

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI



CORSO DI LAUREA IN FISICA

– CLASSE 25 –

TESI DI LAUREA TRIENNALE

PROPRIETA' FISICHE ED APPLICAZIONI

DEI NANOTUBI DI CARBONIO

Relatore:

Dott. Antonio DI BARTOLOMEO

Dott.ssa Angela Nigro

Candidato:

Davide MANCUSI

Matr. 0510600018

Anno accademico 2006/2007

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1: Nanotubi di carbonio: struttura e proprietà	3
1.1 Legami negli atomi del carbonio: diamante e grafite	3
1.2 Fullereni	4
1.3 Nanotubi di carbonio	5
1.4 Nanotubi difettivi	8
1.5 Proprietà elettroniche	11
1.6 Proprietà ottiche ed opto-elettroniche	15
1.7 Proprietà meccaniche ed elettromeccaniche	18
1.8 Proprietà termiche e termoelettriche	21
1.9 Proprietà chimiche ed elettrochimiche	23
1.9.1 Apertura	23
1.9.2 Bagno e Riempimento	24
1.9.3 Adsorbimento e trasferimento di carica	25
1.9.4 Drogaggio, Intercalazione e Modifica delle pareti	26
Bibliografia	28
Capitolo 2: Sintesi e purificazione dei CNT	30
2.1 Scarica ad arco	30
2.1.1 Sintesi di MWNT	31
2.1.2 Sintesi di SWNT	33
2.2 Ablazione laser	35
2.2.1 Sintesi di SWNT	36
2.2.2 Sintesi di MWNT ed altre nanostrutture	38
2.3 Deposizione chimica da vapore	38
2.3.1 CVD da plasma	40
2.3.2 CVD termica	41

2.3.3 CVD catalitica ad alcool	42
2.3.4 Crescita solo in fase di vapore	43
2.3.5 CVD termica laser	44
2.3.6 Processo di disproporzionamento CO ad alta pressione	44
2.4 Metodo elettrochimico in fase liquida	45
2.5 Purificazione	46
2.5.1 Ossidazione	47
2.5.2 Trattamento in acido	47
2.5.3 Temperaggio	48
2.5.4 Ultrasuoni	48
2.5.5 Microfiltraggio	48
2.5.6 Funzionalizzazione	49
Bibliografia	50
Capitolo 3: Applicazioni dei CNT	54
3.1 Emissione di campo	54
3.1.1 Display a emissione di campo	58
3.1.2 Lampade	59
3.2 Nanoelettronica	60
3.2.1 Diodi	60
3.2.2 Transistor a effetto di campo	61
3.2.3 Interconnessioni	63
3.3 Sensori	64
3.3.1 Sensori di flusso	64
3.3.2 Sensori di pressione	65
3.3.3 Sensori di temperatura	66
3.4 Materiali compositi	67
3.4.1 Materiali compositi a matrice polimerica	67
3.4.2 Materiali compositi a matrice ceramica	69
3.4.3 Materiali compositi a matrice metallica	70

3.5 Microscopia a sonda	70
3.5.1 Sonde MWNT	71
3.5.2 Sonde a SWNT	71
Bibliografia	73
Capitolo 4: Applicazioni biomediche dei CNT	76
4.1 Tubi a raggi X	76
4.1.1 Tubi a raggi X per la diagnostica medica per immagini	77
4.1.2 Tubo a raggi X per la radioterapia medica	79
4.2 Sensori	80
4.2.1 Sensori di pressione e di flusso	80
4.2.2 Sensori chimici	81
4.2.3 Biosensori	83
4.3 Somministrazione di farmaci	85
4.4 Chirurgia medica	86
4.5 Attuatori	86
Bibliografia	88
Capitolo 5: Risultati sperimentali	90
5.1 FE locale di CNT parzialmente allineati	90
5.1.2 5.1.2 Fabbricazione dell'emettitore	92
5.1.2 Setup sperimentale	93
5.1.3 Teoria della FE	94
5.1.4 Risultati sperimentali	95
5.2 Conduttività elettrica in funzione della temperatura di un campione MWNT – bucky paper	99
5.2.1 Fabbricazione dei campioni	99
5.2.2 Setup sperimentale	100
5.2.3 Risultati sperimentali	101

5.3 Conduttività elettrica di un campione polietilene/MWNT	
Preparato con HENM	107
5.3.1 Fabbricazione dei MWNT	107
5.3.2 Dispersione dei MWNT nella matrice	108
5.3.3 Setup sperimentale	109
5.3.4 Risultati sperimentali	110
Bibliografia	112

Introduzione

Nel 1959, durante una delle sue lezioni dal titolo "There's plenty of space at the bottom" (C'è un sacco di spazio alla base) [1], Feynman aveva preannunciato i benefici che sarebbero venuti alla società dalla possibilità di manipolare la materia realizzando dispositivi con precisione a livello atomico, costruiti a partire dalla progettazione di macchine in grado di produrre strumenti identici a quelli attuali ma di dimensioni ridotte. Questi avrebbero consentito a loro volta la costruzione di macchine di dimensioni ancora più ridotte, e così via fino ad ottenere macchinari talmente minuti da poter essere contenuti in un batterio. La sua idea, semplice ed intrigante, non andava contro le leggi della fisica ed era teoricamente realizzabile.

Nel 1981 Eric Drexler realizzò la prima pubblicazione scientifica [2] in cui veniva messa in evidenza la possibilità di progettare macchinari che funzionassero come i macchinari nanotecnologici che fanno parte di ogni cellula vivente. Con un altro articolo nel 1986 [3], Drexler ha indicato la strada della ricerca nel campo della nanotecnologia, ed oggi parte della visione di Feynman è stata realizzata nella pratica. I progressi che la nanotecnologia ha garantito finora comprendono un gran numero di applicazioni in una serie di aree che includono la chimica, la biologia, l'elettronica e l'ottica.

Nel 1991, in particolare, lo scienziato Sumio Iijima del NEC Fundamental Research Laboratory di Tsukuba (Giappone) ha scoperto nel particolato della scarica elettrica tra due elettrodi di carbonio la presenza di strutture tubolari di diametro dell'ordine di decine di nanometri, consistenti di diversi tubi concentrici di diametro nanometrico derivanti dall'avvolgimento su se stesso di un foglio di grafite di spessore atomico [4]. Lo studio delle proprietà fisiche dei nanotubi a parete singola (**Single-Walled NanoTube**) e dei nanotubi a parete multipla (**Multi-Walled NanoTube**) ha evidenziato proprietà eccezionali per le quali i nanotubi di carbonio (**Carbon NanoTube**) rientrano in particolare in numerose applicazioni potenziali in medicina, nelle aree della radioterapia del cancro, della somministrazione di farmaci e di biosensori nei nuclei cellulari, e dell'ingegneria dei tessuti. L'utilizzo dei nanotubi di carbonio come emettitori di campo potrebbe consentire di realizzare dispositivi a raggi-X miniaturizzati da inserire per endoscopia all'interno del

corpo umano per colpire i tumori maligni nello stadio iniziale del loro sviluppo senza danneggiare i tessuti sani.

La loro struttura cilindrica cava e le dimensioni ridotte rispetto a quelle delle cellule del sangue, ne potrebbero consentire l'utilizzo per la somministrazione di farmaci e biosensori all'interno dei nuclei cellulari per la cura delle cellule malate e la distruzione di quelle cancerogene.

Nell'ambito dell'ingegneria dei tessuti la ricerca attuale si muove verso l'utilizzo dei nanotubi di carbonio per la ricostruzione di interconnessioni neurali, muscolari ed ossee.

Il crescente interesse verso le applicazioni dei nanotubi di carbonio in ambito biomedico e negli altri settori richiede naturalmente la ricerca di nuove e flessibili tecniche di sintesi, in grado di garantire la purificazione e la modifica delle proprietà dei nanotubi.

Se nell'ambito dell'elettronica i computer del futuro potrebbero funzionare grazie a nanocircuiti elettrici con nanotubi di carbonio utilizzati come fili conduttori e transistor di dimensioni nanometriche ed altamente resistenti, i progressi nel campo biomedico potrebbero consentire il controllo di quel complesso sistema di macchine nanometriche quale è la biologia umana.

Capitolo 1

Nanotubi di carbonio: struttura e proprietà

1.1 Legami negli atomi del carbonio: diamante e grafite

Il carbonio può esistere in natura sotto varie forme dette forme allotropiche. Un atomo di carbonio possiede quattro elettroni di valenza sugli orbitali $2s$ e $2p$ che possono facilmente interagire tra loro per la piccola differenza di energia tra gli orbitali.

Nel diamante, i quattro elettroni di valenza occupano l'orbitale ibrido sp^3 dando luogo a quattro legami covalenti di tipo σ che legano ogni atomo di carbonio ad altri quattro atomi formando una struttura tetraedrica. Gli elettroni sono fortemente localizzati nei legami covalenti tra gli atomi del carbonio, assorbono radiazione elettromagnetica nella regione dell'ultravioletto e non in quella del visibile e dell'infrarosso. Ciò rende il diamante la più dura delle sostanze, elettricamente isolante e di colore chiaro, che presenta, inoltre, elevato indice di rifrazione ed una eccezionale conducibilità termica.

La grafite, invece, riesce ad accoppiare stabilmente soltanto tre degli elettroni di valenza di ciascun atomo di carbonio, lasciando il quarto elettrone libero. Ciascun atomo è legato a tre atomi adiacenti mediante legami covalenti di tipo σ , che sono sullo stesso piano con angoli tra loro di 120° . Ciò dà luogo ad una struttura planare, denominata grafene, riempita da esagoni in cui i vertici sono appunto gli atomi di carbonio.

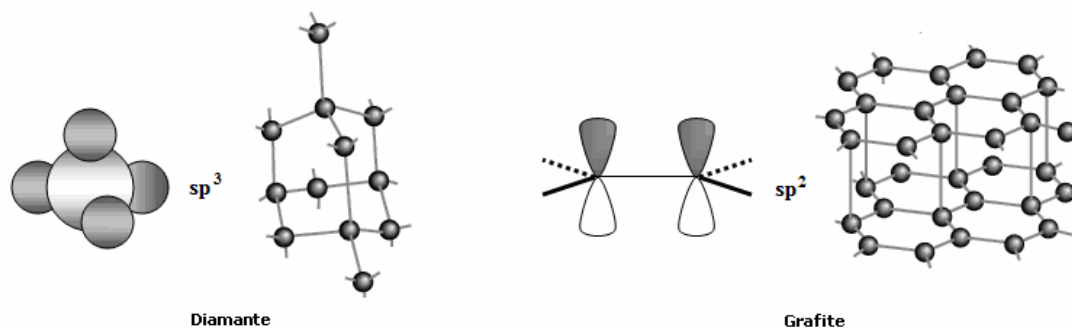


Figura 1.1 Legami atomici di diamante e grafite.

Il quarto elettrone di ciascun atomo si trova nell'orbitale di tipo π (legame metallico tra i piani) che presenta lobi ortogonali al piano del foglio di grafene. Poiché tutti gli elettroni che non sono accoppiati stanno tra uno strato e l'altro, la grafite presenta ottime proprietà di conducibilità elettrica e termica. L'interazione degli stessi elettroni con la luce dà alla grafite il suo colore scuro. Gli atomi di carbonio di piani adiacenti, inoltre, sono legati mediante forze di van der Waals piuttosto deboli, per cui i vari strati di grafite scivolano molto facilmente l'uno sull'altro, rendendo la grafite morbida e friabile.

1.2 Fullereni

Verso la metà degli anni '80 lo scienziato Smalley ed i suoi collaboratori alla Rice University scoprirono una nuova forma allotropica del carbonio [5]. Si trattava di una struttura cava chiusa consistente di 60 atomi di carbonio, dovuta al ripiegamento delle superfici piane formate dagli atomi di carbonio nella grafite, cui fu dato il nome di fullereni, dal nome di una struttura geometrica complessa elaborata dall'architetto R.B. Fuller. Si tratta di "gabbie" approssimativamente sferiche formate da un arrangiamento regolare di strutture esagonali e pentagonali di atomi di carbonio.

Il primo fullerene scoperto, il buckminsterfullerene (C_{60}), ha la forma tipica di un pallone da calcio, con un diametro di circa 1nm e contiene 60 atomi di carbonio. L'orbitale ibrido sp^2 della grafite è deformato per la reibridazione dei legami di tipo σ e π dovuta alla curvatura della struttura.

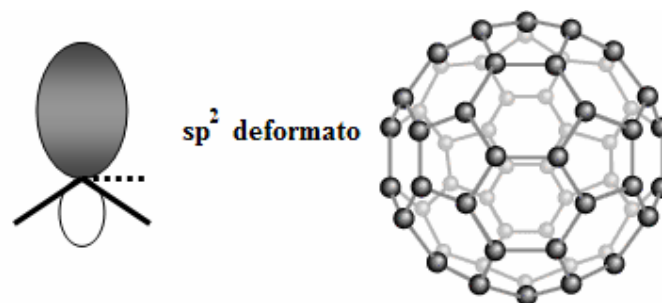


Figura 1.2 Legami atomici del fullerene.

Nella grafite gli orbitali che danno luogo ai legami π sono, infatti, tutti paralleli tra loro e perpendicolari al piano della grafite, dando luogo ad un piano con elettroni π sopra e sotto il piano. Ciò non accade, ovviamente, nella struttura del C_{60} , che non è planare e nella quale, invece, l'angolo tra i legami σ e l'asse che contiene l'orbitale che dà luogo al legame π è di 101.6° .

1.3 Nanotubi di carbonio

La storia dei nanotubi di carbonio inizia nel 1991 quando, al NEC Laboratory di Tsukuba lo scienziato giapponese Sumio Iijima [4] scoprì la possibilità di formare strutture a forma di tubi chiusi alle estremità, aventi diametro di pochi nanometri. Egli, infatti osservò, casualmente, dei filamenti di dimensioni nanometriche in un residuo di fuliggine prodotto dalla vaporizzazione di grafite per realizzare fullereni.

In queste strutture che furono chiamate nanotubi di carbonio, uno o più fogli sovrapposti di grafite si ripiegano a formare una struttura cilindrica vuota, le cui proprietà dipendono dalla disposizione atomica, dal diametro e dalla lunghezza dei tubi. Si parla rispettivamente di nanotubi a parete singola (**Single-Walled NanoTube**) e nanotubi a parete multipla (**Multiple-Walled NanoTube**). Come nei fullereni, la curvatura circolare provoca la reibridazione dei legami σ e π per cui il legame π è maggiormente localizzato rispetto alla grafite.

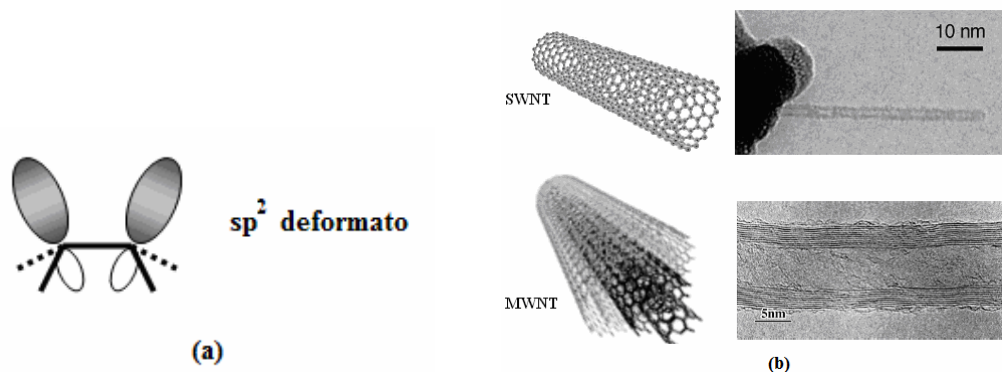


Figura 1.3 Legami atomici nei CNT (a). Nanotubo di carbonio a parete singola e a parete multipla (b); immagini TEM [6], [7].

Ciò conferisce ai nanotubi maggiore resistenza meccanica, conducibilità termica ed elettrica, insieme alla capacità di essere biologicamente e chimicamente più attivi.

Per una scelta di vettori primitivi a_1 e a_2 del reticolo esagonale (figura 1.4), un nanotubo ideale a parete singola è caratterizzato dal suo vettore chirale o elicità C

$$C = na_1 + ma_2 \quad n, m \in \mathbb{Z} \quad (1.1)$$

che indica la direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo, e i cui estremi coincidono nel ripiegamento. Il vettore chirale è legato al diametro del nanotubo dalla relazione

$$D = \frac{|C|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

dove $a = |a_1| + |a_2|$ è la costante reticolare della grafite ($a = 0,142$ nm). I valori tipicamente osservati per il diametro dei SWNT è compreso tra 0,6 e 2 nm, mentre nei MWNT i nanotubi più esterni raggiungono larghezze dell'ordine dei 100 nm.

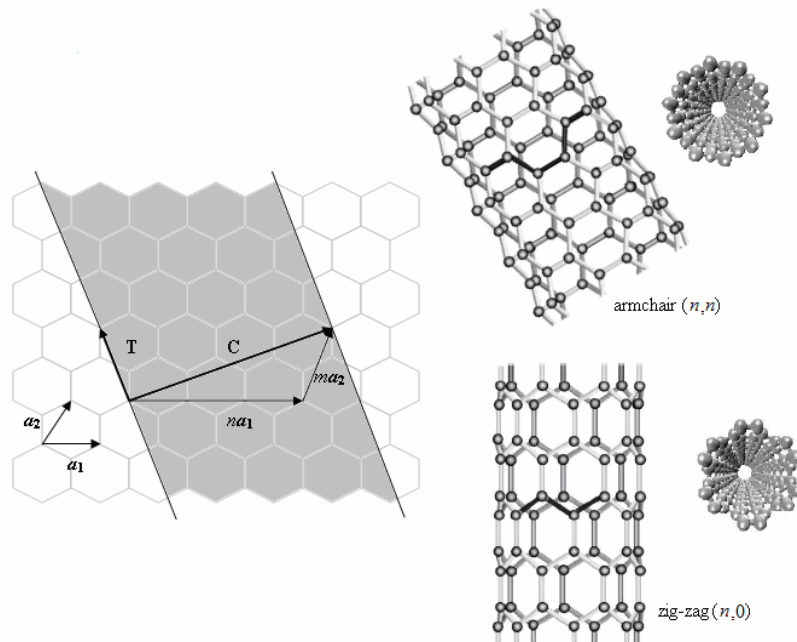


Figura 1.4 Formazione di un SWNT ideale da un foglio di grafite.

In figura 1.4 i vettori primitivi del reticolo esagonale definiscono un parallelogramma e l'avvolgimento lungo le direzioni (m,m) e $(0,n)$ dà luogo a due categorie di nanotubi, quelli di tipo armchair e quelli di tipo zig-zag, a seconda del profilo disegnato dagli atomi sulla superficie dei nanotubi. Il vettore di traslazione \mathbf{T} , parallelo all'asse del tubo, descrive la distanza tra due punti equivalenti del reticolo, per cui \mathbf{C} e \mathbf{T} definiscono la cosiddetta cella bidimensionale del nanotubo.

In termini dell'angolo chirale θ tra la direzione di zig-zag e il vettore chirale,

$$\theta = \tan^{-1} \left[\sqrt{3} \frac{m}{m+2n} \right] \quad (1.3)$$

risulta $\theta=0$ per un nanotubo zig-zag, $\theta=30^\circ$ per un nanotubo armchair. Si indicano genericamente come nanotubi chirali i tubi per i quali $0^\circ < \theta < 30^\circ$, nei quali i lati degli esagoni sono progressivamente sfalsati e determinano un andamento a spirale.

L'energia di deformazione dovuta alla formazione di un SWNT da un foglio di grafite è proporzionale a $1/D$ per tubo o $1/D^2$ per atomo. I nanotubi più larghi tendono, dunque, a collassare a meno che non siano supportati da forze o da tubi vicini, come accade nei MWNT, in cui i nanotubi più esterni possono essere larghi un centinaio di nanometri mentre il diametro interno è superiore ai 2 nm. Le distanze tra le pareti dei tubi concentrici sono uguali alla separazione dei piani di grafite e pari a circa 0.34 nm. I MWNT, dunque, non possono essere costituiti da soli tubi zig-zag, perché la distanza tra ciascuna coppia di tubi zig-zag coassiali vicini $(n,0)$ e $(m,0)$ è $\Delta D/2 = (0,123/\pi)(n-m)$ dalla (1.2) se $a = 0.246$ nm; questo valore non è mai vicino a 0.34 nm.

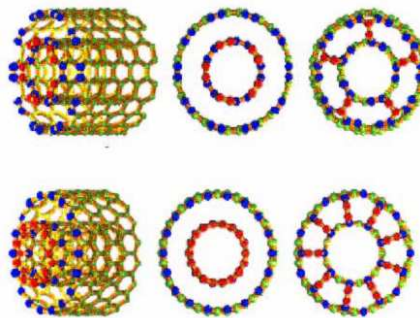


Figura 1.5 Simulazione di un DWNT (Double-Walled Nanotube) con e senza legami tra pareti.

1.4 Nanotubi difettivi

Nei paragrafi precedenti si è parlato di nanotubi ideali, ma nella realtà queste nanostrutture presentano spesso vacanze, dislocazioni ed interstizialità nella struttura, ed imperfezioni nella geometria. Facendo incidere fasci di ioni sul materiale, lo spostamento di atomi all'interno dei nanotubi provoca vacanze nel reticolo esagonale, con la comparsa di strutture pentagonali ed ettagonali, e la fuoriuscita dalla superficie del tubo degli atomi dotati di energia sufficiente. Particolarmente interessante è la trasformazione Stone-Wales [7] che dà luogo a strutture pentagonali e dalle simulazioni sembra verificarsi anche nei nanotubi sotto deformazione meccanica. Nel caso di una vacanza strutturale, invece, i legami appesi si uniscono a formare strutture ettagonali.

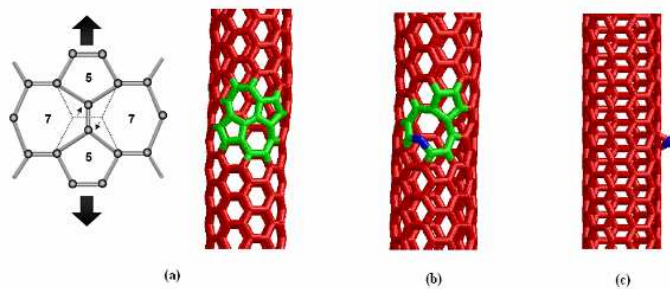


Figura 1.6 Difetti strutturali nei nanotubi di carbonio. Trasformazione Stone-Wales (a), vacanza strutturale (b), atomo fuori superficie (c).

I difetti strutturali modificano la chiralità del nanotubo, per cui l'irraggiamento con fasci di ioni consente di realizzare nanotubi curvi. Inserendo i difetti strutturali alle estremità di un nanotubo aperto è possibile connetterlo a CNT di diversa elicità dando luogo alla giunzione di tubi con elicità differenti. Si realizzano in tal modo giunzioni nanometriche semiconduttore-metallo e semiconduttore-semiconduttore. E' possibile in particolare ottenere SWNT toroidali di tipo poligonale che, per angoli di curvatura piccoli, possono assumere profilo circolare. L'energia di deformazione è funzione lineare rispettivamente di $1/D$ e $1/D^2$, per cui a parità di diametro D del toro quelli circolari sono energeticamente più stabili.

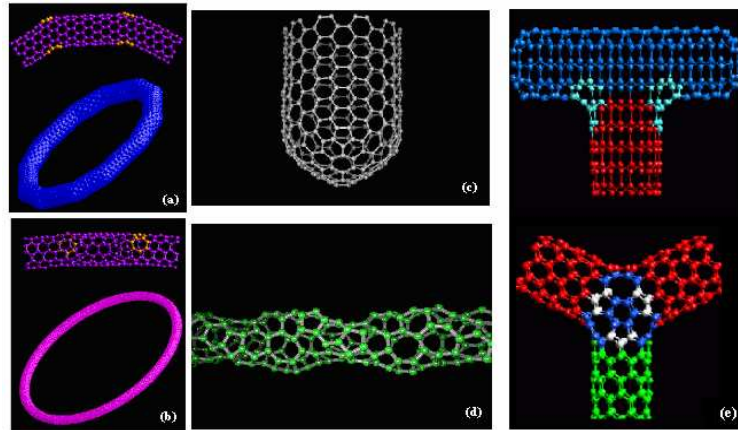


Figura 1.7 Simulazione di SWNT (a) – (b) toroidale , (c) chiuso, (d) elicoidale, (e) ramificato.

Strutture ramificate a L, T, Y ed elicoidali riguardano, invece, principalmente i nanotubi a parete multipla. Nei nanotubi chiusi, le estremità sono chiuse da semifullereni.

I MWNT, in particolare, presentano anche geometrie non tubolari come le nanofibre di carbonio e le strutture a bamboo. Le nanofibre (**Carbon Nano Fibre**), o nanofilamenti, sono strutture fibrose le cui dimensioni variano dai 5 ai 100 μm di lunghezza e dai 5 ai 100 nm di diametro. Si tratta di “placchette” di grafite impilate l’una sull’altra con uno spazio tra ogni coppia in modo diverso, dando luogo a forme diverse. In generale si individuano tre grandi famiglie a seconda dell’angolo esistente tra l’asse del filamento e il piano degli strati di grafite. Si possono, quindi, distinguere le fibre “platelet”, in cui la grafite è perpendicolare all’asse, “herringbone” (o “a spina di pesce”) e tubolari, in cui gli strati sono paralleli all’asse.

Una delle caratteristiche più rilevanti di queste strutture è la presenza di un gran numero di bordi che costituiscono siti adatti alle interazioni chimiche e fisiche e in particolare all’adsorbimento. Questa funzione si esplica nei riguardi dell’idrogeno che ha molecola abbastanza piccola per essere ospitata negli spazi tra gli strati di grafite che misurano circa 3.4 Å, ma non degli altri gas come l’ossigeno e l’azoto.

Nelle strutture a bamboo strati limitati di grafene sono orientati perpendicolarmente all’asse del tubo, per cui queste strutture sono analoghe alle nanofibre. Nei bamboo “herringbone” i piccoli nanotubi chiusi formano un angolo rispetto all’asse del tubo, mentre nei bambolo tubolari l’angolo rispetto all’asse è nullo.

Un altro tipo di nanostruttura funzionale è, infine, la struttura ibrida peapod, che consiste nell'inserimento all'interno di un nanotubo di una catena molecolare unidimensionale. A partire dalle prime strutture peapod realizzate inserendo C_{60} all'interno dei nanotubi, sono stati sintetizzati diverse strutture peapod-fullerene e peapod-nonfullerene attraverso le transizioni di fase da vapore e da liquido.

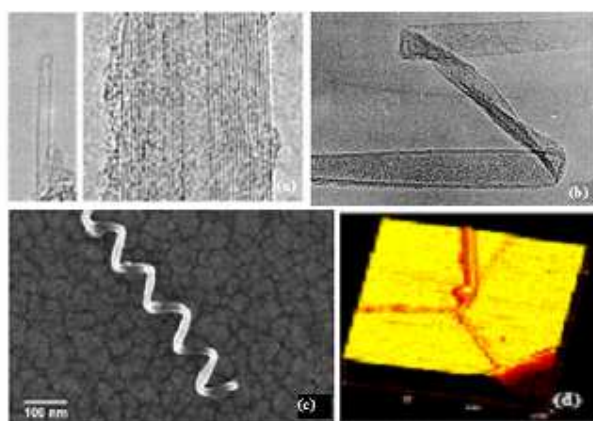


Figura 1.8 Immagini TEM relative a SWNT e MWNT chiusi (a) [8], MWNT curvo (b) [9], MWNT elicoidale (c) [10], MWNT ramificato a Y (d) [11].

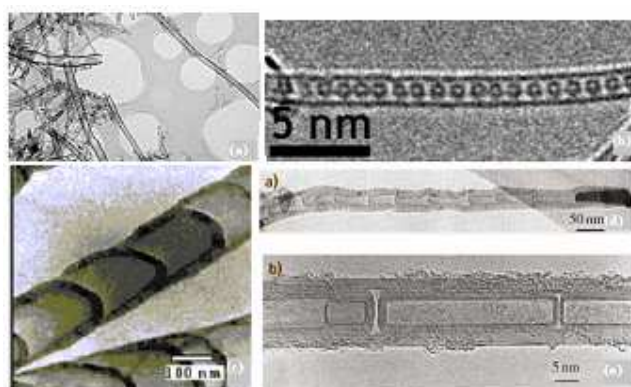


Figura 1.9 Immagini TEM. Nanofibra in carbonio (a) [11], peapod con C_{60} (b) [12], MWNT bamboo (c) [13], herringbone (d) e tubolare (e) [14].

1.5 Proprietà elettroniche

Per studiare le proprietà elettroniche dei nanotubi si parte dalle proprietà del foglio bidimensionale di grafite. In figura 1.10 sono riportati i vettori primitivi del reticolo esagonale del grafene e quelli del reticolo reciproco.

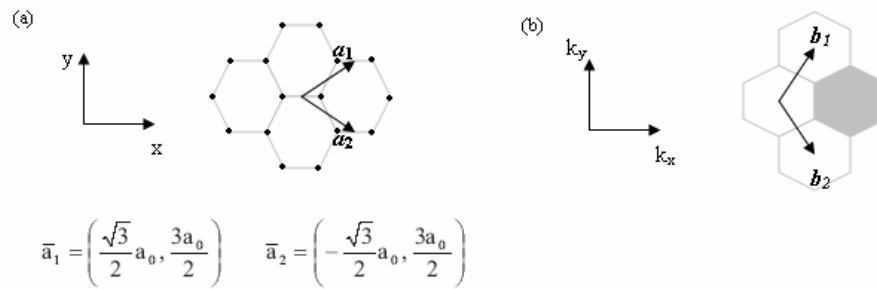


Figura 1.10 Reticolo diretto (a) e reticolo reciproco (b) del foglio di grafite. L'esagono in grigio rappresenta la prima zona di Brillouin in del foglio di grafite bidimensionale.

Quando la cella bidimensionale di grafite si ripiega in forma cilindrica a formare il nanotubo, la condizione di stazionarietà dell'onda associata all'elettrone quantizza il vettore d'onda $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ lungo la circonferenza del tubo:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi q, \quad q \text{ intero} \quad (1.4)$$

In termini delle componenti k_x e k_y risulta

$$(na_{1x} + ma_{2x})k_x + (na_{1y} + ma_{2y})k_y = 2\pi q$$

da cui, assumendo come riferimento la scelta di vettori primitivi del reticolo esagonale riportata in figura 1.10,

$$k_x = \frac{4\pi q}{a(n+m)\sqrt{3}} - \frac{n-m}{\sqrt{3}(n+m)} k_y$$

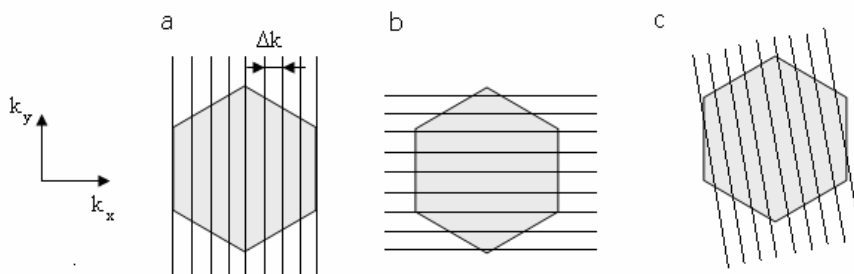


Figura 1.11 Vettori d'onda permessi per un nanotubo (a) armchair, (b) zig-zag e (c) chirale.

Per mezzo della condizione (1.4), quindi, nello spazio del reticolo reciproco si osservano delle linee di quantizzazione spaziate di un valore

$$\Delta k = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a|C|} = \frac{2}{D}$$

che dipende esclusivamente dal diametro del tubo. In figura 1.11 sono riportati i vettori d'onda ammissibili per ciascun tipo di nanotubo.

Nell'approssimazione di elettrone fortemente legato, l'equazione di dispersione in termini di (k_x, k_y) è (figura 1.12)

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^{1/2} \quad (1.5)$$

in cui $a = 0.246$ nm e $\gamma = 2.5 - 3.2$ eV [15-22]. Se le linee di quantizzazione relative al foglio di grafite avvolto a cilindro attraversano i vertici dell'esagono, in corrispondenza dei quali le bande di valenza e di conduzione si toccano, il nanotubo presenta un comportamento metallico in quanto caratterizzato da band-gap nullo. Altrimenti si comporta da semiconduttore. In particolare si è dimostrato che il nanotubo ha comportamento metallico se $n - m = 3q$, mentre si comporta da semiconduttore se $n - m \neq 3q$. Ciò suggerisce che un terzo dei nanotubi è di tipo metallico, due terzi di essi sono semiconduttori.

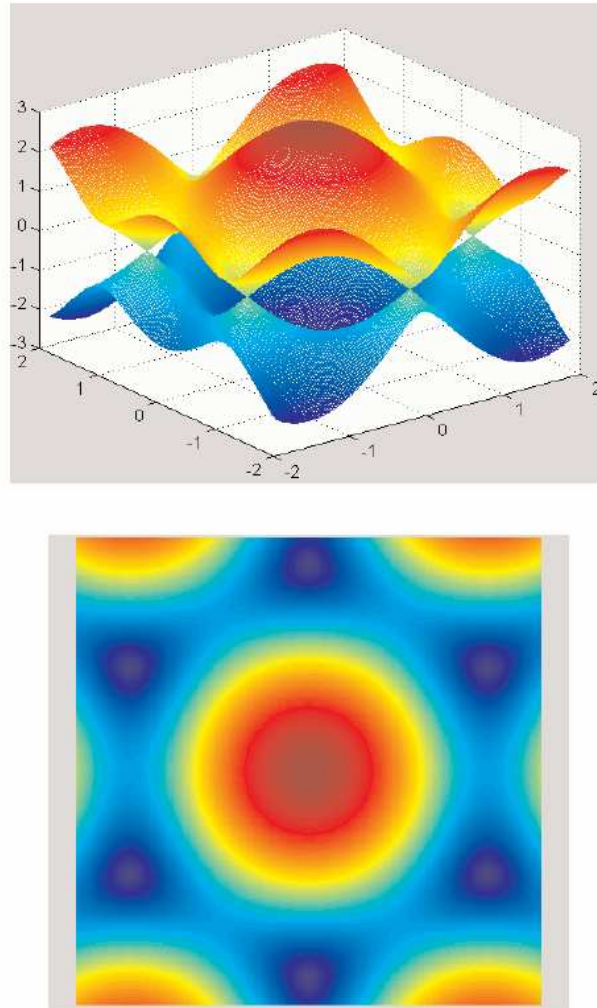


Figura 1.12 Diagramma per la relazione di dispersione relativa al grafene [14].

Nei nanotubi semiconduttori, la distanza tra il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza corrisponde al gap energetico

$$\Delta E_{gap} = \frac{2a_0\gamma}{D} \quad (1.6)$$

con $a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$, $\gamma = 2.9$ eV e D diametro. Per un nanotubo con $D = 1.4$ nm risulta $\Delta E_{gap} \sim 1$ eV, in accordo con le osservazioni sperimentali. La reibridazione dei legami σ e

π dovuta alla curvatura provoca l'apertura di un piccolo band-gap ($\sim 0,202$ eV) per i nanotubi non metallici di dimensioni minori ($D < 1.5$ nm). L'allargamento del band-gap aumenta con il diminuire del diametro.

Si può accettare in generale la condizione $n - m = 3q$ per la metallicità dei nanotubi e il band-gap e la struttura prevista dal modello π -orbitale, a meno che i SWNT non si intreccino a formare strutture a strisce o danno luogo a MWNT. In tal caso, infatti, l'interazione tra i tubi induce interessanti proprietà [15]. Per i tubi semiconduttori nelle strutture a corda, il band-gap è ridotto del 40%, e tutti i tubi semiconduttori in un MWNT tendono ad essere semi-metallici come la grafite a causa del band-gap ridotto, particolarmente in quelli con diametro maggiore, e della ricombinazione delle coppie lacuna-elettrone. La maggior parte degli esperimenti su campioni di MWNT, in effetti, mostrano la loro dominante natura metallica o semimetallica.

Le proprietà di conduttività dei nanotubi vengono studiate, in particolare, perché in determinate condizioni essi si comportano come conduttori balistici, nei quali, cioè, non c'è scattering degli elettroni che attraversano il nanotubo, e quindi la conduzione avviene senza che il CNT si scaldi. Dalla teoria dei tubi conduttori balistici, in particolare, la conduttanza di un SWNT, una struttura a corda di SWNT o di un MWNT, risulta essere quantizzata e indipendente dalla lunghezza del tubo, a temperatura ambiente. Queste proprietà rendono i nanotubi interessanti per lo sviluppo di "nanocavi" o "cavi quantici" e per sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica. I CNT sono il primo candidato nel passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica. I superconduttori, infatti, richiederebbero temperature di elio liquido e azoto ($\sim -7 - 180$ °K) economicamente svantaggiose.

Per la conduttanza di un SWNT, un MWNT o una struttura di SWNT a corda risulta

$$G = G_0 M = (2e^2 / h) M \quad (1.7)$$

in cui $G_0 = (12.9 \text{ K}\Omega)^{-1}$ e M tiene conto di eventuali processi che influenzano la conduzione. Per un SWNT perfetto ($M = 2$) e il valore di resistenza secondo la 1.7 è $6.45 \text{ K}\Omega$, mentre il valore misurato sperimentalmente è $\sim 10 \text{ K}\Omega$ [16]. La resistività misurata per strutture a corda di SWNT e per MWNT, diminuisce con la temperatura, e i valori a temperatura ambiente sono compatibili o inferiori alla resistività della grafite ($\sim 0.4 \text{ }\Omega\text{m}$) [17].

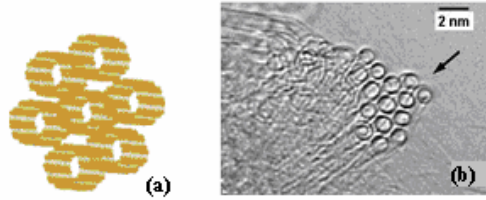


Figura 1.13 Struttura a corda di SWNT (a). Immagine TEM di una struttura a corda di 15 nanotubi (b) realizzata da P.M. Ajayan and F. Banhart.

Uno studio particolare, infine, è dedicato alle proprietà elettroniche dei nanotubi eterogenei, specialmente curvi e ramificati. Queste strutture contengono delle giunzioni tra nanotubi diversi che possono essere metallici o semiconduttori. In corrispondenza delle giunzioni esistono stati localizzati, mentre lontano da queste regioni il nanotubo presenta la sua struttura a banda e densità degli stati. Gli stati localizzati sono generati dai pentagoni ed ettagoni inseriti nel reticolo esagonale. Inoltre, la maniera in cui è realizzata la giunzione può incidere sulla simmetria della conduzione.

1.6 Proprietà ottiche ed opto-elettroniche

Le proprietà ottiche ed opto-elettroniche dei nanotubi possono essere descritte a partire dalla struttura a bande o dalla densità degli stati. La densità degli stati unidimensionale per un SWNT può essere determinata dalla densità degli stati per la grafite ed assume la seguente espressione:

$$\rho(\epsilon) = \frac{4}{l} \frac{2}{\sqrt{3}\gamma a} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} g(\epsilon, \epsilon_m) \quad (1.8)$$

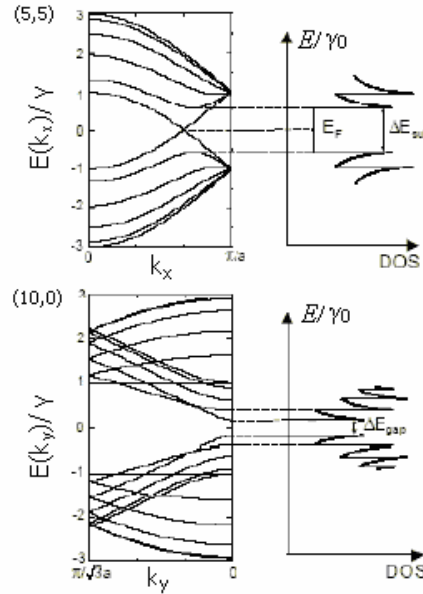


Figura 1.14 Diagramma a bande e densità degli stati rispettivamente per un nanotubo armchair e zig-zag semiconduttore [14].

in cui

$$g(\varepsilon, \varepsilon_m) = |\varepsilon| / \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_m^2}, \quad |\varepsilon| > |\varepsilon_m|$$

$$g(\varepsilon, \varepsilon_m) = 0, \quad |\varepsilon| < |\varepsilon_m|$$

$$|\varepsilon_m| = \frac{|3q - n + m| \gamma a}{\sqrt{3}D}$$

In corrispondenza della quantizzazione delle bande lungo la circonferenza del tubo, la densità degli stati presenta dei massimi che si dicono singolarità di van Hove (VHS). La separazione tra le prime singolarità immediatamente al di sopra e al di sotto del livello di Fermi, può essere indicata con ΔE_{sub} e risulta essere [14]:

$$\Delta E_{\text{sub}} = \frac{3a_0\gamma}{D} \quad (1.9)$$

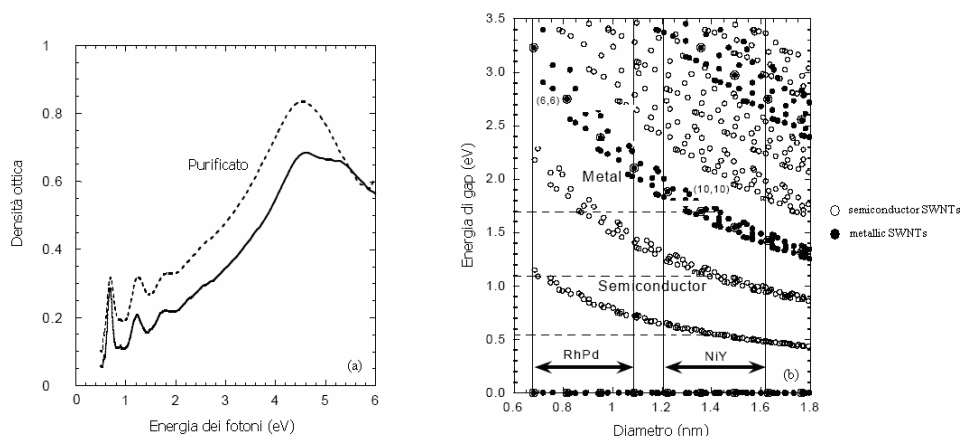


Figura 1.15 Spettro di assorbimento di SWNT sintetizzati con NiY catalizzatore (a). Energie di gap tra i picchi della DOS calcolate per $\gamma = 2.75$ eV (b) [20].

La curva continua in figura 1.15.a mostra lo spettro ottico di assorbimento di SWNT sintetizzati usando NiY come catalizzatore [18], in cui si osservano tre larghi picchi di assorbimento a 0.68, 1.2 e 1.7 eV. E' possibile accertare che i picchi non sono dovuti né all'assorbimento dei catalizzatori metallici rimasti nel campione né allo scattering della luce nella fuliggine. Eliminando sia il catalizzatore che la fuliggine mediante un'operazione di purificazione controllata con l'utilizzo di immagini TEM e diffrazione ai raggi X, lo spettro mostra, infatti, lo stesso aspetto dello spettro iniziale. Questo conferma che la struttura dello spettro è caratteristica dei SWNT. Le predizioni teoriche sono in buon accordo con ciò che viene fuori dalle osservazioni sperimentali. Calcolando le energie di gap tra i picchi della densità degli stati in funzione del diametro per i tubi superiori a (5,5) viene fuori il grafico di figura 1.14.b, dal quale i SWNT sintetizzati a partire da NiY mostrano picchi di assorbimento a 0.55, 1.1 e 1.7 eV. La posizione del primo picco si discosta maggiormente dal valore teorico perché buona parte dell'intensità ottica è trasferita ai legami a causa della struttura quasi unidimensionale dei nanotubi.

La lunghezza d'onda di assorbimento/emissione di un tubo semiconduttore ($= hc/E$) varia tra 300 e 3000 nm ovvero dall'ultravioletto al vicino infrarosso, per cui trovano potenziali applicazioni in dispositivi ottici come laser blu e rivelatori all'infrarosso.

Accanto al fenomeno della fluorescenza, sono state osservate sia per SWNT che per MWNT, proprietà opto-elettroniche di emissione indotta elettricamente e fotoconduttività. Gli elettroni e le lacune iniettate all'interno di un SWNT semiconduttore rimangono confinati nella struttura del tubo. Se il loro momento totale è zero, si ricombinano rilasciando l'energia di ricombinazione sotto forma di radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda che dipende dal diametro del tubo e tipicamente nell'infrarosso. Rispetto ad un diodo LED, che richiede la realizzazione di una giunzione p-n mediante drogaggio, un SWNT emettitore di luce non richiede drogaggio e, inoltre, consente il controllo dell'intensità di emissione e della posizione dello spot lungo l'asse del nanotubo. Il processo inverso consiste nella produzione di corrente elettrica all'interno di un SWNT mediante la fotoeccitazione del nanotubo, per cui un SWNT può essere utilizzato come canale di conduzione in un transistor FET.

L'emissione luminosa da parte di MWNT può avvenire per mezzo degli elettroni introdotti nei nanotubi ad esempio mediante un STM. La radiazione emessa ha una lunghezza d'onda tra 600 e 1000 nm, e l'emissione è associata agli stati localizzati nelle punte dei tubi [19], come nel caso in cui l'emissione coincide con il fenomeno dell'emissione di campo, quando gli elettroni lasciano la punta dei nanotubi per effetto tunnel in presenza di campi elettrici applicati relativamente bassi, amplificati dalle dimensioni "a punta" dei nanotubi.

1.7 Proprietà meccaniche ed elettromeccaniche

Secondo calcoli teorici e misure sperimentali i nanotubi di carbonio possono essere più duri del diamante con la resistenza in tensione ed il modulo di Young più elevati e sono i candidati ideali per la preparazione di materiali compositi ad elevata prestazione.

La forza e la rigidità dei CNT sono il risultato dei legami σ carbonio-carbonio presenti nella grafite. Questo tipo di legame è già il più resistente in natura, e nel ripiegamento dei fogli di grafite a formare la struttura cilindrica dei tubi, la componente assiale del legame si rafforza notevolmente. La presenza di difetti in particolare gioca un ruolo fondamentale nei processi di rottura per trazione, perché in assenza di difetti è necessario vincere nello stesso istante le forze di coesione di tutta la superficie perpendicolare alla direzione di trazione.

Tabella 1.1 Proprietà meccaniche dei nanotubi

	Modulo di Young (GPa)	Resistenza a trazione (GPa)	Densità (g/cm ³)
MWNT	1200	~150	2.6
SWNT	1054	75	1.3
fascio di SWNT	563	~150	1.3
Grafite	350	2.5	2.6
Acciaio	208	0.4	7.8

J. Lu and J. Han, Int. J. High Speed Electron. Sys. 9, 101 (1998)

La tabella 1.1 riporta il modulo di Young e la resistenza a trazione calcolati per un SWNT, una fascia di SWNT e un MWNT: i valori sono in buono accordo con quelli osservati in media negli esperimenti.

Per effettuare la caratterizzazione delle proprietà meccaniche generalmente è necessario controllare la crescita dei nanotubi, sia SWNT sia MWNT, in particolare la loro lunghezza, il diametro e l'allineamento. Inizialmente molti studi sul comportamento di MWNT isolati erano stati eseguiti da Michael Treacy della NEC e M. Gibson dell'Università dell'Illinois-Urbana, facendo ricorso alla microscopia a trasmissione elettronica e misurando l'ampiezza delle vibrazioni termiche. I valori ottenuti per il modulo di Young ricadevano in un intervallo piuttosto ampio a causa delle incertezze sperimentali.

Di recente il modulo di Young e la resistenza a trazione vengono, invece, misurati direttamente sottoponendo a uno stiramento fasci contenenti migliaia di nanotubi: in pratica dopo aver fissato il fascio dalle estremità si misura la deformazione in funzione della forza assiale applicata. Questo generalmente viene eseguito depositando una goccia della sospensione contenente i nanotubi su una membrana: i nanotubi diffondono sui pori e l'interazione attrattiva che si stabilisce fissa i tubi al substrato. La curva sforzo-deformazione si ottiene tramite osservazioni TEM, SEM e AFM dei profili delle sezioni trasversali dei tubi, da cui poi si determinano il diametro, la lunghezza e la deformazione. La deformazione δ di un fascio è data dall'equazione

$$\delta = FL^3/(EI) \quad (1.10)$$

in cui F è la forza applicata, L la lunghezza, E il modulo elastico, I il momento di inerzia. La pendenza della curva fornisce direttamente il modulo elastico dei tubi, una volta noti lunghezza e raggio. Il modulo di Young può essere calcolato come semplice media dei valori relativi ad ogni singolo tubo del fascio.

Sia gli esperimenti che i calcoli teorici dimostrano che il modulo di Young dei SWNT dal diametro dei tubi, mentre è indipendente dalla loro chiralità. Il valore più alto, di circa 1 TPa, è relativo a tubi con diametro tra 1 e 2 nm [20]. Per un MWNT, in particolare, occorre tener conto anche dell'interazione intertubo, che si aggiunge al più alto dei valori tra i SWNT che compongono il tubo, per cui il modulo elastico di un MWNT è superiore a qualsiasi SWNT. I valori tipici secondo i calcoli teorici e le misure sperimentali sono compresi tra 1.1 e 1.3 TPa [20]. La forza di van der Waals non incide nel caso di fasci di SWNT. Al fine di verificare il numero di tubi rotti, si ricorre alla misura della conduttività elettrica contemporaneamente alle osservazioni dei profili delle sezioni trasversali dei tubi. La teoria e gli esperimenti dimostrano che i nanotubi di carbonio possono sostenere fino al 15 % di deformazione tensile prima di rompersi, con flessioni fino a 110° (fig. 1.16) [7]. La resistenza a trazione di un singolo CNT può raggiungere i 150 GPa, assumendo il modulo di Young pari a 1 TPa. Mentre il modulo elastico dei singoli CNT del fascio può essere calcolato come media dei valori relativi ai singoli tubi, ciò non è possibile per la resistenza a trazione. Infatti, in seguito a una sollecitazione meccanica il tubo più debole del fascio si rompe per primo e la redistribuzione del carico aumenta la deformazione dei tubi rimanenti fino alla rottura del secondo tubo più debole, e così via. Ovviamente questo processo abbassa il valore della resistenza a trazione del fascio e conseguentemente il valore che se ne deriva per i singoli tubi.

Le deformazioni incidono sulle proprietà elettroniche dei nanotubi, in particolare, sui nanotubi di tipo metallico. Utilizzando un approccio simile a quello della caratterizzazione delle proprietà elettroniche dei nanotubi a partire dai fogli di grafite, in cui si tenga conto delle deformazioni del reticolo, si ottiene la relazione

$$\Delta E_{gap} = \Delta E_{gap_0} + \text{sgn}(2p+1) 3\gamma [(1+\nu) (\cos 3\theta)\epsilon_l + (\sin 3\theta)\epsilon_r] \quad (1.11)$$

in cui ΔE_{gap_0} è l'espressione (1.6), θ è l'angolo chirale del tubo, ϵ_l e ϵ_r sono rispettivamente le deformazioni tensile e di torsione, ν è il rapporto di Poisson, $p = (n - m) - 3q$.

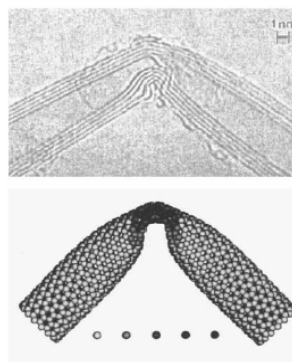


Figura 1.16 Risultati numerici e sperimentali che dimostrano la resistenza eccezionale dei nanotubi alle deformazioni [7].

Un SWNT armchair, intrinsecamente metallico, è caratterizzato dall'apertura di un band-gap in presenza di torsione. Il tubo metallico di tipo zig-zag, invece, è caratterizzato dall'apertura di un band-gap in presenza di tensione, mentre un tubo metallico chirale diventa semiconduttore in presenza di entrambi i tipi di deformazione. Gli esperimenti confermano le proprietà elettromeccaniche previste dalla teoria, e la stessa può essere estesa alla flessione, in corrispondenza della quale trazione e compressione si annullano lungo la circonferenza del tubo.

1.8 Proprietà termiche e termoelettriche

Le proprietà termiche dei nanotubi di carbonio sono simili a quelle della grafite e del diamante a temperature elevate, mentre si osserva un comportamento anomalo alle basse temperature.

A temperature $T > 100$ K il calore specifico di SWNT, fasci di SWNT e MWNT, dipendono dalla temperatura in maniera molto vicina alla dipendenza lineare della grafite, che presenta un calore specifico di circa 700 mJ/gK [20]. A temperature più basse, invece, si osserva un comportamento differente dalla grafite e dal diamante, dovuto agli effetti di quantizzazione dei fononi. Il calore specifico è pari a 0.3 mJ/gK per un SWNT (10,10) rispetto al calore specifico circa nullo della grafite, mentre per un MWNT o un fascio di MWNT varia tra 2 e 10 mJ/gK [20].

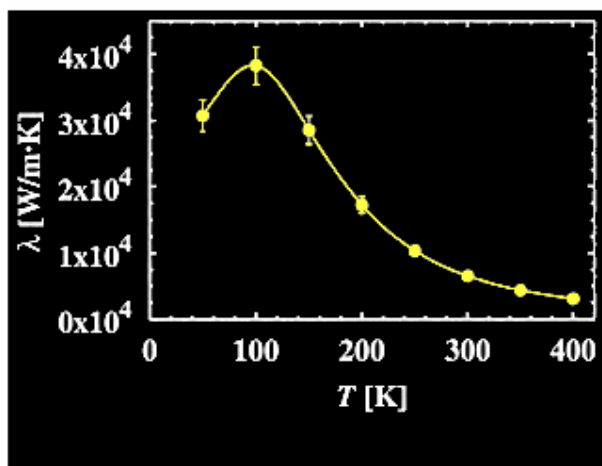


Figura 1.17 Conduttività termica dei CNT in funzione della temperatura secondo Berbere et al.

Per quanto riguarda la conduttività termica, misure di conduttività su grossi campioni di SWNT e MWNT mostrano un comportamento simile alla grafite per MWNT. La conduttività termica a temperatura ambiente di strutture a “corda” di SWNT e di MWNT lungo la direzione assiale potrebbe variare tra 600 e 6000 W/mK, e dalle misure sperimentali vengono fuori valori superiori a 3000 W/mK per un singolo MWNT [23, 24]. Per SWNT, J. Hone, M. Withney e A. Zettle hanno suggerito un andamento lineare della conduttività in funzione della temperatura per temperature superiori a 7 K, proponendo un modello alle basse temperature per il quale:

$$K_{zz} = \sum C v_z^2 \tau \quad (1.12)$$

in cui K_{zz} è la pendenza della curva, C il calore specifico, v_z è la velocità del suono (1,2 e 0,8 10^6 cm/s) e τ è il tempo di rilassamento ($\sim 10^{-11}$ s) [20]. Successivamente Berber ed i suoi collaboratori hanno stabilito un andamento lineare per temperature inferiori a 100 K, dove la conduttività tocca un picco di 37000 W/mK, seguito da una forte diminuzione fino a raggiungere i 3000 W/mK a circa 400 K [25]. Oltre a dipendere dalla temperatura, la conduttività termica dipende dalla lunghezza dei nanotubi, dal raggio e dalla loro chiralità, per cui è possibile realizzare dispositivi nanometrici con differenti conduttività utilizzando nanotubi con diversa chiralità.

La potenza termoelettrica

$$TEP = \Delta V / \Delta T \quad TEP = \Delta V / \Delta T$$

in cui V è la tensione termoelettrica e T è la temperatura, dipende linearmente dalla temperatura, con pendenza positiva e negativa rispettivamente per tubi drogati di tipo p e n. A temperatura ambiente si aggira intorno ai $280 \mu\text{V/K}$ per un SWNT semiconduttore e $80 \mu\text{V/K}$ per un MWNT [21]. Come per le proprietà elettromeccaniche, le proprietà termoelettriche variano in maniera significativa da campione a campione per film e fasci di SWNT e MWNT.

1.9 Proprietà chimiche ed elettrochimiche

Per la loro sensibilità alle interazioni chimiche, i nanotubi di carbonio trovano numerose applicazioni di tipo chimico ed elettrochimico. Di seguito vengono analizzate le proprietà chimiche più interessanti dei CNT.

1.9.1 Apertura

Le estremità dei nanotubi di carbonio chiusi sono chimicamente più reattive delle pareti dei tubi, per la presenza di pentagoni o catalizzatori metallici nel reticolo dei semifullereni che chiudono i nanotubi, oltre che per il loro maggiore raggio di curvatura. L'apertura delle estremità dei CNT avviene mediante un processo di ossidazione che consiste nella reazione dei semifullereni con acidi ossidanti come HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HClO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$. Alle estremità dei tubi restano attaccati, in seguito a tali reazioni, gruppi carbossilici ($-\text{COOH}$), ossidrilici ($-\text{OH}$) o altri gruppi funzionali.

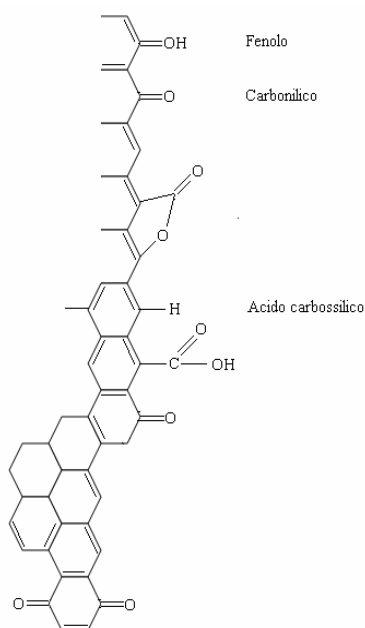


Figura 1.18 Possibili gruppi chimici alle estremità aperte del nanotubo.

1.9.2 Bagno e Riempimento

I nanotubi possono essere immersi in bagni di HNO_3 , S, Cs, Rb, Se e diversi ossidi come Pb e Bi_2O_2 , mentre risultano idrofobi e non mostrano attitudine a bagni in solventi acquosi. Per la loro struttura essi sono caratterizzati da forti proprietà di capillarità, per cui è possibile inserire questi agenti all'interno dei tubi mediante la pressione capillare, proporzionale a $1/D$.

L'inserimento di materiali e la realizzazione di reazioni chimiche nel volume dei nanotubi, consente di ottenere nuovi materiali compositi con opportune proprietà e funzionalità. L'introduzione di agenti che non costituiscono composti di bagno avviene applicando una pressione più elevata della pressione capillare, oppure mediante il processo cosiddetto di inserimento a vuoto.

Diversi metalli e specie molecolari sono stati inseriti nel volume di SWNT. La struttura più regolare si forma quando il C_{60} viene inserito all'interno dei tubi dando luogo ai cosiddetti peapod-fullerene. Se l'inserimento avviene mediante processo di bagno, nanotubi e fullereni

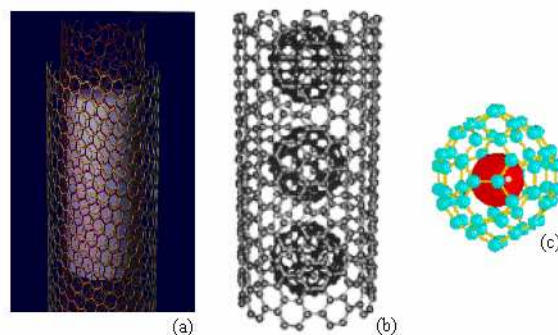


Figura 1.19 SWNT (a) riempito, (b) peapod , (c) fullerene “endohedral”.

vengono inseriti in un solvente che non dissolve né i CNT né i fullereni, come la CO₂ supercritica [22]. In tali condizioni è energeticamente favorevole l'ingresso dei fullereni nel nanotubo. Nel processo di inserimento a vuoto, nanotubi e fullereni vengono immessi insieme all'interno di un contenitore a 10⁻⁵ mbar . Mantenendoli a 200-600 °C per ore o persino giorni, i nanotubi finiscono per essere riempiti dai fullereni.

Calcoli teorici [23] e misure sperimentali [24], dimostrano che le molecole all'interno dei nanotubi incidono leggermente sulla struttura a bande dei tubi. L'inserimento di fullereni vuoti e di fullereni che a loro volta contengono atomi o molecole di tipo metallico, producono rispettivamente drogaggio di tipo p e n.

1.9.3 Adsorbimento e trasferimento di carica

Il rapporto elevato superficie-volume rende i nanotubi di carbonio teoricamente ideali per l'adsorbimento. Notevoli capacità di assorbimento di ossigeno sono già state osservate sperimentalmente, e studi teorici relativi all'adsorbimento di diverse altre molecole gassose dimostrano che l'adsorbimento dipende dai siti e dalla molecola del gas. Il processo di adsorbimento che caratterizza i SWNT organizzati in fasci, avviene inizialmente in corrispondenza delle scanalature tra i tubi e dei canali interstiziali, successivamente sulla superficie esterna convessa dei singoli tubi che costituiscono il fascio. Nel caso dei MWNT i due stadi corrispondono a condensazioni sulla superficie dei nanotubi.

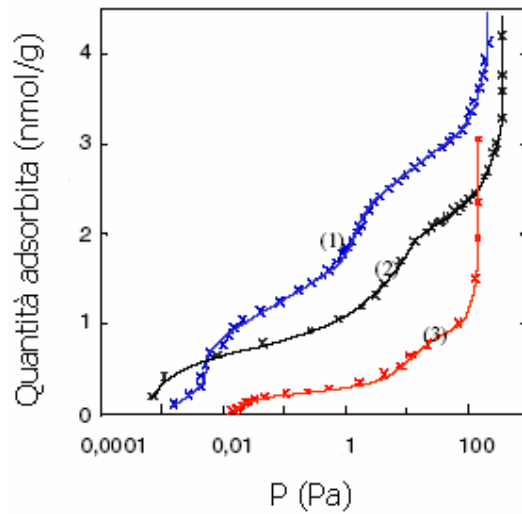


Figura 1.20 Isotherma di adsorbimento di (1) Kr a 77 K, (2) Xe a 110 K e (3) Cl₄ a 224 K [25].

La distanza di equilibrio calcolata tra le molecole del gas e il nanotubo più vicino varia tra 0.193 nm per NO₂ e 0.332 nm per Ar. I calcoli dimostrano, inoltre, che l'adsorbimento di alcune molecole incide sulle struttura elettronica dei tubi, modificando il livello di Fermi e la densità degli stati. La conduttanza dei nanotubi cambia e, in effetti, ciò è stato osservato nell'adsorbimento di O₂ e C₆H₁₂ [25]. Ciò rende i CNT adatti ad essere utilizzati come sensori chimici.

1.9.4 Drogaggio, Intercalazione e Modifica delle pareti

Mentre il drogaggio dei nanotubi di carbonio mediante ossigeno e C₆H₁₂ è già stato osservato, si cerca di realizzare il drogaggio di tipo p e n dei nanotubi anche rispettivamente con boro e azoto.

Reazioni di intercalazione di metalli alcalini ed alogeni con nanotubi di carbonio, invece, sono utilizzati rispettivamente per migliorare la conduttività dei tubi metallici e per immagazzinamento di carica o energia. Le osservazioni sperimentali ed i calcoli teorici, infatti, dimostrano che questi agenti entrano all'interno dei tubi o dei loro siti difettivi, migliorando la capacità elettrochimica di trasferire e conservare carica. In effetti, reazioni

di riduzione ed ossidazione danno luogo ad un flusso di elettroni che genera e accumula carica, con una capacità elettrochimica notevole.

La modifica della morfologia delle pareti dei tubi, chimicamente meno reattive delle estremità, avviene spesso mediante irraggiamento con fasci di ioni, che rompono i legami carbonio-carbonio e introducono difetti nella struttura dei tubi. Sono molto interessanti, in particolare, le interazioni non covalenti con le pareti dei tubi, tra le quali rientra l'attacco degli acidi nucleici, compreso il DNA, e la copertura delle superfici con i polimeri, che migliora la solubilità dei CNT.

Bibliografia

- [1] R. Feynman, "There's plenty of room TEP = $\Delta V/\Delta T$ m at the bottom" (1959).
- [2] Drexler K.E., "Molecular engineering: an approach to the development of general capabilities of molecular manipulation" (1981).
- [3] Drexler K.E. (1986), "Engines of Creation" (1986)
- [4] S. Iijima, Nature, 354,56 (1991).
- [5] H. W. Kroto et al., Nature, 318, 162 (1985).
- [6] A. Krishnan et al., Phys. Rev. B, 58 (1998).
- [7] Erik T. Thostensona, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou, Composites Science and Technology 61 (2001) 1899–1912.
- [8] disponibile su www.Nature.com
- [9] www.staff.uni-mainz.de/.../MWNT-bending.jpg
- [10] K. Hernadi, Zeolites,17 (1996) 416
- [11] Martin-Gullon, I., Vera, J., Conesa, J.A., González, J.L., Merino, C. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. Carbon 44 (8), pp. 1572-1580, 2006.
- [12] www.nanocenter.umd.edu/.../images/peapod.jpg
- [13] Nanotechnology 3rd lecture Univ.-Ass. DI Dr. techn. Ilie C. Gebeshub
- [14] A.G. Pierri, A. Giorgio, Carbon Nanotubes: characterization of electronic properties and applications, La Comunicazione (2005).
- [15] P. Delaney et al., Nature, 391, 466 (1998).
- [16] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, Nature, 356, 776 (1992).
- [17] B.T. Kelly, Physics of graphite, Applied Science, London (1981).
- [18] J. Hone et al., Science, 289, 1730 (2000).
- [19] J.M. Bonard et al., Phys. Rev. Lett., 81,1441(1998).
- [19] J.P. Salvetat, Appl. Phys. A,69,255 (1999):
- [20] W. Li et al., Phys. Rev. B, 59, R2514 (1999).
- [21] J. Hone et al., Phys. Rev. Lett., 87, 215502 (2001).
- [22] S. Berber, Y.K. Kwon, and D. Tomànek, "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes", Phys. Rev. Lett. 84 (2000).

- [23] A. Rochefort ,Electronic and transport properties of carbon nanotube peapods,Phys. Rev. B 67, 115401 2003).
- [24] T. Shimada, T. Okazaki, R. Taniguchi, T. Sugai, H. Shinohara, K Suenaga, Y. Ohno, S. Mizuno, S. Kishimoto, T. Mizutani, Appl. Phys. Lett. 81, 4067 (2002)
- [25] M. Kruger et al., N.J. of Phys., 5, 138 (2003).

Capitolo 2:

Sintesi e purificazione dei CNT

Una delle tecniche di produzione dei nanotubi di carbonio è la tecnica della scarica ad arco che consentì ad Iijima di osservare per la prima volta CNT. Si trattava di strutture fullereniche di tipo tubolare, che lo scienziato giapponese osservò per mezzo di un microscopio elettronico a trasmissione ad altissima risoluzione nella fuliggine prodotta in una scarica ad arco tra due elettrodi di grafite. Dal 1991, anno della scoperta dei primi CNT, sono state introdotte diverse altre tecniche di fabbricazione, per cui attualmente la sintesi primaria di SWNT e MWNT comprende generalmente, oltre alla tecnica della scarica ad arco, le tecniche di ablazione laser e deposizione chimica da vapore (CVD), ed il metodo elettrochimico in fase liquida. Durante la sintesi dei nanotubi vengono prodotte impurità in forma di particelle metalliche catalitiche, carbonio amorfo e fullereni non tubolari, che richiedono una fase successiva di purificazione.

2.1 Scarica ad arco

Il diagramma schematico dell'apparato di produzione dei CNT mediante la tecnica della scarica ad arco (Arc Discharge) è riportato in figura 2.1. Due barre di grafite vengono utilizzate come elettrodi all'interno di una camera in presenza di gas inerte. Quando la pressione all'interno della camera si è stabilizzata, viene applicata tra le barre di grafite una differenza di potenziale fino all'accensione della scarica. L'elettrodo positivo viene gradualmente avvicinato a quello negativo in modo da mantenere tra anodo e catodo un gap costante mentre l'anodo si consuma. L'energia è sufficiente a vaporizzare l'anodo e si forma tra gli elettrodi un plasma di atomi e piccoli agglomerati ad alta temperatura, detti cluster, alcuni dei quali condensano in nanotubi depositandosi sull'elettrodo negativo. Una volta raggiunto lo spessore richiesto del materiale che si deposita sul catodo, la differenza di potenziale viene spenta e la macchina è lasciata raffreddare. I due parametri più importanti da tenere in considerazione sono il controllo della corrente di arco e la selezione

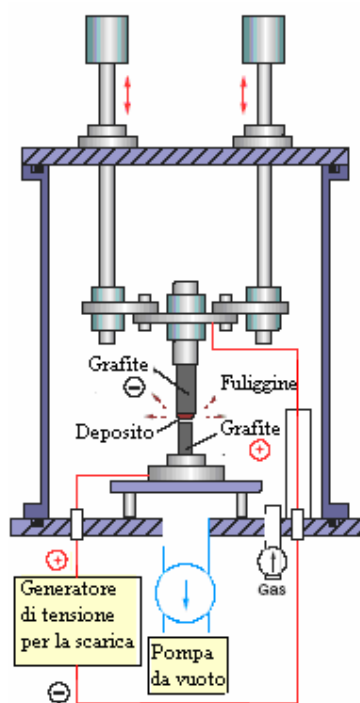


Figura 2.1 Diagramma schematico della scarica ad arco.

ottimale della pressione del gas inerte, che aumenta la velocità della deposizione, e viene inserito nella camera dopo aver inizialmente creato il vuoto mediante una pompa opportuna. Le temperature di crescita sono, in ogni caso, maggiori rispetto a tutti gli altri metodi di fabbricazione dei CNT, il che garantisce la migliore cristallinità e perfezione dei tubi. Tuttavia, è difficile produrre CNT allineati e occorre utilizzare tecniche parzialmente modificate per la produzione economica in larga scala.

2.1.1 Sintesi di MWNT

Se entrambi gli elettrodi sono realizzati in grafite, il prodotto principale della scarica ad arco è costituito da MWNT. L'assenza di particelle catalitiche rispetto alla sinterizzazione di SWNT, consente di evitare processi di purificazione mediante acido pesante, per cui i MWNT risultano abbastanza privi di difetti.

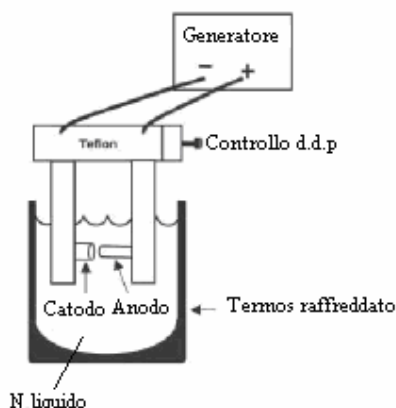


Figura 2.2 Diagramma schematico della scarica ad arco in azoto liquido.

I primi MWNT di alta qualità, con diametro di 2–20 nm e lunghezza di parecchi micrometri, in quantità a livello del grammo [1], sono stati sintetizzati in presenza di elio ad una pressione di 500 torr. Applicando una differenza di potenziale agli elettrodi di circa 20 V il materiale che si deposita sull'elettrodo negativo consiste di due o più shell di carbonio insieme ad una serie di impurità. I processi di purificazione comportano modifiche alla struttura dei MWNT e alterazione delle pareti, per cui negli anni sono state introdotte una serie di varianti della tecnica della scarica ad arco mediante le quali si riescono ad ottenere MWNT con elevato grado di purezza, e quanto più a basso costo in larga scala. Il diametro interno di questi MWNT è compreso tra 1 e 3 nm, mentre il diametro esterno è dell'ordine di 10 nm.

La scarica ad arco in azoto liquido (figura 2.2), ad esempio, consente di sintetizzare MWNT altamente cristallini con la possibilità di produzione di massa senza la necessità di utilizzare gas inerte e garantire pressioni basse. Il prodotto di reazione contiene fino al 70 % di MWNT, nei quali la spettroscopia rivela l'assenza dell'azoto [2].

Con la tecnica della scarica ad arco in campo magnetico (figura 2.3.a), la sintesi viene controllata mediante l'azione di un campo magnetico attorno al plasma utilizzando elettrodi di grafite estremamente pura (> 99.999 %). Si producono, in tal modo, MWNT altamente puri (> 95 %) senza ulteriori purificazioni che alterano le pareti [3].

La produzione di massa, destinata alla fabbricazione dei materiali compositi, avviene abbastanza economicamente anche mediante la tecnica della scarica ad arco rotante (figura 2.3.b), in cui la rotazione aumenta il volume e la temperatura .

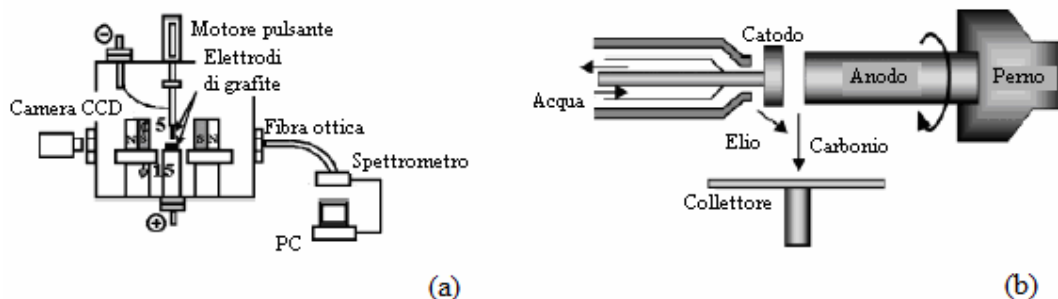


Figura 2.3 Diagramma schematico della scarica ad arco (a) in campo magnetico e (b) rotante.

Con una velocità di rotazione pari a 5000 rpm il prodotto di reazione contiene il 60% di MWNT a 1025 °C ed il 90% a 1150 °C [4].

2.1.2 Sintesi di SWNT

Per ottenere SWNT con la tecnica della scarica ad arco, gli elettrodi vengono drogati con una piccola quantità di particelle catalitiche metalliche che, dunque, si ritrovano nel materiale depositato insieme alle altre impurità. Utilizzando un miscuglio gassoso di metano a 10 torr ed argon a 40 torr, ad una corrente di 200 A ed una differenza di potenziale di 20 V, Ijima e Ichihashi hanno sintetizzato per primi SWNT, con diametro di circa 1 nm [5]. Utilizzando successivamente elettrodi in carbonio e particelle catalitiche di Co, Ni, e Fe con una corrente di 95–105 A ed elio a 100–500 torr, sono stati sintetizzati SWNT con diametro di circa 1.2 nm con particelle catalitiche di Co [6], mentre con un composto catalitico (Ni–Co, Co–Y o Ni–M), elio a pressione di 660 mbar, una corrente d’arco di 100 A ed una differenza di potenziale di 30 V, sono state prodotte strutture a corda con diametro di 5–20 nm [7]. Mediante il metodo della scarica ad arco modificato, che utilizza FeS al posto della grafite, sono stati sintetizzati SWNT con dimensioni maggiori puri al 80% del volume [8]. Si tratta di esperimenti che hanno mostrato risultati molto variabili anche utilizzando particelle catalitiche dello stesso tipo. La quantità e la qualità dei nanotubi ottenuti dipende da una serie di parametri, quali la concentrazione del metallo, il tipo di gas, la corrente di scarica e la geometria del sistema.

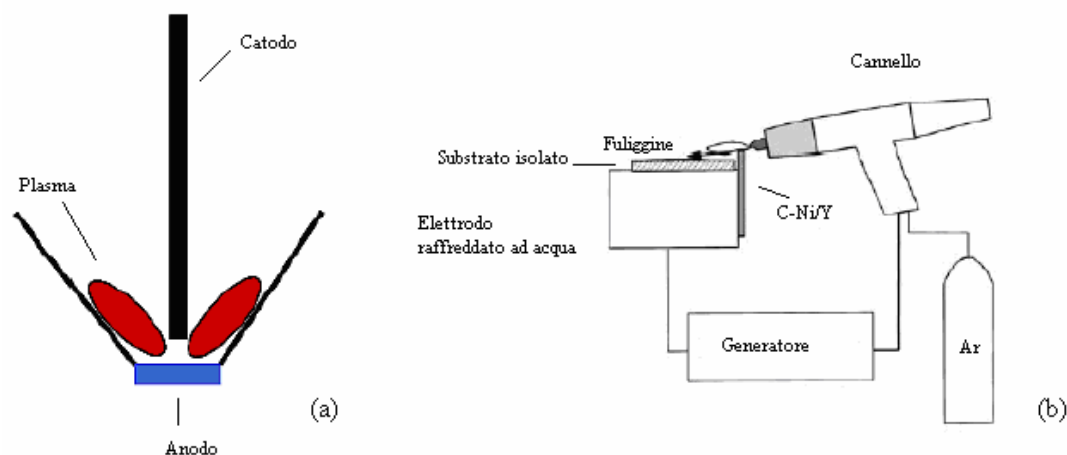


Figura 2.4 Anodo a “cappello” (a), sintesi in aria aperta (b).

La concentrazione delle particelle metalliche catalitiche incide sulla qualità dei nanotubi, perché la presenza di tali particelle nel prodotto di reazione richiede processi di purificazione in acido che alterano la struttura dei tubi. La forte concentrazione di particelle, in particolare se queste sono di Co e Mo, incide anche sul diametro dei tubi, che si riduce tra 0.6 e 1.2 nm [9].

La scelta del gas inerte consente di controllare leggermente il diametro dei SWNT perché la conduttività termica ed il coefficiente di diffusione del gas incidono sulla condensazione degli atomi di carbonio e del metallo nei pressi del catodo. Ad esempio, è stato osservato che il diametro dei nanotubi diminuisce di circa 0.2 nm se il rapporto argon-elio aumenta del 10 %, rispetto alla presenza del solo argon che contribuisce alla formazione di SWNT con diametro di 1.2 nm [10].

La distanza tra anodo e catodo può essere modificata fino a produrre un forte vortice attorno al catodo che accresce la vaporizzazione dell’anodo e la formazione dei nanotubi, mentre l’utilizzo di una particolare geometria dell’anodo può migliorare la resistenza all’ossidazione dei SWNT. Realizzando una struttura a cappello (figura 2.4.a), infatti, lo spettro Raman dei nanotubi dimostra la presenza di un numero ridotto di difetti rispetto ai metodi convenzionali [11].

Una variante particolarmente interessante dal punto di vista economico è, infine, la sintesi ad arco in aria aperta (figura 2.4.b) utilizzando un cannello per saldatura che incide sul bordo del target di grafite, drogata con Ni e Y e fissata ad un substrato. Attraverso il

cannello il processo avviene in presenza del flusso di argon e la fuliggine prodotta dalla vaporizzazione del target si deposita sul substrato. Si ottengono tubi con diametro di 1.32 nm [12], ma evidentemente in piccole quantità perché parte della fuliggine si disperde in aria e parte del carbonio si ossida [12].

2.2 Ablazione laser

La tecnica dell'ablazione laser o vaporizzazione laser (**Pulsed Laser Vaporization**) per la produzione dei nanotubi è stata utilizzata per la prima volta nel 1996 da Smalley et al. [13]. Facendo incidere intensi impulsi laser su di un target di carbonio, la spettroscopia di massa aveva messo precedentemente in evidenza la presenza di fullereni, la cui identificazione non era però stata possibile per le quantità troppo ridotte. Il gruppo di Smalley riuscì a produrre grosse quantità di fullereni C_{60} solo all'interno di una fornace ad elevata temperatura, giungendo successivamente alla produzione di nanotubi di carbonio a parete singola. Il diagramma schematico dell'apparato di sinterizzazione dei CNT mediante ablazione laser è riportato in figura 2.5.

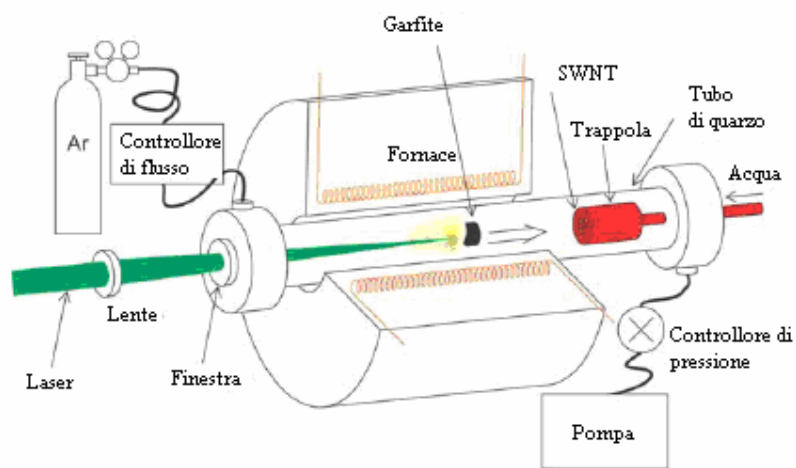


Figura 2.5 Diagramma schematico dell'ablazione laser.

Un fascio laser tipicamente YAG o CO₂ viene introdotto tramite una finestra all'interno di un tubo di quarzo, e focalizzato verso un target di grafite eventualmente drogato con particelle catalitiche di Co, Ni, Fe o Y, localizzato al centro della fornace che contiene il tubo. Il target viene vaporizzato in presenza di un gas inerte ad alta temperatura (500–1000 °C). Pressione e flusso del gas vengono mantenuti costanti, per mezzo di un sistema di controllo, tipicamente a 1 cm/s e 500 torr rispettivamente. I CNT prodotti nella vaporizzazione della grafite, insieme alle particelle catalitiche e le altre impurità, vengono convogliati e raccolti su una trappola raffreddata ad acqua, mentre la superficie di vaporizzazione è mantenuta quanto più fresca possibile spostando il fuoco del laser o muovendo il target. Quando il vapore di grafite si raffredda, molecole ed atomi di carbonio condensano rapidamente formando cluster contenenti fullereni. Le particelle catalitiche condensano meno rapidamente ed attaccano i cluster impedendo la loro chiusura in strutture chiuse ed aprendo persino quelle già formate. A partire da questi cluster si ha la crescita di molecole tubolari e la formazione, quindi, dei nanotubi di carbonio, fin quando le particelle catalitiche non saranno divenute troppo grandi, il raffreddamento non consenta più la diffusione del carbonio lungo la superficie delle particelle catalitiche o le particelle siano state rivestite dal carbonio quel tanto da non poter assorbire ulteriormente.

2.2.1 Sintesi di SWNT

Come per la tecnica della scarica ad arco, la sintesi di SWNT richiede rispetto alla produzione dei MWNT, l'utilizzo di particelle catalitiche, tipicamente di Co, Ni, Fe o Y.

Ad una temperatura di circa 1200 °C Thess et al. [14] hanno sintetizzato inizialmente SWNT in fasci e strutture a corda, con diametro di 5–20 nm e lunghezza di 10–100 nm, a partire da un target di carbonio. Utilizzando target di grafite a 1470 °C sono stati prodotti successivamente SWNT con diametro di 1.3–1.4 nm [15], mentre SWNT con diametro di 1.4 nm e con una resa del 20–30 % sono stati ottenuti mediante laser continuo [15].

Il diametro dei SWNT può essere controllato modificando la temperatura della fornace, la natura delle particelle catalitiche ed il flusso del gas nel tubo. Temperature più elevate garantiscono la formazione di SWNT con diametro maggiore [17] così come l'utilizzo di particelle di Ni-Y, mentre particelle di Rh-Pd riducono il diametro dei tubi [18].

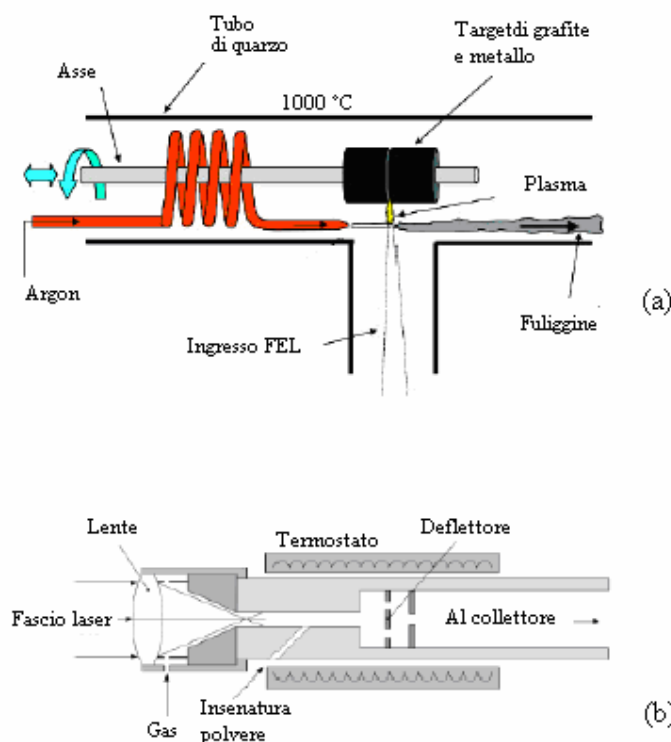


Figura 2.6 Diagramma schematico dell'ablazione FEL (a), di polvere da laser continuo (b).

Per la buona qualità dei nanotubi sintetizzati mediante l'ablazione laser, si è cercato di introdurre le opportune varianti che consentissero una produzione su larga scala. Nel metodo dell'ablazione laser da fascio elettronico (**F**ree **E**lectron **L**aser) ultra veloce (figura 2.6.a), la frequenza degli impulsi (75 MHz) aumenta notevolmente rispetto ai laser convenzionali.

Un getto di argon preriscaldato è posto in corrispondenza di un target rotante, e porta via il vapore di carbonio dalla direzione di incidenza del laser. La fuliggine contenente i SWNT viene raccolta su di un collettore freddo posto di fronte al target. Con tale tecnica il prodotto massimo è di 45 g/h, con lunghezza d'onda di 3000 nm, temperatura di 1000 °C e particelle di Ni-Co. I SWNT prodotti in fasci hanno diametro di 1–1.4 nm [19]. Nella tecnica dell'ablazione di polvere da laser continuo (figura 2.6.b), il fascio di un laser continuo di 2 KW da CO₂ in presenza del flusso di argon o azoto, incide sulla polvere di grafite e particelle catalitiche caratterizzata da una maggiore conduttività termica. Il prodotto è di 5 g/h e contiene il 20–40 % di SWNT con diametro di 1.2–1.3 nm [20].

2.2.2 Sintesi di MWNT ed altre nanostrutture

Per quanto riguarda la produzione di MWNT, si riesce a sintetizzare multistrati di MWNT con un angolo di punta di 15–20° mediante ablazione laser ad alto vuoto con grafite pura. La grafite viene sparsa su di un substrato di silicio e la crescita dei nanotubi avviene alla temperatura elevata del substrato [2].

Oltre alla produzione di SWNT e MWNT, la tecnica dell'ablazione laser consente di sintetizzare anche particolari nanostrutture denominate nanopunte a parete singola (**Single-Walled Nano Horns**), piccole particelle di carbonio vuote, presenti nella fuliggine da laser a CO₂ [21] e che possono essere utilizzate come supporto per le particelle catalitiche. Nella loro sinterizzazione gli impulsi laser hanno lunga durata (pochi millisecondi).

2.3 Deposizione chimica da vapore

Poiché il volume dei campioni prodotto sia dalla tecnica della scarica ad arco che dall'ablazione laser sono limitate dalle dimensioni della sorgente di carbonio, la produzione in larga scala dei nanotubi di carbonio è spesso più conveniente mediante la tecnica di deposizione chimica da vapore (**Chemical Vapor Deposition**). Oltre alla produzione in larga scala, le tecniche di CVD sono ideali per la sintesi di nanotubi singoli da utilizzare come sonde nei microscopi a forza atomica, poiché le punte dei CNT che crescono su substrati di silicio, sono tre volte più piccole rispetto alle punte dei nanotubi assemblati meccanicamente.

I CNT si formano dalla decomposizione di un idrocarburo allo stato di vapore in presenza di un catalizzatore, mediante una sorgente di energia che tipicamente è un fascio di elettroni, un plasma o un avvolgimento resistivo riscaldato per effetto Joule. Si tratta di un processo continuo in cui la sorgente di carbonio viene continuamente rimpiazzata dal gas fluente. La sorgente di energia frantuma le molecole in specie radicali reattive, a temperature comprese tra 500 e 1200 °C. Le specie reattive diffondono verso un substrato riscaldato e rivestito da particelle di catalizzatore, al quale rimangono legate formando i nanotubi di carbonio.

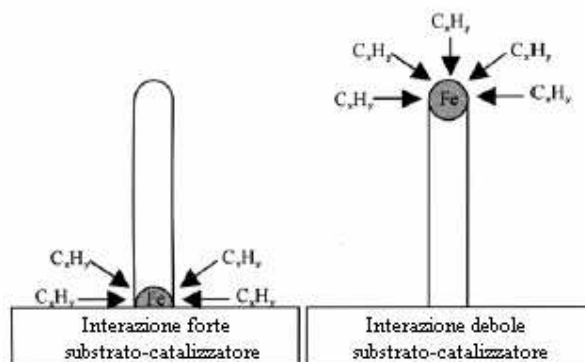


Figura 2.7 Modelli probabili di crescita dei CNT mediante le tecniche di CVD.

La tecnica era stata utilizzata nel 1959 per la produzione di fibre e filamenti di carbonio, e dopo la scoperta dei nanotubi di carbonio da parte di Iijima, è stata utilizzata per la sintesi di SWNT e MWNT utilizzando benzene, acetilene, etilene, e metano come idrocarburi, e nanoparticelle di Fe, Co e Mo come catalizzatori. La dimensione e il tipo di particelle catalitiche, l'idrocarburo utilizzato e la temperatura, costituiscono i parametri principali della crescita dei nanotubi. Gli esperimenti dimostrano che la crescita di MWNT è favorita dalla maggior parte degli idrocarburi utilizzati ed a temperature tra 600 e 900 °C, mentre la formazione di SWNT richiede l'utilizzo di idrocarburi stabili (tra cui CO e CH₄) a temperature tra 900 e 1200 °C, presumibilmente perché il loro diametro è minore e comporta una maggiore curvatura ed energia di formazione. Al crescere della temperatura, inoltre, aumentano la densità e la velocità di crescita dei CNT che, dunque, risultano allineati verticalmente. Le particelle catalitiche sono generalmente di Fe, Ni o Co o di organometallici solidi come ferracene, cobaltocene e nichelocene; le loro dimensioni risultano incidere sul diametro dei nanotubi.

I modelli probabili di crescita dei CNT nelle diverse tecniche di sintesi da CVD che sono state sviluppate, dipendono dal tipo di interazione tra il catalizzatore ed il substrato. Se l'interazione è forte, le particelle catalitiche costituiscono la radice dei CNT, mentre in presenza di interazione debole le particelle sono sollevate dai CNT in crescita e favoriscono la crescita dei nanotubi alla punta (figura 2.7).

2.3.1 CVD da plasma

La sintesi di CNT mediante CVD stimolata da plasma (**Microwave Plasma Enhancement CVD**) consiste nella produzione di una scarica a bagliore all'interno di una camera o di una fornace di reazione, mediante una tensione alternata ad alta frequenza applicata tra due elettrodi. In figura 2.8 è riportato il diagramma schematico di un tipico apparato di CVD da plasma. Il substrato è posto sull'elettrodo più basso, mentre il gas di reazione viene inserito durante la scarica in corrispondenza dell'elettrodo superiore.

La crescita dei nanotubi di carbonio avviene per mezzo della scarica a bagliore generata dal generatore ad alta frequenza, sulle particelle catalitiche di dimensioni nanometriche preparate mediante lo sputtering del catalizzatore sul substrato e l'incisione chimica. Il materiale catalizzatore incide fortemente sul diametro, la velocità di crescita, lo spessore delle pareti e la struttura microscopica dei nanotubi.

Utilizzando un composto CO_2 e CH_4 come gas di reazione e particelle catalitiche di Fe su di un substrato di Si a temperature tra 300 e 350 °C, sono stati sintetizzati MWNT allineati verticalmente con diametro di 15 nm. In particolare, la percentuale maggiore (50%) di nanotubi nel prodotto di reazione, si ha a temperature inferiori a 330° C [22].

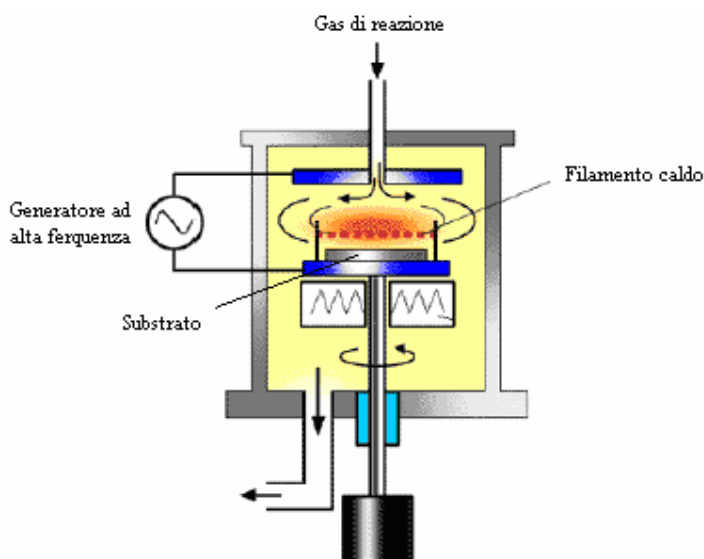


Figura 2.8 Diagramma schematico dell'apparato di CVD da plasma.

2.3.2 CVD termica

Il diagramma schematico dell'apparato di sintesi dei CNT mediante CVD termica è riportato in figura 2.9. Il catalizzatore metallico (Fe, Ni, Co o una loro lega) viene depositato su di un substrato che successivamente viene attaccato in una soluzione di HF in acqua distillata e inserito in un tubo di quarzo all'interno di una fornace da CVD. Riscaldando il film di metallo catalizzatore mediante in gas di NH_3 ad una temperatura tra 750 e 1050 °C, si ha la formazione sul substrato di particelle catalitiche di dimensioni nanometriche sulle quali avviene la crescita di MWNT mediante la sintesi CVD. Utilizzando Fe come catalizzatore il diametro dei nanotubi dipende dallo spessore del film, e varia tra 30 e 40 nm o tra 100 e 200 nm, per uno spessore rispettivamente di 13 nm e 27 nm [23].

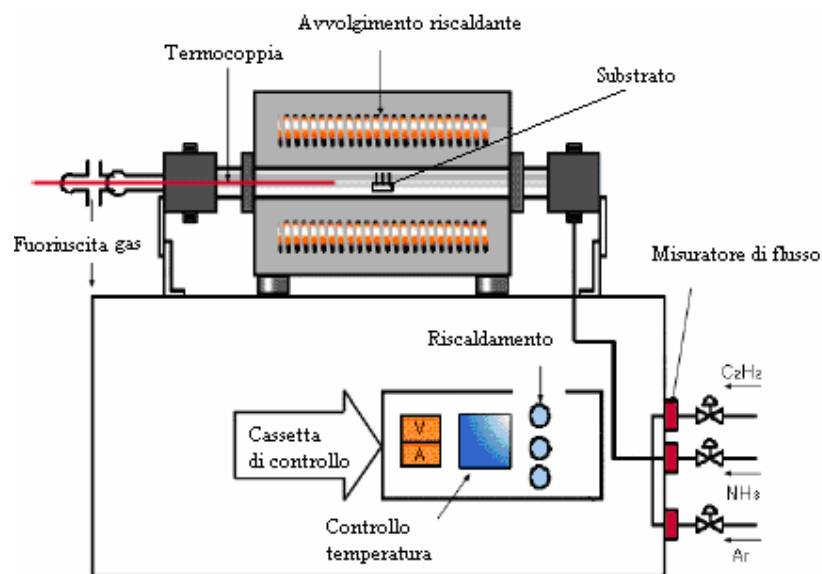


Figura 2.9 Diagramma schematico dell'apparato di CVD termica.

2.3.3 CVD catalitica ad alcool

La tecnica della CVD catalitica ad alcool (**Alcohol Catalytic CVD**) consente di sintetizzare in larga scala SWNT di buona qualità abbastanza economicamente. Alcool allo stato di vapore, tipicamente metanolo ed etanolo, reagiscono con particelle catalitiche di ferro e cobalto presenti su di un substrato di zeolite, a temperature relativamente basse di circa 550°C. Vengono in tal modo prodotti radicali ossidrili che danno luogo ai nanotubi di carbonio. Il diametro dei SWNT è circa 1 nm [24] e la temperatura di reazione consente di realizzare la crescita ACCVD direttamente sui dispositivi semiconduttori.

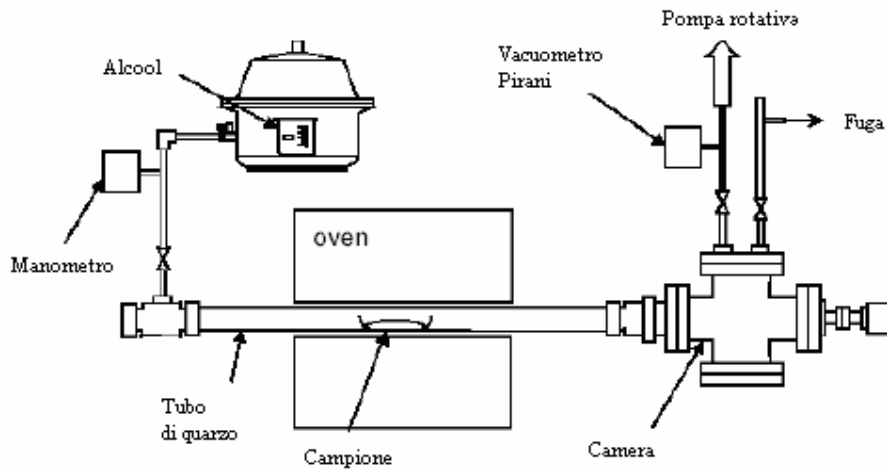


Figura 2.10 Diagramma schematico dell'apparato di CVD termica.

2.3.4 Crescita solo in fase di vapore

La sintesi di CNT mediante la tecnica di crescita in fase di vapore consente di utilizzare gas di reazione e catalizzatore senza l'utilizzo di un substrato. Il diagramma schematico dell'apparato di sintesi dei CNT è riportato in figura 2.11. Il carbonio catalitico viene vaporizzato in corrispondenza di una prima fornace a temperatura relativamente bassa.

In corrispondenza di una seconda fornace il carbonio decomposto diffonde sulle particelle catalitiche che si formano nella vaporizzazione e vengono sintetizzati come CNT. Utilizzando ferracene come catalizzatore, si ottengono SWNT con diametro di 2–4 nm e MWNT con diametro tra 70 e 100 nm [25].

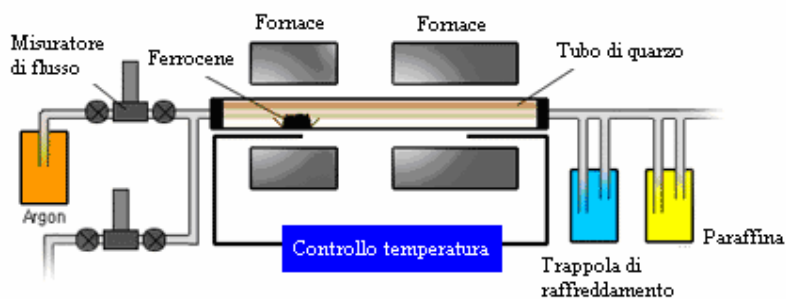


Figura 2.11 Diagramma schematico dell'apparato di crescita in fase di vapore.

2.3.5 CVD termica laser

Nella CVD termica con laser (**Laser CVD**) un composto di catalizzatore Fe carbonile e gas di reazione viene decomposto termicamente per mezzo di un fascio laser da CO_2 continuo all'interno di un reattore, e si ha la crescita dei nanotubi di carbonio sulle particelle catalitiche di ferro. Utilizzando un composto di $\text{Fe}(\text{CO})_5$, etilene ed acetilene, su di un substrato di Si, si producono SWNT con diametro tra 0.7 e 2.5 nm e MWNT con diametro tra 30 e 80 nm [26].

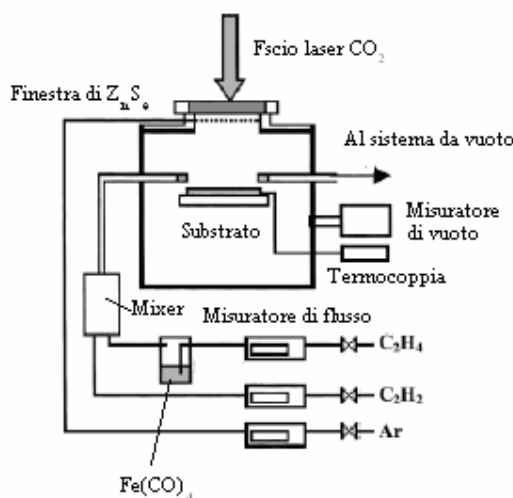


Figura 2.12 Diagramma schematico dell'apparato CVD termica laser.

2.3.6 Processo di disproportionamento CO ad alta pressione

Si tratta di un processo di sintesi catalitica di SWNT mediante il flusso di $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e CO all'interno di un reattore riscaldato. Le dimensioni dei nanotubi possono essere controllati per mezzo della pressione del CO e il processo è particolarmente adatto alla produzione in larga scala dei SWNT.

Il diagramma schematico dell'apparato di sintesi è riportato in figura 2.13. Il diametro medio dei SWNT prodotti mediante tale tecnica di CVD è circa 1.1 nm, e sono stati sintetizzati nanotubi con diametro minimo di 0.7 nm.

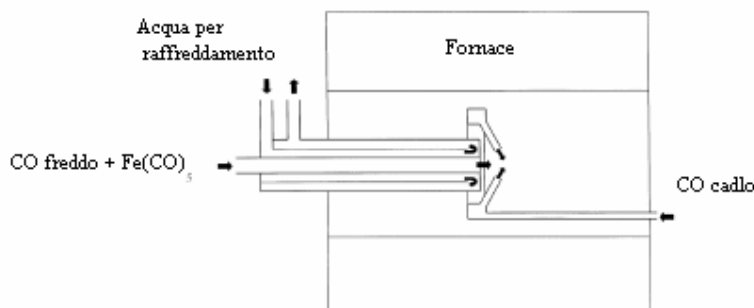


Figura 2.13 Diagramma schematico dell'apparato di disproporzionamento CO ad alta pressione (High Pressure CO disproportionation).

Il prodotto di reazione contiene in media il 70 % di SWNT. Quanto più aumentano temperatura e pressione tanto minore è il diametro dei SWNT e la purezza del prodotto di reazione [27].

2.4 Metodo elettrochimico in fase liquida

La sintesi dei nanotubi di carbonio mediante elettrolisi in fase liquida, avviene in una soluzione salina contenuta all'interno di un crogiolo di grafite o allumina. Se il crogiolo è realizzato in grafite, viene utilizzato come elettrodo positivo per il processo di elettrolisi, mentre una barra di grafite introdotta all'interno dell'elettrolita agisce da catodo. Nel caso in cui, invece, il materiale che costituisce il crogiolo è allumina, gli elettrodi sono costituiti da due barre di grafite inserite all'interno della soluzione salina. In entrambi i casi il catodo viene racchiuso da una guaina di ceramica per evitare il contatto elettrico tra anodo e catodo mediante il metallo sulla superficie dell'elettrolita. Il catodo viene progressivamente calato attraverso la guaina, man mano che l'elettrolisi ne provoca la corrosione, in modo da mantenere costante il potenziale agli elettrodi.

La cella è introdotta all'interno di un reattore tubolare chiusura ermetica, con un rivestimento raffreddato ad acqua e contenuto a sua volta in una fornace verticale riscaldata a 1600 °C [28]. Il diagramma schematico dell'apparato di elettrolisi in soluzione salina è riportato in figura 2.14.

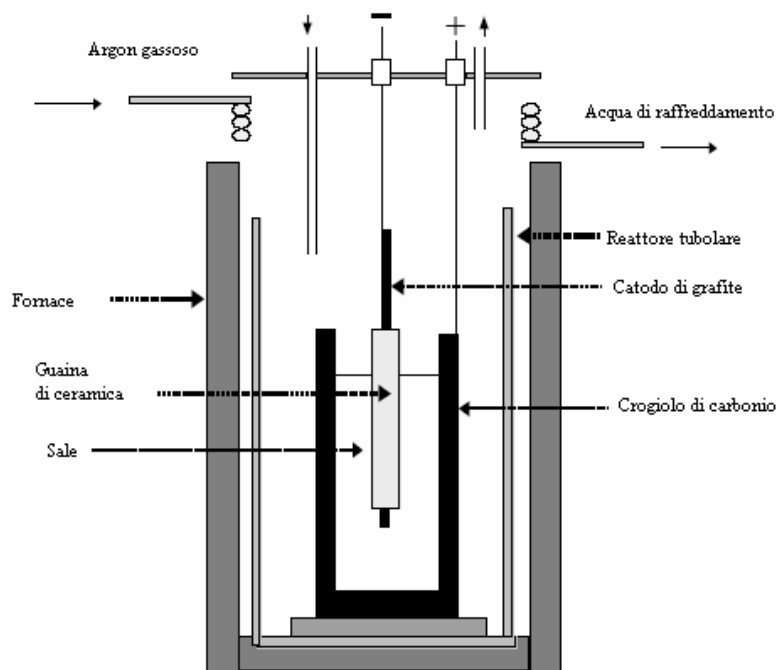


Figura 2.14 Diagramma schematico dell'apparato di elettrolisi in fase liquida.

Il sale si scioglie in presenza di argon all'interno del reattore, dopo che è stato tenuto a circa 250 °C per almeno due ore. Al termine del processo l'elettrolita è lasciato solidificare per il tempo necessario, il sale solidificato viene successivamente dissolto in acqua distillata e nei campioni estratti dal sale solidificato si osserva la presenza dei nanotubi. Utilizzando LiCl come elettrolita a 780 °C, con un potenziale al catodo compreso tra -1.5 e -3.0 [28], si ottengono MWNT e diverse nanoparticelle.

2.5 Purificazione

Tutte le tecniche di sintesi dei nanotubi di carbonio comportano la presenza nel prodotto di reazione di una serie di impurità insieme ai SWNT o MWNT. A seconda della tecnica di produzione dei CNT, può trattarsi di carbonio amorfo, metallo catalizzatore e piccoli fullereni, che incidono su gran parte delle proprietà dei nanotubi. Il processo di sintesi dei CNT richiede, dunque, una fase successiva di purificazione mediante una serie di tecniche

che essenzialmente agiscono per separare i CNT dalle impurità o per rendere più omogenea la distribuzione delle dimensioni dei nanotubi. Le tecniche più comunemente utilizzate comprendono ossidazione, trattamento con acido, temperaggio, ultrasuoni, separazione ferromagnetica, microfiltraggio, taglio e tecniche di funzionalizzazione.

2.5.1 Ossidazione

La rimozione delle impurità di tipo carbonaceo, dotate di elevato tasso di ossidazione, avviene in maniera efficiente mediante tecniche ossidanti. Tuttavia l'ossidazione distrugge il 95% del materiale iniziale e i campioni che restano richiedono temperaggio a temperature elevate (~ 2800 °C) [29]. Il processo è particolarmente efficiente nella purificazione dei SWNT, perché le particelle metalliche, che già hanno costituito il catalizzatore del processo di sintesi, agiscono come catalizzatore della reazione di ossidazione. Il metallo rimane intatto se l'ossidazione avviene in un ambiente umido con agenti ossidanti solubili, come H_2O_2 e H_2SO_4 [30]. L'efficienza della purificazione, che avviene generalmente in fase gassosa e in fase liquida, dipende fortemente dalla concentrazione di metallo, dal tempo di ossidazione, dall'ambiente, dagli agenti ossidanti e dalla temperatura. L'ossidazione in fase liquida realizzata da Hiura et al. [28] si è rivelata più omogenea rispetto alla purificazione in fase di gas, operata inizialmente da Ebbesen et al. [31], ed è stata utilizzata da Biro et al. in $KMnO_4/H_2SO_4$ anche per la purificazione dei MWNT [32].

2.5.2 Trattamento in acido

Il trattamento in acido consente l'eliminazione del metallo catalizzatore nei SWNT, dopo che la superficie metallica è stata esposta a ossidazione o vibrazioni ultrasoniche. Utilizzando HNO_3 e H_2SO_4 singolarmente ed in un composto, Kim et al. [33] sono riusciti ad ottenere SWNT lunghi meno di 2 μm purificati in maniera efficiente.

Anche l'acido cloridrico mostra un effetto molto debole sui SWNT e le altre particelle di carbonio. Harutyunyan et al. [34] hanno sviluppato un metodo di purificazione per SWNT

che utilizza il riscaldamento a microonde in aria seguito dal trattamento HCl. Il riscaldamento a microonde garantisce buoni risultati anche per i MWNT a temperature superiori a 180 °C [35].

2.5.3 Temperaggio

Portando i nanotubi di carbonio a temperature elevate (873-1873 °C) [36-37-38-39], il loro riarrangiamento consente l'eliminazione dei difetti. La temperatura elevata, tuttavia, provoca anche la pirolisi delle grafite e dei fullereni, oltre che lo scioglimento del metallo se il trattamento avviene in condizioni di vuoto [40]. Dunque, il processo di temperaggio costituisce una tecnica di purificazione dei SWNT oltre che di eliminazione dei difetti.

2.5.4 Ultrasuoni

La tecnica di purificazione mediante ultrasuoni consiste nella separazione di nanoparticelle mediante vibrazioni ultrasoniche che le rendono più disperse. Shelimov et al. hanno utilizzato un microfiltraggio con ultrasuoni per ottenere SWNT purificati da carbonio amorfo, fullereni e metallo al 90% [41]. Xu et al. hanno sviluppato un processo di purificazione di SWNT da CVD di monossido di carbonio [42] che comprende vibrazioni soniche, ossidazione e lavaggio. Le particelle catalitiche ferromagnetiche possono essere rimosse meccanicamente da una soluzione dei SWNT e particelle inorganiche (ZrO_2 e $CaCO_3$), mediante la presenza di poli magnetici [43] (figura 2.15.a).

2.5.5 Microfiltraggio

Bagnando i SWNT all'interno di una soluzione di CS_2 ed inserendo la soluzione in un filtro costituito da una fibra vuota che blocchi i SWNT, i fullereni che si saranno sciolti nella CS_2 possono essere separati dai nanotubi di carbonio [44]. Il diagramma schematico dell'apparato di microfiltraggio è riportato in figura 2.15.b.

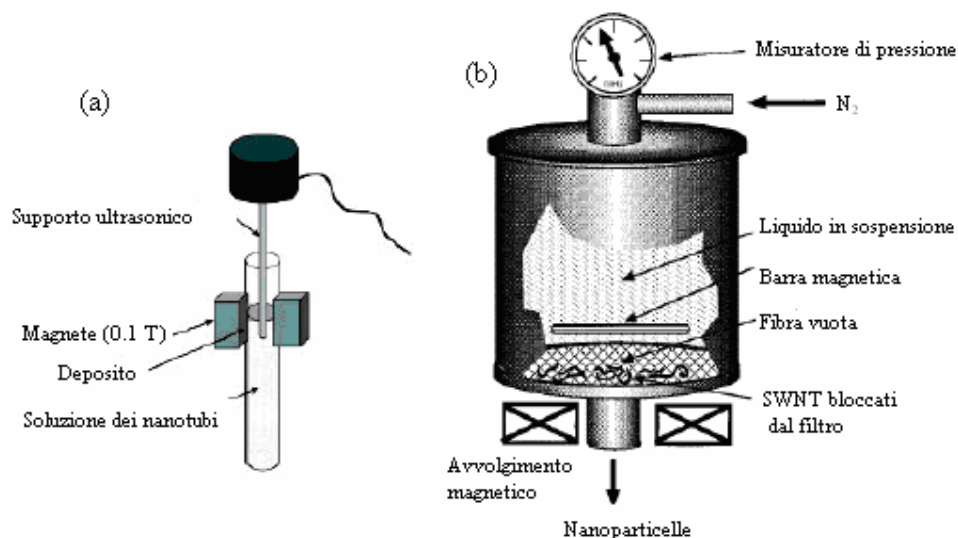


Figura 2.15 Diagramma schematico della tecnica degli ultrasuoni in campo magnetico (a), microfiltraggio (b).

2.5.6 Funzionalizzazione

Attaccando ai SWNT opportuni gruppi chimici, è possibile rendere i nanotubi più solubili delle impurità, eliminabili successivamente mediante filtraggio, mentre i gruppi funzionali possono essere rimossi dai SWNT mediante trattamento termico [45]. In particolare, la tecnica si presta bene ad un eventuale processo successivo di cromatografia, in cui i SWNT in soluzione attraversano una colonna di materiale poroso e vengono divisi in frazioni con una piccola distribuzione di lunghezza e diametro a seconda delle dimensioni dei pori attraverso i quali fluiscono.

Bibliografia

- [1] T. W. Ebbesen e P. M. Ajayan, Large scale synthesis of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 21, 3100-3103, 1992.
- [2] Jung, S. H., Kim, M. R., Jeong, S. H., Kim, S. U., Lee, O. J., Lee, K. H., Suh, J. H., and Park, C. K., *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 76, 2, 285-286, 2003.
- [3] Anazawa, Kazunori, Shimotani, Kei, Manabe, Chikara, Watanabe, Hiroyuki, and Shimizu, Masaaki, *Applied Physics Letters*, 81, 4, 2002.
- [4] Lee, Seung Jong, Baik, Hong Koo, Yoo, Jae eun, and Han, Jong hoon, *Diamond and Related Materials*, 11, 3-6, 2002.
- [5] S. Iijima e T. Ichihashi, "Growth model for carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, 21, 3100-3103, 1992.
- [6] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, e R. Beyers, "Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, 363, 305, 1993.
- [7] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, e J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*, 388, 756-758, 1997.
- [8] H. Zhu, B. Jiang, C. Xu, e D. Wu, "Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments", *Carbon*, 41, 12, 2393-2401, 2003.
- [9] Costa, Pedro, Xu, Cigang, Coleman, Karl, Sloan, Jeremy, and Green, Malcolm L H, 2002
- [10] Farhat, S., La Chapelle, M. L., Loiseau, A., Scott, C. D., Lefrant, S., Journet, C., and Bernier, P., *Journal of Chemical Physics*, 115, 14, 6752-6759, 2001.
- [11] Huang, H. J., Marie, J., Kajiura, H., and Ata, M., *Nano Letters*, 2, 10, 1117-1119, 2002.
- [12] Takikawa, H., Ikeda, M., Hirahara, K., Hibi, Y., Tao, Y., Ruiz, P. A., Sakakibara, T., Itoh, S., and Iijima, S., *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)*, 323, 1-4, 2002.
- [13] H. W. Kroto et al., *Nature*, 318, 162 (1993).
- [14] A. Thess et al., *Nature*, 363, 605 (1993).

- [15] Yudasaka, M., Yamada, R., Sensui, N., Wilkins, T., Ichihashi, T., and Iijima, S., *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 30, 1999.
- [16] Maser, W. K., Munoz, E., Benito, A. M., Martinez, M. T., de la Fuente, G. F., Maniette, Y., Anglaret, E., and Sauvajol, J. L., *Chemical Physics Letters*, 292, 4,5,6, 1998.
- [17] Bandow, S., et al., *Phys. Rev. Lett.*(1998) 80,17, 3779.
- [18] Kataura, H., et al., *Carbon* (2000) 38,11-12, 1691.
- [19] Eklund, P. C., Pradhan, B. K., Kim, U. J., Xiong, Q., Fischer, J. E., Friedman, A. D., Holloway, B. C., Jordan, K., and Smith, M. W., *Nano Letters*, 2, 6, 2002.
- [20] Bolshakov, A. P., Uglov, S. A., Saveliev, A. V., Konov, V. I., Gorbunov, A. A., Pompe, W., and Graff, A., *Diamond and Related Materials*, 11, (3-6), 2002.
- [21] Iijima, S., et al., *Chem. Phys. Lett.*(1999) 309 (3-4), 165.
- [22] Huang, H. J., Marie, J., Kajiura, H., and Ata, M., *Nano Letters*, 2,10, 1117-1119, 2002.
- [23] Park, J. B., Choi, G. S., Cho, Y. S., Hong, S. Y., Kim, D., Choi, S. Y., Lee, J. H., and Cho, K. I., *Journal of Crystal Growth*, 244, 2, 211-217, 2002.
- [24] Maruyama, S., Chiashi, S., and Miyauchi, Y., *Thermal Engineering Joint Conference*, 6, 2003.
- [25] Lee, Cheol Jin, Lyu, Seung Chul, Kim, Hyoun Woo, Park, Chong Yun, and Yang, Cheol Woong, *Chemical Physics Letters*, 359, (1,2), 2002.
- [26] Lee, Seung Jong, Baik, Hong Koo, Yoo, Jae eun, and Han, Jong hoon, *Diamond and Related Materials*, 11, (3-6), 2002.
- [27] Nikolaev, Pavel, Bronikowski, Michael J., Bradley, R. Kelley, Rohmund, Frank, Colbert, Daniel T., Smith, K. A., and Smalley, Richard E., *Chemical Physics Letters*, 313, (1,2), 1999.
- [28] A. T. Dimitrov, *Carbon nanotubes as a possible materials for hydrogen storage*”, University of St.Cyril and Methodius.
- [29] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, e K. Tanigaki, “Purification of nanotubes”, *Nature*, vol. 367, p. 519, 1994.
- [30] Farkas, E., Anderson, M. E., Chen, Z. H., and Rinzler, A. G., *Chemical Physics Letters*, 363, (1-2), 111-116, 2002.
- [31] H. Hiura, T. W. Ebbesen, e K. Tanigaki, “Opening and purification of carbon nanotubes in high yields”, *Adv. Mater.*,vol. 7, no.3, 275-276, 1995.

- [32] L. P. Biro, N. Q. Khanh, Z. Vertesy, Z. E. Horvath, Z. Osvath, A. Koos, J. Gyulai, A. Kocsonya, Z. Konya, X. B. Zhang, G. V. Tendeloo, A. Fonseca, e J. B. Nagy, "Catalyst traces and other impurities in chemically purified carbon nanotubes grown by CVD", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. C19, pp. 9-13, 2002.
- [33] H. Y. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, D. S. Chung, J. H. Kang, I. T. Han, J. M. Kim, M. H. Moon, e J. S. Kim, "Purification and characterization of single-walled carbon nanotubes", in *Proc. Materials Research, Soc. Symp.*, vol. 593, 2000, pp. 123-127.
- [34] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang, G. Chen, e P. C. Eklund, "Purification of single-shell carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particle", *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 8671-8675, 2002.
- [35] C. J. Ko, C. Y. Lee, F. H. Ko, H. L. Chen, e T. C. Chu, "Highly efficient microwave-assisted purification of multi-walled carbon nanotubes", *Microelec. Eng.*, vol. 73-74, pp. 570-577
- [36] Borowiak-Palen, E., Pichler, T., Liu, X., Knupfer, M., Graff, A., Jost, O., Pompe, W., Kalenczuk, R. J., and Fink, J., *Chemical Physics Letters*, 363, (5-6), 567-572, 2002.
- [37] Chiang, I. W., Brinson, B. E., Smalley, R. E., Margrave, J. L., and Hauge, R. H., *Journal of Physical Chemistry B*, 105, (6), 1157-1161, 2001.
- [38] Chiang, I. W., Brinson, B. E., Huang, A. Y., Willis, P. A., Bronikowski, M. J., Margrave, J. L., Smalley, R. E., and Hauge, R. H., *Journal of Physical Chemistry B*, 105, (35), 8297-8301, 2001.
- [39] Georgakilas, Vasilios, Voulgaris, Dimitrios, Vazquez, Ester, Prato, Maurizio, Guldi, Dirk M., Kukovec, Akos, and Kuzmany, Hans, *Journal of the American Chemical Society*, 124, (48), 2002.
- [40] Kajiura, H., Tsutsui, S., Huang, H. J., and Murakami, Y., *Chemical Physics Letters*, 364, (5-6), 586-592, 2002.
- [41] H. Dai, "Carbon nanotubes: Opportunities and challenges", *Surf. Sci.*, vol. 500, no. 1-3, pp. 61-102, 2004.
- [42] C. Xu, E. Flahaut, S. R. Bailey, G. Brown., J. Sloan, K. S. Koleman, V.C. Williams, e M. L. H. Green, "Purification of single-walled carbon nanotubes grown by a CVD method", *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 18, no. 2, pp.130-132,2002.

- [43] Thien-Nga, L., Hernadi, K., Ljubovic, E., Garaj, S., and Forro, L., *Nano Letters*, **2**, (12), 1349-1352, 2002.
- [44] Bandow, Shunji, Rao, A. M., Williams, K. A., Thess, A., Smalley, R. E., and Eklund, P. C., *Journal of Physical Chemistry B*, 101, (44), 1997.
- [45] Niyogi, S., Hu, H., Hamon, M. A., Bhowmik, P., Zhao, B., Rozenzhak, S. M., Chen, J., Itkis, M. E., Meier, M. S., and Haddon, R. C., *Journal of the American Chemical Society*, 123, (4), 733-734, 2001.

Capitolo 3:

Applicazioni dei CNT

Le dimensioni e le eccezionali proprietà fisiche dei nanotubi di carbonio ne fanno un candidato ideale per numerose applicazioni in diversi ambiti. Le applicazioni principali includono l'utilizzo dei CNT come emettitori di campo, nanodispositivi elettronici ed elettromeccanici, nanosensori, nanosonde per microscopi e nella produzione di materiali compositi. Alcune di queste applicazioni trovano particolare impiego nell'industria e nella ricerca biomedica per le proprietà biologiche che i nanotubi di carbonio possiedono oltre alle loro proprietà fisiche.

3.1 Emissione di campo

Il processo di emissione di campo (**Field Emission**) da parte di un conduttore solido consiste nell'emissione di elettroni nel vuoto per effetto tunnel in seguito all'applicazione di un campo elettrico. Il campo elettrico fornisce agli elettroni l'energia sufficiente ad attraversare la barriera di potenziale alla superficie, e la corrente emessa dipende, quindi, dal valore del campo elettrico locale sulla superficie di emissione e dal potenziale di estrazione degli elettroni.

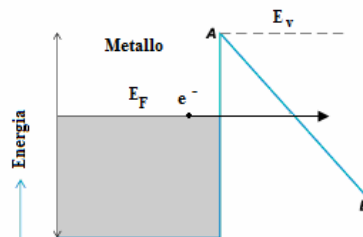


Figura 3.1 Diagramma dei livelli di energia per l'emissione di campo: E_F ed E_V rappresentano rispettivamente l'energia di Fermi e l'energia dell'elettrone libero nel vuoto; in presenza di un campo elettrico forte la barriera rettangolare diventa una barriera triangolare che l'elettrone può attraversare per effetto tunnel.

Generalmente si richiedono campi elettrici molto elevati (parecchi KV/ μm) che si riesce a produrre sfruttando l'intensificazione del campo elettrico nei pressi di punte o bordi netti di un conduttore.

I nanotubi di carbonio, dunque, si presentano come emettitori ideali per la forma allungata dei tubi ed il loro diametro nanometrico, cui va aggiunto l'effetto della variazione di coordinamento degli atomi all'estremità aperta dei tubi, dalla configurazione sp^2 tipica del grafene alla configurazione sp^3 , che diminuisce l'altezza della barriera di potenziale. L'emissione di campo da un SWNT isolato e da un film di MWNT, sono state osservate per la prima volta nel 1995 rispettivamente da Rinzler et al. [1] e Heer et al. [2]. Successivamente molti altri esperimenti di FE sono stati realizzati con CNT di diversa geometria, e utilizzando apparati del tipo riportato in figura 3.2.a, in cui la punta dei nanotubi è posta di fronte all'anodo (eventualmente costituito da uno schermo fosforescente per cui è possibile registrare il pattern di emissione) che consente di misurare la corrente di emissione. La caratteristica corrente-tensione mostra andamento lineare crescente nella regione di bassa emissione, mentre a correnti maggiori l'andamento nel tempo della corrente di emissione diventa quasi impulsivo e la pendenza della caratteristica, che è realizzata in media nel tempo, diminuisce per la comparsa delle fluttuazioni. Il profilo temporale impulsivo a correnti elevate è tipico del processo di emissione. La qualità dell'emissione dipende, oltre che dalla geometria dei nanotubi, dallo stato chimico dell'interfaccia emettitore-vuoto e dall'effetto schermatura del campo elettrico macroscopico. La presenza di materiali adsorbiti sui siti emettitori incide in maniera significativa sul processo di emissione, evidenziando la necessità dell' ultra-alto vuoto (Ultra-High Vacuum) e di processi termici sul catodo che ne stabilizzino le proprietà di emissione. L'adsorbimento di acqua favorisce l'emissione, mentre l'ossigeno tende ad ostacolarla, ed entrambe aumentano l'instabilità del processo. L'effetto di schermatura del campo elettrico diventa particolarmente significativo tra i nanotubi di un film o di un array realizzati per aumentare la densità di siti emettitori, per cui va fissata opportunamente la distanza tra i CNT. Studi teorici stabiliscono che la distanza ottimale tra nanotubi vicini sia pari a due volte la loro lunghezza [4], mentre secondo osservazioni sperimentali è sufficiente una distanza pari alla lunghezza dei CNT [5].

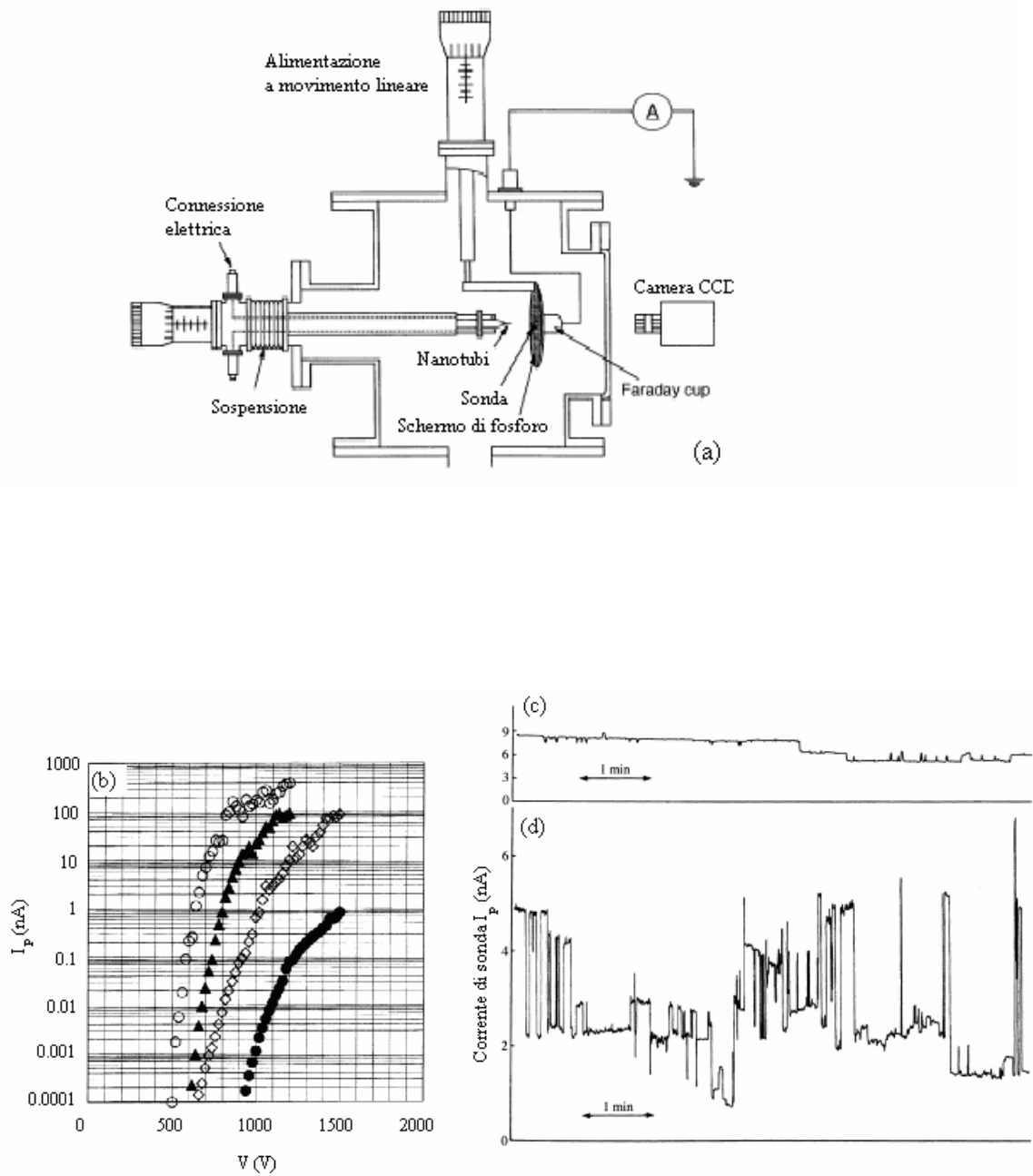


Figura 3.2 Diagramma schematico dell'apparato di FE Microscopy (a). Caratteristica corrente-tensione di un MWNT chiuso da scarica in elio (●), MWNT chiuso da scarica in idrogeno (◊), MWNT aperto (○), fascio di SWNT (▲). Andamento temporale della corrente di emissione (c) [3].

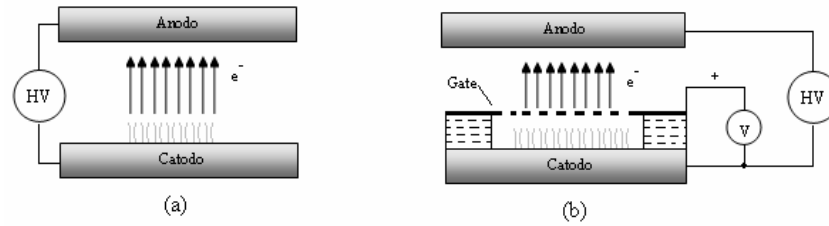


Figura 3.3 Struttura dell'emettitore: a diodo (a) ed a triodo (b).

Nell'ambito delle applicazioni si utilizza una semplice geometria a diodo, in cui una tensione elevata tra anodo e catodo provoca l'emissione elettronica da parte dei nanotubi; in molti dispositivi pratici si preferisce spesso una configurazione a triodo, in cui l'emissione può essere controllata, mediante una elettronica semplice, da una griglia posta a distanza di decine o centinaia di micrometri dall'emettitore (figura 3.3). Il campo elettrico di accensione, ovvero il campo elettrico necessario per produrre $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, vale tipicamente $10 \text{ V}/\mu\text{m}$, mentre il campo di soglia, ovvero il campo elettrico necessario ad ottenere una densità di corrente di $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, è tipicamente di $5 \text{ V}/\mu\text{m}$. Le correnti di emissione più elevate sono ottenute mediante emettitori MWNT singoli, per i quali si raggiungono densità di corrente tra 10^7 e $10^8 \text{ A}/\text{cm}^2$. Poiché, tuttavia, in tal caso il danno fisico dei nanotubi provoca la perdita di emissione, il maggior numero di applicazioni riguarda i film di CNT, che combinano buone caratteristiche di emissione e relativa facilità di fabbricazione.

La produzione dei film avviene mediante deposizione di tubi già sintetizzati su un substrato oppure per mezzo di crescita *in situ*, e i CNT possono essere disposti casualmente o essere allineati verticalmente. Per controllare la distanza tra i nanotubi allineati, si ricorre spesso alla realizzazione di array di MWNT mediante la crescita su maschere di ossido di alluminio anodico (**Anodic Aluminium Oxide**) che supportano i nanotubi.

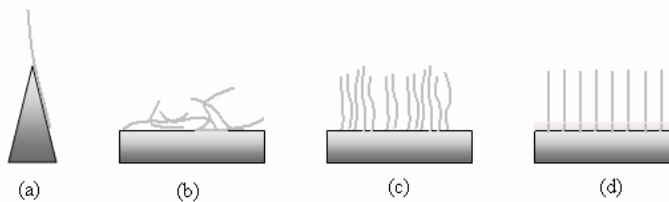


Figura 3.4 Microstrutture di emettitori CNT: nanotubo singolo (a), film random (b), film con nanotubi allineati (c), array ordinati in altezza (d).

3.1.1 Display a emissione di campo

I display a emissione di campo da parte di nanotubi di carbonio (**N**anotube **E**mission **D**isplay) sono la principale applicazione potenziale, in termini di mercato, dei CNT come emettitori di campo. La produzione dell'immagine nei NED avviene mediante l'emissione luminosa di uno schermo rivestito con fosfori, sul quale incidono elettroni altamente energetici emessi da strati di nanotubi posti normalmente alla superficie di un substrato. Rispetto al tubo a raggi catodici (**C**athode **R**ay **T**ube), che pure utilizza l'emissione luminosa da parte di uno schermo rivestito di fosfori, indotta da un singolo fascio elettronico coerente che si muove sulla superficie dello schermo, ciascun strato di nanotubi all'interno dei NED fornisce un gran numero di fasci di elettroni indipendenti ognuno dei quali è destinato ad un pixel dell'immagine (figura 3.5). La qualità dell'immagine dei CRT e dei NED è potenzialmente la stessa, per il principio di funzionamento di base che li accomuna. Il vantaggio principale dell'utilizzo dei FED, allora, consiste nella possibilità di sistemare la sorgente elettronica molto vicino all'elemento di fosforo dando luogo a display molto sottili, non dovendo ricorrere alla scansione dello schermo con un singolo fascio come avviene nel tubo catodico.

Prima della scoperta dei CNT la fabbricazione di display a emissione di campo (**F**ield **E**mission **D**isplay) era stata resa difficile da adattare alla produzione in larga scala dalla tecnologia degli emettitori, che nella maggior parte dei casi si basava su array di punte di molibdeno o polisilicio realizzate con tecniche di microfabbricazione, per ovviare all'utilizzo di un voltaggio elevato. L'avvento dei CNT, invece, ha già consentito la realizzazione di prototipi di FED a basso voltaggio a costi ridotti rispetto a quelli legati all'utilizzo delle punte micrometriche. Il catodo è stato realizzato mediante deposizione calcata di un impasto di SWNT e leganti organici rimossi con successivo trattamento al calore, o mediante crescita CVD *in situ* a bassa temperatura (< 500 °C) di MWNT su strati di catalizzatore "patternato" con tecniche litografiche.

La tecnica di crescita CVD a bassa temperatura consente in particolare la crescita di CNT in presenza di materiali e dispositivi elettronici che non possono essere riscaldati.

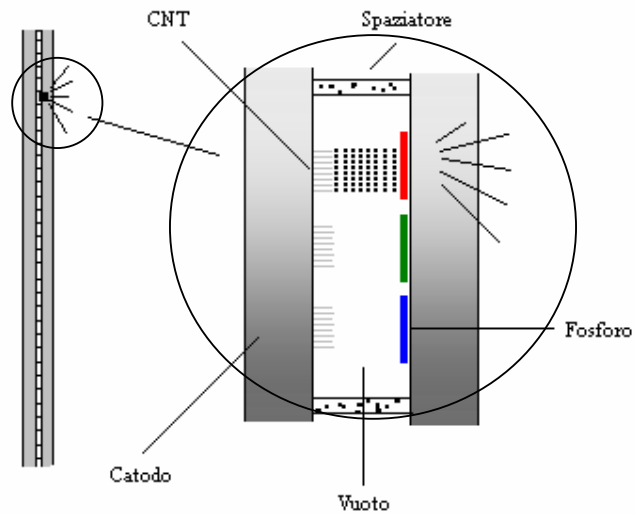


Figura 3.5 Sezione schematica del NED.

3.1.2 Lampade

Un'applicazione dell'emissione di campo da nanotubi di carbonio è costituita anche dalle lampade a CNT, di cui è mostrato un diagramma schematico in figura 3.6. Gli elettroni emessi da una pellicola di nanotubi vengono accelerati verso uno schermo ricoperto di materiale fosforescente. Il colore della lampada può essere modificato facilmente cambiando il fosforo. I nanotubi di carbonio possono operare anche in non perfette condizioni di vuoto.

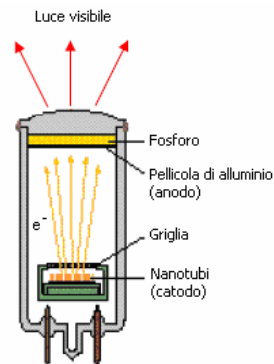


Figura 3.6 Diagramma schematico di lampade a CNT.

3.2 Nanoelettronica

Le proprietà dei nanotubi di carbonio potrebbero garantire in futuro la realizzazione di una nanoelettronica basata sui CNT. E' già stata dimostrata, infatti, la possibilità di realizzare dispositivi a semiconduttore di tipo ibrido carbonio-silicio compatibili con le attuali tecnologie microelettroniche, mentre i nanotubi metallici potrebbero essere utilizzati per la costruzione di piccole interconnessioni mediante le quali trasportare grandi quantità di corrente, viste le dimensioni e la conduttività elettrica elevata dei nanotubi di carbonio.

3.2.1 Diodi

I nanotubi semiconduttori sono tipicamente di tipo p, perché alcune specie chimiche, in particolare l'ossigeno, adsorbono sulle pareti dei nanotubi e si comportano da agenti dopanti di tipo p. Introducendo direttamente in un nanotubo di tipo p atomi di un elemento elettropositivo come il potassio la conducibilità del nanotubo diventa di tipo n, ed è possibile realizzare una giunzione *p-n* a CNT. La fabbricazione di diversi dispositivi a giunzione mediante questo tipo di processo, ha evidenziato la difficoltà di garantire la riproducibilità delle proprietà elettriche dei dispositivi per gli effetti del drogaggio per adsorbimento, che introduce cambiamenti nel livello di drogaggio e nell'energia di gap del nanotubo semiconduttore. Ciò ha richiesto lo sviluppo di un drogaggio di tipo diverso da quello chimico, che si realizza a partire dalla configurazione mostrata in figura 3.7.a. All'interno di uno strato di ossido fatto crescere su un wafer di silicio fortemente drogato, vengono realizzate due "gate" metalliche" mediante litografia e tecniche di deposizione metallica. Sullo strato di ossido vengono depositati nanotubi di carbonio a parete singola, e utilizzando tecniche di patterning per liftoff vengono creati successivamente i contatti. La giunzione *p-n* rispetto al primo contatto (S) viene realizzata applicando alle gate create nello strato di ossido due tensioni di bias rispettivamente positiva e negativa, che trasformano il nanotubo in una parte di tipo p ed una di tipo n.

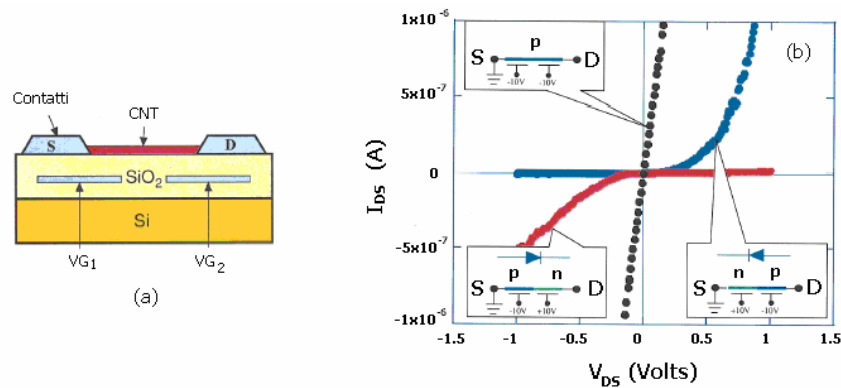


Figura 3.7 (a) Sezione schematica di un diodo a giunzione *p-n* mediante SWNT; (b) caratteristica I-V di una giunzione *p-n* ($V_{GS1} = -10$ V, $V_{GS2} = 10$ V) e *n-p* ($V_{GS1} = 10$ V, $V_{GS2} = -10$ V) da singolo SWNT [6].

3.2.2 Transistor a effetto di campo

La struttura dei transistor a effetto di campo fabbricati con CNT è simile a quella di un MOSFET convenzionale. Nel primo CNTFET a temperatura ambiente, realizzato da Tans et al. [7] nel 1998, un SWNT era posto tra due elettrodi realizzati su uno strato di SiO_2 fatto crescere sopra un wafer di silicio (~ 300 μm) utilizzato come gate. Questo dispositivo presenta una resistenza di contatto agli elettrodi elevata, e ciò ha spinto verso l'introduzione di nuove configurazioni. Bachthold et al. [8] hanno sostituito lo spesso strato di SiO_2 con un foglio sottile di Al_2O_3 sopra un gate di alluminio, aumentando la conduttanza a parità di tensione di gate rispetto ai primi CNTFET. Il passo successivo è stata l'introduzione della geometria a top-gate [9] riportata in figura 3.8.b. L'elettrodo di gate è realizzato in alluminio ed è separato dal nanotubo mediante uno strato di SiO_2 spesso circa 15 nm. I contatti di drain e source sono realizzati in carburi metallici. La geometria dell'elettrodo di gate e il materiale dei contatti di drain e source garantiscono rispettivamente l'aumento del campo elettrico sul nanotubo e la riduzione delle resistenze di contatto. La conduttanza aumenta di un ordine di grandezza rispetto ai CNTFET a back-gate [10] e tende ad avvicinarsi, come gli altri parametri chiave, al valore caratteristico dei MOSFET convenzionali, rispetto ai quali i CNTFET a top-gate presentano caratteristiche uniche. La geometria unidimensionale dei nanotubi di carbonio riduce la probabilità di scattering, e il fatto che la conduzione avvenga essenzialmente lungo la superficie non richiede una cura attenta dell'interfaccia canale-ossido, fondamentale nei transistor al silicio.

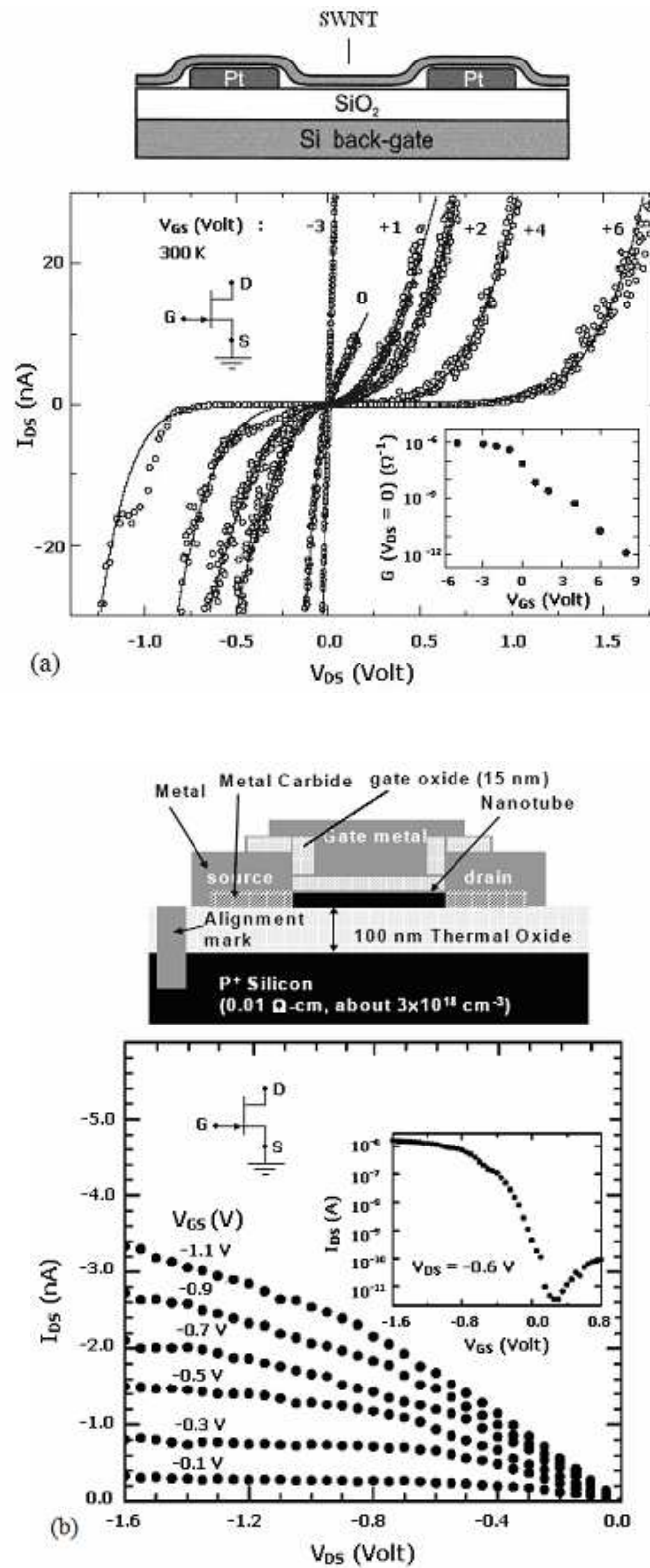


Figura 3.8 (a) Sezione schematica e caratteristica I-V di un CNTFET a back-gate [7]; (b) Sezione schematica e caratteristica I-V di un CNTFET a top-gate [9], che mostra un andamento molto simile ad un CMOS.

3.2.3 Interconnessioni

La riduzione dello spessore delle interconnessioni microelettroniche convenzionali policristalline o metalliche comporta il deterioramento della resistenza dei fili, per effetto dello scattering elettronico (elettromigrazione).

I nanotubi di carbonio metallici, invece, offrono una struttura cristallina unidimensionale nella quale la probabilità di scattering è notevolmente ridotta, e il segnale può viaggiare in regime balistico attraverso fili nanometrici in grado di trasportare in particolare grosse quantità di corrente per la loro sorprendente conduttività termica, e di crescere in siti specifici. Varie compagnie di semiconduttori stanno effettuando programmi intensi di R&D per sostituire le interconnessioni, orizzontali o verticali, con CNT.

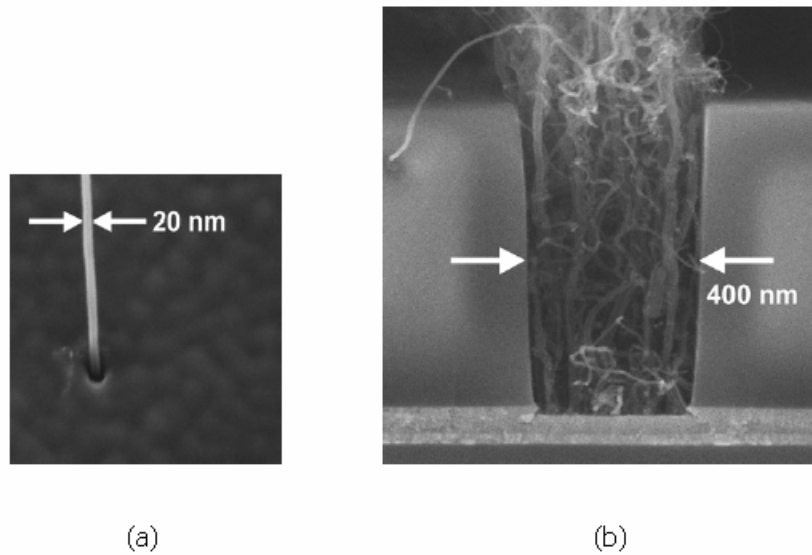


Figura 3.9 (a) Via di interconnessioni da MWNT [11]; (b) interconnessione singola da MWNT [11].

3.3 Sensori

E' stato dimostrato che i nanotubi di carbonio possono essere utilizzati come sensori di flusso, pressione e temperatura. Questi sensori vengono realizzati sopra un substrato che consenta la loro integrazione con circuiti CMOS in un unico chip.

Il processo di fabbricazione di base degli elementi sensibili utilizza generalmente il fenomeno dell'elettroforesi attraverso una goccia di una soluzione tampone, in cui sono sospesi i CNT, posta tra due elettrodi tipicamente in oro e distanti tra loro circa 100 μm sul substrato in silicio. L'elettroforesi consente la manipolazione dei CNT, che vengono fissati ed allineati tra gli elettrodi, separati con buona precisione mediante tecniche litografiche.

I sensori a CNT troverebbero applicazione in particolare in ambito biomedico per le dimensioni dei nanotubi unite alla loro biocompatibilità.

3.3.1 Sensori di flusso

Sood et al. [12] hanno osservato per primi la comparsa di una tensione ai capi di un fascio di SWNT a contatto con il flusso di un liquido (figura 3.10). L'osservazione sperimentale ha corretto il modello con il quale era stato descritto teoricamente il processo, già previsto nell'ambito dello studio del comportamento dei CNT in un liquido in movimento da parte di Kràl e Shapiro [13]. Il modello teorico attribuiva la corrente elettrica essenzialmente all'interazione tra le molecole del liquido ed i portatori di carica presenti nei tubi, per cui Sood et al. avrebbero dovuto osservare una dipendenza lineare tra la variazione di tensione e la velocità del liquido.

In realtà la dipendenza è di tipo logaritmico ed è stata attribuita allo scattering dei portatori di carica liberi dovuto ai campi fluttuanti di ioni e molecole polari.

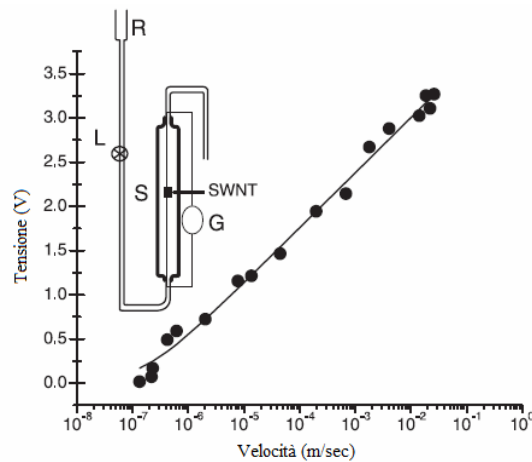


Figura 3.10 Variazione della tensione V indotta rispetto alla velocità u del liquido nel sensore di flusso di Sood et al. [12]. Il fit è eseguito secondo la relazione $V = \alpha \log(1 + \beta u)$.

3.3.2 Sensori di pressione

I nanotubi di carbonio mostrano un comportamento piezoresistivo con un fattore di gauge

$$G = \frac{\Delta R}{R} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)$$

(R resistenza iniziale, ΔR variazione della resistenza, ε deformazione del sensore) pari circa 1000, e cioè da 5 a 10 volte maggiore di un tipico piezoresistore in silicio [13]. Essi, dunque, costituiscono un materiale con cui realizzare microsensori di pressione che costituiscano un'alternativa ai sensori in silicio quando si richiedono biocompatibilità e applicazioni a basso-costo. In figura 3.11 è riportato lo schema del processo di fabbricazione del primo sensore di pressione a CNT, realizzato da Fung et al. [15]. Il substrato in polimetilmetacrilato (PMMA) viene ricoperto con uno strato di parylene C che migliora l'aderenza degli elettrodi e protegge il substrato. All'interno dello stesso viene realizzato un canale largo circa 1 mm come insenatura per la pressione. Gli elettrodi distano tra loro da 3 μm a 10 μm , nei quali il processo di elettroforesi riesce a fissare un fascio di MWNT. La resistenza tra i microelettrodi varia linearmente con la pressione applicata alla membrana in PMMA fino a circa 70 kPa e il fattore di gauge è stimato pari a ~ 200 [14].

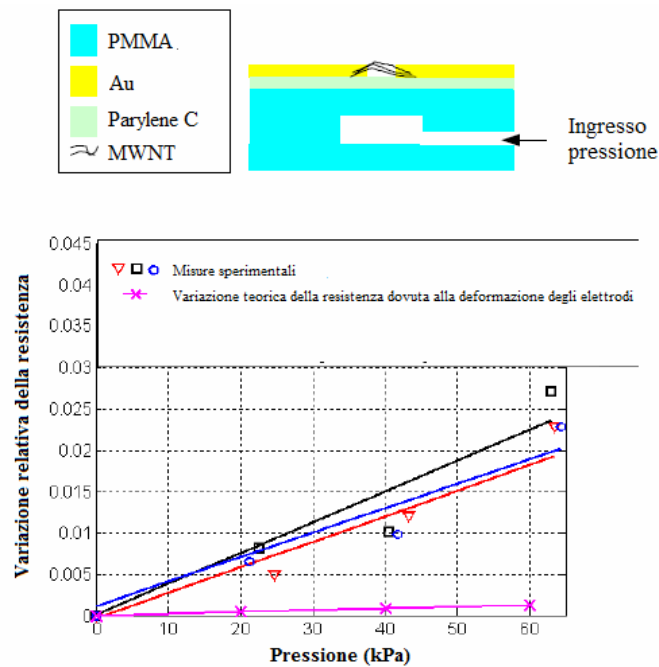


Figura 3.11 Diagramma schematico e dipendenza resistenza-pressione di un tipico sensore di pressione a MWNT [14].

3.3.3 Sensori di temperatura

Fung et al. [16] hanno realizzato un sensore di temperatura a CNT in cui un fascio di MWNT, posto tra due elettrodi mediante elettroforesi, è racchiuso tra due strati protettivi di parylene C. Gli elettrodi sono realizzati in oro ed uno strato di cromo migliora la loro aderenza al substrato di silicio. Sotto lo strato di parylene che sostiene i nanotubi viene depositato uno strato di alluminio che può essere eventualmente eliminato per realizzare un ponte in particolari applicazioni. La resistenza di questo tipo di dispositivo diminuisce linearmente con l'aumentare della temperatura, come mostrato in figura 3.12. I MWNT diventano stabili dopo un processo di temperaggio ed il coefficiente di temperatura (Temperature Coefficient Resistance) varia tra -0.04% e $-0.07\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [17]. La presenza dello strato protettivo di parylene garantisce un dispositivo più stabile. In questo lavoro di tesi, si è provato a costruire un sensore di temperatura basato su uno strato di MWNT. I risultati verranno discussi nel capitolo 5.

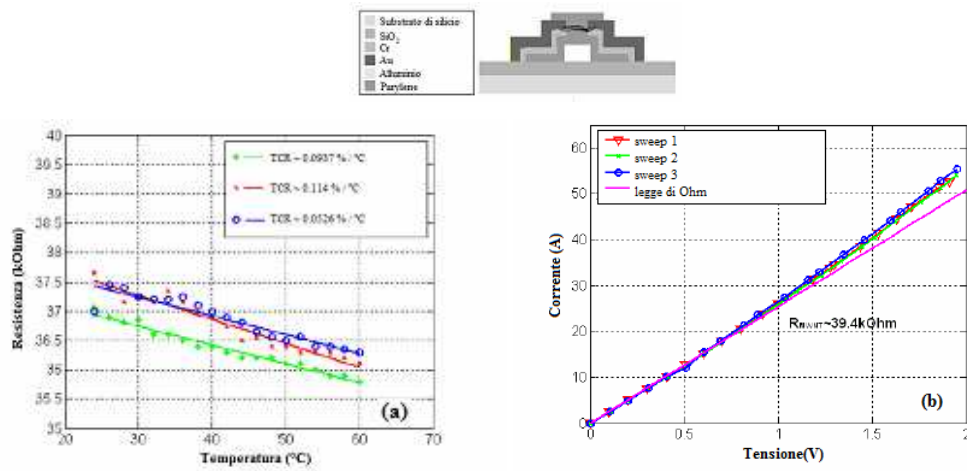


Figura.12 Diagramma schematico, dipendenza resistenza-temperatura (a) e caratteristica I-V (b) di un tipico sensore di temperatura a MWNT [17].

3.4 Materiali compositi

I nanotubi di carbonio offrono la possibilità di fabbricare materiali compositi con le proprietà chimiche e fisiche simili a quelle dei CNT. L'utilizzo effettivo dei nanotubi di carbonio nello sviluppo di questo tipo di nanocompositi dipende fortemente dall'abilità nel disperderli all'interno della matrice in maniera omogenea e nel realizzare una buona interfaccia tra i nanotubi e la matrice. Questo tipo di applicazione richiede la produzione di nanotubi con elevato grado di purezza ed in grosse quantità, che avviene a costi meno proibitivi per i nanotubi a parete multipla e mediante i processi di crescita catalitica in fase gassosa e deposizione chimica da vapore.

3.4.1 Materiali compositi a matrice polimerica

La dispersione dei nanotubi all'interno di matrici di tipo polimerico avviene comunemente in una soluzione del polimero. I nanotubi vengono pretrattati chimicamente per migliorarne la solubilità e il solvente della soluzione polimerica viene successivamente eliminato mediante evaporazione controllata. Shaffer et al. [18] hanno realizzato film di materiali

compositi MWNT/alcohol polivinilico con nanotubi da crescita catalitica. Hanno eseguito per primi studi sistematici delle proprietà meccaniche dei materiali compositi a matrice polimerica, sulla base dei quali Cadek et al. [19] hanno successivamente realizzato lo stesso tipo di materiale composito con modulo di Young e durezza rispettivamente otto e sei volte circa quelli del PVA mediante l'aggiunta di nanotubi per l'1% del peso. Mediante la stessa aggiunta percentuale di MWNT da crescita catalitica, Quian et al. [20] hanno prodotto materiali compositi MWNT/polistirene misurando un incremento della rigidità elastica e della resistenza in tensione del polimero rispettivamente di circa il 36-42% e 25%. Mediante la dispersione in soluzione vengono preparati anche materiali compositi CNT/epossidi e MWNT/polifenilene vinilene (PPV) che mostrano interessanti proprietà elettriche ed optoelettroniche. I materiali compositi con epossidi e nanotubi per lo 0,1% del volume della matrice presentano una resistività di $100 \Omega\text{m}$. I materiali CNT/PPV possiedono proprietà di elettroluminescenza e vengono largamente utilizzati nei diodi a emissione luminosa ed in dispositivi fotovoltaici sfruttando il processo di trasferimento di carica fotoindotto all'interno del polimero [21,22].

Il metodo della dispersione in soluzione è limitato ai polimeri che si dissolvono liberamente nei solventi comuni. In alternativa la dispersione dei nanotubi è realizzata mediante tecniche di lavorazione del polimero fuso nel caso si tratti di polimeri termoplastici, come l'acrilonitrile butadiene stirene, il polimetilmetacrilato, il polipropilene e il policarbonato [23]. La dispersione all'interno di matrici polimeriche non termoplastiche che si dissolvono difficilmente nei solventi comuni avviene partendo dal monomero anziché dal polimero e realizzando la polimerizzazione *in situ*. Cochet et al. [24] hanno preparato materiali compositi CNT/polianiline nei quali la presenza dei nanotubi influenza fortemente le proprietà di trasporto del polimero. La polimerizzazione *in situ* favorisce il trasferimento di carica tra il polimero ed i MWNT, per cui la resistività è minore di un ordine di grandezza rispetto a quella del polianiline a temperatura ambiente, ed è molto più piccola rispetto sia al polimero che ai nanotubi isolati alle basse temperature.

Le tecniche di dispersione dei nanotubi descritte finora garantiscono la loro distribuzione uniforme all'interno della matrice polimerica. Certe applicazioni, tuttavia, richiedono materiali compositi in cui i nanotubi hanno un arrangiamento in strati. La preparazione di questo tipo di materiale composito con nanotubi di carbonio avviene mediante la

deposizione layer by layer di SWNT e del polimero sopra un substrato seguita da crosslinking. Si tratta di materiali con resistenza in tensione pari fino a 325 MPa, molto più alta dei materiali plastici industriali più resistenti [25].

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati materiali compositi da polietilene e MWNT. In particolare si è dimostrato che con tecniche di mescolamento per via meccanica si ottiene una buona dispersione dei CNT, che dà una soglia di percolazione del 2-3% in peso. I risultati sono riportati nel capitolo 5.

3.4.2 Materiali compositi a matrice ceramica

La presenza dei nanotubi di carbonio all'interno di una matrice ceramica migliora l'elasticità e riduce la fragilità della matrice, dando luogo ad un materiale composito notevolmente resistente con la stabilità termica elevata caratteristica della ceramica. La prima tecnica utilizzata per la preparazione di questo tipo di materiale composito ha previsto la preparazione di polveri di materiale composito CNT/ossido mediante la crescita *in situ* di nanotubi di carbonio in bundle su particelle catalitiche di ceramiche di tipo ossido. Le polveri sono state successivamente pressate a caldo per dar luogo al materiale composito macroscopico. La tecnica garantisce la crescita allineata dei nanotubi ed evita il loro danneggiamento, ma le proprietà meccaniche del materiale sono limitate [26]. E' il caso dei materiali compositi CNT/silice preparati da Han et al. [27] caratterizzati, invece, da proprietà ottiche potenzialmente vantaggiose. Successivamente uno dei primi studi delle proprietà dei materiali compositi CNT/ceramica è stato eseguito da Zhan et al. [28] che hanno realizzato materiali compositi SWNT/Al₂O₃ con l'aggiunta di nanotubi per il 10% del volume della matrice mediante la sinterizzazione a plasma pulsato (Spark Plasma Sintering). La tecnica SPS consente il temperaggio delle polveri ceramiche a temperature più basse rispetto agli altri processi di sinterizzazione. Questi materiali compositi presentano buona resistenza a frattura e sono caratterizzati da una elevata conduttività elettrica. In alternativa alla crescita *in situ* ed alla tecnica SPS la dispersione dei nanotubi all'interno degli ossidi è avvenuta mediante processi sol-gel. Sakamoto e Dunn [29] hanno preparato materiali compositi SWNT/V₂O₅ utilizzati come elettrodi in batterie al litio.

In uno dei pochi studi pubblicati per quanto riguarda l'utilizzo di ceramiche di tipo non ossido Ma et al. [30] hanno fabbricato materiali compositi MWNT/SiC mediante la miscelazione di nanoparticelle di SiC e MWNT per il 10% del peso e la pressione a caldo a 2000°C. Il materiale composito presenta resistenza in flessione e resistenza alla frattura maggiori del 10% rispetto alla matrice.

3.4.3 Materiali compositi a matrice metallica

Sebbene siano pochi gli studi pubblicati per quanto riguarda la dispersione dei nanotubi di carbonio all'interno di matrici metalliche, l'interesse verso questo tipo di materiale composito con CNT è in crescita. Kuzumaki et al. [31] hanno descritto la preparazione di cavi di un materiale composito CNT/alluminio che presentano una resistenza in tensione paragonabile a quella dell'alluminio puro anche dopo annealing prolungato a 600°C. La tecnica di fabbricazione consiste nella preparazione di una miscela di nanotubi con polvere di alluminio, riscaldata a 700°C in una guaina d'argento in vuoto. Lo stesso gruppo ha fabbricato materiali compositi CNT/titanio che mostrano un aumento della durezza e del modulo di elasticità rispetto alla matrice pura [32].

Chen et al. [33] hanno preparato polveri di materiale composito CNT/nichel/fosforo mediante placcatura electroless e CNT/rame mediante tecniche di metallurgia. Questi materiali presentano rate di usura migliori e coefficienti di attrito ridotti rispetto ad altri materiali compositi.

3.5 Microscopia a sonda

Le dimensioni e le proprietà fisiche rendono i nanotubi di carbonio ideali come punte per la microscopia a sonda. L'utilizzo dei CNT nella fabbricazione di sonde SPM ha riguardato inizialmente nanotubi a parete multipla. Successivamente si è cercato di sviluppare processi di fabbricazione di punte da nanotubi a pareti singole per ridurre ulteriormente la risoluzione laterale delle sonde visto il diametro minore rispetto ai MWNT.

3.5.1 Sonde MWNT

Le prime sonde a CNT sono state realizzate da Dai et al. [34] mediante il fissaggio adesivo di MWNT su una delle superfici di un cantilever convenzionale di silicio a forma piramidale. Successivamente i MWNT sono stati fatti crescere mediante la CVD catalitica direttamente sulla superficie dei cantilever ed allineati applicando un campo elettrico DC [35]. Il processo più vantaggioso è stato realizzato da Stevens et al. [36] e prevede la crescita da CVD catalitica dei MWNT su una cartuccia ed il loro successivo trasferimento sul cantilever. Il trasferimento è realizzato portando i nanotubi in prossimità della superficie del cantilever e applicando un campo elettrico che allinea i CNT e provoca il distacco di uno o più di essi dalla cartuccia. Questo tipo di tecnica consente di fissare uno o più nanotubi a cantilever di diverse geometrie in maniera più facile rispetto al fissaggio meccanico ed alla crescita diretta. Le immagini SEM riportate in figura 3.13 si riferiscono a sonde a MWNT realizzate portando la punta di un AFM a contatto elettrico con il singolo nanotubo. Con una corrente elettrica di ~1 mA è stata realizzata la saldatura tra il CNT e la punta. Talvolta la saldatura tra i nanotubi e le punte viene realizzata mediante un fascio elettronico, come quello all'interno di un SEM.

3.5.2 Sonde a SWNT

Le prime sonde SWNT sono state realizzate da Wong et al. [37] mediante la tecnica di fissaggio meccanico su silicio utilizzata per la fabbricazione delle prime sonde MWNT. La possibilità di crescita dei SWNT mediante la CVD catalitica ha consentito successivamente la fabbricazione di sonde a SWNT anche mediante la crescita diretta dei nanotubi di carbonio su particelle catalitiche di ferro elettrodepositate in fori di diametro nanometrico realizzati sulla superficie di un cantilever di silicio [38].

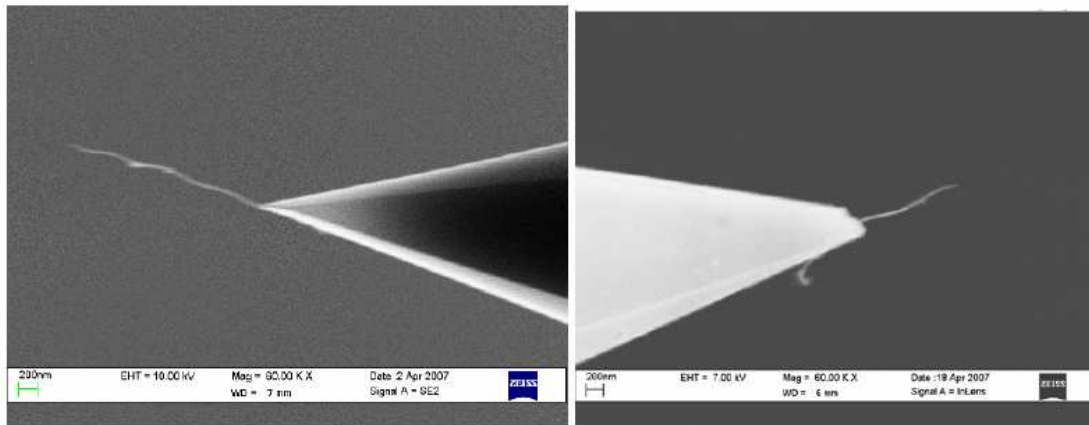


Figura 3.13 Immagini SEM di MWNT saldati su punte AFM [39].

Bibliografia

- [1] Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev P., Lou L., Kim S.G., Tomanek D., Nordlander P., Colbert D.T., Smalley R.E., *Science* 1995;269:1550–3.
- [2] De Heer W.A., Chatelain A., Ugarte D., *Science* 1995;236:419–26. 1995;270:1179–80.
- [3] Y. Saito and S. Uemura, *Carbon*, 38, 169 (2000).
- [4] L. Nilsson et al. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 343 (2002).
- [5] J. Suh, K. Jeong, e J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2392 (2002).
- [6] J.U. Lee, P.P. Gipp, and C.M. Heller, *Appl. Phys. Lett.* 85, 145 (2004).
- [7] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren and C. Dekker, *Nature*, 393 (1998).
- [8] A. Bachthold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, *Science*, 294,1317–1320 (2001).
- [9] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 3817–3819 (2002).
- [10] R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, S. Wind, and Ph. Avouris,
- [11] W. Hoenlein, F. Kreupl, G.S. Duesberg, A.P. Graham, M. Liebau, R.V. Seidel, and E. Unger, *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES*, 27, 629-634 (2004).
- [12] Ghosh S., Sood A. K. and Kumar N., *Science*, (2003).
- [13] P. Král. and M. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 131 (2001).
- [14] Carmen K. M. Fung, Maggie Q. H. Zhang, Zaili Dong and Wen J. Li. “Fabrication of CNT-Based MEMS Piezoresistive Pressure Sensors Using DEP Nanoassembly”, *Proc. IEEE NANO 2005*.
- [15] C. K. M. Fung, M. Q. H. Zhang, R. H. M. Chan, and W. J. Li, “A PMMA-based micro pressure sensor chip using carbon nanotubes as sensing elements,” *Proc. 18th IEEE Conf. Micro Electro Mechanical Systems*, 251–254 (2005).
- [16] Rosa H. M. Chan, Carmen K. M. Fung and Wen J. Li, “Rapid assembly of carbon nanotubes for nanosensing by dielectrophoretic force”, *Nanotechnology* 15, S672 – S677 (2004).
- [17] Rosa H. M. Chan, Carmen K. M. Fung and Wen J. Li, *Nanotechnology*, 15, S672–S677 (2004).
- [18] M. S. P. Shaffer, X. Fan and A. H. Windle, *Carbon*, 36, 1603–1612 (1998).

- [19] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke and W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 5123–5125 (2002).
- [20] D. E. Hill, Y. Lin, A. M. Rao, L. F. Allard and Y.-P. Sun, *Macromolecules*, 35, 9466–9471 (2002).
- [21] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte and H. Windle, *Polymer*, 40, 5967–5971 (1999).
- [22] P.J.F. Harris, *International Materials Review*, 49, 31-43 (2004).
- [23] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian and T. Rantell, *Acc. Chem. Res.*, 35, 1008–1017 (2002).
- [24] M. Cochet, W. K. Maser, A. M. Benito, M. A. Callejas, M. T. Martínez, J.-M. Benoit, J. Schreiber and O. Chauvet, *Chem. Commun.*, 1450–1451 (2001).
- [25] A. A. Mamedov, N. A. Kotov, M. Prato, D. M. Guldi, J. P. Wicksted and A. Hirsch, *Nature Mater.*, 1, 190–194 (2002).
- [26] E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 112–114 (2002).
- [27] H. Han, S. Vijayalakshmi, A. Lan, Z. Iqbal, H. Grebel, E. Lalanne and A. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1458–1460 (2003).
- [28] G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, J. L. Wan and A. K. Mukherjee, *Nature Mater.*, 2, 38–42 (2003).
- [29] J. S. Sakamoto and B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A26–A30 (2002).
- [30] R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang and D. H. Wu, *J. Mater. Sci.*, 33, 5243–5246 (1998).
- [31] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose and K. Ito, *J. Mater. Res.*, 13, 2445–2449 (1998).
- [32] T. Kuzumaki, O. Ujiie, H. Ichinose and K. Ito, *Adv. Eng. Mater.*, 2, 416–418 (2000).
- [33] W. X. Chen, J. P. Tu, L. Y. Wang, H. Y. Gan, Z. D. Xu and X. B. Zhang, *Carbon*, 41, 215–222 (2003).
- [34] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Nature*, 384, 147 (1996).
- [35] R. M. D. Stevens, N. A. Frederick, B. L. Smith, D. E. Morse, G. D. Stucky, and P. K. Hansma, *Nanotechnology* **11**, 1 (2000).

- [36] R. Stevens, C. Nguyen, A. Cassell, L. Delzeit, M. Meyyappan, and Jie Hana, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 3453-3455 (2000).
- [37] S.S. Wong et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 603 (1998).
- [38] J.H. Hafner, C.L. Cheung, e C.L. Lieber, *Nature*, 398, 761 (1999).
- [39] Immagini SEM realizzate all'Università degli Studi dell'Aquila.

Capitolo 4:

Applicazioni biomediche dei CNT

Alcune delle principali applicazioni dei nanotubi di carbonio sono di notevole interesse per l'industria e la ricerca biomediche. Molti gruppi scientifici stanno eseguendo studi di biocompatibilità e tossicità dei nanotubi di carbonio perché i CNT troverebbero una serie di potenziali applicazioni all'interno dell'organismo, che includono la terapia del cancro e l'inibizione del virus HIV. I nanotubi emettitori di campo potrebbero essere utilizzati come sorgenti di elettroni in tubi a raggi X miniaturizzati che introdotti all'interno del corpo umano potrebbero essere in grado di individuare e distruggere i tumori maligni nel loro stadio iniziale, quando sono ben localizzati per cui la radioterapia tradizionale e la chemioterapia comportano insieme alla distruzione del cancro il danneggiamento di tessuti sani vicini. Sempre nell'ambito della terapia del cancro, i CNT potrebbero essere adoperati per realizzare reazioni chimiche a livello cellulare che curino o distruggano le cellule cancerose [1]. L'interazione degli acidi nucleici con le pareti dei nanotubi potrebbe consentire l'introduzione del RNA nel sistema immunitario per inibire la fusione delle cellule con il virus HIV. Questo ridurrebbe il rischio di infezione per un individuo già infetto [1].

4.1 Tubi a raggi X

I raggi X vengono largamente utilizzati in ambito medico nella diagnostica per immagini e nella radioterapia. La radiazione che interagisce con il corpo del paziente viene generata all'interno di un tubo radiogeno, il cui schema di base è quello dei tubi a raggi X utilizzati nella ricerca scientifica, nelle applicazioni industriali e nella sicurezza. I raggi X vengono generati dai processi di interazione degli elettroni emessi da una sorgente termoionica (catodo), con il campo elettrico degli atomi di un target (anodo) verso il quale gli elettroni vengono accelerati per mezzo di un potenziale elettrico anodo-catodo che generalmente varia tra 50 e 150 KV [2]. Il catodo consiste in un filamento metallico (molibdeno o

tungsteno) riscaldato a temperature di oltre 1000 °C mediante una corrente elettrica di intensità fino ad 1 A. I processi d'interazione degli elettroni all'interno del target possono essere di due tipi. In seguito all'interazione con il campo elettrico dei nuclei degli atomi del materiale gli elettroni emettono una radiazione elettromagnetica a spettro continuo (radiazione di frenamento o bremsstrahlung). L'interazione con gli elettroni più interni degli atomi, invece, produce l'emissione di una radiazione elettromagnetica a spettro discreto dovuta alle transizioni degli elettroni atomici (radiazione caratteristica). Lo spettro dei raggi X, dunque, è uno spettro misto e l'intensità della radiazione è proporzionale alla corrente di elettroni ed al quadrato del potenziale di accelerazione. L'utilizzo di sorgenti termoioniche comporta una serie di limitazioni. I catodi termoionici hanno generalmente tempi di risposta lenti, richiedono potenziali di estrazione elevati, ed il loro deterioramento dovuto alle elevate temperature di emissione termoionica rende limitato il numero di processi possibili. Inoltre, la distribuzione dell'intensità del fascio elettronico non è di tipo gaussiano e ciò comporta, in particolare nella radiodiagnostica medica, limitazione nella risoluzione delle immagini [2]. Studi recenti hanno evidenziato la possibilità di utilizzare l'emissione di campo in alternativa all'estrazione degli elettroni per effetto termoionico. L'emissione di campo può avvenire a temperatura ambiente e la corrente elettronica è controllabile per mezzo del potenziale di estrazione. Il potenziale di estrazione diminuisce quanto più la morfologia del catodo è di tipo puntiforme, mentre il tempo di risposta aumenta quanto più elevata è la conduttività elettrica del materiale.

Le proprietà di emissione di campo dei nanotubi di carbonio e le loro eccezionali proprietà meccaniche, chimiche e termiche per cui essi possono sopportare tensioni elevate, rendono i CNT ideali per essere utilizzati come sorgenti elettroniche all'interno di tubi a raggi X a catodo freddo. Le dimensioni dei nanotubi consentono, in particolare, la realizzazione di dispositivi miniaturizzati che potrebbero essere inseriti per endoscopia all'interno del corpo umano per la radioterapia dei tumori nel loro stadio iniziale quando sono ben localizzati.

4.1.1 Tubi a raggi X per la diagnostica medica per immagini

L'interazione dei raggi X con il corpo umano consente di ottenere immagini per la diagnostica medica.

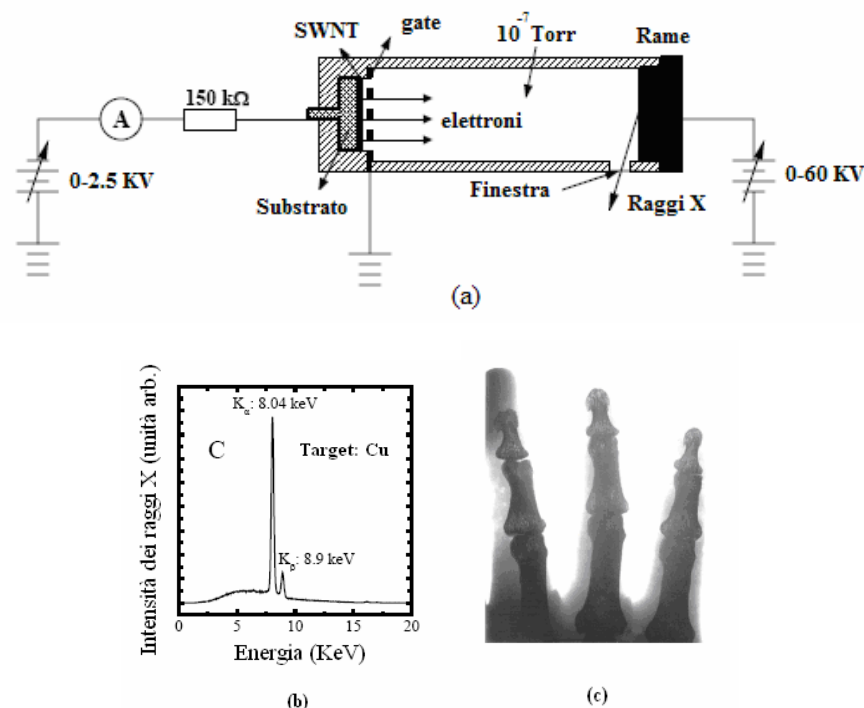


Figura 4.1 Diagramma schematico del tubo a raggi X ad emissione di campo da CNT per la diagnostica medica (a); spettro dei raggi X (b); immagine di una mano ottenuta mediante apparato radiografico che utilizza questo tipo di tubo radiogeno (c) [2].

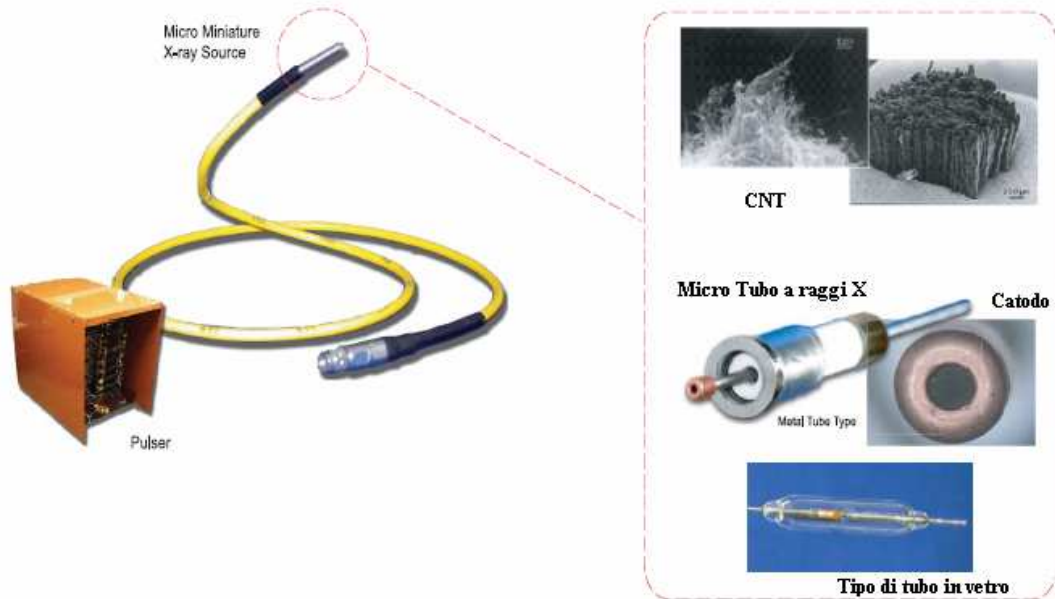
La radiazione viene assorbita per l'interazione con i tessuti biologici, per cui l'immagine radiologica si ottiene a partire dalla distribuzione spaziale dell'intensità della radiazione trasmessa. Yue et al. [2] hanno realizzato un tubo a raggi X per la radiodiagnostica (figura 4.1.a) basato sull'emissione di campo da parte di uno strato uniforme di SWNT, con diametro di 1.4 nm e preparati con la tecnica dell'ablazione laser, depositato sopra un substrato metallico mediante il processo dell'elettroforesi. La corrente di emissione di campo del film di SWNT segue la relazione di Fowler-Nordheim e misura 28 mA per un catodo di area 0.2 cm^2 . L'intensità della radiazione, generata all'interno di un target di Cu, è stata misurata mediante un fotodiode Si-PIN. Lo spettro energetico è quello tipico ottenuto con un catodo ad emissione termoionica, e l'intensità della radiazione è proporzionale alla corrente elettronica ed al quadrato del potenziale di accelerazione. La fluttuazione e la stabilità della corrente elettronica sono state migliorate mediante l'utilizzo di un sistema di

feedback. L'utilizzo di un segnale impulsivo come tensione di gate consente di generare raggi X pulsati ad alta frequenza ed energia elevata, necessari in alcune applicazioni mediche. A frequenze maggiori di 100 KHz l'intensità dei raggi X è stata sufficiente ad ottenere un'immagine radiografica (figura 4.1.b) a 14 KV e 180 mA [2].

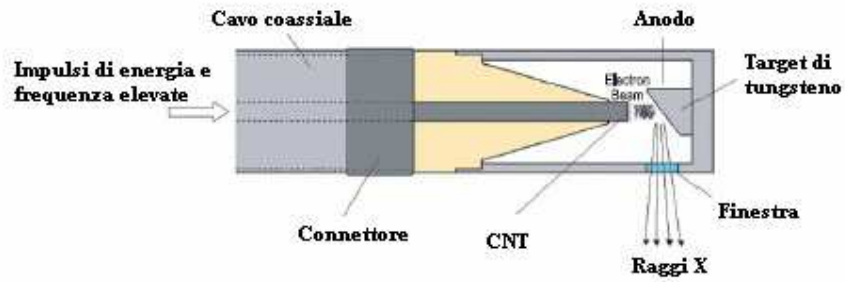
4.1.2 Tubo a raggi X per la radioterapia medica

La radioterapia consiste nell'utilizzo di radiazione ad alta energia per la distruzione di cellule tumorali, cercando allo stesso tempo di danneggiare il meno possibile le cellule sane. L'energia della radiazione è molto più elevata di quella che si utilizza nella diagnostica medica per immagini [3]. La radiazione viene indirizzata sulle cellule cancerose per danneggiarne il DNA ed inibirne la capacità di replicarsi. La radioterapia consente di impedire la crescita del tumore, diminuisce la sua dimensione e porta alla sua eliminazione se il cancro è nel suo stadio iniziale (radioterapia radicale). Il trattamento terapeutico può avvenire dall'esterno mediante la radiazione generata all'interno di un target bombardato con un fascio di elettroni per mezzo di un acceleratore lineare. Per la cura di particolari tumori la radioterapia avviene anche dall'interno, mediante l'introduzione nel corpo del paziente di particelle di un isotopo radioattivo che vanno ad agire sulle cellule tumorali. Quando il tumore è nel suo stadio avanzato la distruzione delle cellule cancerose è difficile e la radioterapia ha solo lo scopo di ridurre le sofferenze al malato (radioterapia palliativa) [3].

I tubi a raggi X basati sull'emissione di campo dai nanotubi di carbonio consentono di generare raggi X alle energie necessarie alla radioterapia con tempi di risposta veloci e consumi energetici ridotti rispetto alle tecniche convenzionali. I CNT potrebbero consentire la realizzazione di tubi miniaturizzati al punto da poter essere introdotti per endoscopia all'interno del corpo per colpire con precisione e distruggere i tumori nel loro stadio iniziale quando sono ben localizzati. E' già stato realizzato un dispositivo micrometrico di questo tipo, [4] in cui un segnale impulsivo come tensione di gate consente di generare raggi X pulsanti con frequenza programmabile ed energia elevata (figura 4.2).



(a)



(b)

Energia del fascio	Variabile in modo continuo (60 KeV max)
Corrente massima del fascio	1 kA max
Durata degli impulsi	20 ns
Diametro del tubo a raggi X	< 5mm

(c)

Figura 4.2 Micro Tubo a raggi X con CNT emettitori (a), diagramma schematico (b), specifiche (c) [4].

4.2 Sensori

Le potenziali applicazioni dei nanotubi di carbonio come sensori in ambito biomedico includono il loro utilizzo come sensori di pressione, sensori di flusso, sensori chimici e biosensori.

4.2.1 Sensori di pressione e di flusso

L'utilizzo dei nanotubi di carbonio come sensori di pressione e sensori di flusso è stato descritto nel capitolo precedente. Sono stati realizzati microsensori di pressione a MWNT con un fattore di gauge due volte maggiore di un tipico piezoresistore in silicio ed è stata osservata la comparsa ai capi di un fascio di SWNT a contatto con il flusso di un liquido di una tensione le cui variazioni dipendono dalla velocità del liquido.

In ambito biomedico i sensori di pressione a CNT potrebbero sostituire numerosi dispositivi piezoresistivi di uso corrente nella diagnostica e nella terapia, rispetto ai quali sono meno sensibili alle variazioni di temperatura e ridurrebbero le possibilità di infezione viste le loro dimensioni e la biocompatibilità dei nanotubi.

I CNT come sensori di flusso potrebbero essere utilizzati in dispositivi pacemaker, che lavorando in ambiente fluido e, sfruttando la tensione misurata del sensore di flusso, non necessitano di batteria o di essere ricaricati. Potrebbero, inoltre, essere usati per la misura precisa del flusso dei gas utilizzati dagli apparati respiratori durante la chirurgia.

4.2.2 Sensori chimici

Molti gruppi di ricerca hanno studiato le proprietà dei nanotubi di carbonio come sensori chimici. Nel capitolo 1 è stato evidenziato come l'adsorbimento di alcune molecole da parte dei nanotubi incida sulla loro struttura elettronica modificando la conduttività dei CNT. Kong et al. [5] hanno osservato il cambiamento drastico della conduttanza di un SWNT semiconduttore esposto ad NO_2 ed a vapori di ammoniaca NH_3 . Il sensore consiste

di un singolo SWNT posto tra due elettrodi di Ti o Au sopra uno strato di SiO₂ ed un gate policristallino. Per un SWNT semiconduttore esposto a 200 ppm di NO₂ la conduttanza può aumentare fino a tre ordini di grandezza in pochi secondi, mentre l'esposizione a 2% di NH₃ provoca la diminuzione della conduttanza fino a due ordini di grandezza. L'aumento e la diminuzione della conduttività dipendono dal trasferimento di carica tra il SWNT semiconduttore e rispettivamente l'NH₃ donatore di elettroni e l'NO₂ accettore di elettroni. Rispetto ai sensori chimici costituiti da ossidi metallici semiconduttori sensibili ai vapori di NH₃ e NO₂, che necessitano di temperature elevate perché la sensibilità sia alta, i SWNT semiconduttori hanno mostrato sensibilità elevata già a temperatura ambiente e tempi di risposta veloci, necessitando però di tempi di recupero lunghi (ore). Li et al. [6] hanno ridotto ai minuti i tempi di recupero fissando i SWNT sopra un elettrodo interdigitato.

L'utilizzo dei nanotubi di carbonio come sensori chimici per altri gas è stato sperimentato da Chopra et al. [7] sfruttando la variazione della costante dielettrica a temperature elevate e pressione bassa dei nanotubi degassati anziché della loro conduttività.

I sensori chimici a CNT potrebbero essere utilizzati in particolare in ambito biomedico, come sensori per l'ossigeno e come sensori di liquidi per l'analisi del sangue, perché le loro dimensioni e la loro biocompatibilità riducono il rischio di infezioni [8].

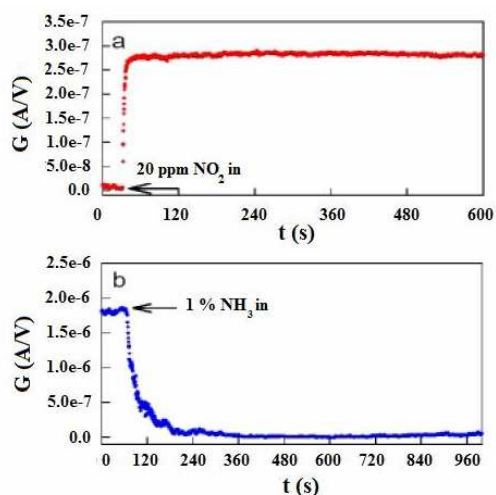


Figura 4.3 Diagramma schematico del sensore chimici a SWNT realizzato da Yue t al. [2].

4.2.3 Biosensori

L'elemento sensibile di un biosensore consiste in un materiale biologico, come proteine, oligo- o polinucleotidi, microrganismi o interi tessuti biologici. Il sensore viene utilizzato per monitorare processi biologici o per l'identificazione di molecole biologiche. Se si tratta di biosensing in vitro, la soluzione campione viene posta a contatto con il biosensore, che fornisce un segnale dal quale si può risalire alla composizione della soluzione. I sistemi di biosensing in vivo, invece, sono sistemi dinamici in grado di determinare, ad esempio, la distribuzione spaziale della concentrazione di una specie biologica in un organismo vivente. I biosensori utilizzati più comunemente sono biosensori di tipo elettrochimico, in quanto le tecniche di sensing elettronico ed elettrochimico rendono più semplice la miniaturizzazione dei biosensori, rispetto a tecniche classiche basate sulla spettroscopia di massa e la fluorescenza [9]. Le proprietà elettrochimiche e chimiche dei nanotubi di carbonio li rendono ideali sia come elettrodi che come componenti sensibili all'interno di sensori biologici. I biosensori elettrochimici convenzionali sono di tipo amperometrico e voltmetrico, ed utilizzano elettrodi costituiti da carbonio vetroso (**Glassy Carbon Electrodes**) o da metallo (Au, Pt o Cu). Questi elettrodi sono caratterizzati da scarsa sensibilità e stabilità, bassa riproducibilità, tempi di risposta lunghi. Colando una soluzione di nanotubi di carbonio sopra i GCE è possibile sfruttare la capacità dei nanotubi di agevolare il trasferimento di carica. I nanotubi sono insolubili nella maggior parte dei solventi comuni, per cui nei diversi studi pubblicati è stato riportato l'utilizzo degli ultrasuoni durante la preparazione per garantire la effettiva dispersione dei CNT [10]. Per rafforzare il legame meccanico tra i nanotubi ed i GCE si è generalmente utilizzato un acido caratterizzato da buone proprietà di biocompatibilità [11]. Una tecnica alternativa consiste nella crescita diretta dei CNT sopra i GCE o un substrato metallico. Questo tipo di processo migliora il contatto elettrico tra l'elemento sensibile (i CNT) ed il substrato, assicurando anche che il sensore sia privo di impurità derivanti da leganti [12].

Gli elettrodi biosensibili basati sui CNT sono stati successivamente modificati con nanoparticelle metalliche mediante adsorbimento o elettrodeposizione da soluzioni saline del metallo. L'attività catalitica delle particelle metalliche aumenta la sensibilità dei nanotubi ad elementi specifici. L'elettrodeposizione di nanoparticelle di Pt su SWNT, ad

esempio, è stata utilizzata per realizzare biosensori in grado di rivelare la concentrazione di H_2O_2 , il prodotto comune di reazioni enzimatiche che si ossida rapidamente sul platino [13]. Quando la modifica dei CNT consiste nel fissaggio di un enzima mediante adsorbimento, attacco covalente, elettropolimerizzazione o incapsulamento, i nanotubi servono come trasduttori. L'enzima è una proteina che agisce da catalizzatore di una reazione chimica che coinvolge la molecola da individuare generando un prodotto di reazione che può essere rivelato elettrochimicamente dall'elettrodo del biosensore. Nella identificazione della molecola di glucosio, ad esempio, il GOx catalizza l'ossidazione del glucosio e l' H_2O_2 che viene generato dalla reazione può essere rivelato elettrochimicamente mediante un elettrodo opportunamente modificato. Un processo analogo consente l'utilizzo dei biosensori a CNT per la rivelazione delle mutazioni del DNA e, quindi, delle sequenze genomiche. In tal caso i biosensori sono stati realizzati immobilizzando sugli elettrodi molecole di DNA a singola elica (single stranded DNA).

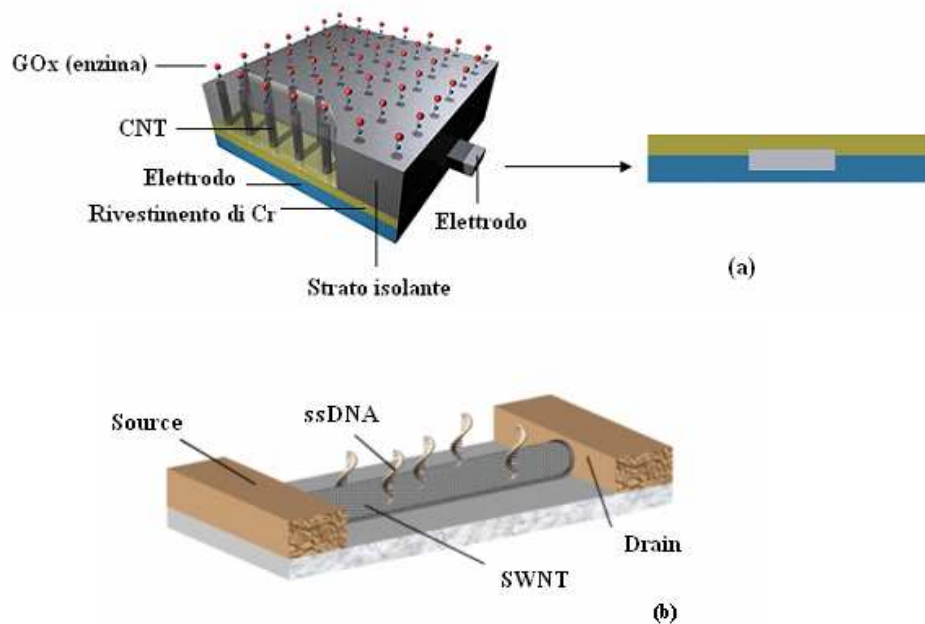


Figura 4.4 Diagramma schematico di un biosensore a CNT della molecola di (a) glucosio e (b) DNA.

Quando le sequenze complementari del DNA e del ssDNA si incrociano, un complesso di metallo cationico o un composto organico intercalante vengono utilizzati come indicatori di una redox [14], in quanto modificano la conduttività dei nanotubi posti tra due elettrodi sopra un substrato (figura (4.4.b)). La struttura dei biosensori è quella tipica dei CNTFET.

I biosensori a fluorescenza consistono nei cosiddetti punti quantici (**Quantum Dots**), sistemi costituiti da una inclusione su scala nanometrica di un semiconduttore caratterizzato da una certa banda proibita, all'interno di un altro semiconduttore che presenta a sua volta una banda proibita. Ciò produce un effetto di confinamento quantistico che conferisce ai QD proprietà di fluorescenza in corrispondenza di determinate righe spettrali tipicamente larghe 25-35 nm. Questo consente il loro utilizzo come biosensori qualora molecole e tessuti biologici siano trasparenti nella regione di emissione caratteristica dei QD. I ricercatori hanno dimostrato che SWNT [14] e MWNT [15] possono dar luogo a punti quantici. I nanotubi di carbonio hanno in particolare proprietà di fluorescenza in prossimità dell'infrarosso [14], regione nella quale tessuti umani e fluidi biologici sono particolarmente trasparenti.

4.3 Somministrazione di farmaci

Le caratteristiche fondamentali di un sistema per la somministrazione dei farmaci che sia efficiente, sono il controllo e la precisione della somministrazione. Il rilascio veloce dei farmaci comporterebbe il loro assorbimento incompleto, disordini gastrointestinali, ed altri effetti collaterali. E' necessario, inoltre, che i farmaci non si decompongano durante la somministrazione poiché alcuni componenti potrebbero essere tossici singolarmente. Dunque, i farmaci dovrebbero essere incapsulati all'interno di portatori in cui mantengano le loro proprietà biologiche e chimiche, e che siano costituiti da materiali compatibili e che al termine del trasporto si decompongano mediante dissolvimento in soluzione o per vie escretorie.

I nanotubi di carbonio possono essere utilizzati come portatori per la somministrazione dei farmaci, poiché riescono a raggiungere i nuclei cellulari e le loro dimensioni sono tali che le cellule non li riconoscano come intrusi nocivi [16]. I ricercatori hanno immobilizzato i CNT con materiali biocompatibili e li hanno funzionalizzati per renderli solubili in solventi

organici e soluzioni acquose. Al loro interno è stata inserita la molecola biochimica da somministrare [17]. Questa tecnica di somministrazione potrebbe essere alla base dei trattamenti anticancro e anti-HIV, delle terapie dei geni, e dei vaccini, in quanto i portatori possono entrare all'interno delle cellule danneggiate e rilasciare enzimi per dar luogo a processi di distruzione delle cellule o per la loro riparazione. Altre applicazioni dei CNT come trasportatori potrebbero includere la somministrazione dei farmaci oltre la retina negli occhi per la cura oculare e per la terapia dei morbi d'Alzheimer e di Parkinson [1].

4.4 Chirurgia medica

La ricerca biomedica lavora negli ultimi anni anche verso lo sviluppo di microstrumentazioni medicali per la chirurgia nanorobotica, che riducano i tempi e le difficoltà delle operazioni più semplici e consentano di eseguire interventi in aree delicate, dove si richiede una precisione elevata. Poiché i CNT sono già stati sperimentati nella nanotecnologia molecolare, essi hanno potenziale applicazione nella nanorobotica medica. Cuming e Zettl [18] hanno dimostrato che CNT annidati possono essere utilizzati come nanosupporti caratterizzati da scarso attrito, che potrebbero essere utilizzati in molti strumenti per la chirurgia.

4.5 Attuatori

L' utilizzo di attuatori, sistemi in grado di convertire energia elettrica in energia meccanica per l'attivazione di un dispositivo meccanico, è fondamentale in molte applicazioni biomediche, come i dispositivi microchirurgici, parti artificiali, muscoli artificiali, dispositivi a fibra ottica e display. E' importante che questi attuatori abbiano peso basso, bassa tensione di alimentazione, forze elevate, tempi di risposta veloci, e cicli di vita lunghi [19]. Si tratta in genere di dispositivi elettrochimici basati su ceramiche (piezoelettriche) e polimeri, che talvolta presentano limitazioni legati alle loro proprietà meccaniche ed elettrochimiche.

I ricercatori hanno dimostrato che i nanotubi di carbonio possono essere utilizzati come attuatori. Questi attuatori possono lavorare in ambiente fisiologico, a tensioni basse ed a temperature fino a 350 °C. Baughman et al. [20] hanno realizzato attuatori elettrochimici basati su film di SWNT, capaci di generare sforzi più elevati dei muscoli naturali. Gao et al. [20] hanno sperimentato l'utilizzo di MWNT per la realizzazione di attuatori dello stesso tipo, sfruttando la repulsione elettrostatica di MWNT paralleli (lunghi circa 5-40 μm e con diametro di 10-60 nm) disposti in array.

Materiali compositi a matrice polimerica hanno potenziale applicazione nella realizzazione di muscoli artificiali, per le loro proprietà meccaniche eccezionali di resistenza e durezza [20]. E' stata osservata l'espansione e la contrazione degli strati di nanotubi adoperati come elettrodi assemblati di celle elettrochimiche, per effetto di un cambiamento lineare della lunghezza dei CNT dovuto al processo di carica dei nanotubi in presenza di potenziale [21].

Bibliografia

- [1] N. Sinha, and T.-W. Yeow, *IEE Transaction of nanobioscience*, 4, 180-195 (2005).
- [2] G. Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, S. Chang, J.P. Lu and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, “Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon nanotube-based field emission”.
- [3] disponibile su www.cancer.gov
- [4] *Advanced Electronic Technology*..
- [5] J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, *Adv. Mater.*, 13, 1384–1386 (2001).
- [6] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan, *Nano Lett.*, 3,929–933 (2003).
- [7] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, and A. Pham, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2280–2282 (2003).
- [8] N. Sinha, and T.-W. Yeow, *IEE Transaction of nanobioscience*, 4, 180-195 (2005).
- [9] M. D. Rubianes, G. A. Rivas, *Electroanalysis*, 17, 73-78 (2005).
- [10] R.F.B. Turner, D. J. Harrison, R. V. Rajotte, *Biomaterials*, 12, 361-368,(2002).
- [11] H. Tang, J. Chen, S. Yao, L. Nie, G. Deng, Y. Kuang, *Anal. Biochem.*, 331, 89-97 (2004).
- [12] S. Hrapovic, Y. Liu, K. B. Male, J. H. T. Luong, *Anal. Chem.*, 76, 1083-1088, (2004).
- [13] S.G. Wang, R. Wang, P. J. Sellin, Q. Zhang, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 325, 1433-1437 (2004).
- [14] J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thes, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature*, 386, 474-477 (1997).
- [15] M. R. Buitelaar, A. Bachtold, T. Nussbaumer, M. Iqbal, and C. Schonenberger, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 156801 (2002).
- [16] D. Penman, *NewScientist.com News Service* (2003).
- [17] D. Mitchell, S. B. Lee, L. Trofin, N. Li, T. K. Nevanen, H. Soderlund, and C. R. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 124, 11864-11865 (2002).
- [18] J. Cumings and A. Zettl, *Science*, 289, 602-604 (2000).
- [19] U. Vohrer, I. Kolaric, M. H. Haque, S. Roth, and U. Detlaff- Weglikowska, *Carbon*, 42, 11591164 (2004).

[20] R. H. Baughmann, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Azzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, and M. Kertesz, *Science*, 284, 1340-1344 (1999).

[21] M. Gao, L. Dai, R. H. Baughman, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, *Proc. SPIE*, 3987, 18-24 (2000).

Capitolo 5:

Risultati sperimentali

In questo lavoro di tesi è stato eseguito uno studio particolare delle proprietà di emissione di campo e di conduttività elettrica dei nanotubi di carbonio, e dell' utilizzo dei CNT nella preparazione di materiali compositi a matrice polimerica.

E' stata realizzata l'emissione di campo da film di MWNT parzialmente allineati utilizzando come anodo una sonda AFM/STM. Un gran numero di dati sperimentali ci ha permesso di eseguire un'analisi statistica degli aspetti tipici del processo di FE dei nanotubi di carbonio, che sono rilevanti nelle applicazioni descritte nei capitoli precedenti. Per quanto riguarda lo studio delle proprietà elettriche dei CNT, è stata sperimentata la dipendenza dalla temperatura della conduttività elettrica di una serie di film di MWNT metallici, nell'ottica della realizzazione di un sensore di temperatura.

Lo studio delle proprietà fisiche e della morfologia di materiali compositi a matrice polimerica, infine, ha riguardato campioni di materiali compositi CNT/polietilene, preparati mediante un processo di ball-milling ad alta energia.

5.1 FE locale di CNT parzialmente allineati

Il processo di emissione di campo da un conduttore costituisce un metodo alternativo all'emissione elettronica per effetto termoionico che è alla base di numerose applicazioni tecnologiche. Queste applicazioni richiedono densità di corrente di emissione elevate che si mantengano stabili. L'emissione termoionica degli elettroni da una sorgente metallica (catodo) richiede il riscaldamento della sorgente a temperature elevate (~ 1000 °C), e la densità di corrente richiesta nelle applicazioni pratiche comporta consumi energetici elevati, per cui sebbene si tratti di una tecnica semplice e ben collaudata non è vantaggiosa in termini di efficienza.

L'emissione di campo consiste nell'estrazione degli elettroni da un conduttore solido (metallo o semiconduttore, fortemente drogato) mediante l'applicazione di un campo elettrico esterno che permette agli elettroni di oltrepassare per effetto tunnel la barriera di potenziale tra la superficie ed il vuoto. L'emissione avviene a temperatura ambiente e consente di ottenere densità di corrente assai elevate (fino a 10^7 Acm^2) con campi elettrici macroscopici di pochi $\text{V}/\mu\text{m}$. L'emissione richiede campi elettrici molto elevati (parecchi $\text{KV}/\mu\text{m}$) che si riesce a produrre praticamente sfruttando l'intensificazione del campo elettrico nei presi di punte o bordi netti di un conduttore. Se la morfologia del catodo è puntiforme, il campo macroscopico richiesto dal processo di emissione elettronica può essere ridotto a pochi $\text{V}/\mu\text{m}$.

I nanotubi di carbonio sono emettitori di campo ideali, per le loro dimensioni fisiche e le proprietà elettriche, meccaniche e di stabilità chimica eccezionali [1]. L'emissione di campo da CNT è stata realizzata da nanotubi singoli e da film di nanotubi. Rispetto agli altri tipi di emettitori i CNT mostrano un campo elettrico di soglia (necessario per produrre $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) più basso, e la stabilità dell'emissione dipende dai processi di fabbricazione dei nanotubi [2-5].

Nelle applicazioni tecnologiche si utilizzano essenzialmente film di nanotubi, in quanto l'utilizzo di un singolo CNT potrebbe comportare la perdita di emissione dovuta al danno fisico del nanotubo. Per film di SWNT non allineati il campo di soglia tipicamente misurato è di $2\text{-}3 \text{ V}/\mu\text{m}$, mentre per film di MWNT random ed allineati sono stati misurati campi di soglia leggermente maggiori, tipicamente $3\text{-}5 \text{ V}/\mu\text{m}$. Questi valori sono significativamente migliori di quelli misurati per emettitori convenzionali, come punte di Mo e Si, per i quali l'emissione di campo richiede campi di soglia di $50\text{-}100 \text{ V}/\mu\text{m}$. Si utilizzano generalmente film di MWNT allineati verticalmente, cresciuti o depositati sopra un substrato, che combinano buone caratteristiche di emissione e relativa facilità di fabbricazione necessaria per la produzione industriale [6-10].

In questo lavoro di tesi è riportato lo studio dettagliato della FE di film di MWNT parzialmente allineati preparati mediante CVD catalitica. La corrente di emissione è stata misurata mediante un apparato sperimentale che prevede l'utilizzo della sonda nanometrica di un AFM/STM. Sebbene i nanotubi di carbonio presentino proprietà di emissione migliori degli altri emettitori in termini di campo di soglia e densità di corrente, esperimenti con schermi rivestiti di fosfori mostrano che l'emissione ha origine da spot isolati.

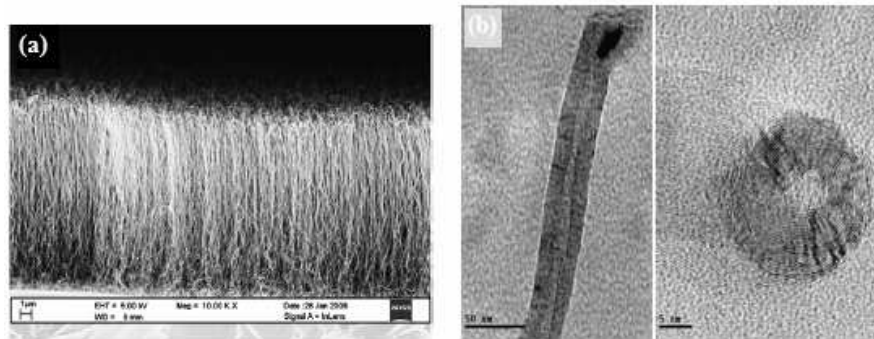


Figura 5.1 Immagine SEM del film di MWNT (a); immagini TEM di un MWNT [11].

La misura della corrente di FE mediante gli apparati convenzionali in cui l'area dell'anodo è estesa rispetto ai siti individuali di emissione, dipende da un numero limitato di CNT emettitori più intensi, che nascondono le caratteristiche importanti della maggior parte degli altri emettitori. Dunque, lo studio accurato delle caratteristiche tensione-corrente di emissione e della stabilità dell'emissione va eseguito localmente, e richiede l'utilizzo di un apparato di misura della corrente di emissione in cui l'area dell'anodo sia estesa ai siti individuali.

5.1.1 Fabbricazione dell'emettitore

Il film di MWNT è stato preparato da Parisse et al. [11] presso il Dipartimento di Fisica dell'Università dell'Aquila. La crescita dei MWNT sopra un substrato di silicio (001, tipo p, $\rho = 1-40 \Omega\text{cm}$) rivestito di un sottile strato di SiO_2 ($\sim 3 \text{ nm}$), è avvenuta mediante la decomposizione chimica di acetilene su cluster di Ni (catalizzatore), a circa $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in ambiente NH_3 . Lo strato di SiO_2 è servito ad evitare la formazione di NiSi_x che non è catalitico, e l'acetilene è stato introdotto nella camera insieme all'ammoniaca nel rapporto $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$. Questi MWNT hanno diametro interno di 5-10 nm e diametro esterno di 15-25 nm. L'allineamento verticale dei MWNT è dovuto alle forze di Van der Waals tra i nanotubi vicini, ed è parziale perché all'estremità i nanotubi tendono ad incurvarsi. Questo non comporta una limitazione nelle applicazioni di FE, nel senso che l'applicazione del potenziale di estrazione completa l'allineamento dei nanotubi.

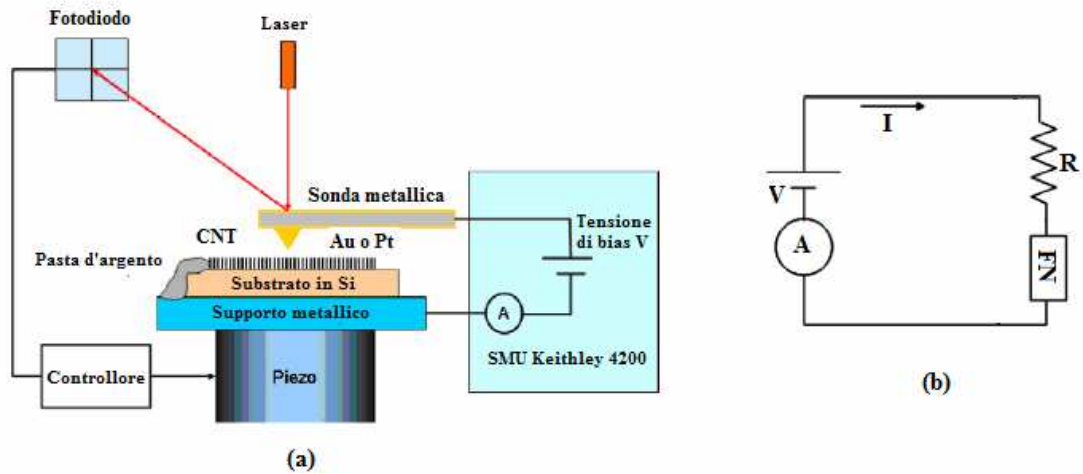


Figura 5.2 Diagramma schematico (a) e circuitale (b) dell'apparato di misura della FE.

5.1.2 Setup sperimentale

L'apparato di misura dell'emissione di campo consiste in un sistema STM/AFM collegato ad un Analizzatore Keithley utilizzato come unità di alimentazione e di misura della corrente di emissione (Source-Measurement Unit). Le misure di FE sono state eseguite a temperatura ambiente ed in ultra-alto vuoto (10^{-7} - 10^{-8} mbar) prodotto da una pompa ionica. L'UHV è necessario per evitare gli effetti dell'adsorbimento sull'intensità e sulla stabilità della corrente di FE. Il diagramma schematico dell'apparato di misura è riportato in figura 5.2.a. Il Keithley fornisce una tensione di bias tra un supporto metallico sopra il quale è fissato il substrato del film di CNT, e la punta AFM. Il collegamento elettrico tra i nanotubi ed il supporto metallico è stato realizzato utilizzando della pasta d'argento. La punta AFM si muove orizzontalmente con un passo di ~ 1 nm, e coprendo un'area di $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Muovendo la punta a distanza $d = 500$ nm dal film di nanotubi, la punta misura la corrente di emissione di 50-250 CNT al massimo. Il sistema AFM può servire a realizzare l'immagine topografica della superficie (figura 5.3) per studiare eventualmente la dipendenza della corrente di emissione dalla struttura superficiale del film.

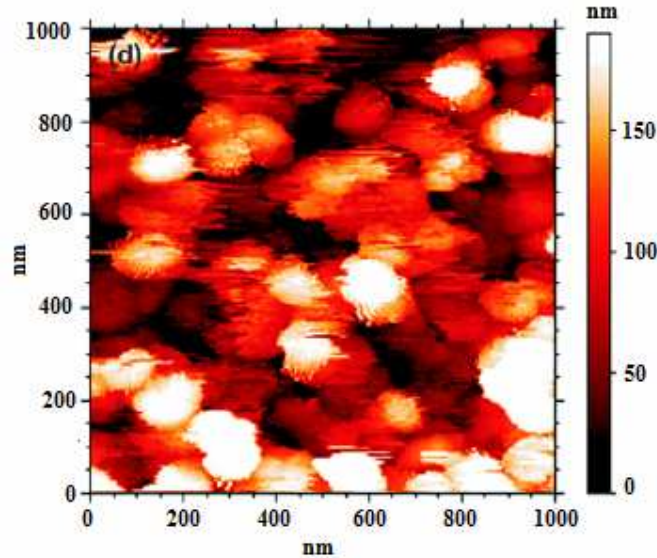


Figura 5.3 Immagine topografica dell'area $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ del film di CNT.

5.1.3 Teoria della FE

Il processo di emissione di campo degli elettroni da un conduttore solido nel vuoto per effetto di un campo elettrico esterno è un effetto di tipo quantistico. A temperature vicine allo zero (ground state) gli elettroni all'interno del solido occupano i livelli fino all'energia di Fermi. L'energia di Fermi è molto minore dell'energia dell'elettrone libero nel vuoto, per cui gli elettroni rimarrebbero confinati dalla barriera di potenziale alla superficie del solido (figura 5.4.a). Per effetto del campo elettrico esterno, la barriera di potenziale si deforma (figura 5.4.b), e dal punto di vista quantistico esiste una certa probabilità che gli elettroni si trovino al di là di essa. Assumendo che la barriera diventi triangolare e che la temperatura sia quella del ground state, il modello di Fowler-Nordheim fornisce per la corrente elettronica di tunnel una relazione del tipo:

$$I = S a \frac{E_s^2}{\phi} e^{\left(\frac{-b \phi^2}{E_s} \right)} \quad (5.1)$$

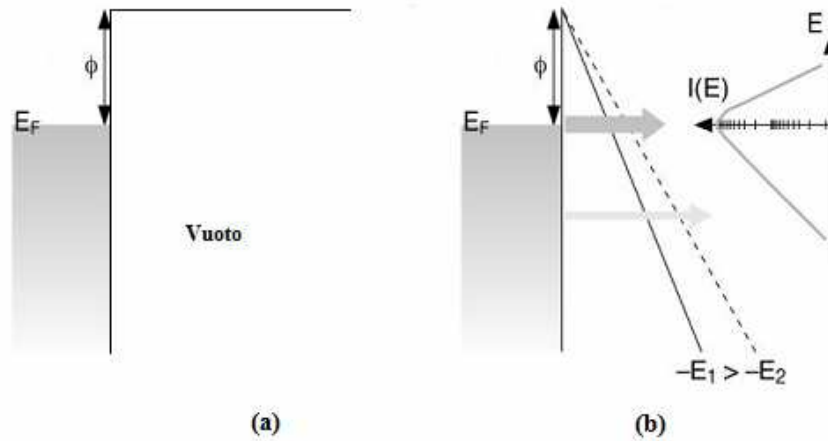


Figura 5.4 Modello per la FE da un emettitore metallico.

in cui S è l'area della superficie di emissione, E_s è l'intensità del campo elettrico sulla superficie, ϕ è l'altezza efficace della barriera (funzione di lavoro) ed a e b sono costanti. Nello studio della FE dal nostro film di nanotubi, il campo elettrico E_s assume una configurazione del tipo riportato in figura 5.5 e si può scrivere come:

$$E_s = \gamma \frac{V}{d} \frac{1}{k} \quad (5.2)$$

in cui il fattore γ tiene dell'intensificazione del campo alle punte dei nanotubi, e $k(r) = k(0)$ ρ (ρ raggio di curvatura della punta) tiene conto della geometria della punta.

In accordo alle (5.1) e (5.2), il grafico di $\ln(I/V^2)$ in funzione di $1/V$ è una retta di pendenza $m = b \phi^{3/2} d/\gamma$ e intercetta $y_0 = \ln[a S \gamma^2 / (\phi d^2)]$.

5.1.4 Risultati sperimentali

La caratteristica I-V riportata in figura 5.6.a è stata misurata a pressione $\sim 10^{-8}$ mbar ed a distanza $d = 2 \mu\text{m}$. L'emissione si è stabilizzata dal punto di vista elettrico, dopo una serie

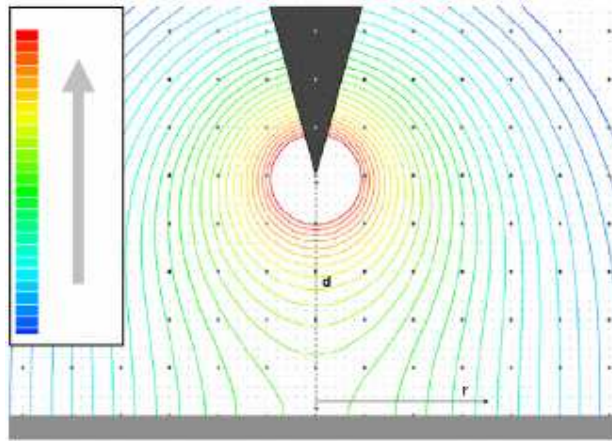


Figura 5.5 Campo elettrico di una punta conica ideale delle dimensioni della nostra punta AFM, sopra un foglio di grafite a $V = 150$ V e $d = 500$ nm.

di misure iniziali con tra 0 e 210 V, nelle quali l'emissione è da attribuire ad uno o pochi nanotubi con FE dominante.

Le misure iniziali servono a degradare questi nanotubi fino a distruggerli completamente. Il valore più alto misurato per la corrente di emissione è stato ~ 0.2 mA, con un potenziale di accensione di ~ 90 V, individuato nel punto di curvatura del plot FN. La misura della stabilità della corrente di emissione è stata eseguita su periodi di tempo di parecchie ore. In regime di elevata intensità ($\sim 10^5$ A) è stata misurata una buona stabilità su un tempo di circa 24 h. Questo conferma anche la elevata robustezza dei MWNT, in quanto la corrente di saturazione avrebbe potuto degradare i nanotubi. In regime di bassa corrente ($\sim 10^{-7}$ A) la stabilità è stata mantenuta per circa 48 h.

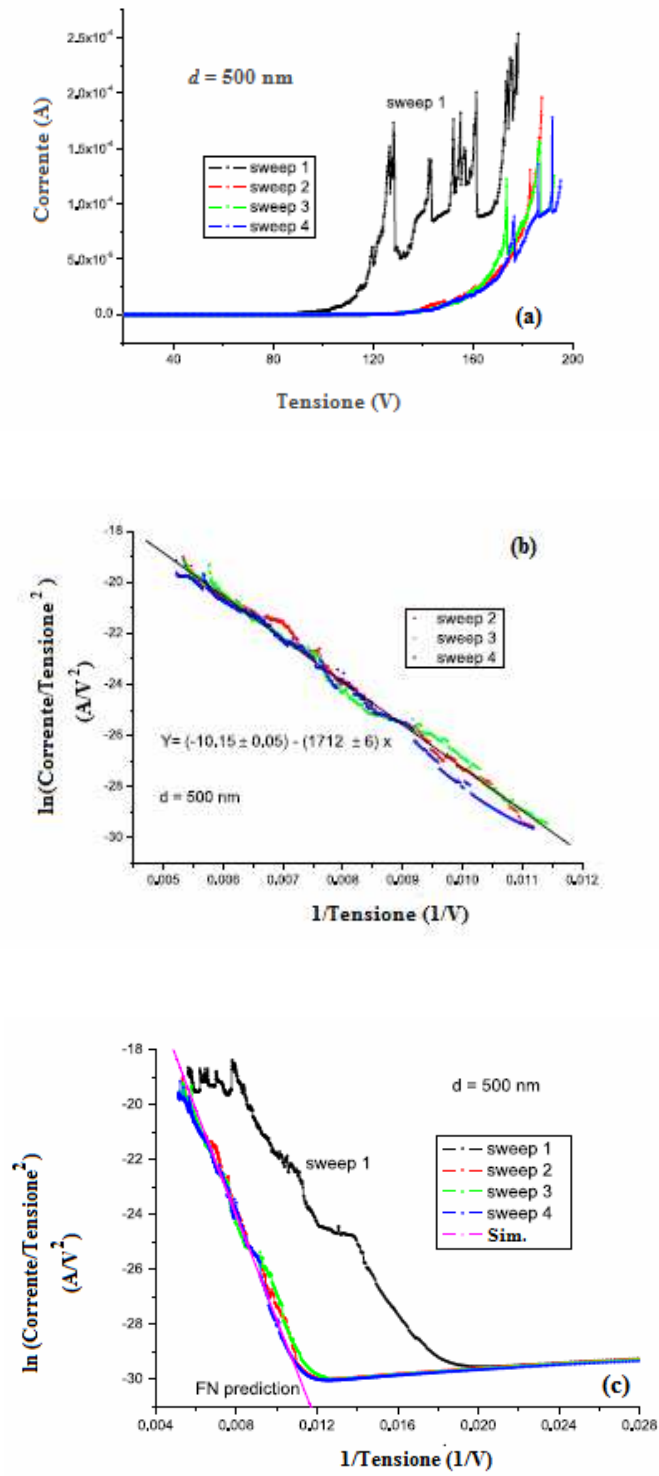


Figura 5.6 Caratteristica I-V (a) e plot FN (b, c) (pressione 10^{-8} mbar, $d = 2 \mu\text{m}$, temperatura ambiente).

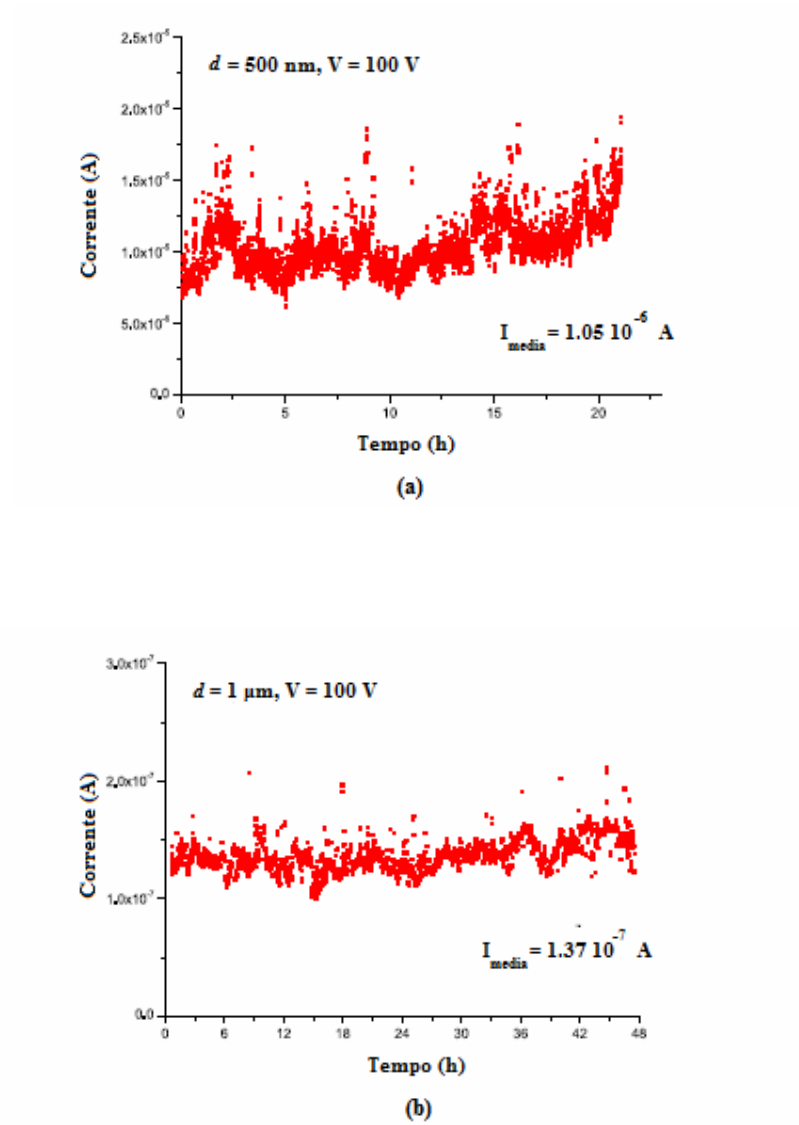


Figura 5.7 Stabilità della corrente di emissione (a) in regime di corrente elevata e (b) in regime di bassa corrente.

5.2 Conduttività elettrica in funzione della temperatura di un campione MWNT-bucky paper

Nel capitolo 3 è stato riportato il lavoro di Fung et al. [12] che hanno utilizzato il processo dell'elettroforesi per realizzare un sensore di temperatura a CNT costituito da un fascio di MWNT posto tra due elettrodi in oro sopra un substrato di silicio e racchiuso da due strati protettivi di parylene C. La resistenza di questo dispositivo diminuisce linearmente con l'aumentare della temperatura, ed il TCR è compreso tra $-0,04$ e $-0,07 \text{ \% } ^\circ\text{C}^{-1}$ nel range di temperatura $20 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ [12]. La presenza dello strato protettivo di parylene C serve a migliorare la stabilità del dispositivo, al quale, inoltre, le proprietà dei nanotubi di carbonio assicurano basso consumo in termini di potenza. La potenza dissipata è dell'ordine dei μW , tre ordini di grandezza minore dei sensori termici MEMS convenzionali.

In questo lavoro di tesi è stata studiata la dipendenza dalla temperatura della conduttività elettrica di una serie di film di nanotubi a parete multipla, nell'ottica della realizzazione di un dispositivo per misurare la temperatura, che solo successivamente si è trovato essere analogo a quello realizzato dai ricercatori del gruppo di Fung. La resistenza dei nostri campioni diminuisce linearmente con la temperatura con un TCR compreso tra $-0,05$ e $-0,07 \text{ \% } ^\circ\text{C}^{-1}$ nel range di temperatura $35 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$, e la potenza dissipata è dell'ordine dei μW .

5.2.1 Fabbricazione dei campioni

I campioni consistono in film di spessore limitato e densi di MWNT, preparati mediante una tecnica simile al processo di produzione della carta (figura 5.8). Sono stati sintetizzati, con una tecnica a resa elevata ($> 95\%$), MWNT con diametro interno di $5-8 \text{ nm}$ e diametro esterno di $\sim 15 \text{ nm}$. Questi nanotubi di carbonio sono stati dispersi con la tecnica degli ultrasuoni all'interno della soluzione acquosa di un agente tensioattivo. Il successivo processo di filtraggio della soluzione contenente i CNT, ha fornito un agglomerato dal quale sono stati ottenuti film di MWNT (bucky paper) mediante un trattamento di essiccazione e "peeling off".

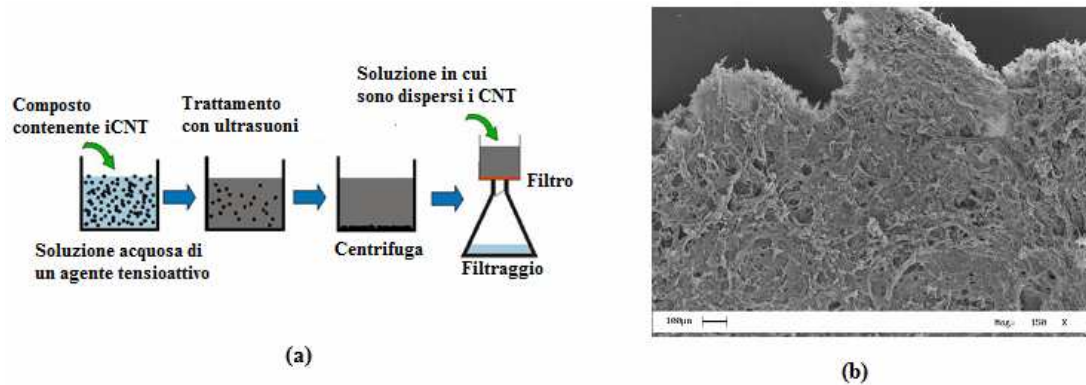
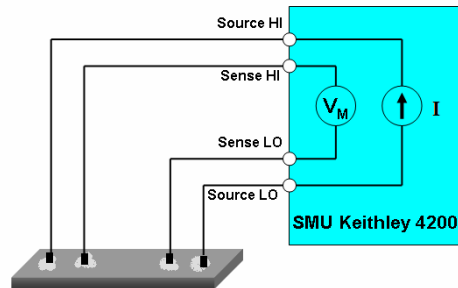


Figura 5.8 Diagramma schematico della tecnica di fabbricazione dei bucky paper (a); immagine SEM di un nostro campione..

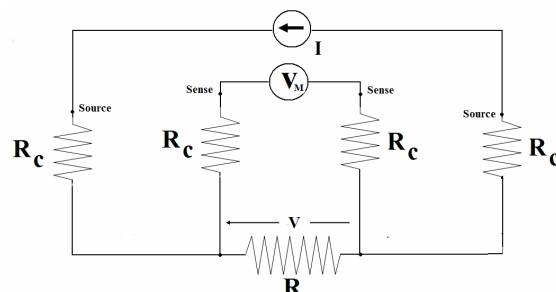
La scelta dell'agente tensioattivo e la sua concentrazione, le condizioni di sonificazione, la scelta del filtro e della tecnica di filtraggio, incidono sulla coesione e la stabilità meccanica dei bucky paper.

5.2.2 Setup sperimentale

Le misure di resistenza in funzione della temperatura di un campione di dimensioni 0.3 cm X 1 cm sono state eseguite con il metodo delle quattro punte. La resistenza determinata dal rapporto tra la corrente assorbita e la tensione misurata gli elettrodi in pasta d'argento realizzati sul film di nanotubi per consentire il contatto elettrico, è la serie della resistenza del bucky paper e della resistenza R_C dei contatti. Il metodo delle quattro punte (figura 5.9) consente di determinare la sola resistenza del film di nanotubi forzando una corrente ai contatti esterni e misurando la tensione $V_M = V$ tra quelli più interni. Il campione è stato inserito all'interno di una camera isolata termicamente, che consentisse il contatto termico soltanto con un fornello, utilizzato per l'aumento della temperatura dopo che il campione era stato raffreddato per mezzo dei vapori di azoto. All'interno della camera è stato inserito, inoltre, un termistore PT 100 per il controllo della temperatura. Un analizzatore Keithley è stato utilizzato come duplice SMU, sia per la misura della resistenza del bucky paper che per la misura della temperatura.



(a)



(b)

Figura 5.8 Diagramma schematico (a) e circuitale (b) del metodo delle quattro punte: la corrente di source è debole per cui $V_M = V$.

5.2.3 Risultati sperimentali

Nel range di temperatura 275 – 415 K la resistenza in funzione della temperatura di uno dei nostri campioni bucky paper ha esibito l'andamento tipico di un metallo nel range di temperatura 310 – 415 K (figura 5.10), mentre per basse temperature la resistenza aumenta con il diminuire della temperatura. Intorno ai 310 K si osserva transizione metallo-non metallo (figura 5.11). In figura 5.12 sono riportate le caratteristiche I-V del campione misurate a temperatura ambiente e a $-47\text{ }^\circ\text{C}$, ed entrambe di tipo ohmico.

La dipendenza della resistenza dalla temperatura metallica a temperature elevate e non metallica a basse temperature, è già stata riportata da alcuni gruppi di ricerca, per MWNT singoli, strutture a corda e film simili ai nostri [13-15], mentre altri hanno escluso un comportamento di questo tipo.

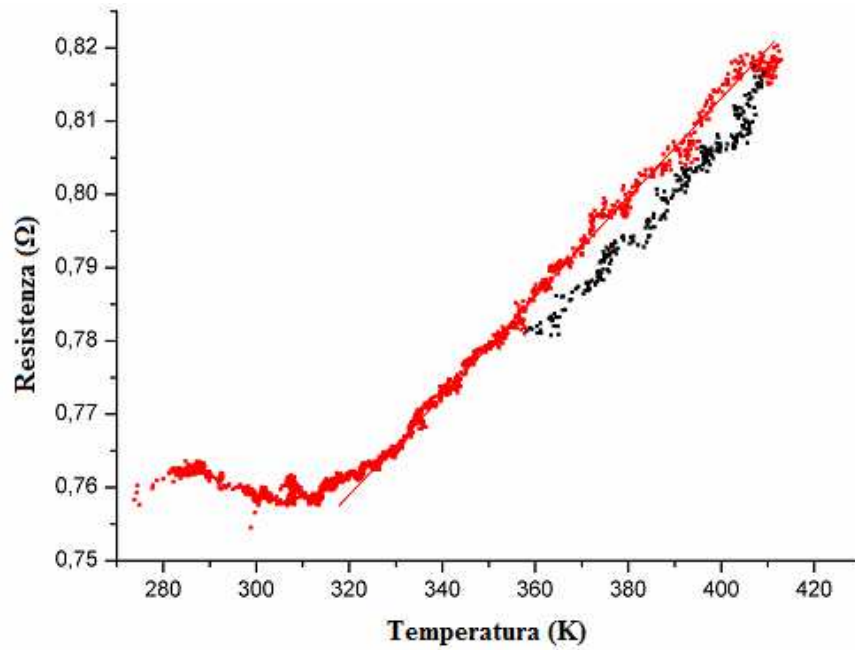


Figura 5.10 Resistenza in funzione della temperatura del nostro campione bucky paper. Il campione è stato riscaldato da 260 a 415 K e poi lasciato a raffreddare lentamente fino a 350 K (il ciclo non è stato completato per esaurimento del buffer di memoria del Keithley).

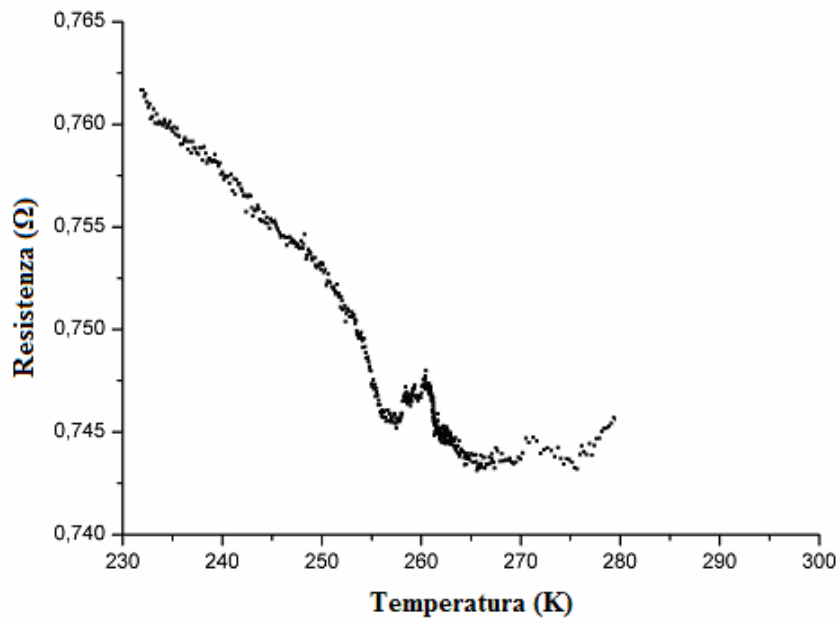


Figura 5.11 Resistenza in funzione della temperatura del nostro campione bucky paper. Il campione è stato riscaldato da 230 a 280 K.

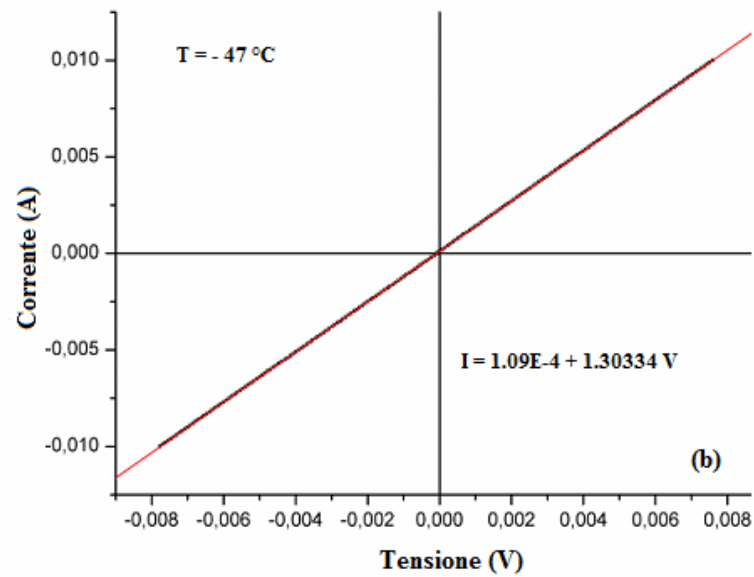
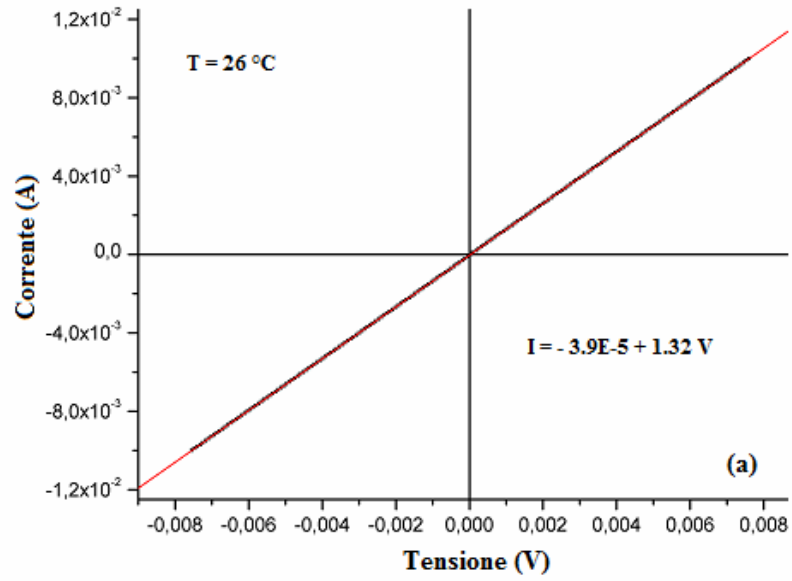


Figura 5.12 Caratteristica I-V di un bucky paper a temperatura (a) ambiente e (b) $- 47\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Questo comportamento non è stato riproducibile, e le successive misure eseguite sullo stesso campione e su campioni differenti hanno mostrato quasi sempre un coefficiente di temperatura negativo senza transizioni. Questo tipo di caratteristica $R(T)$ è riportato in figura 5.13, insieme alla caratteristica I-V a 30 °C del campione bucky paper. Dal fit lineare della caratteristica I-V, la resistenza del campione vale $\sim 1.032 \Omega$. Eseguendo il fit lineare di ciascuno sweep $R(T)$ nel range di temperatura 35 – 70 °C, secondo la relazione

$$R = A + B(T - T_0) \quad T_0 = 30^\circ\text{C} \quad (5.3),$$

il TCR ($= B / A$, $A = R(T_0) = 1.032 \Omega$) del nostro campione bucky paper risulta compreso tra -0.052 e -0.070 % °C⁻¹. Eseguendo nello stesso range di temperatura un unico fit lineare dei dati relativi agli sweep 1, 2, 3, e 5, il TCR del nostro campione risulta compreso tra -0.054 e -0.065 % °C⁻¹ (figura 5.14).

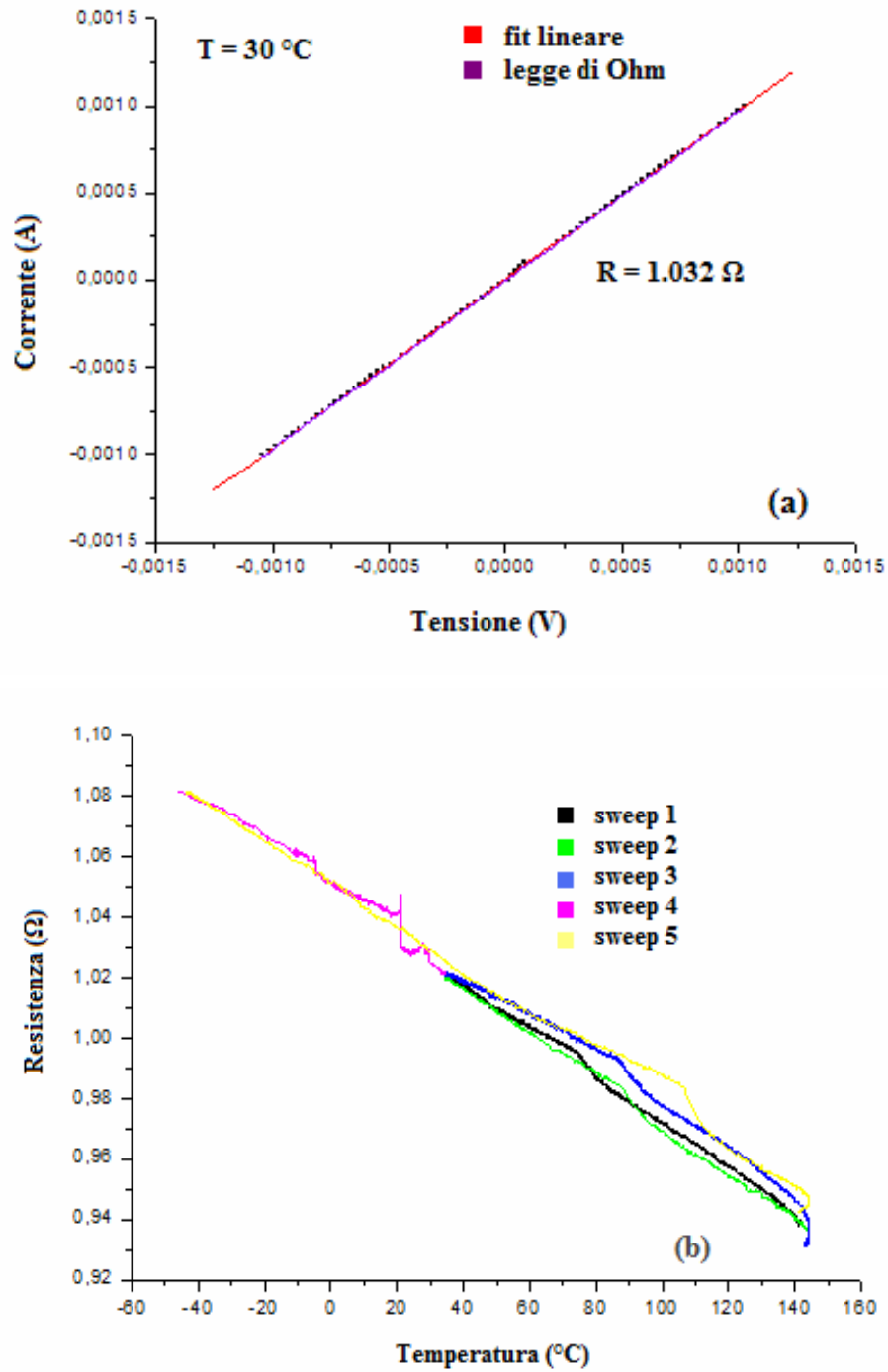


Figura 5.13 Caratteristica I-V (a) e resistenza in funzione della temperatura a 30 $^{\circ}\text{C}$ (b) di un campione bucky paper senza transizione metallo-no metallo.

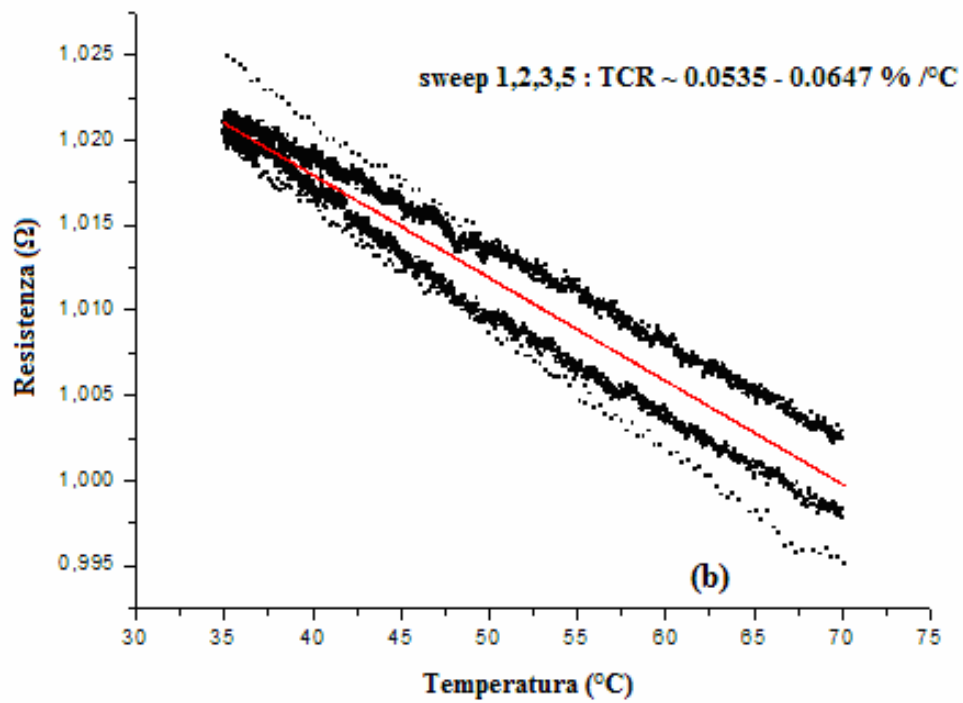
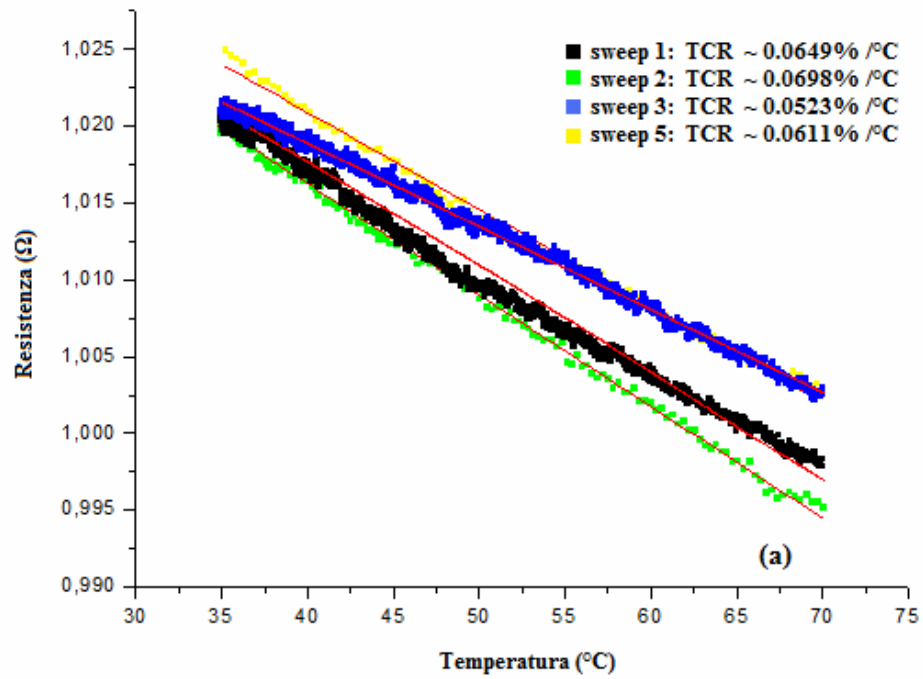


Figura 5.14 Misure sperimentali della sensibilità del sensore MWNT-bucky paper.

5.3 Conduttività elettrica di un materiale composito polietilene/CNT preparato con HEBM

La dispersione dei nanotubi di carbonio all'interno di matrici polimeriche consente di ottenere materiali compositi caratterizzati da interessanti proprietà meccaniche, termiche ed elettriche. La qualità dei materiali compositi dipende notevolmente dalla capacità di disperdere uniformemente i nanotubi all'interno della matrice polimerica, ostacolata dalla formazione di agglomerati per mezzo dell'azione intensa delle forze di Van der Waals.

La dispersione dei CNT all'interno di polimeri che dissolvono liberamente nei solventi comuni, è stata realizzata generalmente all'interno di una soluzione della matrice [16-20]. In alternativa si utilizzano tecniche di lavorazione del polimero fuso per i polimeri termoplastici e la polimerizzazione *in situ* a partire dai monomeri delle matrici non termoplastiche [21, 22].

Per i campioni usati in questo lavoro di tesi, è stata utilizzata una tecnica di mescolamento meccanico per realizzare la dispersione di MWNT all'interno di polietilene lineare a bassa densità (linear low density polietilene). Il LLDPE è uno dei polimeri più comunemente utilizzati nelle applicazioni tecnologiche. È stato eseguito uno studio delle proprietà elettriche di questo materiale composito, osservando per la conduttività elettrica una soglia di percolazione del 2-3% in peso.

5.3.1 Fabbricazione dei MWNT

I nanotubi di carbonio a parete multipla sono stati sintetizzati mediante CVD catalitica ad alcool, con etilene e nanoparticelle catalitiche di Co/Fe – MgO preparate bagnando polveri di MgO in acetato di cobalto (2.5 % in peso) e soluzione di acetato di ferro in etanolo e trattamento di essiccazione a 140 °C per 12 h. Il processo di ACCVD è stato realizzato all'interno di un reattore che consiste in un tubo contenente una miscela di etanolo ed elio e le particelle catalitiche. Il tubo è contenuto all'interno di altri due tubi di quarzo coassiali, necessari rispettivamente per il preriscaldamento del reagente e l'inserimento di una termocoppia per la misura della temperatura del catalizzatore.

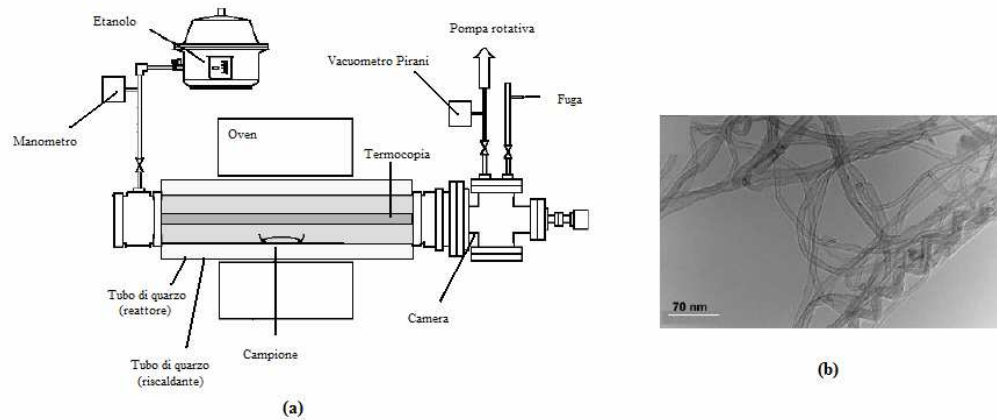


Figura 5.15 Diagramma schematico della CCVD ad etilene per la sintesi dei MWNT (a) e immagine TEM di un campione dei MWNT.

Mediante un dispositivo di controllo programmabile della temperatura, il reattore è stato inizialmente riscaldato dalla temperatura ambiente a 600 °C (5 °C / min) in elio, e successivamente è stato aggiunto l'etilene in porzioni del 10% dell'elio (300 stp). Il flusso dell'etanolo è stato fermato dopo circa 60 min e il reattore è stato raffreddato fino a temperatura ambiente in presenza solo del flusso di elio. Il processo ha fornito un composto di carbonio amorfo e catalizzatore dal quale sono stati ottenuti MWNT con elevato grado di purezza, eliminando il MgO in soluzione acquosa di HCl (50% in peso), il carbonio amorfo con ossidato mediante trattamento termico, e le particelle di metallo con l'attacco di HCl/HNO₃.

5.3.2 Dispersione dei MWNT nella matrice

La dispersione dei MWNT all'interno del LLDPE è avvenuta mediante la tecnica di ball milling centrifugo ad alta energia (High Energy Ball Milling), che consiste di eventi ripetuti di trasferimento energetico alle polveri di MWNT e della matrice all'interno di un recipiente in rotazione, da parte di oggetti sferici spinti dalla forza centrifuga verso le pareti del recipiente, dove rotolano sulla miscela di polveri (figura 5.16).

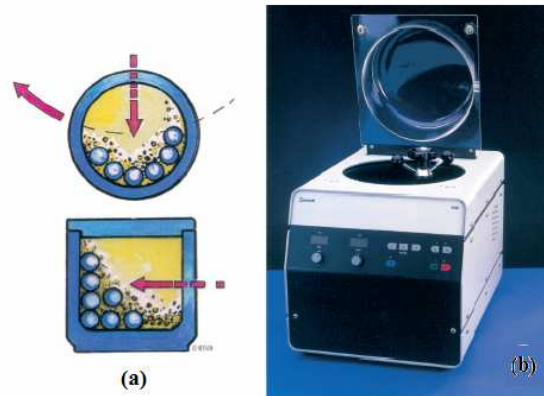


Figura 5.16 Diagramma schematico (a) e fotografia (b) del Ball Mill Retsch S100 : il contenitore di acciaio ruota sopra un piano orizzontale e la forza centrifuga spinge le sfere di acciaio sulle pareti, dove rotolano sulle polveri da miscelare.

Il modello di miscelatore utilizzato è costituito da un recipiente di acciaio di 50 cm^3 contenente cinque sfere di acciaio con diametro di 10 mm, e che ruota a velocità costante di 580 rpm. Il processo di mescolamento delle polveri è durato 45 min. Sono state preparate miscele di CNT/LLDPE con una quantità di MWNT pari a 1, 2, 3, 5 e 10 % in peso. La miscela di LLDPE e CNT è stata successivamente forgiata a 200°C , per ottenere film con spessore di $(250 \pm 50) \mu\text{m}$ rapidamente raffreddati a 0°C .

5.3.3 Setup sperimentale

La caratteristica I-V di piccole strisce ($\sim 20 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}^3$) del materiale composito sono state misurate utilizzando l' analizzatore Keithley 4200 SCS con il metodo della due punte, poiché la resistenza del campione è diversi ordini di grandezza maggiore della resistenza dei fili e dei contatti (figura 5.17). I contatti sono stati migliorati evaporando argento su entrambe le estremità delle striscette. I campioni sono stati inseriti all'interno di una camera schermata in modo da misurare correnti al di sotto del pA.

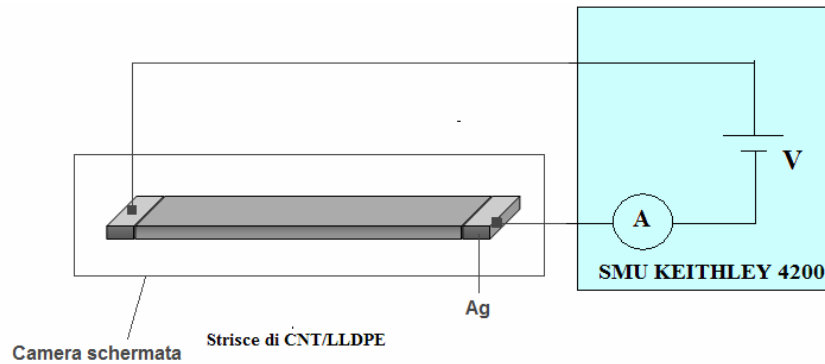


Figura 5.17 Diagramma schematico del setup sperimentale.

5.3.4 Risultati sperimentali

La conduttività elettrica di campioni di materiale composito dipende dalla temperatura, dalla matrice polimerica, dalla percentuale in peso dei CNT e dal metodo utilizzato per la loro dispersione [23, 27]. In questo lavoro di tesi è stata studiata la dipendenza delle proprietà elettriche dei nostri campioni CNT/LLDPE dal contenuto in peso dei nanotubi all'interno della matrice. In figura 5.18 è riportata la conduttività DC all'aumentare della percentuale in peso dei CNT. Tra 1 e 3 % in peso, la conduttività aumenta di sei ordini di grandezza. Ciò si spiega con la formazione di una rete tridimensionale dei nanotubi di carbonio, che provvede a ridurre la resistenza al moto dei portatori di carica (percolazione). La soglia di percolazione è ~ 2 %, e questo risultato è in buon accordo con i risultati ottenuti per materiali compositi simili preparati mediante dispersione in soluzione, e migliore dei risultati ottenuti per materiali realizzati con tecniche di lavorazione della matrice fusa.

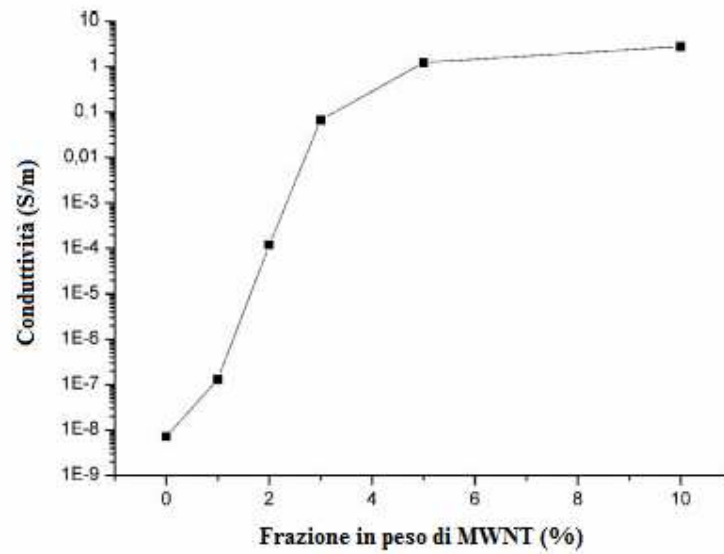


Figura 5.18 Conduttività elettrica di un campione di CNT/LLDPE al variare della percentuale in peso dei CNT.

Bibliografia

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.), *Topics Appl. Phys.* **80**, 391–425 (2001).
- [2] Bonard J.M., Kind H., Stockli T., Nilsson L. O., *Solid-State Electron*, **45**, 893914 (2001).
- [3] Bonard J. M. , Croci M. , Klinke C. , Kurt R. , Noury O. , Weiss N., *Carbon*, **40**, 171528 (2002).
- [4] Cheng Y., *C.R. Phys*, **4**, 1021–33(2003).
- [5] Shakir M. I., Nadeem M., Shahid S. A., Mohamed, *Nanotechnology*, **17**, R41–56 (2006).
- [6] Lim S. C., Jeong H. J., Park Y. S., Bae D. J., Choi Y. C., Shin Y. M. et al., *Vac. Sci. Technol.*, **A**, **19**, 1786–9 (2001).
- [7] Thong J. T. L., Oon C. H., Eng W. K., Zhang W. D., Gan L. M., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2811–3 (2001).
- [8] Jo S. H., Tu Y., Huang Z. P., Carnahan D. L., Wang D. Z. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **84**:413–5 (2004).
- [9] Sveningsson M., Mojan R. E., Nerushev O., Campbell E. E. B., *Carbon*, **42**, 1165–8 (2004).
- [10] Wang Y. Y., Gupta S., Garguilo J. M., Liu Z. J., Qin L. C., Nemanich R. J., *Diamond Relat .Mater.*, **14**, 714–8 (2005).
- [11] Parisse P., Verna A., Rinaldi M., Bussolotti F., Grossi V., Passacantando M., et al., *J. Appl. Phys.*, **101**(6), 066101, 1–3 (2007).
- [12] Rosa H. M. Chan, Carmen K. M. Fung and Wen J. Li, *Nanotechnology*, **15**, S672–S677 (2004).
- [13] Fisher J.E., Dai H., Thess A., Lee R., Hanjani N. M., Dehaas D. L., Smalley R. E, *Phys. Rev. B*, **55**, R4921 (1997)
- [14] Home J., L Laguno M. C., Nemes N. M., Johnson A. T., Fisher J. E., Walters D. A., Casawant M. J., Schmidt J., Smalley R. E., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 666 (2000)
- [15] Skakalova V., Kaiser A. B., Woo Y.-S., Roth S., *Phys. Rev. B*, **74**, 085403 (2006).
- [16] M. S. P. Shaffer, X. Fan and A. H. Windle, *Carbon*, **36**, 1603–1612 (1998).

- [17] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke and W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 5123–5125 (2002).
- [18] D. E. Hill, Y. Lin, A. M. Rao, L. F. Allard and Y.-P. Sun, *Macromolecules*, 35, 9466–9471 (2002).
- [19] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte and H. Windle, *Polymer*, 40, 5967–5971 (1999).
- [20] P.J.F. Harris, *International Materials Review*, 49, 31-43 (2004).
- [21] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian and T. Rantell, *Acc. Chem. Res.*, 35, 1008–1017 (2002).
- [22] M. Cochet, W. K. Maser, A. M. Benito, M. A. Callejas, M. T. Marti´nez, J.-M. Benoit, J. Schreiber and O. Chauvet, *Chem. Commun.*, 1450–1451 (2001).
- [23]. Sandler, J., Shaffer, M. S. P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., Wind, A. H. *Polymer*, 40, 5967–5971 (1999).
- [24]. Potschke, P., Formes, T. D., Paul, D. R. , *Polymer*, 43, 3247–3255 (2002).
- [25] Andrews, R., Jacques, D., Minot, M., Rantell, T. *Macromol, Mater Eng*, 287, 395–403 (2002).
- [27]. Benoit, J. M., Corraze, B., Chauvet, O., *Phys RevB*, 65, 241405–241408 (2002).
- [27]. He, X. J., Du, J. H., Ying, Z., Cheng, H. M., He, X., *J Appl Phys Lett*, 86, 062112–062114 (2005).