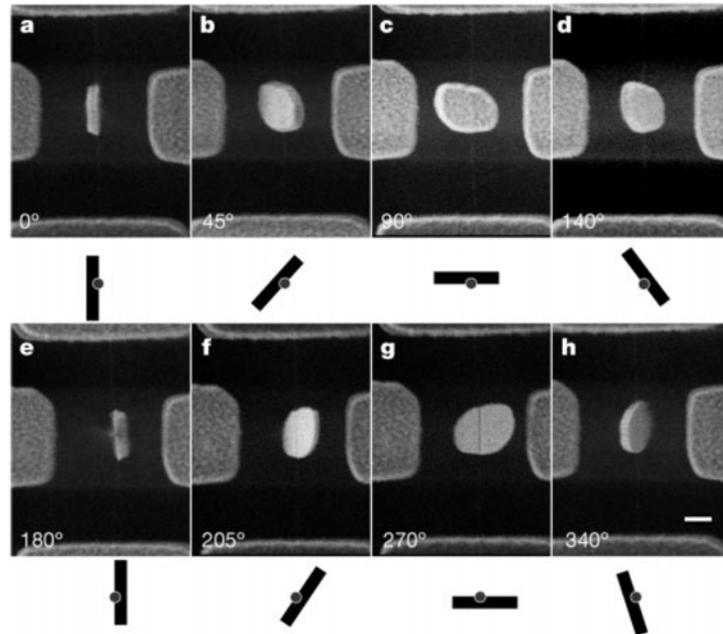


Figura 6.34: Funzionamento dell'attuatore rotazionale (immagini al SEM): la piastrina viene ruotata attraverso opportune tensioni di controllo sugli statori, è possibile il posizionamento arbitrario tra 0 e 360° [41]

6.6.6 Nano-bilancia ad oscillazione

Attraverso un oscillatore costituito da un nanotubo è possibile costruire una nano-bilancia [43, 44, 42], operante con masse nell'ordine dei femtogrammi e meno (es gas intrappolato nel nanotubo, nanoparticelle, molecole...). Il principio di funzionamento si basa sulla frequenza di risonanza del sistema nanotubo-massa: la presenza di una massa attaccata al nanotubo ne varia la frequenza di risonanza, quindi identificando tale frequenza, e nota la frequenza di risonanza in assenza di massa, è possibile determinare la massa della particella. Il nanotubo viene fatto oscillare elettrostaticamente fino ad individuare la frequenza di risonanza. La conduttanza del nanotubo cambia di molto quando la frequenza dell'oscillazione approssima quella di risonanza, quindi è possibile costruire un sistema che esegue uno sweep in frequenza del segnale di pilotaggio dell'oscillazione fino a quando non viene rilevato questo brusco cambiamento di conduttanza.

Vi sono due possibili tipi di struttura utilizzabile per il sensore di massa, figura 6.35: la prima struttura prevede un nanotubo sospeso in configurazione "cantilever", ovvero fissato ad una sola estremità. La massa viene ancorata all'estremità mobile del nanotubo. Attraverso un elettrodo di gate è possibile controllare elettrostaticamente l'oscillazione del tubo (similmente a figura 6.28), mentre l'individuazione della risonanza può essere individuata ad esempio sfruttando le proprietà di emissione di campo del nanotubo (si veda la sezione 6.8 sulla nano-radio per avere un'idea di come questo sia possibile). La seconda struttura prevede un nanotubo fissato tra due elettrodi e tenuto sospeso, la massa in questo caso deve essere collocata al centro del tubo (configurazione "a ponte"). La conduttanza in questo caso può essere misurata direttamente, misurando la corrente che scorre nel nanotubo.

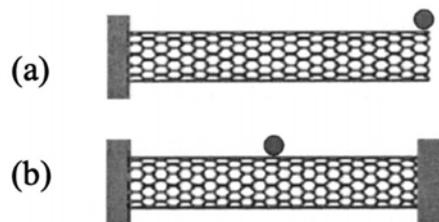


Figura 6.35: Strutture possibili per la realizzazione della nano-bilancia [44]: (a) configurazione a “cantilever”; (b) configurazione a “bridge”

Un esempio di realizzazione di oscillatore “a ponte” utilizzabile come nano-bilancia è riportato in figura 6.36: in figura (a) è riportata un’immagine al SEM e la schematizzazione della struttura. In figura (b) il diagramma del set-up sperimentale per il controllo della frequenza di oscillazione (tramite il gate) e la misura della corrente. In questo modo si può identificare a quale frequenza avviene la risonanza.

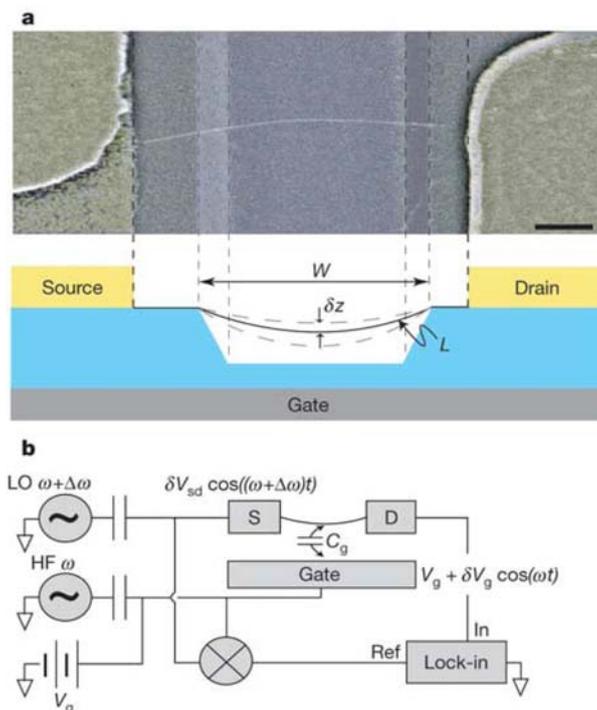


Figura 6.36: Nano-bilancia “a ponte”, esempio di realizzazione [42]

In figura 6.37 sono riportati due grafici di esempio (relativi ad una bilancia “a ponte”): in (a) si può vedere la tipica caratteristica frequenza-corrente, ovvero la corrente misurata nel nanotubo al variare della frequenza di pilotaggio. Il picco si ha quando la frequenza di pilotaggio è pari alla frequenza di risonanza del tubo. In (b) si può vedere cosa accade quando il nanotubo viene caricato con della massa: la frequenza di risonanza diminuisce. In figura 6.38 si riporta una tipica caratteristica frequenza(ris)-massa, che lega appunto la frequenza di risonanza con la massa presente sul nanotubo (per diverse lunghezze del nanotubo, diametro 0.8nm).

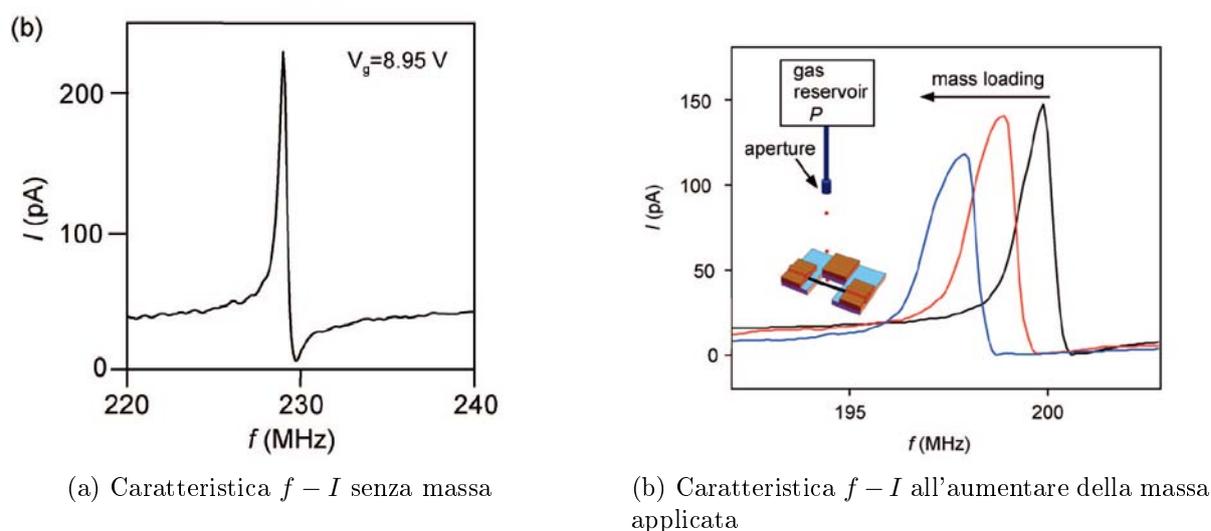


Figura 6.37: Caratteristica frequenza-corrente per un oscillatore a nanotubo [43]

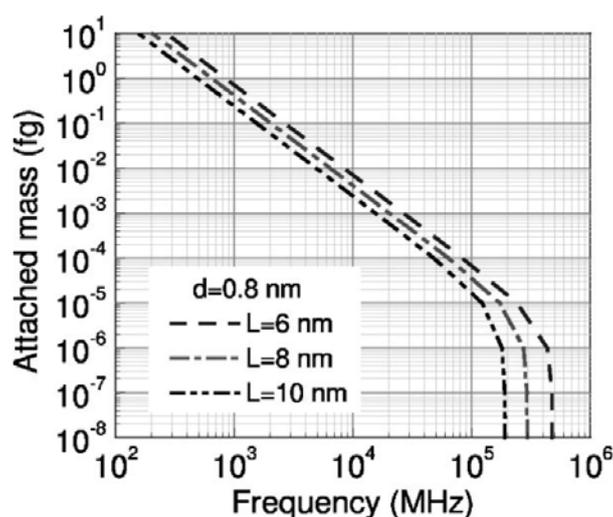


Figura 6.38: Tipica caratteristica $f - m$: indica la massa presente sul nanotubo relativa alla frequenza di risonanza misurata [44]

6.7 Ponte per AMF

I nanotubi di carbonio possono essere utilizzati come punte per i microscopi elettronici a forza atomica (AFM), infatti sono estremamente sottili e molto flessibili, quindi ideali per sondare le superfici dei materiali sotto esame: è possibile in questo modo individuare particolari che prima sfuggivano ed ottenere immagini meglio definite. Attualmente le punte per AFM sono costituite da “piramidi” di silicio (Si) o nitrato di silicio (Si_3N_4) microfabbricate, che vengono poi montate sul cantilever (supporto mobile e flessibile), figura 6.39. Queste punte non sono in grado di individuare solchi molto sottili nella superficie, ma se in cima alla punta viene fissato un nanotubo le cose cambiano, potendo quest'ultimo penetrare anche nelle fessure più sottili.

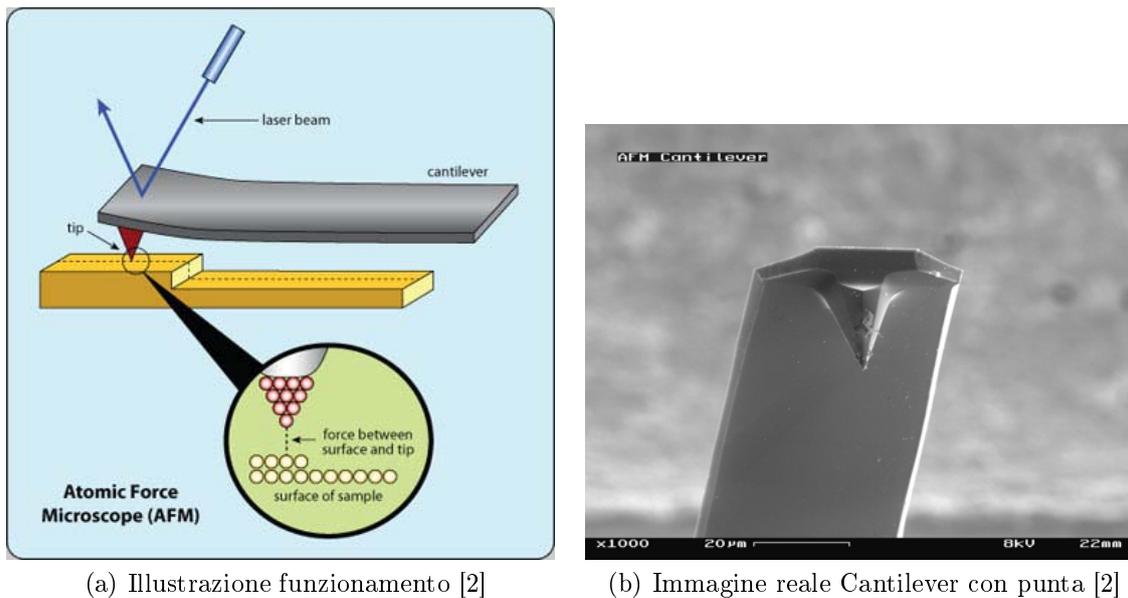


Figura 6.39: Atomic Force Microscope: punta, cantilever e principio di funzionamento

Possono essere utilizzati due metodi per realizzare la sonda a nanotubo: il primo consiste nell'attaccare un nanotubo precedentemente fabbricato alla punta di silicio, il secondo invece consiste nell'accrescere direttamente (in situ) il nanotubo sulla punta. Nel primo caso in genere si usa la tecnica del "pick-up": viene accresciuto un fascio di MWCNT o SWCNT verticali, viene cosparsa la punta dell'AFM con un collante opportunamente realizzato ed utilizzata per afferrare un nanotubo dal fascio. Quest'ultimo rimane incollato alla punta, realizzando la sonda a nanotubo. Nel caso di accrescimento del nanotubo "in situ" viene utilizzata la tecnica CVD per accrescere il tubo direttamente sulla piramide, ad esempio depositando una particella di catalizzatore sulla sua punta. Questo metodo si presta bene ad essere usato per la produzione di "punte modificate" su larga scala. In figura 6.40 è riportata un'immagine reale di una punta AFM a nanotubo. In figura 6.41 invece è riportato un confronto tra un'immagine effettuata con una punta standard (a) e quella effettuata con una punta a nanotubo (b): come si diceva in precedenza la punta a nanotubo garantisce maggior risoluzione essendo molto sottile ed è in grado di individuare meglio le fessure. Le immagini risultano molto più realistiche.

I nanotubi utilizzati sulle punte possono essere infine funzionalizzati, ad esempio possono essere fissate ai tubi particolari molecole utili per rendere la punta sensibile a determinati processi chimici, altre molecole, ecc. In questo modo è possibile effettuare studi particolari, come quelli su campioni biologici.

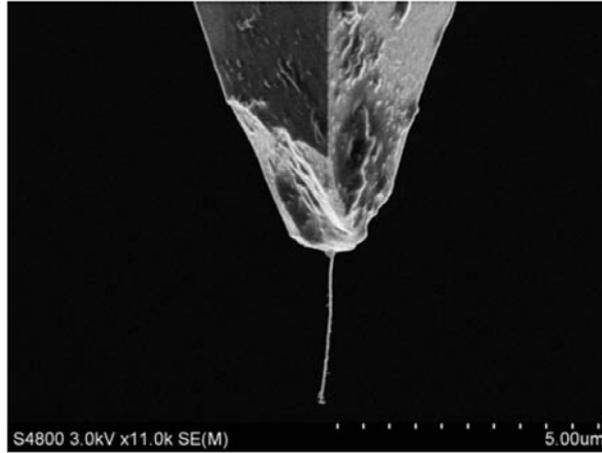
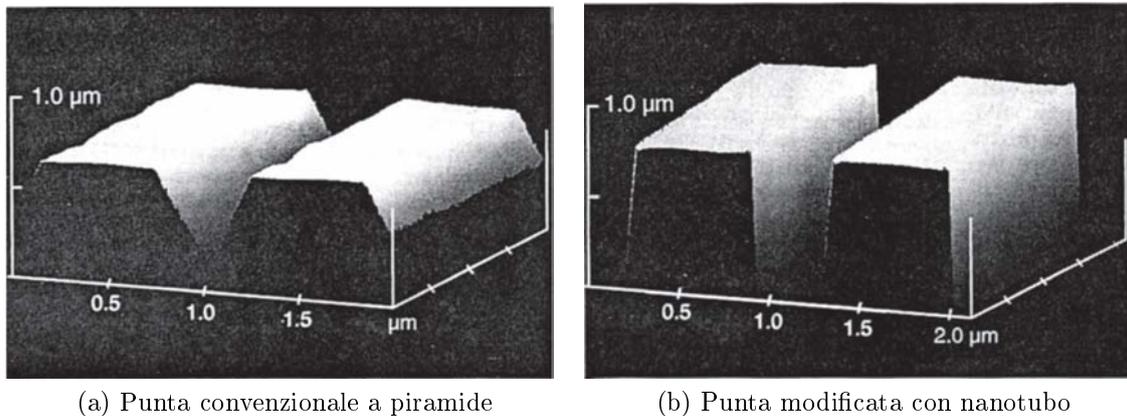


Figura 6.40: Nanotubo fissato su una convenzionale punta AFM [3]



(a) Punta convenzionale a piramide

(b) Punta modificata con nanotubo

Figura 6.41: Immagine AFM con punta classica e con punta a nanotubo [3]

6.8 Una vera nano-radio AM/FM a singolo nanotubo

Con un singolo nanotubo di carbonio è possibile addirittura costruire un ricevitore radio completo, funzionante e di dimensioni nanometriche [45]. Il nanotubo svolge da solo il ruolo di tutti i componenti di una radio: antenna, filtro passa banda sintonizzabile, amplificatore e demodulatore, figura 6.42, fruttandone sia le caratteristiche elettroniche che quelle meccaniche. La radio è alimentata da una tensione DC, può sintonizzarsi su portanti comprese tra 40 e 400 *Mhz* (frequenze commerciali) ed utilizzare modulazioni in ampiezza ed in frequenza. La nano-radio funziona e può essere utilizzata per la trasmissione di musica e voce a piccole distanze (per ora decine di metri). La radio a nanotubo potrebbe aprire le porte a nuove interessanti applicazioni, anche in campo medico: minuscoli ricetrasmittitori montabili su dispositivi così piccoli da essere iniettati nel flusso sanguigno.

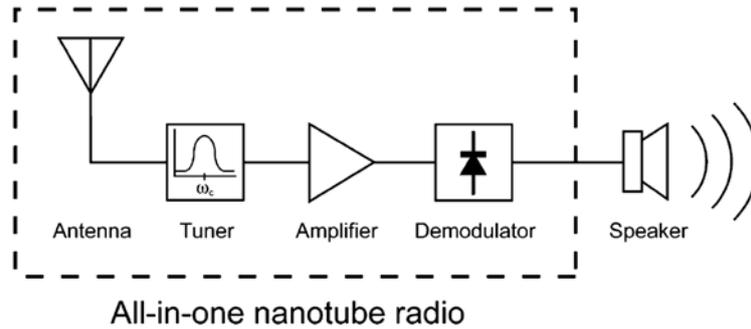


Figura 6.42: Diagramma a blocchi di un comune ricevitore radio. Tutti i quattro componenti principali possono essere implementati con un singolo nanotubo [45]

La radio a nanotubo è illustrata in figura 6.43: la struttura è molto semplice e consiste in un nanotubo montato su un elettrodo ad una estremità e quindi libero di vibrare. In prossimità dell'altra estremità è posto un secondo elettrodo. Tutto deve essere racchiuso in vuoto, ad esempio in un'ampolla. Una batteria collegata ai due elettrodi permette di alimentare la radio: la differenza di potenziale applicata carica negativamente il nanotubo (come fosse un'armatura di un condensatore), rendendolo sensibile ai campi elettrici oscillanti. La radio a nanotubo si comporta in modo molto diverso dalle tradizionali radio, infatti il funzionamento è in parte meccanico: le onde elettromagnetiche provenienti da una trasmissione radio forzano il nanotubo a vibrare (antenna), queste vibrazioni sono significative solo quando la frequenza dell'onda trasmessa coincide con la frequenza di risonanza del nanotubo. La frequenza di risonanza del nanotubo può essere regolata elettricamente permettendo quindi la sintonia su particolari frequenze (sintonizzatore). L'amplificazione e la demodulazione del segnale si basano sulle proprietà di emissione⁷ dei nanotubi, dovute principalmente alla forma "a spillo" dei tubi che permette di concentrare il campo elettrico. Grazie a questo campo elettrico gli elettroni possono passare dal nanotubo al secondo elettrodo (attraverso il vuoto) per "emissione", si ha quindi una corrente (field-emission current). L'alimentazione DC del nanotubo produce una corrente costante, ma questo finché il tubo non si mette a vibrare: le vibrazioni meccaniche modulano la corrente agendo sull'emissione di elettroni dalla punta del nanotubo verso l'elettrodo. La corrente che scorre nella nanoradio quindi è legata al segnale radio trasmesso, in particolare il comportamento non lineare dell'effetto di emissione (in modo analogo al comportamento di un diodo) permette la demodulazione del segnale. L'amplificazione infine è controllabile grazie alla tensione di alimentazione, che stabilisce l'intensità del campo elettrico e quindi la quantità di corrente che scorre nel sistema. Aumentando la tensione di alimentazione si può ottenere già una prima amplificazione del segnale. La corrente rappresenta il segnale di uscita della radio e può essere mandato direttamente ad un altoparlante (previa ulteriore amplificazione).

⁷Per maggiori dettagli sulle proprietà di emissione dei nanotubi si veda la sezione 6.9 (dispositivi ad emissione)

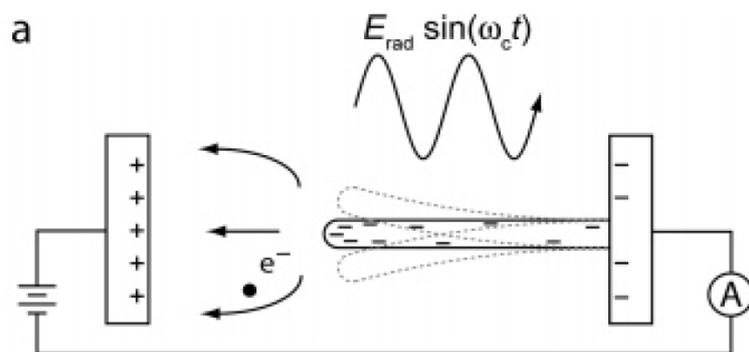


Figura 6.43: Schematizzazione struttura della radio a nanotubo [45]

In figura 6.44 si può osservare un'immagine al TEM del nanotubo vibrante durante il funzionamento della nanoradio quando sintonizzata sulla corretta frequenza. In figura 6.45 si riporta il risultato di una prova di ricezione di 2 secondi di musica: vengono riportati l'andamento nel tempo e lo spettro sia del segnale trasmesso che di quello ricevuto dalla nano-radio. Sebbene vi siano delle distorsioni, la musica riprodotta dall'altoparlante (collegato alla nanoradio mediante un amplificatore esterno) è sufficientemente chiara e riconoscibile.

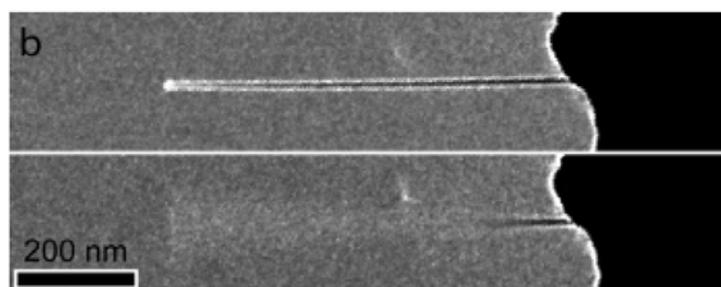


Figura 6.44: Immagine al TEM del nanotubo: nanoradio non sintonizzata e nanoradio sintonizzata (nanotubo vibrante) [45]

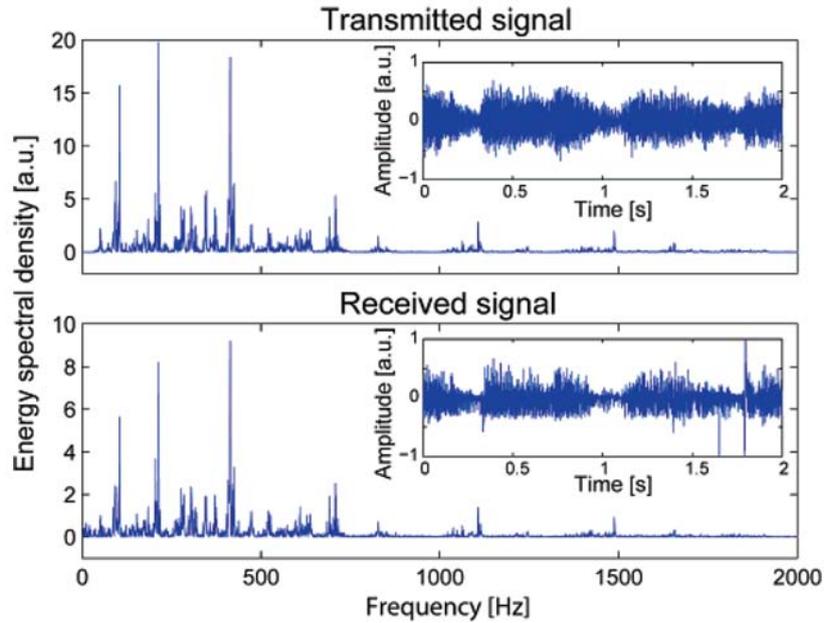
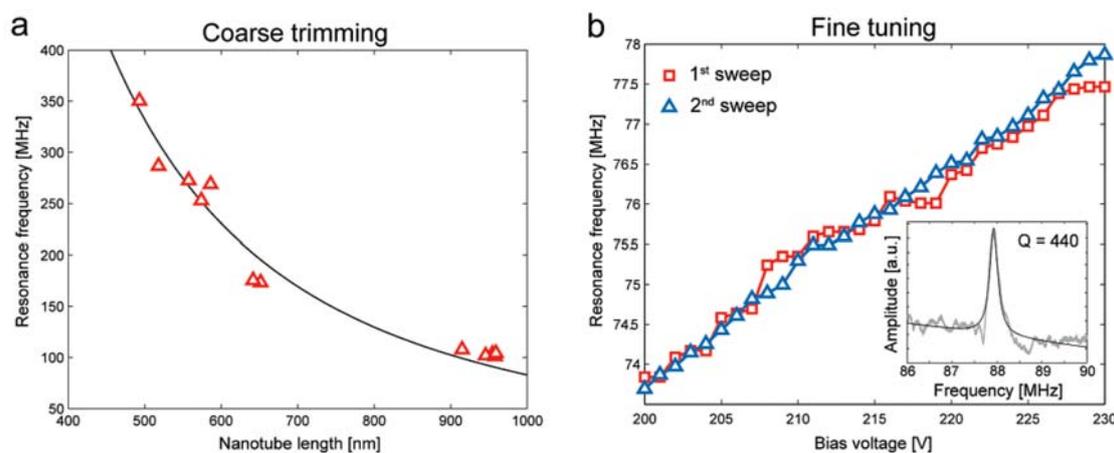


Figura 6.45: Prova di ricezione: segnale trasmesso e segnale ricevuto [45]

Rimane da spiegare un'ultima cosa, ovvero come è possibile effettuare la sintonia. Prima di tutto è necessario far sì che il nanotubo sia in grado di operare nel range di frequenze voluto: questo dipende dalla lunghezza del nanotubo, quindi una prima operazione è quella di accorciare il nanotubo, in modo non reversibile. Sfruttando elevati correnti di emissione, applicando grandi differenze di potenziale agli elettrodi, è possibile causare l'espulsione degli atomi di carbonio terminali del nanotubo, alterando permanentemente la sua lunghezza. Il processo termina quando la frequenza di risonanza del nanotubo raggiunge la banda di frequenze voluta, figura 6.46a. Per effettuare la sintonia sulla portante si sfrutta infine la tensione (meccanica) del nanotubo: la tensione può essere variata attraverso un campo elettrostatico, agendo quindi sulla tensione (elettrica) di alimentazione. Come la frequenza di risonanza di una corda della chitarra è variata ruotando le manopole che avvolgono la corda, la frequenza di risonanza del tubo è variata grazie al valore della differenza di potenziale DC applicata alla radio, figura 6.46b. Sia la lunghezza del nanotubo che la tensione di alimentazione influenzano la ricezione del segnale, permettendone il controllo. Per ulteriori approfondimenti, in particolare sulle proprietà del nanotubo visto come antenna e la sensibilità della radio si veda [45].



(a) Scelta della banda operativa mediante la lunghezza del nanotubo (trimming) (b) Sintonia della frequenza centrale (fine tuning) mediante la tensione di alimentazione

Figura 6.46: Sintonia della nanoradio: relazione con la lunghezza del nanotubo e relazione con la tensione di alimentazione (fine tuning) [45]

6.9 Dispositivi ad emissione

Nella sezione 6.8 abbiamo visto che le proprietà di emissione di campo di un nanotubo possono essere sfruttate per la realizzazione di una nano-radio. Prima di citare alcuni esempi di dispositivi ad emissione è bene chiarire esattamente cosa si intende per emissione di campo.

L'emissione di campo [46] è un meccanismo utilizzato per estrarre elettroni da un solido metallico, tale estrazione avviene grazie a forti campi elettrici. Considerando che il campo elettrico è più elevato quando si considerano strutture piccole ed appuntite, gli emettitori di campo saranno costituiti da nano-oggetti appuntiti, ad esempio nano-piramidi o nano-coni. I nanotubi rappresentano una ottima soluzione in quanto strutturalmente ideali a questo compito. Gli emettitori di campo di questo tipo vengono chiamati anche "catodi freddi", con la parola "freddo" si vuole rimarcare il fatto che l'estrazione degli elettroni non avviene attraverso filamenti riscaldati come nell'emissione termoionica, i cosiddetti "catodi caldi". I vantaggi rispetto all'emissione termoionica sono molteplici, ad esempio è possibile realizzare nano-emettitori e non è richiesto calore: questo apre la strada a nuove possibili applicazioni, inoltre può essere utilizzato, entro certi limiti, in applicazioni già esistenti. Il principio fisico alla base dell'emissione può essere spiegato tramite la meccanica quantistica, anche se spesso si utilizza il modello più semplice di "emissione di elettroni da una superficie metallica", sfruttando il modello Fowler-Nordheim (emissione tunnel). La corrente di emissione, dovuta agli elettroni emessi, è data dalla seguente espressione [46]:

$$I = a \cdot V^2 \cdot e^{\left(\frac{-b \cdot \phi^{3/2}}{\beta V}\right)}$$

dove V è la tensione applicata, ϕ è la funzione lavoro e β è un parametro detto di "aumento di campo" e tiene conto degli effetti dovuti ad esempio alle punte ed agli spigoli della superficie. I parametri a e b sono due costanti che dipendono a sua volta da altre costanti fisiche. Per un metallo tipico con superficie liscia il campo necessario per ottenere l'espulsione di elettroni dal materiale è nell'ordine dei $10^4 V/\mu m$, valori praticamente non realizzabili. Se però si gioca sul fattore β , riducendo le dimensioni ed utilizzando strutture

appuntite (punte metalliche di dimensioni micrometriche-nanometriche), si può abbassare il campo di soglia per avere l'emissione. Di conseguenza è possibile ottenere dispositivi ad emissione "a catodo freddo" con tensioni relativamente basse a patto di posizionare l'elettrodo costituente l'anodo sufficientemente vicino al catodo (micron). L'emissione di elettroni dal materiale avviene quando il campo elettrico applicato tra anodo e catodo è così elevato da permettere agli elettroni di superare per effetto tunnel la barriera di potenziale costituita dal vuoto interposto tra i due elettrodi. L'altezza di tale barriera è approssimabile con la funzione lavoro del metallo, mentre lo spessore è di alcune decine di Å, figura 6.47. La barriera di potenziale effettiva in realtà sarà minore per tutta una serie di effetti che non è il caso di approfondire.

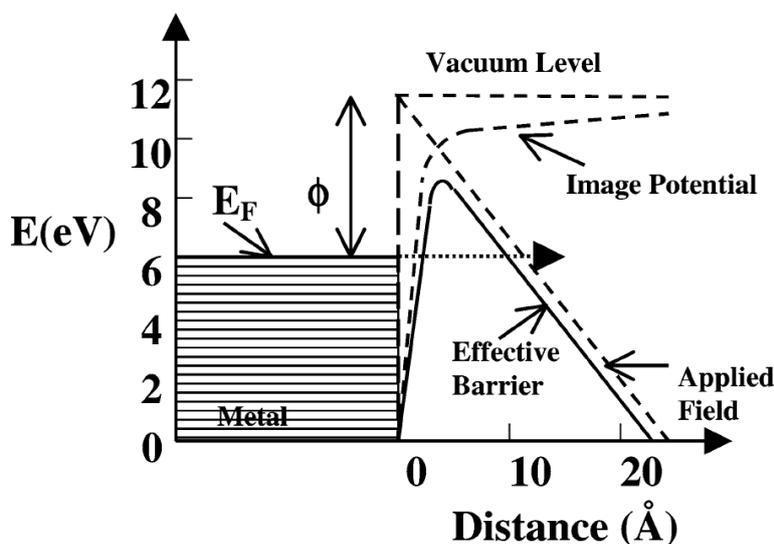


Figura 6.47: Illustrazione dell'effetto di emissione tunnel Fowler-Nordheim [46]

I nanotubi sono eccellenti emettitori di campo grazie alla loro forma filiforme ed alle dimensioni nanometriche (incide molto sul β), inoltre hanno ottime proprietà conduttive, una struttura resistente ed un'ottima stabilità chimica. Questo fa sì che sia possibile l'emissione di elettroni senza che il nanotubo venga danneggiato. Campi troppo elevati comunque causano l'espulsione degli atomi di carbonio terminali, danneggiando in modo irreparabile il nanotubo: essi possono emettere correnti nell'ordine dei μA in modo continuativo per centinaia di ore, la rottura avviene per correnti superiori ai $0.2mA$. Un'altra caratteristica utile è il fatto che i nanotubi si allineano lungo la direzione del campo elettrico, comportandosi come minuscoli cannoni elettronici. Due applicazioni molto interessanti per i nanotubi emettitori sono i display ad emissione ed i tubi a raggi X.

6.9.1 Display ad emissione

Nei display ad emissione [47, 48] i nanotubi vengono usati come catodi, attraverso una griglia metallica (Gate) gli elettroni vengono estratti, dopodiché vengono accelerati verso il terzo terminale, ovvero l'anodo, composto dallo schermo di fosforo. Il principio è molto simile a ciò che avviene in un monitor CRT, tuttavia gli elettroni non vengono generati in un tubo catodico e deflessi, ma "sparati" direttamente verso il fosforo grazie ad una matrice di nanotubi (che costituiscono i singoli pixel) indirizzabili singolarmente, similmente a come avviene negli schermi LCD. Si possono quindi realizzare schermi sottili come un

LCD ma basati sull'emissione di elettroni e l'interazione di essi con il fosforo. La luce generata dal fosforo permette di formare un'immagine sullo schermo, analogamente ai display CRT è possibile realizzare immagini sia in bianco e nero che a colori utilizzando fosfori di diverso tipo. In figura 6.48 è riportata la schematizzazione della struttura del display: tra il fosforo e l'emettitore a nanotubo vi è uno spazio di qualche centinaia di micrometri (in questo caso $200\mu m$), quindi le dimensioni sono estremamente compatte. Il gap tra il nanotubo e l'elettrodo di gate è molto piccolo, di solito meno di $10\mu m$, in questo modo è possibile estrarre gli elettroni con tensioni nell'ordine dei 50V. La differenza di potenziale tra anodo e catodo invece è molto più alta, in genere superiore ai 500V (tra i 500 ed i 1000V). Le correnti di emissione in gioco sono in genere inferiori al microampere. Tra gli emettitori ed il fosforo infine deve essere fatto il vuoto, in modo che l'emissione degli elettroni sia uniforme: gli atomi di gas (aria) rappresentano una fonte di scattering per gli elettroni accelerati.

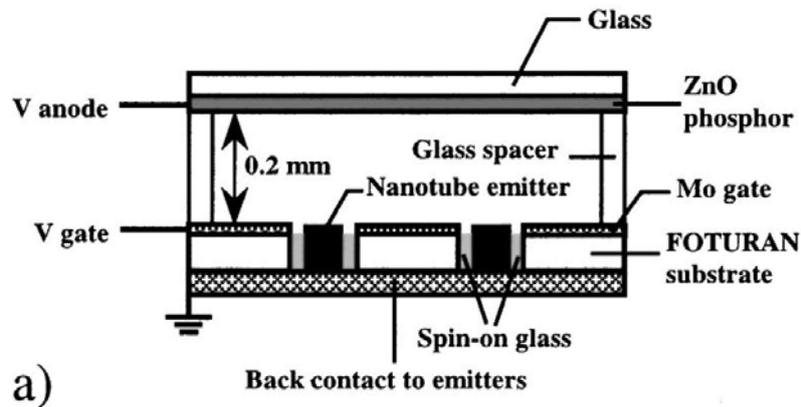


Figura 6.48: Schematizzazione struttura di un Field Emission Display (FED) [48]

Alcuni prototipi perfettamente funzionanti di display ad emissione (FED) sono stati realizzati da società come Motorola e Samsung, in figura 6.49 è riportato un prototipo di Samsung risalente al 1999. Attualmente non vi sono FED in commercio, ma la tecnologia è promettente ed il mercato abbastanza aperto: sebbene gli schermi LCD detengano il monopolio, gli schermi FED potrebbero guadagnarsi la porzione di mercato relativa ai monitor di medie/piccole dimensioni (fascia dei 30 pollici).

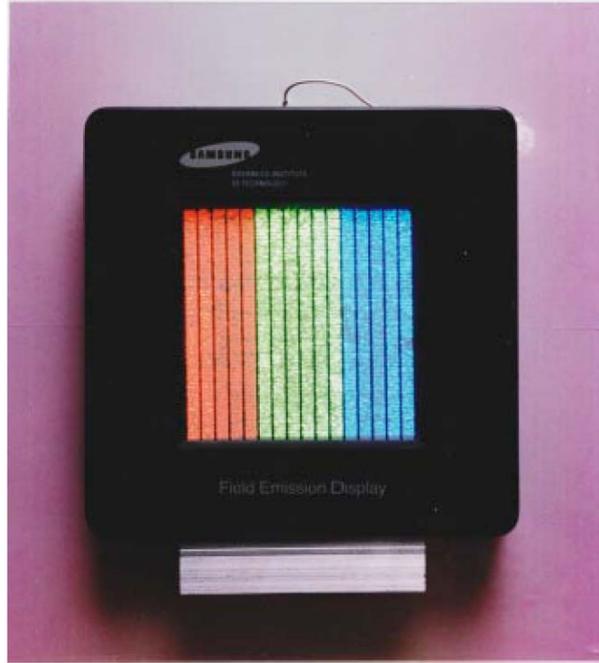


Figura 6.49: Prototipo di FED con colonne di fosfori rosse, verdi e blu (Samsung 1999) [47]

6.9.2 Tubi a raggi X

I tubi a raggi X sono ampiamente utilizzati in applicazioni mediche e ed industriali. La radiazione X utilizzata per diagnosi mediche può essere generata utilizzando i nanotubi di carbonio, ovvero sfruttando le loro proprietà di emissione [49, 46]. Possono essere realizzati tubi a raggi X miniaturizzati, facilmente trasportabili ed alimentabili con tensioni relativamente basse. Oltre alle applicazioni mediche questi tubi possono essere utilizzati anche per strumentazione di laboratorio (es. microscopi). Un tubo a raggi X convenzionale è composto da un “catodo caldo”, ovvero da un filamento metallico che emette elettroni quando riscaldato oltre i 1000°C e da un anodo costituito da un materiale “bersaglio” che emette raggi X quando viene bombardato dagli elettroni accelerati. L’intensità della radiazione X è proporzionale alla corrente di emissione ed al quadrato della tensione “accelerante” tra anodo e catodo. Questi tubi hanno dei limiti: i catodi caldi consumano molta potenza, hanno un basso tempo di risposta e producono notevole calore. Infine il filamento si consuma nel tempo, facendo sì che i tubi a raggi X abbiano tempi di vita medi pari circa ad un anno. utilizzando l’emissione di campo dei nanotubi è possibile realizzare catodi “freddi”, ovvero operanti a temperatura ambiente, sarebbe possibile un miglior controllo sulla corrente di emissione attraverso la tensione di estrazione, ed infine si avrebbero tempi di vita medi dei tubi molto più lunghi. Oltre a tutto questo, le ridotte dimensioni dei tubi ottenibili aprirebero le porte a numerose applicazioni, ad esempio la realizzazione di strumenti di diagnosi medica portatili.

per usi medici la corrente di emissione richiesta, per ottenere un’intensità dei raggi X sufficiente a trapassare la carne e raggiungere l’osso, è compresa tra i 10 ed i 50mA : correnti di questo tipo non sono realizzabili con un singolo nanotubo, che può generare al massimo correnti nell’ordine di $1\mu\text{A}$. Per raggiungere le correnti richieste quindi devono essere utilizzati catodi composti da molti nanotubi emettitori in parallelo. Per estrarre gli elettroni dai nanotubi viene utilizzata una configurazione “a triodo”, come nel caso dei display: una griglia di elettrodi di Gate (mesh) posta molto vicina ai nanotubi (catodo) permette

l'estrazione degli elettroni con "basse" tensioni, mentre una differenza di potenziale molto più elevata applicata tra anodo e catodo permette l'accelerazione degli elettroni verso il metallo responsabile della generazione dei raggi X (target). In figura 6.50 è riportata la struttura di un tubo a raggi X a SWCNT [49].

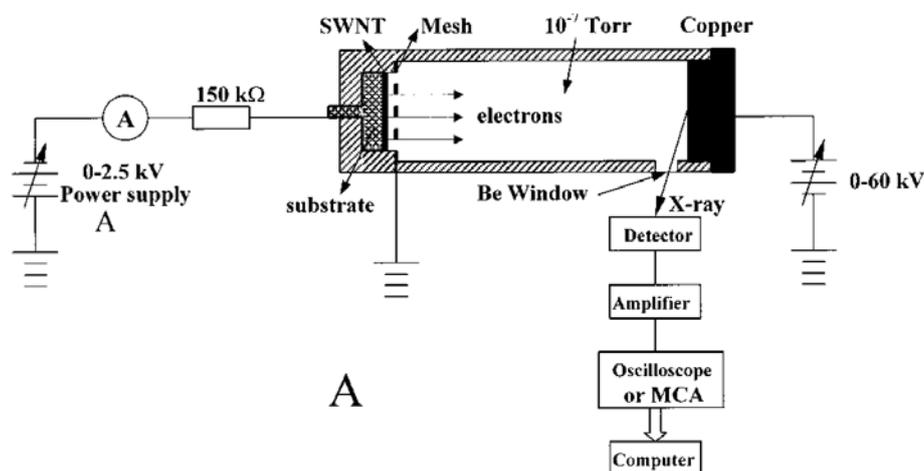


Figura 6.50: Schematizzazione di un tubo a raggi X "a SWCNT" [49]

Il catodo formato da nanotubi ha una superficie di 0.2cm^2 utilizzato per generare una corrente di emissione continua fino a 6mA ed una corrente di emissione pulsata con picchi di 28mA alla frequenza di 100Hz . Questo valore di corrente risulta sufficiente per effettuare fotografie di arti terminali del corpo umano, piccoli animali ed oggetti. Il tubo può operare anche a frequenze maggiori, alcune prove sono state condotte alla frequenza di 1kHz , questo lo rende molto interessante in quanto i raggi X pulsati ad alta frequenza, ed alta intensità, sono molto richiesti in applicazioni industriali e mediche. La griglia metallica di Gate è posizionata tra i 50 ed i $200\mu\text{m}$ di distanza dai nanotubi e posta a massa, mentre il catodo è posto ad una tensione negativa ed infine l'anodo ad una tensione positiva: in questo modo il campo elettrico orientato tra Gate e Catodo permette l'estrazione degli elettroni, ed il campo elettrico orientato da Anodo a Catodo ne permette l'accelerazione. Il metallo usato per la generazione dei raggi X è rame (Cu), lo spettro di energia dei raggi X emessi, figura 6.51, presenta un picco principale a 8.04keV (K_α) ed un picco secondario molto più piccolo a 8.9keV (K_β), entrambi sovrapposti all'emissione Bremsstrahlung "di fondo". Lo spettro generato utilizzando come sorgente di elettroni i nanotubi è identico a quello generato tramite emissione termoionica.

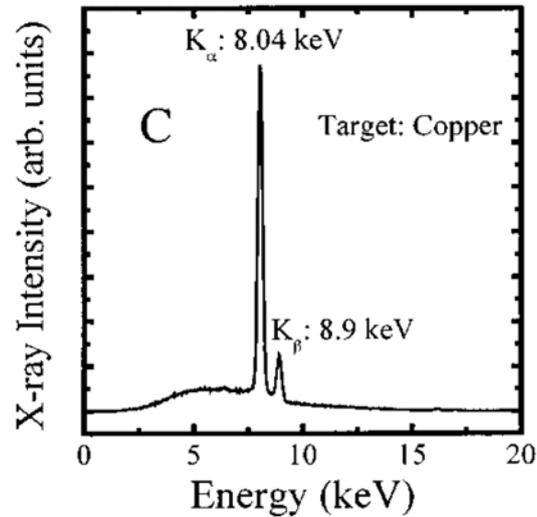


Figura 6.51: Spettro di energia della radiazione X generata da un target di Cu [49]

In figura 6.52 è riportata un'immagine reale di una mano umanoide effettuata utilizzando un film PolaroidTM ed il tubo a raggi X "a nanotubi" come sorgente, posto a circa 40cm di distanza (il punto focale efficace è di circa 3mm di diametro). La tensione di accelerazione usata è di 40kV (nei tubi a raggi X per applicazioni mediche vengono usate tensioni anche superiori, fino ai 100kV). I tubi a raggi X a "catodo freddo" hanno dimostrato che è possibile superare le limitazioni dei vecchi tubi a "catodo caldo" ed ottenere prestazioni paragonabili, se non addirittura superiori, per certi tipi di applicazioni. Dispositivi commerciali per strumentazioni di laboratorio sono già in fase di produzione.

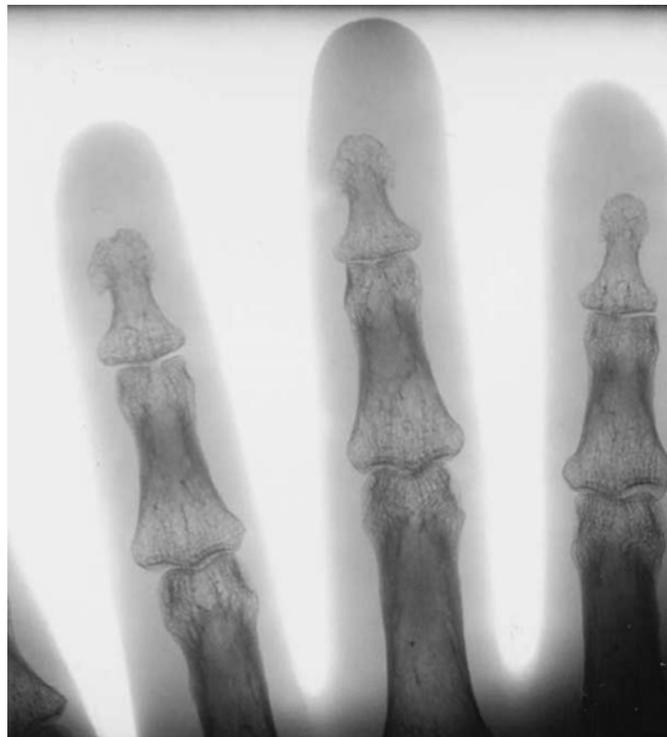


Figura 6.52: Immagine di una mano umanoide realizzata con il tubo a raggi X "a nanotubi" [46]

Capitolo 7

Conclusioni

In questa tesina si è cercato di dare una visione d'insieme sul vastissimo mondo dei nanotubi di carbonio, descrivendone inizialmente la struttura, le principali proprietà fisiche (elettroniche, meccaniche, termiche ed ottiche), per passare poi alle tecniche di produzione, ai meccanismi di accrescimento, ed infine esplorando tutta una serie di applicazioni specifiche. Proprio nell'ultimo capitolo riguardante le applicazioni si è potuto constatare quanto i nanotubi hanno da offrire e quali miglioramenti tecnologici possono portare: le loro qualità sono utili in numerosi campi, dall'elettronica alla scienza dei materiali, possono essere letteralmente "infilati" ovunque. Leggendo però ci si rende anche immediatamente conto di quanto poco si sappia sui nanotubi, di quanto ci sia ancora da scoprire. La letteratura è piena di esperimenti, risultati numerici più o meno attendibili, vi sono tanti risultati concreti e moltissimi buoni propositi, alcuni vagamente fantascientifici. Nonostante vi siano alcune applicazioni di successo, l'integrazione dei nanotubi è estremamente complessa, questo è principalmente dovuto al fatto che non è ancora possibile accrescere i nanotubi in modo estremamente controllato, rendendo impossibile la fabbricazione in serie di dispositivi che ne fanno uso. Molti progressi sono stati fatti, in particolare sfruttando le tecniche di deposizione CVD, ma il principale ostacolo che impedisce ai nanotubi di dimostrare appieno il loro potenziale è la scarsa conoscenza riguardo al loro accrescimento. Finché non sarà possibile determinare nel dettaglio come avviene la crescita di un nanotubo, in modo da poterne controllare con precisione il processo, non sarà possibile pensare ad una effettiva integrazione economicamente vantaggiosa e riproducibile su larga scala. Per il momento le applicazioni commerciali si contano sulle dita di una mano, ma senza alcun dubbio entro i prossimi dieci anni le cose sono destinate a cambiare: il silicio sta per raggiungere la fine della sua vita per quanto riguarda l'elettronica di consumo, se le grandi società produttrici di microprocessori vogliono restare al passo con la legge di Moore non vi sono tante alternative, i nanotubi rappresentano una scelta quasi obbligata. Quando pensiamo ai nanotubi ci viene subito in mente la "rivoluzione dell'elettronica", ma i tubi di carbonio hanno dimostrato la loro eccezionalità anche nel campo della scienza dei materiali: di certo non vedremo fantascientifici ascensori spaziali, ma la "rivoluzione" che porteranno decisamente non sarà solo nell'elettronica.

Bibliografia

- [1] Wikipedia - L'enciclopedia libera (it), maggio 2013
http://it.wikipedia.org/wiki/Cronologia_dei_nanotubi_di_carbonio
- [2] Google Immagini
<https://www.google.it/imghp?hl=it&tab=wi>
- [3] Peter J. F. Harris. Carbon Nanotube Science, Synthesis, Properties and Applications, Cambridge university Press (2009).
- [4] P. R. Bandaru, C. Daraio, S. Jin & A. M. Rao. Novel electrical switching behaviour and logic in carbon nanotube Y-junctions - Nature (2005).
- [5] Changxin Chen, Yafei Zhang. Nanowelded Carbon Nanotubes, from field-effect transistors to solar microcells. NanoScience and Technology. Springer (2009).
- [6] Ali Javey, Jing Kong. Carbon Nanotube Electronics. Springer (2009).
- [7] A. Cester. Elettronica organica e molecolare, dispensa del corso di elettronica organica, università degli studi di Padova (2012).
- [8] Sito internet: Irina - My NANO World. CNTs band structures drawn with Matlab (maggio 2013)
<https://sites.google.com/site/yurykalish/irina-study>
- [9] M. P. Anantram, F. Leonard. Physics of carbon nanotube electronic devices. Institute of Physics Publishing (2006).
- [10] M. Meyyappan. Carbon nanotubes science and applications. CRC Press (2006).
- [11] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, A. Zettl, Solid-State Thermal Rectifier, Science, Vol. 314, 2006.
- [12] Wikipedia - L'enciclopedia libera (en), maggio 2013
http://en.wikipedia.org/wiki/Optical_properties_of_carbon_nanotubes
- [13] Wikipedia - L'enciclopedia libera (it), maggio 2013
http://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_Raman
- [14] Materiale introduttivo sulla spettroscopia Raman. Claudia Pelosi, slides corso di chimica analitica, dipartimento di scienze dei beni culturali, università degli studi della Tuscia
<http://www.disbec.unitus.it/web/didattica.asp?azione=schedaMat&idMat=1135>

-
- [15] Wikipedia - L'enciclopedia libera (en), maggio 2013
http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube
- [16] Neil Richard Wilson. *Electronic Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes, and their Application as Scanning Probe Microscopy tips*, 2004.
- [17] Manohara, H.M. et al. Carbon Nanotube Schottky Diodes Using Ti – Schottky and Pt – Ohmic Contacts for High Frequency Applications. *Nano* (2005).
- [18] Hoenlein, W. et al. Carbon nanotubes for microelectronics: status and future prospects. *Nano* 23, 663 - 669(2003).
- [19] Graham, A.P. et al. Towards the integration of carbon nanotubes in microelectronics. *Diamond and Related Materials* 13, 1296-1300(2004).
- [20] Engel, M. et al. Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays. 2, 2445-2452(2008).
- [21] Barnes, T.M. et al. Single-wall carbon nanotube networks as a transparent back contact in CdTe solar cells Single-wall carbon nanotube networks as a transparent back contact in CdTe solar cells. 243503, (2007).
- [22] Lagemaat, J.V.D. et al. Organic solar cells with carbon nanotubes replacing $In_2O_3 : Sn$ as the transparent electrode. 233503, 3-6(2006).
- [23] Wu, Z. et al. Transparent , Conductive Carbon Nanotube Films. *Science* 1273, (2013).
- [24] Opatkiewicz, J. et al. Nanotubes on Display: How Carbon Nanotubes Can Be Integrated into Electronic Displays. 4, 2975-2978(2010).
- [25] Aguirre, C.M. et al. Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes. *Carbon* 183104, 18-21(2006).
- [26] Rucatti Daniele, *Tesina elettronica organica: Dye-Sensitized Solar Cells*, Università degli studi di Padova, 2012.
- [27] Kyaw, A.K.K. et al. Dye-sensitized solar cell with a titanium-oxide-modified carbon nanotube transparent electrode. 021107, 1-4(2012).
- [28] Suzuki, K. et al. Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells. *Chemistry Letters* 32, 28-29(2003).
- [29] Wu, Y.P., Rahm, E. & Holze, R. Carbon anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 114, 228-236(2003).
- [30] Landi, B.J. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science* (2009).
- [31] Huang, L. et al. Stable Superhydrophobic Surface via Carbon Nanotubes Coated with a ZnO Thin Film. *Society* 7746-7748(2010).

-
- [32] Chua, D.H.C. Super-hydrophobic transparent surface by femtosecond laser micro-patterned catalyst thin film for carbon nanotube cluster growth. *Applied Physics* 503-508(2010).
- [33] Zou, J. et al. Ultralight Multiwalled Carbon Nanotube Aerogel. 4, 7293-7302(2010).
- [34] Fukuda, T. et al. Perspective of Nanotube Sensors and Nanotube Actuators. *Configurations* 4-7(2004).
- [35] Li, C., Thostenson, E.T. & Chou, T.-wei, Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology* 68, 1227-1249(2008).
- [36] Stampfer, C., Jungen, A. & Hierold, C. Fabrication of Discrete Nano-scaled Force Sensors Based on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Sensors (Peterborough, NH)* 6, 613-617(2006).
- [37] Stampfer, C. et al. Fabrication of Single-Walled Carbon-Nanotube-Based Pressure Sensors. *Nano* (2006).
- [38] Gruner, G. Carbon nanotube transistors for biosensing applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 322-335(2006).
- [39] Tang, X. et al. Carbon Nanotube DNA Sensor and Sensing Mechanism. *Nano* (2006).
- [40] Minett, A. et al. Nanotube actuators for nanomechanics. *Science* c, 61-64(2002).
- [41] Fennimore, A.M. et al. Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature* 424, 25-27(2003).
- [42] Roundy, D. et al. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature* 431, (2004).
- [43] Chiu, H.-ying et al. Atomic-Scale Mass Sensing Using Carbon Nanotube Resonators. *Nano* (2008).
- [44] Li, C. et al. Mass detection using carbon nanotube-based nanomechanical resonators. *Applied Physics Letters* 5246, 1-4(2004).
- [45] Jensen, K. et al. Nanotube Radio. *Nano* (2007).
- [46] Cheng, Y. & Zhou, O. Electron field emission from carbon nanotubes. *Materials Research* 4, 1021-1033(2003).
- [47] Choi, W.B. et al. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Applied Physics Letters* 3129, 1-4(1999).
- [48] Wang, Q.H. et al. Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters. *Applied Physics Letters* 1294, (2001).
- [49] Yue, G.Z. et al. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode. *Applied Physics Letters* 355, (2002).