



Università degli Studi di Salerno  
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali  
Corso di Laurea in Fisica

## TESI DI LAUREA

# **Studio delle proprietà di trasporto dei nanotubi di carbonio per la realizzazione di rivelatori di radiazione**

### **RELATORI**

Prof.ssa Annamaria Cucolo  
Prof. Antonio Di Bartolomeo

### **CANDIDATO**

Laura Iemmo  
Matr. 059/100152

### **CORRELATORE**

Prof. Carmine Attanasio

Anno Accademico 2006/2007

# *Indice*

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Struttura e proprietà dei nanotubi di carbonio</b>	<b>4</b>
1.1 Legami tra gli atomi di carbonio .....	4
1.1.1 Struttura cristallina del diamante .....	5
1.1.2 Struttura cristallina della grafite .....	5
1.1.3 Struttura cristallina del fullerene .....	7
1.2.4 Scoperta e struttura cristallina dei nanotubi di carbonio .....	8
1.2 Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche .....	16
1.2.1 Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche del grafene .....	16
1.2.2 Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche dei SWNT .....	18
1.2.3 Conduttanza dei SWNT .....	26
1.2.4 Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche dei MWNT .....	27
1.3 Proprietà ottiche ed optoelettroniche .....	28
1.4 Proprietà meccaniche ed elettromeccaniche .....	30
1.5 Proprietà termiche e termoelettroniche .....	32
<b>Bibliografia</b>	<b>35</b>
<b>2 Sintesi dei nanotubi di carbonio (cenni)</b>	<b>37</b>
2.1 Meccanismi di crescita .....	37
2.2 Metodo della scarica ad arco .....	38
2.2.1 Sintesi di SWNT .....	39

2.2.2 Sintesi di MWNT .....	40
2.3 Metodo dell'ablazione laser .....	42
2.4 Metodo della deposizione chimica da vapore .....	43
<b>Bibliografia</b>	<b>49</b>
<b>3 Microscopi a scansione di sonda</b>	<b>51</b>
3.1 La tecnica SPM .....	51
3.1.1 Principio di funzionamento degli SPM .....	51
3.1.2 Dispositivi di scansione .....	53
3.1.3 Dispositivi per movimenti precisi .....	56
3.1.4 Protezione degli SPM da influenze esterne .....	57
3.1.5 Acquisizione e manipolazione di un'immagine SPM .....	59
3.2 Microscopio a Scansione Tunnel (STM) .....	61
3.2.1 Corrente di tunnel .....	62
3.2.2 Punte STM .....	64
3.2.3 Spettroscopia STM .....	64
3.3 Microscopio a forza atomica (AFM) .....	68
3.3.1 Forza di interazione tra punta e campione .....	69
3.3.2 Principio di funzionamento di un AFM .....	70
3.3.3 Sonde AFM .....	72
3.3.4 Misure AFM in contatto, in non contatto e in semi-contatto .....	74
3.3.4 Dipendenza della forza di interazione dalla distanza tra punta e campione .....	75

3.4 Nanotubi di carbonio nella scansione di sonda .....	76
<b>Bibliografia</b>	<b>79</b>
<b>4 L'esperimento GINT e la Field Emission</b>	<b>80</b>
4.1 L'esperimento GINT .....	80
4.1.1 Accoppiamento nanodiamante-nanotubo .....	81
4.1.2 Possibili dispositivi per rivelatori .....	84
4.1.3 Linee di ricerca di GINT .....	89
4.2 Teoria della field emission .....	90
4.2.1 FE da CNT .....	90
4.2.2 Teoria di Fowler – Nordheim .....	92
4.3 Preparazione dei campioni .....	95
4.3.1 Deposizione del film del metallo catalizzatore .....	95
4.3.2 Crescita dei nanotubi di carbonio mediante CVD .....	97
4.3.3 Caratteristiche dei campioni .....	99
4.4 Apparato sperimentale .....	101
4.5 Simulazione del campo elettrico .....	104
<b>Bibliografia</b>	<b>111</b>
<b>5 Risultati sperimentali e discussione della Field Emission</b>	<b>112</b>
5.1 Curve I-V e grafici FN .....	112
5.1.1 Stabilizzazione elettrica .....	120
5.1.2 Fattore di amplificazione del campo .....	124
5.1.3 Workfunction .....	125

5.1.4 Campo di turn-on .....	126
5.1.5 Cattura di CNT .....	127
5.2 Stabilità nel tempo .....	129
5.3 FE sotto irradiazione laser .....	131
5.4 FE in gas .....	132
5.5 FE in SEM .....	134
<b>Bibliografia</b>	<b>139</b>
<b>6 Misure di fotoconduttività</b>	<b>140</b>
6.1 Diodo MIS tunnel su un substrato degenere .....	140
6.2 Fotorivelatori .....	143
6.2.1 Fotoconduttore .....	144
6.2.2 Fotodiodo .....	146
6.3 Risultati sperimentali e discussione .....	148
6.3.1 Caratterizzazione I-V di strutture MIS .....	149
6.3.2 Risposta alla luce di strutture MIS .....	154
6.3.3 Risposta alla luce di substrati con e senza nanotubi di carbonio .....	157
<b>Bibliografia</b>	<b>166</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>167</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>168</b>

# *Introduzione*

Di recente, precisamente nell'ultimo decennio, nel settore della microelettronica si è avuto una vera e propria rivoluzione, a livello tecnico, civile ed industriale, che ha permesso di produrre dispositivi sempre più piccoli e potenti. Ma detta rivoluzione non può avere un suo prosieguo all'infinito, in quanto i dispositivi esistenti non possono essere ulteriormente ridotti senza la creazione di difetti strutturali. Pertanto, per soddisfare le richieste della cosiddetta “nanotecnologia”, occorrono nuovi materiali, tra i quali il più promettente è il carbonio, che su scala nanometrica manifesta proprietà uniche.

Le straordinarie proprietà elettroniche, meccaniche, ottiche e chimiche dei *nanotubi di carbonio* (CNT, *Carbon Nano Tubes*) hanno stimolato ampie attività di ricerca in tutto il mondo fin dalla loro scoperta, dovuta a Sumio Iijima della NEC Corporation in Giappone all'inizio del 1991. Le applicazioni dei nanotubi di carbonio sono davvero vaste: nanoelettronica, dispositivi a emissione di campo, sensori chimici, biosensori, dispositivi acustici, muscoli artificiali, rivelatori, etc. Attualmente sul mercato non ci sono dispositivi basati sui nanotubi di carbonio, ma la ricerca sta cominciando a muoversi in tale direzione, tanto che si prevede che l'attuale tecnologia del silicio ben presto verrà sostituita da una “*Post Silicon Technology*” basata sul carbonio; questo vuol dire che in futuro il carbonio sarà l'elemento fondamentale per la realizzazione di circuiti elettronici e nanorivelatori sempre più spinti e più potenti.

I nanotubi di carbonio sono piccolissimi tubi, di diametro dell'ordine del nanometro e di lunghezza variabile da decine di nanometri a centinaia di micrometri, la cui parete è costituita da atomi di carbonio che formano una maglia esagonale. Possono essere visti come fogli di grafite arrotolati in maniera cilindrica e chiusi alle estremità da emisfere di atomi di carbonio disposti ai vertici di pentagoni ed esagoni. I CNT sono dunque macromolecole di puro carbonio, incredibilmente lunghe e sottili. Come pareti, alcuni nanotubi hanno un solo foglio di grafite e sono detti nanotubi a parete singola (SWNT, *single walled nanotubes* ), altri hanno più fogli, sono cioè costituiti da tubi coassiali inseriti l'uno nell'altro, e formano i cosiddetti nanotubi a parete multipla (MWNT, *multi walled nanotubes*). La *conducibilità elettrica* è strettamente dipendente dalla struttura degli atomi del nanotubo, dal suo diametro e dal suo *vettore chirale o di avvolgimento*,

cioè dalla direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo. A seconda del vettore chirale, un nanotubo di carbonio può essere metallico o semiconduttore. I nanotubi di carbonio possono condurre elettricità fino a  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>, a confronto dei normali cavi di rame che fondono a circa 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>; presentano una conducibilità termica di circa 6000 W/mK, a confronto di quella del diamante puro che arriva a 3320 W/mK e hanno una resistenza meccanica elevatissima (la resistenza a trazione è di 75 GPa per SWNT e di circa 150 GPa per MWNT, a confronto di quella dell'acciaio che è di 0,4 GPa). I CNT sono i più piccoli fili metallici monodimensionali prodotti fino ad oggi; sono tra i materiali più promettenti come emettitori di elettroni in presenza di deboli campi elettrici, possono immagazzinare, al loro interno cavo, atomi e molecole di altri materiali fungendo da contenitori molecolari e possono rivelare la presenza di gas come NO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> che, attaccandosi alla loro estremità, ne variano le proprietà chimico-elettroniche.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di indagare sulle proprietà di trasporto dei nanotubi di carbonio per la loro applicazione in rivelatori di radiazione. Tale lavoro ha contribuito al progetto *GINT (Gruppo INFN per le NanoTecnologie)*, approvato dalla Commissione Scientifica Nazionale nel settembre 2005 e realizzato da una collaborazione di diverse Università ed Enti di Ricerca, che ha come obiettivo la realizzazione di *rivelatori di particelle e di radiazioni* (ionizzanti o non) mediante i nanotubi di carbonio.

Nel primo capitolo sono state analizzate la struttura dei nanotubi di carbonio e le loro principali proprietà, quali quelle elettroniche, ottiche, meccaniche e termiche, soffermando l'attenzione principalmente sulle proprietà di trasporto dei diversi tipi di nanotubi di carbonio.

Nel secondo capitolo sono state descritte le tre tecniche principali per la produzione di CNT (*metodo della scarica ad arco*, *metodo dell'ablazione laser* e *metodo della deposizione chimica da vapore*) e le loro proprietà a seconda della particolare tecnica di sintesi.

Nel terzo capitolo è stata descritta la *microscopia a scansione di sonda (SPM)*, una delle più potenti tecniche di ricerca che permettono di studiare la morfologia e le proprietà locali dei corpi solidi con risoluzione spaziale spinta fino alle dimensioni atomiche, e, in particolar modo, sono stati descritti il Microscopio a Scansione di Tunnel e il Microscopio a Forza Atomica, avendo utilizzato questi due microscopi nella maggior parte degli esperimenti realizzati.

Nel quarto capitolo si è descritto il progetto GINT nella sua forma originaria; l'importanza della field emission nel campo fisico e tecnologico e la teoria di *Fowler-Nordheim* su cui essa si basa; la tecnica di fabbricazione dei campioni analizzati, l'apparato di misura per gli esperimenti di field emission costituito da un microscopio *STM/AFM dell'Omicron*, ad ultra alto vuoto ( $10^{-8}$  mbar) e operante a temperatura ambiente, connesso ad un *Analizzatore di Parametri di Semiconduttori Keithley 4200-SCS*; la simulazione del campo elettrico realizzata mediante il software **MAXWELL**.

Nel quinto capitolo sono stati riportati e discussi i principali risultati delle misure di field emission realizzate mediante l'accoppiamento del microscopio STM/AFM con il *Keithley 4200-SCS* in vuoto, sotto irradiazione laser e in vari gas, e mediante accoppiamento di un SEM ad emissione di campo, dotato di due nanomanipolatori, con il *Keithley 4200-SCS* in vuoto.

Infine, nel sesto capitolo, dopo una breve introduzione al diodo MIS tunnel e a come esso risponde alla radiazione incidente, sono stati riportati e analizzati i risultati di misure di fotoconduttività su vari campioni, con e senza CNT.

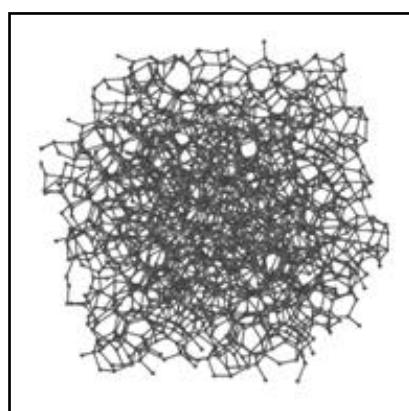
# Capitolo 1

## Struttura e proprietà dei nanotubi di carbonio

### 1.1 Legami tra gli atomi di carbonio

Per comprendere la struttura e le proprietà dei nanotubi di carbonio, bisogna prima analizzare la struttura e le proprietà degli atomi di carbonio.

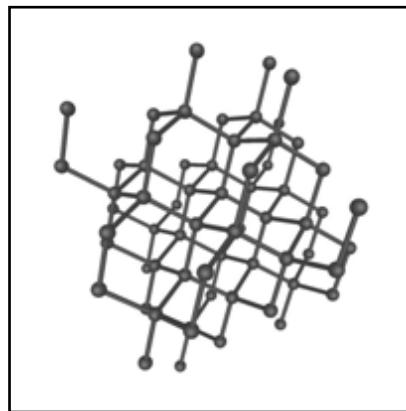
Il carbonio può esistere in natura sotto varie forme, dette *forme allotropiche*, tra cui le più conosciute sono il diamante e la grafite. Un atomo di carbonio ha sei elettroni, due di essi riempiono l'orbitale 1s e i rimanenti quattro (elettroni di valenza) si trovano sugli orbitali 2s e 2p. Gli elettroni di valenza possono facilmente interagire fra di loro a causa della piccola differenza di energia fra gli orbitali 2s e 2p, e così un elettrone dell'orbitale 2s può combinarsi con uno, due, tre elettroni dell'orbitale 2p dando origine alle cosiddette *ibridazioni*  $sp$ ,  $sp^2$  ed  $sp^3$ ; le ultime due sono responsabili delle strutture di legame della grafite ( $sp^2$ ), dei fullereni ( $sp^2$ ), dei nanotubi ( $sp^2$ ) e del diamante ( $sp^3$ ). Il carbonio nello stato solido, oltre ad esistere nelle forme cristalline suddette, esiste anche in strutture non cristalline (carbonio amorfo) come il *carbone* (vedi Fig. 1.1).



**Fig. 1.1** – Carbonio amorfo.

### 1.1.1 Struttura cristallina del diamante

Nel *diamante* [1], i quattro elettroni di valenza di ciascun atomo di carbonio occupano l'orbitale ibrido  $sp^3$  e creano quattro legami covalenti  $\sigma$  equivalenti in modo da legare altri quattro atomi di carbonio nelle quattro direzioni della struttura tetraedrica (vedi Fig.1.2).



**Fig. 1.2** – Struttura cristallina tridimensionale del diamante.

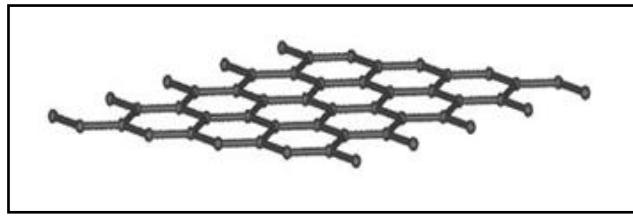
Questo tipo di legame tridimensionale è molto forte, ed è per questo che il diamante è il materiale più duro che si conosca.

Poiché gli elettroni nel diamante formano legami covalenti  $\sigma$  e non legami delocalizzati  $\pi$ , il diamante è elettricamente isolante. Gli elettroni nel diamante sono trattenuti fortemente nei legami fra gli atomi di carbonio. Questi elettroni assorbono luce nella regione ultravioletta ma non nella regione visibile o infrarossa, così il diamante puro appare trasparente agli occhi umani.

Il diamante ha un alto indice di rifrazione ed ha raramente alta conduttività termica.

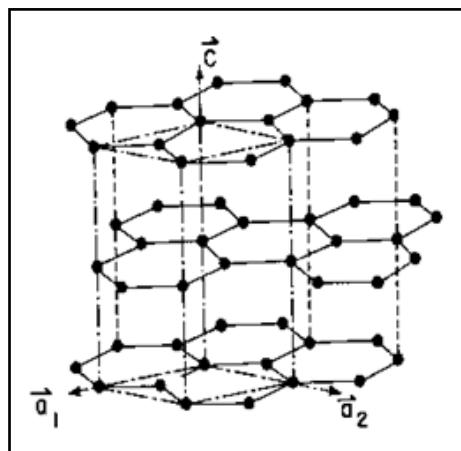
### 1.1.2 Struttura cristallina della grafite

La *grafite* [2], invece, riesce ad accoppiare stabilmente solo tre elettroni su quattro (ibridazione  $sp^2$ ), e lascia il quarto elettrone libero. Ogni atomo di carbonio è legato ai tre atomi di carbonio adiacenti mediante legami covalenti di tipo  $\sigma$  (cioè localizzati lungo la direzione interatomica), che sono sullo stesso piano, con angoli tra loro di  $120^\circ$ . In questo modo si ottiene un reticolo esagonale planare che dà origine ad una struttura planare, denominata *grafene* (vedi Fig. 1.3).



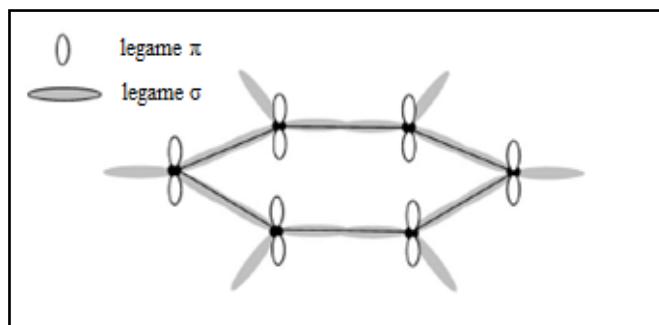
**Fig. 1.3** – Struttura cristallina planare del grafene.

La grafite è formata da un'infinità di questi strati sovrapposti e il reticolo di Bravais è esagonale semplice con quattro atomi di carbonio per cella primitiva (vedi Fig. 1.4).



**Fig. 1.4** – Struttura cristallina tridimensionale della grafite con vettori primitivi  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{c}$ .

Il quarto elettrone si trova nell'orbitale di tipo  $\pi$  ( legame metallico tra i piani ), che presenta lobi ortogonali al piano del foglio di grafene. In figura 1.5 è mostrata la struttura del legame esagonale per un singolo strato di grafite.



**Fig. 1.5** – Struttura del legame esagonale per un singolo strato di grafite. I nuclei di carbonio sono raffigurati con dei cerchi pieni, i legami  $\pi$  sono fuori dal piano e i legami  $\sigma$  connettono i nuclei nel piano.

La forza di van der Waals mantiene i reticolli esagonali planari paralleli fra loro a una distanza di 3.35 Å. Il legame  $\sigma$  nell'orbitale  $sp^2$  è lungo 1.42 Å e forte 420 kcal/mole

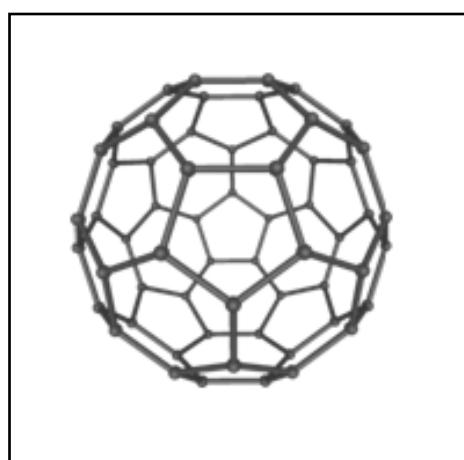
mentre nell'orbitale  $sp^3$  è lungo 1.5 Å e forte 360 kcal/mole; perciò la grafite nel piano è più dura del diamante. Però, poiché tutti gli elettroni che non si sono accoppiati (elettroni  $\pi$ ) stanno tra uno strato e l'altro, la forza di van der Waals tra i vari strati di grafite è debole e quindi essi possono scivolare molto facilmente l'uno sull'altro, rendendo la grafite morbida e friabile. Gli elettroni  $\pi$  rendono la grafite elettricamente più conduttrice del diamante. L'interazione degli elettroni  $\pi$  con la luce fa apparire la grafite nera.

### 1.1.3 Struttura cristallina del fullerene

Fino al 1985 erano note solamente le due suddette forme di carbonio cristallino.

Gli studi dello scienziato americano Richard Smalley hanno portato alla scoperta di una terza forma di arrangiamento regolare degli atomi di carbonio, quella dei *fullereni*, chiamata così in onore dell'architetto R. Buckminster-Fuller, le cui creazioni, chiamate “cupole geodetiche” ricordano la struttura dei fullereni. Difatti i fullereni sono delle “gabbie” approssimativamente sferiche formate da un arrangiamento ordinato di strutture esagonali e pentagonali di atomi di carbonio. La quantità di poligoni presenti e la loro relativa proporzione determinano la forma e le dimensioni del fullerene (recenti studi hanno dimostrato che la reale struttura dei fullereni risuona tra una struttura pentagonale-ettagonale e una esagonale).

Il primo fullerene scoperto è il  $C_{60}$  (vedi Fig. 1.6), che ha la stessa forma di un pallone da calcio ed è per questo noto anche con il nome di “buckyball”. Il fullerene  $C_{60}$  è formato da venti esagoni e da dodici pentagoni, ed il legame è di tipo  $sp^2$  [3].



**Fig. 1.6** – Fullerene tipo  $C_{60}$ .

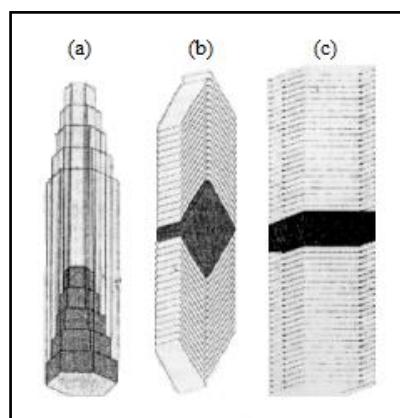
Le speciali strutture di legame nelle molecole fullereni mostrano varie proprietà sorprendenti come la transizione metallo-isolante, correlazioni magnetiche inusuali, strutture a banda elettroniche ed ottiche molto ricche, etc. Grazie a queste proprietà i fullereni sono stati ampiamente usati per applicazioni elettriche, magnetiche, ottiche, chimiche, biologiche e mediche.

I fullereni vengono prodotti artificialmente con un sistema di vaporizzazione del carbonio ad alta temperatura ma sono stati ritrovati in minime percentuali anche nella miniera di carbone di Yippinglang, in Cina.

#### 1.2.4 Scoperta e struttura cristallina dei nanotubi di carbonio

All'inizio del Ventesimo Secolo erano note le *fibre o filamenti di carbonio*, analoghi macroscopici e precursori dei nanotubi di carbonio.

Le fibre di carbonio sono delle strutture fibrose, cave all'interno, il cui diametro è compreso tra 10 nm (in tal caso si parla di *nanofibre*) e 100  $\mu\text{m}$ . Queste fibre, costituite da uno o più strati di grafite, possono avere strutture molto differenti e, a seconda dell'angolo esistente tra l'asse della fibra e il piano degli strati di grafite, è possibile dividerle in tre grandi famiglie (vedi Fig.1.7): fibre “tubolari” (angolo =  $90^\circ$ ), fibre “herringbone” o a “spina di pesce” ( $0^\circ < \text{angolo} < 90^\circ$ ) oppure fibre “platelet” (angolo =  $0^\circ$ , grafite perpendicolare all'asse) [4].

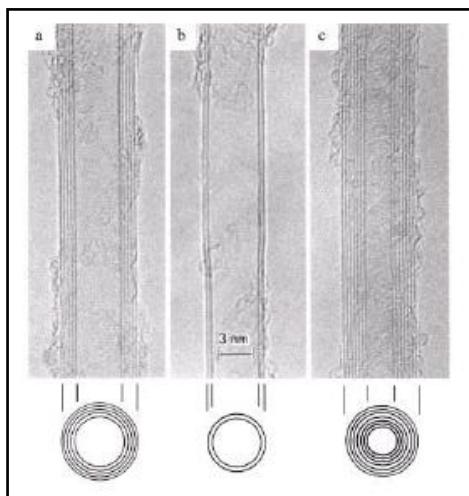


**Fig. 1.7** – Fibre di carbonio: (a) di tipo tubolare; (b) a spina di pesce; (c) platelet.

Dopo la scoperta dei fullereni è iniziato lo studio di filamenti di carbonio con diametro minore di 10 nm.

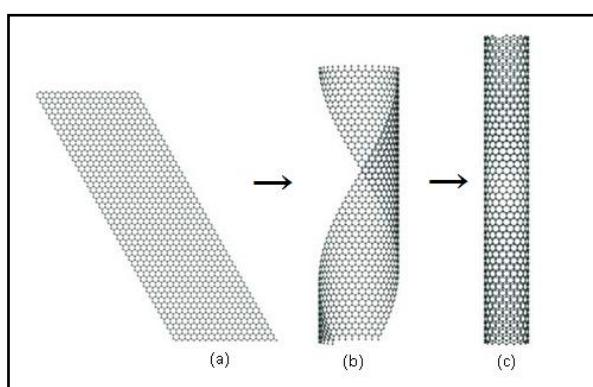
La storia dei *nanotubi di carbonio* (CNT) ha origine nel 1991 [5], con la scoperta del giapponese Sumio Iijima nel laboratorio della NEC Corporation a Tsunuba in

Giappone, della possibilità di legare dei fullereni per formare strutture a forma di tubi chiusi alle estremità, del diametro di pochi nanometri. Egli, usando un microscopio a trasmissione elettronica ad alta risoluzione (HRTEM, High-Resolution Transmission Electron Microscopy) osservò, casualmente, dei filamenti di dimensioni nanometriche in un residuo di fuliggine originato dalla vaporizzazione di grafite usata per la produzione di fullereni. Queste strutture lunghe e sottili furono chiamate *nanotubi*. In figura 1.8 sono mostrati i nanotubi a parete multipla osservati da Iijima nel suo esperimento.



**Fig.1.8** – Immagini HRTEM dei nanotubi a parete multipla osservati da Iijima , aventi diverso diametro interno ( $d_{in}$ ) ed esterno ( $d_{out}$ ) e diverso numero di pareti cilindriche coassiali (N): (a) N = 5,  $d_{out} = 67\text{\AA}$ ; (b) N = 2,  $d_{out} = 55\text{\AA}$ ; (c) N = 7,  $d_{in} = 23\text{\AA}$ ,  $d_{out} = 65\text{\AA}$ .

I nanotubi di carbonio possono essere pensati come fogli di grafite arrotolati in modo da formare dei cilindri cavi (vedi Fig. 1.9), con le due estremità eventualmente chiuse da strutture emisferiche (emi-fullereni).



**Fig. 1.9** – Dal grafene ai nanotubi di carbonio: (a) foglio di grafite piatto (grafene); (b) foglio di grafite parzialmente arrotolato; (c) nanotubo.

Il legame tra gli atomi di carbonio nei nanotubi è molto simile a quello che si ha nella grafite; è di tipo  $sp^2$  leggermente deformato. La curvatura circolare dei nanotubi causa un confinamento quantistico ed una re-ibridizzazione  $\sigma$ - $\pi$ , nella quale i legami  $\sigma$  non sono più completamente planari e gli orbitali  $\pi$  sono leggermente più delocalizzati all'esterno dal tubo. Questo rende i nanotubi meccanicamente più forti, elettricamente e termicamente più conduttori, e chimicamente e biologicamente più attivi della grafite.

I nanotubi permettono a difetti topologici come pentagoni ed ettagoni di essere incorporati nella rete esagonale per formare nanotubi chiusi, curvi, toroidali o elicoidali. Questa proprietà permette tra l'altro la creazione di nanotubi con parti aventi diverso comportamento elettrico, di realizzare cioè giunzioni nanometriche di tipo metallo-semiconduttore, metallo-isolante, etc. Per convenzione, si parla di nanotubo senza difetti, o ideale, se è costituito solo da un reticolo esagonale e di nanotubo difettivo se contiene anche difetti topologici come pentagoni ed ettagoni o altri difetti chimici e strutturali.

Come pareti, alcuni nanotubi hanno un solo foglio di grafite e sono detti nanotubi a parete singola (*SWNT, single walled nanotubes*), altri hanno più fogli, sono cioè costituiti da tubi coassiali inseriti l'uno nell'altro, e formano i cosiddetti nanotubi a parete multipla (*MWNT, multi walled nanotubes*).

- **SWNT**

I primi SWNT sono stati prodotti nel 1993 [6], due anni dopo la scoperta dei MWNT, per mezzo di un sistema ad arco voltaico con elettrodi composti da una miscela carbone-cobalto.

Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (*cappucci*) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni, in modo da legarsi perfettamente alla struttura cilindrica del tubo. Per questa ragione i SWNT possono essere considerati come una sorta di "fullereni giganti", e sono per questo motivo chiamati anche "buckytubes".

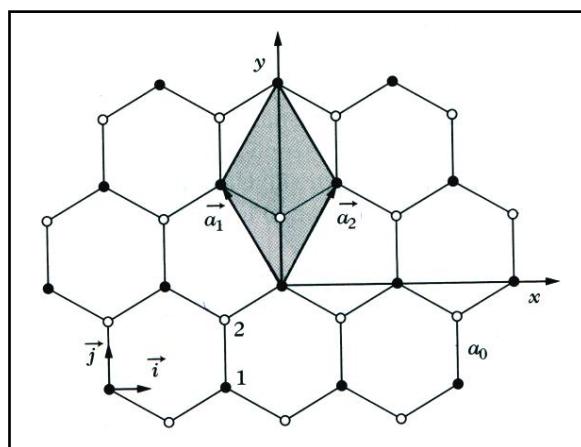
Il diametro di un SWNT va da un minimo di 0.4 nm a un massimo di 3.0 nm, ma nella stragrande maggioranza dei casi è compreso tra 0.6 nm e 2 nm [7]. L'elevatissimo rapporto ( $10^4$  –  $10^5$ ) tra lunghezza e diametro dei SWNT consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente unidimensionali, e conferisce a queste molecole delle proprietà peculiari.

Una prima grande classificazione può essere fatta tra *nanotubo achirale*, la cui immagine speculare è identica a quella originale, e *nanotubo chirale*, con simmetria a spirale, la cui immagine speculare non può essere sovrapposta all'originale [8]. Esistono solo due tipi di nanotubi achirali: gli *armchair* e gli *zig-zag*, che si differenziano per l'orientazione degli esagoni rispetto all'asse del tubo.

Ogni SWNT è caratterizzato dal suo diametro e dal suo *vettore chirale* o *avvolgimento*, cioè dalla direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo. Il vettore chirale  $\mathbf{C}$  connette due siti cristallografici equivalenti (coincidenti quando il grafene è avvolto a formare il tubo); esso è specificato da una coppia di interi  $(n,m)$  corrispondente ai vettori primitivi  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  del reticolo del grafene:

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2. \quad (1.1)$$

Assumendo come riferimento (x,y) nello spazio reale bidimensionale quello illustrato in figura 1.10:



**Fig. 1.10** – Reticolo diretto del grafene. Il rombo definito dai vettori  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  è la cella primitiva del grafene.

i vettori primitivi del reticolo del grafene sono:

$$\mathbf{a}_1 = \left( -\frac{\sqrt{3}}{2}a_0, \frac{3}{2}a_0 \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a_0, \frac{3}{2}a_0 \right), \quad (1.2)$$

dove  $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$  è la lunghezza del legame C-C, ossia la distanza tra due atomi di carbonio primi vicini. La costante reticolare del grafene è dunque:  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_0\sqrt{3} = (1.42 \times \sqrt{3})\text{\AA} = 2.46 \text{ \AA}$ .

Il vettore chirale  $\mathbf{C}$  è legato al diametro  $d_{CNT}$  del nanotubo dalla relazione:

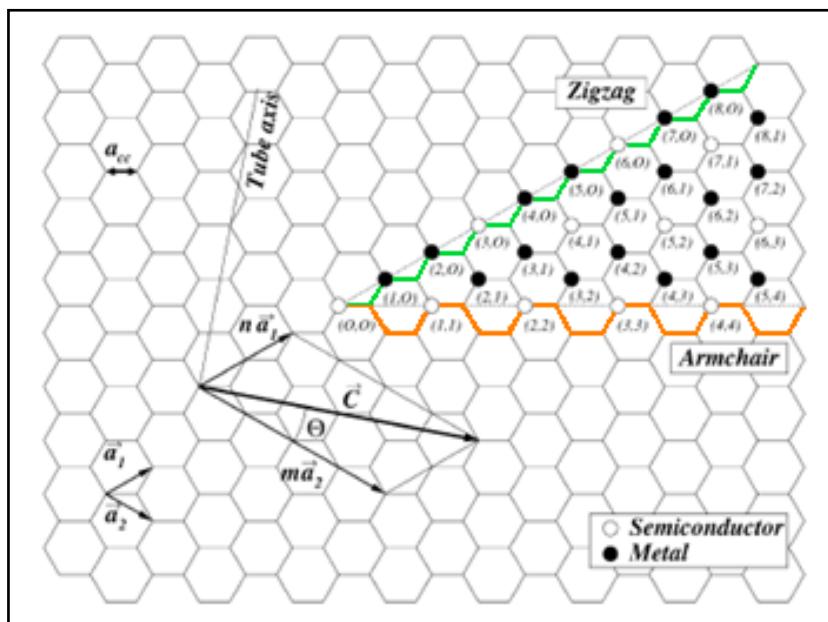
$$d_{CNT} = \frac{|\mathbf{C}|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_0 \sqrt{n^2 + nm + m^2}. \quad (1.3)$$

L'angolo  $\theta$  tra il vettore  $\mathbf{C}$  e la direzione  $\mathbf{a}_2$  (vedi Fig. 1.11) è detto *angolo chirale* ed è determinato dalla relazione:

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{3} m}{m + 2n} \right). \quad (1.4)$$

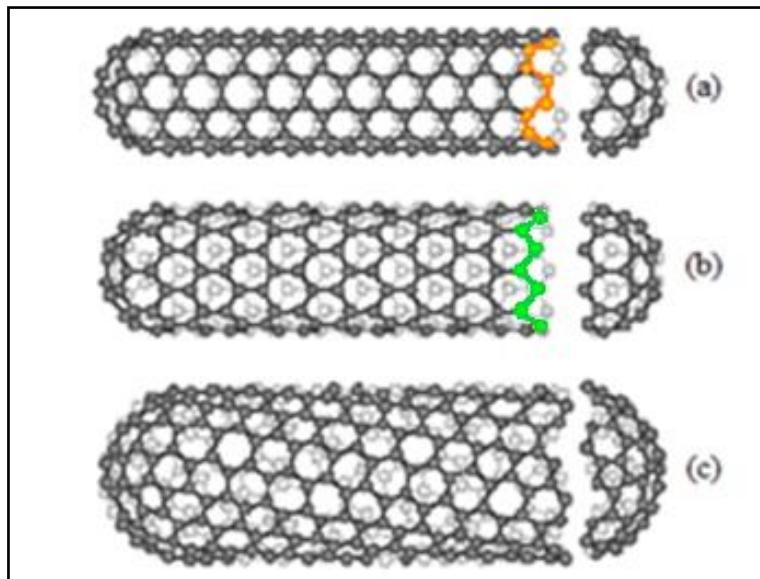
Le proprietà elettriche dei nanotubi dipendono fortemente dalla chiralità del nanotubo, cioè dagli indici  $n$  ed  $m$ , con  $0 \leq |m| \leq n$  per ragioni di simmetria legate al reticolo ad alveare: valori di  $m$  al di fuori di questo range forniscono valori già ottenuti. A seconda della chiralità, i SWNT possono essere metallici o semiconduttori. Sono metallici quelli di tipo *armchair* ( $n = m; \theta = 30^\circ$ ); quelli di tipo *zig-zag* ( $m = 0; \theta = 0^\circ$ ) o *chirali* ( $n \neq m; 0^\circ < \theta < 30^\circ$ ) sono in genere semiconduttori e risultano metallici solo se è verificata la condizione:  $n - m = 3q$ , con  $q$  numero intero. Di conseguenza un terzo dei tubi zig-zag e chirali sono metallici e due terzi sono semiconduttori.

In figura 1.11 è mostrato il reticolo ad alveare del foglio di grafite che arrotolato in vari modi, con angoli differenti, dà origine a nanotubi di diversa chiralità.



**Fig. 1.11** – Avvolgendo un foglio di grafite lungo diverse direzioni indicate dal vettore chirale  $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$  (con  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  vettori reticolari del grafene) possono essere ottenuti tre tipi di nanotubi: *zig-zag* ( $n,0$ ), *armchair* ( $n,n$ ) o *chirali* ( $n,m$ ) (con  $0 \leq |m| \leq n$ ).

In figura 1.12 sono rappresentati i tre tipi di SWNT ideali descritti, chiusi alle due estremità da due semi-fullereni.

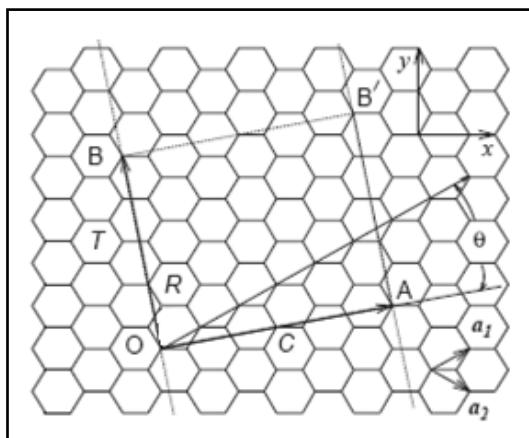


**Fig. 1.12** – Schema delle tre tipologie di SWNT: (a) armchair ( $n,n$ ), (b) zig-zag ( $n,0$ ) e (c) chirale ( $n,m$ ).

Il vettore **T** ortogonale al vettore chirale che descrive la distanza tra due punti equivalenti del reticolo (intersezione del vettore **OB** con il primo punto reticolare in figura 1.13) è detto *vettore di traslazione*:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 , \quad (1.5)$$

dove  $t_1$  e  $t_2$  sono interi.



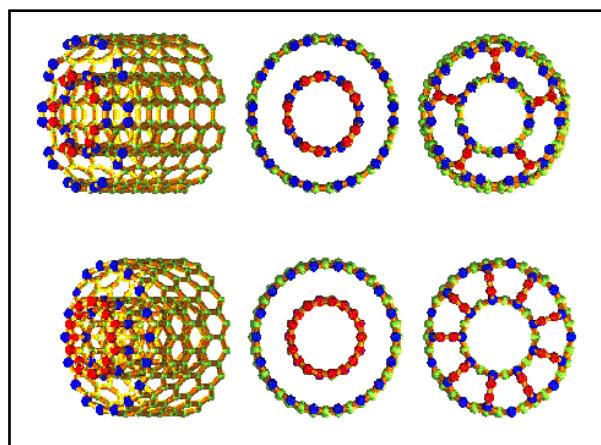
**Fig. 1.13** – Parete cilindrica a maglia esagonale di un CNT.

I vettori **C** e **T** definiscono la cella bidimensionale del nanotubo, in quanto, nell'avvolgimento, il lato **OB** viene a coincidere con il lato **AB'**, definendo la cella unitaria **OAB'B**, la cui ripetizione periodica dà origine al nanotubo stesso. Il vettore **T** è parallelo all'asse del nanotubo.

- MWNT

I MWNT sono nanotubi costituiti da SWNT coassiali con diametri e chiralità diverse. Il diametro interno è di qualche nanometro (il più piccolo diametro osservato è 0.4 nm) e il diametro esterno può raggiungere decine di nanometri (sono stati osservati diametri oltre 100 nm); la spaziatura tra un tubo e l'altro è prossima a quella che si ha tra i fogli di grafene nella grafite, 0.34 nm. Il diametro più esterno dipende dal processo di crescita: per MWNT cresciuti con il *metodo della scarica ad arco* è tipicamente dell'ordine di 20 nm; per MWNT cresciuti con il *metodo della deposizione chimica da vapore (CVD)* può superare i 100 nm. I MWNT prodotti con il metodo della scarica ad arco crescono in fasci ed allineati, mentre quelli prodotti mediante CVD sono spesso arrotolati su loro stessi formando delle eliche [9].

Tra le varie pareti possono essere presenti dei legami (*lip-lip interactions*) che pare stabilizzino la crescita di questi nanotubi (vedi Fig. 1.14) [10].



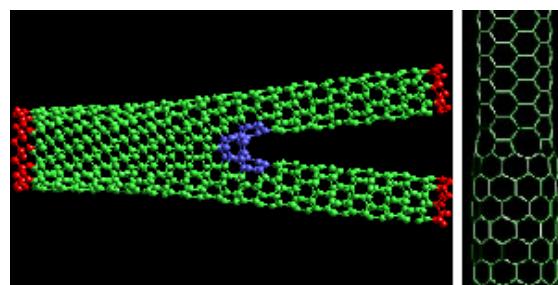
**Fig. 1.14** – Tipi di MWNT con e senza legami tra le pareti.

Poiché un MWNT è costituito da SWNT coassiali con differenti elicità, gli strati adiacenti sono in generale non commensurabili e a conseguenza di ciò si ha una diminuzione dell'accoppiamento elettronico tra gli strati rispetto alla grafite.

I MWNT tendono ad avere una natura metallica o semimetallica. Per tubi chiusi, il comportamento elettrico è determinato dai tubi più esterni, che, avendo un diametro grande, possiedono un band-gap piccolo e si comportano quindi come semimetalli. Siccome la corrente applicata dall'esterno ad un MWNT è confinata nei SWNT più esterni, è possibile studiare le proprietà di trasporto di SWNT di grande diametro (20 nm) che singolarmente non sono mai stati osservati [11].

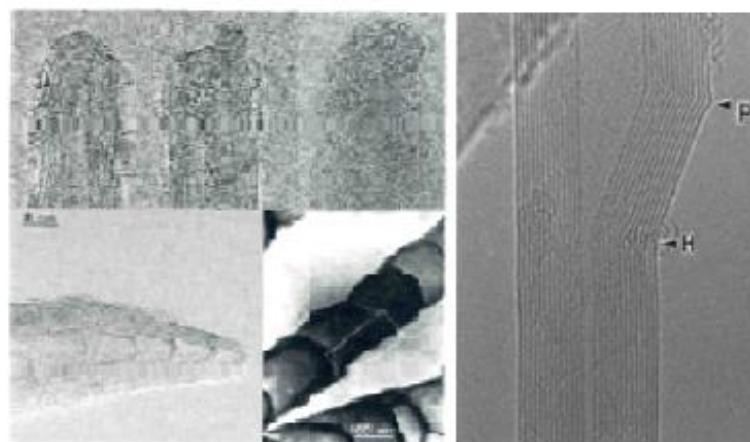
- Nanotubi difettivi

Oltre ai nanotubi senza difetti, sperimentalmente sono state osservate strutture consistenti di *MWNT chiusi e deformati* [12], *ramificati* (L,Y e T) [13] ed *elicoidali* [14], e di *SWNT deformati* [15], *chiusi* [16] e *toroidali* [17]. La maggior parte di queste strutture presentano difetti topologici come pentagoni ed ettagoni che si inseriscono durante il processo di crescita nel nanotubo con reticolo esagonale. In figura 1.15 è mostrata una struttura ad Y e una giunzione di SWNT.



**Fig. 1.15** – A sinistra: un ramo Y, i difetti sono evidenziati in blu. A destra: una transizione da un SWNT metallico a un SWNT semiconduttore che si ottiene inserendo pentagoni ed ettagoni.

I difetti portano a strutture speciali che hanno proprietà diverse dalle loro forme originali. Si osserva che più grandi sono i diametri dei CNT maggiori sono i difetti presenti. I MWNT difettivi comprendono anche strutture non tubolari, come *nanofibre di carbonio a parete multipla* e *strutture a bamboo*. La figura 1.16 mostra immagini TEM (microscopio elettronico in trasmissione) di alcune di queste strutture.



**Fig. 1.16** – Immagini TEM di MWNT chiusi, di una nanofibra di carbonio (CNF) a parete multipla, di strutture a bamboo e di un MWNT in cui nel punto P c'è un difetto pentagonale e nel punto H c'è un difetto ettagonale.

Altri tipi di strutture interessanti sono il cosiddetto *peapod*, nanotubo di carbonio con molecole C<sub>60</sub> incluse nel nanotubo, e strutture in cui i difetti sono dati da impurezze che vengono incorporate nella struttura durante o dopo il processo di crescita del nanotubo, come ad esempio particelle catalizzatrici.

Esistono altri tipi di difetti più difficili da osservare, come difetti puntuali nella grafite 2D, consistenti in siti vacanti (*difetti Schottky*) e in spostamenti di atomi in posizioni interstiziali. Altri difetti possono insorgere per attacco da parte di agenti chimici, come l'acido nitrico scaldato o l'ossidazione ad alte temperature, che hanno l'effetto di distruggere i "cappucci" di chiusura dei CNT e di fornire dunque un metodo per l'apertura delle estremità.

In generale, la maggior parte dei SWNT sono senza difetti, mentre i MWNT sono relativamente più difettivi e contengono sia difetti topologici (pentagoni, ettagoni) sia difetti strutturali ( pareti discontinue o a forma di cono o strutture a bamboo).

## 1.2 Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche

Per studiare le proprietà elettroniche dei CNT bisogna partire dall'analisi delle proprietà del foglio di grafene [8,18].

### 1.2.1 - Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche del grafene

La struttura a banda di un reticolo bidimensionale (2D) è descritta in termini di un vettore d'onda  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  e l'area nello spazio k che comprende tutti i valori di k associati ad una data banda di energia è una zona di Brillouin.

Come già detto in precedenza, la struttura del grafene è costituita da atomi di carbonio organizzati secondo un reticolo esagonale e la cella primitiva contiene due atomi di carbonio corrispondenti alle posizioni 1 e 2 sulla figura 1.10.

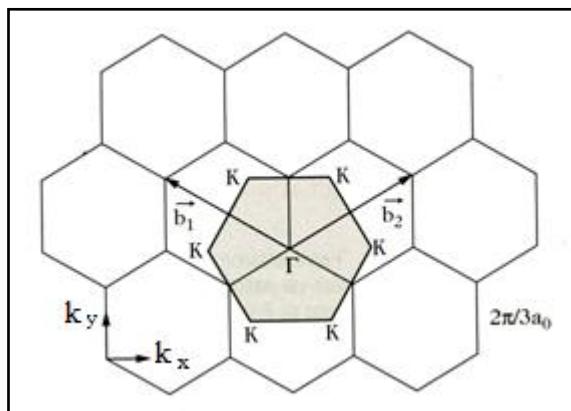
Per passare dal reticolo diretto, definito dai vettori di base  $\mathbf{a}_i$  nelle coordinate (x,y), al reticolo reciproco, definito dai vettori  $\mathbf{b}_j$  nelle coordinate  $(k_x, k_y)$ , devono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}, \quad (1.6)$$

da cui, dalle (2.1), si ottiene:

$$\mathbf{b}_1 = \left( -\frac{2\pi}{\sqrt{3} a_0}, \frac{2\pi}{3a_0} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3} a_0}, \frac{2\pi}{3a_0} \right). \quad (1.7)$$

In figura 1.17 sono rappresentati i vettori di base del reticolo reciproco del grafene e la prima zona di Brillouin.



**Fig. 1.17** – Reticolo reciproco del grafene. L'esagono definito dai punti K è la prima zona di Brillouin del grafene.

La struttura a banda del grafene può essere calcolata tramite *l'approssimazione dell'elettrone fortemente legato (tight binding approximation)*, grazie alla quale possono essere espresse le proprietà di conduzione della maggior parte dei solidi periodici. Si parte dalla funzione d'onda per un elettrone in un atomo libero e si costruisce poi una funzione orbitale del cristallo, ossia una funzione di Bloch che descrive l'elettrone nel campo periodico dell'intero cristallo. Questo è il metodo *LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)*, secondo il quale la funzione d'onda del solido è determinata mediante una combinazione lineare di diverse funzioni d'onda atomiche.

Nel determinare la struttura a banda del grafene si considerano unicamente gli elettroni  $\pi$ , poiché sono questi a determinare le proprietà di trasporto del grafene. Poiché ci sono due di tali elettroni per cella unitaria, essi produrranno due bande di tipo  $\pi$  (banda  $\pi$  e  $\pi^*$ ).

La *relazione di dispersione*  $E(\mathbf{k})$  che si ottiene per il foglio di grafene è:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \beta \sqrt{3 + 2\cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)] + 2\cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1] + 2\cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2]} , \quad (1.8)$$

dove  $\beta$  è il termine di interazione tra i primi vicini ( $\beta = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_b \rangle$ , in cui  $\hat{h}$  è l'hamiltoniana di campo medio,  $\varphi_a$  e  $\varphi_b$  sono gli orbitali atomici di due atomi di carbonio  $a$  e  $b$  primi vicini).

La relazione di dispersione spesso è espressa usando le componenti  $k_x$  e  $k_y$  del vettore  $\mathbf{k}$ , nel seguente modo:

$$E(k_x, k_y) = \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right)\cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) + 4\cos^2\left(\frac{a}{2}k_x\right)}, \quad (1.9)$$

con  $a = a_0\sqrt{3}$ .

Come si può osservare dalla rappresentazione tridimensionale in figura 1.18, la struttura a banda è formata da due grandi “tende”: la “tenda” superiore rappresenta la banda di conduzione  $\pi^*$ , quella inferiore la banda di valenza  $\pi$ . In corrispondenza dei vertici dell’esagono che rappresenta la prima zona di Brillouin del grafene, le due bande si toccano; tali punti sono noti con il nome di *punti K*. La banda di valenza corrispondente alle energie negative è totalmente riempita poiché il numero di elettroni è uguale al numero di orbitali. L’energia di Fermi corrisponde all’energia nulla ed è quindi ridotta ai sei punti K. Questi punti K sono responsabili delle proprietà elettroniche del grafene: esse fanno sì che esso sia un semi-metallo.

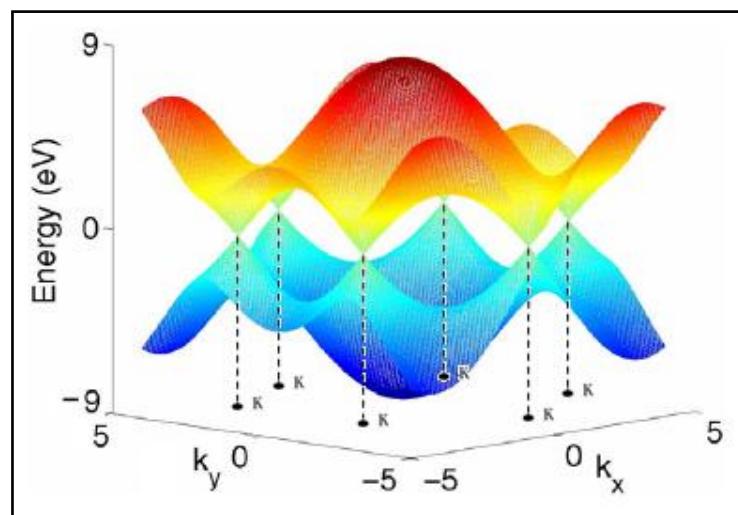


Fig. 1.18 – Struttura a banda del grafene.

### 1.2.2 - Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche dei SWNT

Per determinare la zona di Brillouin relativa alla cella unitaria bidimensionale del CNT, definita dal vettore chirale  $\mathbf{C}$  e dal vettore di traslazione  $\mathbf{T}$ , si costruiscono i vettori del reticolo reciproco corrispondenti  $\mathbf{C}^*$  e  $\mathbf{T}^*$ , rispettivamente paralleli a  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{T}$  e di lunghezza pari a  $2\pi/|\mathbf{C}|$  e  $2\pi/|\mathbf{T}|$ . La zona di Brillouin del CNT è data dal rettangolo descritto da  $\mathbf{C}^*$  e  $\mathbf{T}^*$ .

Quando la cella unitaria bidimensionale del CNT è arrotolata in forma cilindrica, l'elettrone è vincolato a muoversi in un potenziale periodico, di periodo pari a  $C = |\mathbf{C}|$ . Ciò che si osserva è una discretizzazione dei livelli energetici lungo la circonferenza  $C$ , corrispondente ad un insieme discreto di vettori d'onda lungo il vettore  $\mathbf{C}^*$  del reticolo reciproco. Ciò dà luogo ad una serie di linee di quantizzazione corrispondenti ai valori ammissibili per le coppie  $(k_x, k_y)$ . Peraltro, in virtù della condizione di stazionarietà dell'onda associata all'elettrone, deve valere la seguente *relazione di quantizzazione*:

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{k} = 2\pi q, \quad \text{con } q \text{ intero.} \quad (1.10)$$

Gli elettroni sono liberi di muoversi nella direzione della lunghezza del CNT. Nello spazio del reticolo reciproco si osservano linee di quantizzazione spaziate del valore:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{|\mathbf{C}|} = \frac{2}{d_{CNT}}, \quad (1.11)$$

dipendente esclusivamente dal diametro del CNT. Ciascuna linea corrisponde ad un canale di conduzione unidimensionale lungo il CNT stesso.

Esprimendo la relazione che descrive la condizione di quantizzazione lungo la circonferenza in dipendenza di  $k_x$  e  $k_y$ , si ottiene:

$$(na_{1x} + ma_{2x})k_x + (na_{1y} + ma_{2y})k_y = 2\pi q, \quad (1.12)$$

da cui, sostituendo le espressioni di  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , si ricava:

$$k_y = \frac{4\pi q}{3a_0(n+m)} - \frac{(-n+m)}{\sqrt{3}(n+m)} k_x. \quad (1.13)$$

Ai fini di una completa comprensione delle proprietà elettroniche dei CNT è necessario definire il numero  $N$  di celle unitarie del grafene contenute nella cella unitaria del CNT. Tale numero è dato dal rapporto tra l'area della cella unitaria del grafene e quella della cella unitaria del CNT.

Partendo dalle condizioni:

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{T} = 0, \quad (1.14)$$

sviluppando il prodotto scalare e tenendo conto che  $t_1$  e  $t_2$  sono interi senza divisori comuni, si avrà:

$$\mathbf{T} = \frac{(2m+n)\mathbf{a}_1}{\text{MCD}(2n+m, 2m+n)} - \frac{(2n+m)\mathbf{a}_2}{\text{MCD}(2n+m, 2m+n)} , \quad (1.15)$$

dove MCD è il massimo comune divisore tra  $2n+m$  e  $2m+n$ .

L'area della cella unitaria del CNT è:

$$A_{CNT} = |\mathbf{C} \times \mathbf{T}| = \frac{2|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|(m^2 + n^2 + nm)}{\text{MCD}(2n+m, 2m+n)} . \quad (1.16)$$

Essendo l'area della cella del grafene:

$$A_{grafene} = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = 3a_0^2 \text{sen} \left( \frac{\pi}{3} \right) = 3 \frac{\sqrt{3}}{2} a_0^2 , \quad (1.17)$$

allora:

$$N = \frac{A_{CNT}}{A_{grafene}} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{\text{MCD}(2n+m, 2m+n)} . \quad (1.18)$$

L'area della cella unitaria del nanotubo è  $N$  volte più grande di quella del foglio di grafene e quindi l'area della cella unitaria del nanotubo nello spazio reciproco è  $1/N$  volte più piccola. In funzione di  $N$  si possono ricavare dei vincoli sull'intero  $q$  introdotto nella condizione di quantizzazione (1.10). Poiché:

$$\mathbf{k} = k_{C^*} \mathbf{C}^* + k_{T^*} \mathbf{T}^* , \quad (1.19)$$

con:

$$\mathbf{C}^* = \frac{1}{N} (-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2) , \quad (1.20)$$

$$\mathbf{T}^* = \frac{1}{N} (m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2) , \quad (1.21)$$

la condizione di quantizzazione può essere riformulata come:  $k_{C^*} = q$ . Pertanto, per evitare la condizione di degenerazione, deve risultare:  $0 \leq q \leq N-1$ . Ciò significa che esistono  $N$  valori discreti di  $k$  nella direzione del vettore chirale.

- CNT armchair

Nel caso dei nanotubi armchair ( $n = m$ ):

$$\mathbf{C} = n(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) , \quad (1.22)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1 . \quad (1.23)$$

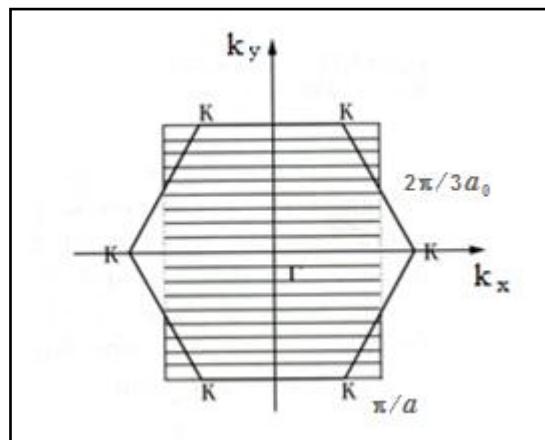
La cella unitaria dei CNT armchair contiene  $2n$  celle unitarie del reticolo del grafene e mette in gioco  $2 \cdot 2 \cdot n$  elettroni di valenza. Il vettore  $\mathbf{T}$  porta a definire la prima zona di Brillouin del CNT armchair come:  $-\pi/a < k_x < \pi/a$ , cioè la lunghezza della cella unitaria nel reticolo reciproco per ciascuna linea ammessa è  $2\pi/a$ . Dalla relazione di quantizzazione (1.10), si ottiene che nel caso dei CNT armchair la quantizzazione in  $y$  del vettore d'onda è:

$$k_y = \frac{2\pi q}{3na_0}, \quad q \in \mathbb{Z} , \quad (1.24)$$

da cui la relazione di dispersione:

$$E(k_x, k_y) = \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) + 4\cos^2\left(\frac{a}{2}k_x\right)} . \quad (1.25)$$

Questa relazione indica che la struttura a banda del nanotubo armchair si deduce da quella del grafene con la cella del grafene tagliata da piani definiti da valori quantizzati di  $k_y$ . Una proiezione  $(k_x, k_y)$  di questi piani è mostrata in figura 1.19.



**Fig. 1.19** – Rappresentazione delle condizioni di quantizzazione per un nanotubo armchair (9,9) sulla prima zona di Brillouin del grafene.

La struttura a banda del nanotubo armchair si ottiene per  $1 \leq q \leq n$ ; essa è mostrata in figura 1.20.

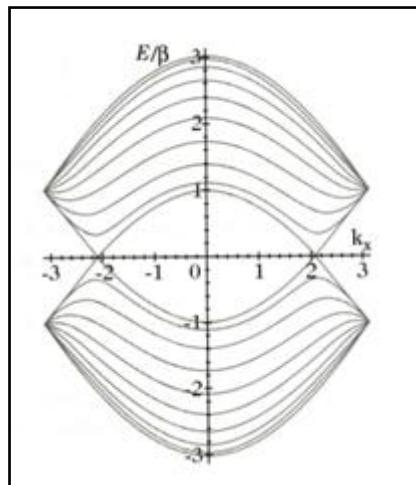


Fig. 1.20 – Struttura a banda per un CNT armchair (9,9).

Gli  $n$  valori di  $q$  fanno apparire  $n$  sottobande corrispondenti. La restrizione sulla prima zona di Brillouin fa apparire una  $n+1$ -esima relazione di dispersione corrispondente a  $q = 0$ . Questa struttura a banda consiste di 10 sottobande di energie positive (il livello di Fermi è uguale a zero) e 10 sottobande di energie negative. Le bande sono doppiamente degeneri, ad eccezione di quelle corrispondenti a  $q = 0$  e a  $q = n$ . Questa è una conseguenza del fatto che ci sono  $2n$  celle primitive del grafene in una cella primitiva del nanotubo. La presenza di due bande al livello di Fermi (per  $k_x = \pm 2\pi/3a$ ) mostra che il nanotubo armchair è metallico. Ciò appare chiaramente dalla *densità degli stati* (DOS):

$$g(k(E)) = \frac{a}{2\pi} \times \frac{\partial k(E)}{\partial E}, \quad (1.26)$$

rappresentata in figura 1.21, che è non nulla al livello di Fermi.

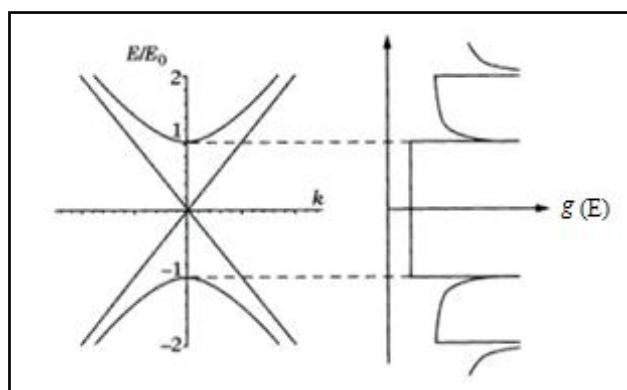


Fig. 1.21 – Zoom sulla regione di Fermi per la struttura a banda del nanotubo armchair, in unità ridotta  $E/E_0$  dove  $E_0 = \beta\pi/n$ , con  $\beta$  termine di interazione tra primi vicini e  $n$  indice che definisce il nanotubo armchair (n,n), e la densità degli stati associata.

- CNT zig-zag

Nel caso dei nanotubi zig-zag ( $m = 0$ ):

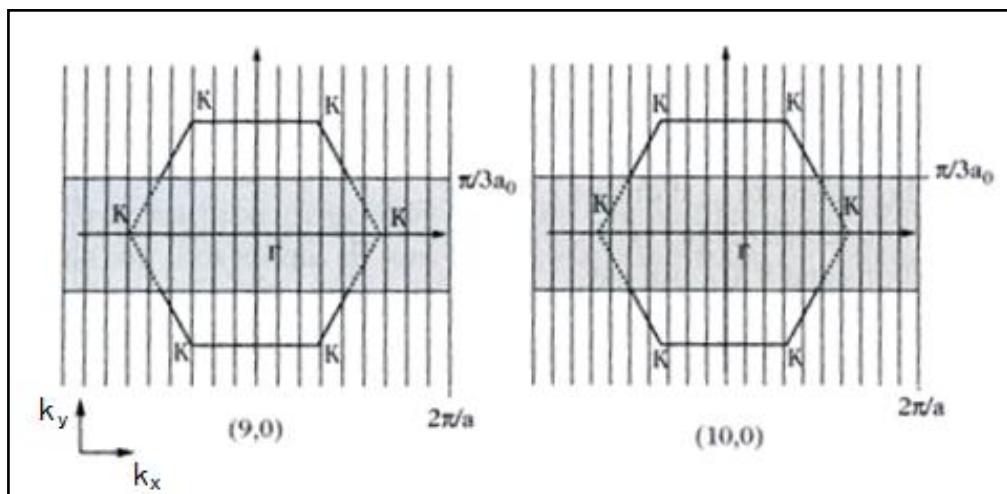
$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 , \quad (1.27)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2 . \quad (1.28)$$

La relazione di quantizzazione (1.10) porta alla quantizzazione in  $k_x$  del vettore d'onda:

$$k_x = \frac{2\pi q}{\sqrt{3}na_0}, \quad q \in \mathbb{Z} . \quad (1.29)$$

La zona di Brillouin del CNT zig-zag è raffigurata in figura 1.22 per due nanotubi zig-zag, (9,0) e (10,0), ed è definita per  $-\pi/\sqrt{3}a < k_y < \pi/\sqrt{3}a$ .

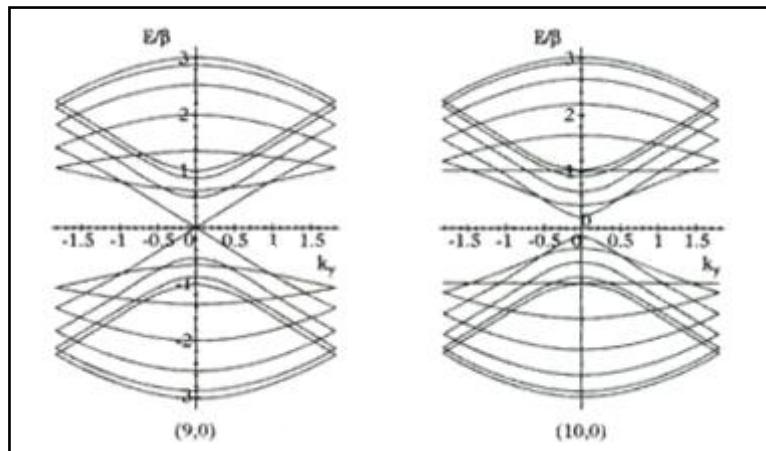


**Fig. 1.22** – Proiezioni dei piani corrispondenti ai valori permessi di  $k$  per i nanotubi zig-zag (9,0) e (10,0). Le zone in grigio sono le zone di Brillouin estese dei nanotubi.

Usando la relazione di quantizzazione (1.10), la relazione di dispersione si scrive:

$$E(k_x, k_y) = \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right)\cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4\cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)} . \quad (1.30)$$

In figura 1.23 è raffigurata la struttura a banda per i nanotubi (9,0) e (10,0).



**Fig. 1.23** – Struttura a banda dei nanotubi zig-zag (9,0) e (10,0) sulla prima zona di Brillouin.

Come nel caso dei nanotubi armchair, la struttura a banda ristretta sulla prima zona di Brillouin fa apparire una  $n+1$ -esima sottobanda corrispondente a  $q = 0$ . Questa struttura a banda consiste di  $n+1$  sottobande di energie positive (il livello di Fermi è uguale a zero) e  $n+1$  sottobande di energie negative. Le bande sono doppiamente degeneri, ad eccezione di quelle corrispondenti a  $q = 0$  e a  $q = n$ . Dalle figure 1.22 e 1.23 si osserva che i nanotubi zig-zag (9,0) sono metallici (una delle sottobande contiene i punti K), mentre i nanotubi (10,0) sono semiconduttori, con un gap di energia, che corrisponde al fatto che nessuna sottobanda contiene i punti K. Questo risultato può essere generalizzato: i nanotubi zig-zag ( $n,0$ ) sono metallici se e solo se  $n$  è multiplo di 3.

- CNT chirali

Nel caso dei nanotubi chirali ( $n \neq m$ ):

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2. \quad (1.31)$$

La condizione di quantizzazione (1.10) definisce i piani (nello spazio dei vettori  $\mathbf{k}$  o spazio reciproco) perpendicolari al vettore  $\mathbf{C}$  corrispondenti ai vettori d'onda  $\mathbf{k}$  permessi. Come nel caso dei nanotubi armchair e zig-zag, ciò porta a tagliare la zona di Brillouin del grafene con delle rette perpendicolari a  $\mathbf{C}$  e spaziate di  $2\pi/|\mathbf{C}|$ .

Le relazioni di dispersione corrispondenti alle sottobande si ottengono dalla relazione di dispersione generale del grafene (1.9).

La figura 1.24 mostra due esempi che differiscono per il fatto che la struttura a banda del nanotubo contiene o no un punto K.

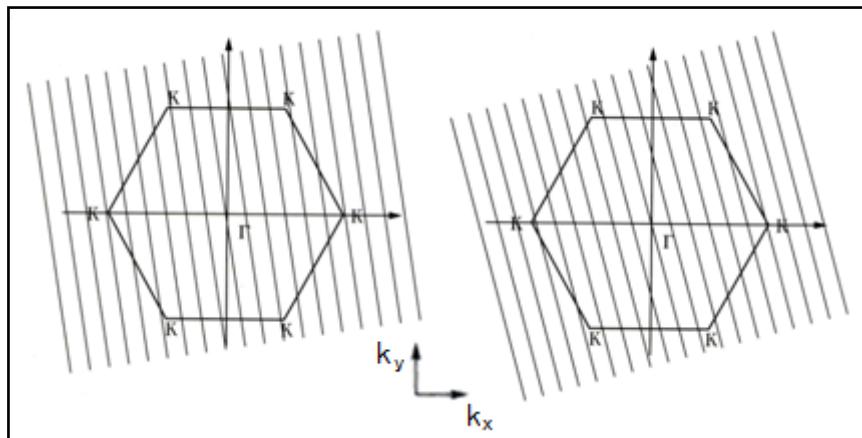


Fig. 1.24 – A sinistra nanotubo chirale metallico, a destra nanotubo chirale semiconduttore.

Se le linee di quantizzazione relative al foglio di grafene avvolto a tubo attraversano i punti K, il nanotubo presenterà un comportamento metallico, perché avrà band-gap nullo, altrimenti si comporterà da semiconduttore.

In particolare, si può dimostrare, che se:

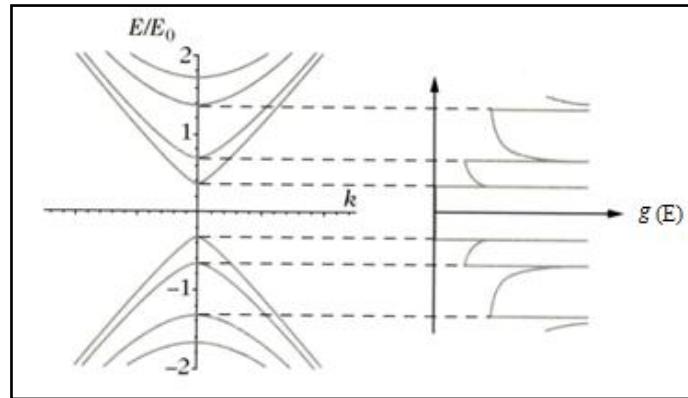
- $n-m = 3q$  con  $q \in \mathbb{Z}$ , il nanotubo ha comportamento metallico perché ciò corrisponde all'esistenza di due bande al livello di Fermi come nel caso del CNT armchair;
- 2)  $n-m \neq 3q$  con  $q \in \mathbb{Z}$ , il nanotubo si comporta da semiconduttore perché presenta un gap di energia  $E_g$ .

Per CNT metallici, ad energie distanti dal livello di Fermi, le successive sottobande energetiche mostrano nella DOS delle brusche singolarità, dette *singolarità di van Hove*, come si può osservare dalla figura 1.21 relativa ad un CNT di tipo armchair: tali singolarità sono ascrivibili alla natura unidimensionale delle bande dei nanotubi.

La separazione energetica tra le prime singolarità immediatamente al di sopra e al di sotto del livello di Fermi risulta essere:

$$\Delta E = \frac{3a_0\beta}{d_{CNT}} . \quad (1.32)$$

Nel caso di CNT semiconduttori, è ancora possibile rilevare la presenza di singolarità di van Hove, come mostrato in figura 1.25.



**Fig. 1.25** – Struttura a banda e densità degli stati di un nanotubo semiconduttore vicino al livello di Fermi in unità ridotta  $E/E_0$  dove  $E_0 = 3a_0\beta/d_{CNT}$ .

In tal caso la distanza fra le due sottobande più vicine, cioè tra il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza corrisponde al gap energetico:

$$E_g = \frac{2a_0\beta}{d_{CNT}} . \quad (1.33)$$

Tipicamente risulta  $E_g < 1\text{eV}$ .

### 1.2.3 Conduttanza dei SWNT

Nel caso dei SWNT, poiché il diametro del nanotubo è molto minore del cammino libero medio elettronico,  $d_{CNT} \ll l_e$ , gli elettroni possono passare lungo un nanotubo senza scaldarlo (fenomeno chiamato *conduzione balistica 1D*).

E' stato confermato sperimentalmente che un SWNT [19] o un MWNT [20] si comporta come un filo quantico a causa dell'effetto di confinamento sulla circonferenza del tubo. La conduttanza di un SWNT o MWNT è data da:

$$G = G_0 M = \frac{2e^2}{h} M , \quad (1.34)$$

dove  $G_0 = 2e^2/h = (12.9\text{k}\Omega)^{-1}$  è il quanto di conduttanza,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}\text{Js}$  è la costante di Planck,  $M$  è il numero apparente di canali conduttori ( $M = 2$  per un SWNT senza difetti).  $M$ , tuttavia, è determinato non solo dalle proprietà intrinseche di un nanotubo, ma anche da difetti, impurità, distorsioni strutturali, accoppiamento con il substrato e contatti. Di conseguenza, la conduttanza misurata sperimentalmente è molto più bassa del valore quantizzato. La resistenza misurata per un SWNT è  $\sim 10\text{ k}\Omega$ , a confronto con il valore perfetto di  $12,9/2\text{ k}\Omega = 6,45\text{ k}\Omega$ .

### 1.2.4 Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche dei MWNT

Come detto in precedenza, i diversi tipi di SWNT hanno proprietà elettroniche di conduttori 1D. Poiché nei conduttori 1D l'interazione coulombiana tra gli elettroni non è ben schermata, si ha un gas di elettroni correlati che prende il nome di *liquido di Luttinger* [21].

Essendo i MWNT costituiti da più SWNT, si potrebbe pensare che essi abbiano proprietà elettroniche di conduttori 2D, invece si osserva un comportamento elettronico tipo *liquido di Luttinger*.

A causa della debole interazione tra gli strati primi vicini, i MWNT hanno una struttura a banda molto più complessa di quella dei SWNT e della grafite; essi hanno caratteristiche intermedie tra quelle di SWNT e quelle della grafite, e per questo sono detti *mesoscopici*:

- se il diametro del MWNT è molto maggiore del cammino libero medio elettronico,  $d_{CNT} \gg l_e$ , si ha un trasporto elettronico diffusivo 2D e la densità degli stati somiglia a quella del grafene senza singolarità di van Hove;
- se il diametro del MWNT è confrontabile con il cammino libero medio elettronico,  $d_{CNT} \approx l_e$ , non si ha né un trasporto totalmente diffusivo 2D né uno balistico 1D.

Per meglio comprendere le proprietà elettroniche dei MWNT è conveniente considerare solo 2 tubi accoppiati debolmente l'uno nell'altro:

- se un tubo è semiconduttore e l'altro è metallico, le proprietà elettroniche per basse energie (intorno al livello di Fermi) sono determinate dal tubo metallico e non si hanno variazioni nella DOS intorno al livello di Fermi;
- se tutti e due i tubi sono metallici la situazione è più complicata: se un tubo è di tipo armchair e l'altro di tipo zig-zag, poiché le bande di energia per i due tubi si incrociano in differenti punti K, l'ibridizzazione è molto debole intorno all'energia di Fermi e la DOS è la somma delle due; mentre nel caso in cui i due tubi hanno stessa chiralità, si ha una grande variazione nella struttura a banda.

Queste approssimazioni non valgono più quando i due tubi sono accoppiati fortemente o sono drogati e il livello di Fermi si sposta o nella banda di valenza o in quella di conduzione [22].

### 1.3 Proprietà ottiche ed optoelettroniche

Le proprietà ottiche dei nanotubi, compresa la fotoconduttività, hanno un potenziale enorme di applicazioni in optoelettronica a scala nanometrica e possono essere comprese esaminando la struttura a banda o densità degli stati di un SWNT.

La DOS unidimensionale di un SWNT può essere espressa come [23]:

$$\rho(E) = \frac{\sqrt{3}a^2}{\pi d_{CNT}} \sum_i \int dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E}{\partial k} \right|^{-1}, \quad (1.35)$$

dove  $k_i$  è tale che  $E(k_i) = E$ .

Espandendo la relazione di dispersione  $E(k)$  intorno al punto di Fermi, si ottiene:

$$\rho(E) = \frac{2\sqrt{3}a}{\pi^2 d_{CNT} \beta} \sum_{m=1}^N g(E, E_m), \quad (1.36)$$

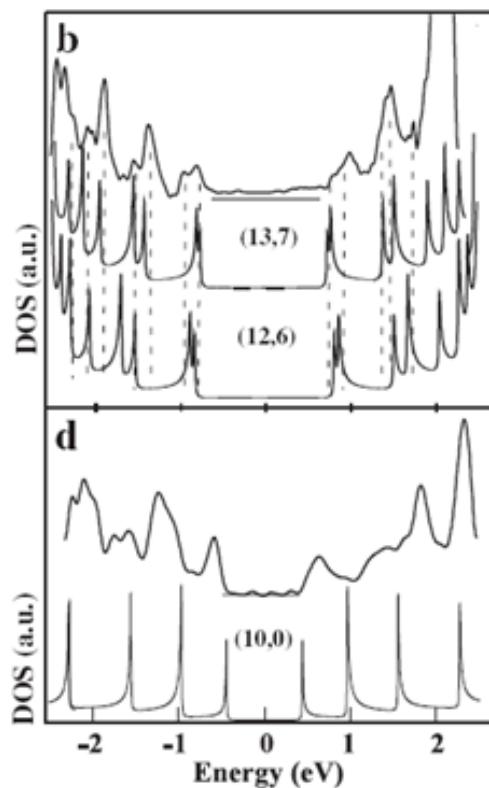
dove:

$$g(E, E_m) = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_m^2}} & \text{per } |E| > |E_m|, \\ 0 & \text{per } |E| < |E_m|, \end{cases} \quad (1.37)$$

$$E_m = \begin{cases} \frac{|3m+1|a\beta}{d_{CNT}} & \text{per tubi semiconduttori,} \\ \frac{|3m|a\beta}{d_{CNT}} & \text{per tubi metallici.} \end{cases} \quad (1.38)$$

In figura 1.25 è riportato un confronto tra la densità degli stati per nanotubi di differente chiralità misurata sperimentalmente con un STM (Scanning Tunneling Microscope) e quella teorica [24]. Lo zero nella scala delle energie corrisponde al livello di Fermi. A sinistra e a destra rispetto al livello di Fermi sono rappresentate rispettivamente la banda di valenza e la banda di conduzione.

Siccome la posizione e l'intensità dei picchi della DOS ( $E = \pm E_m$ ) (*singolarità di van Hove*) sono correlati con la struttura elettronica o con la chiralità del nanotubo, lo spettro ottico può essere usato per determinare la composizione dettagliata di campioni di SWNT.



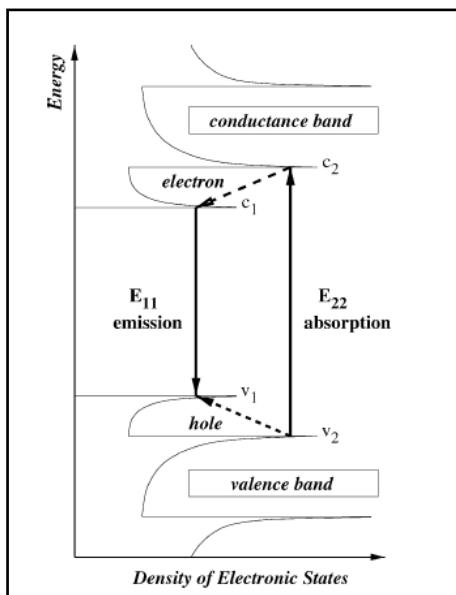
**Fig. 1.25** – Confronto della densità degli stati ottenuta sperimentalmente con misure STM (curve superiori b,d) e previste teoricamente per SWNT metallici (13,7) e (12,6) e per un SWNT semiconduttore (10,0).

L’assorbimento o l’emissione di luce avviene quando elettroni e lacune subiscono una transizione da un livello energetico ad un altro; le energie assorbite o emesse sono denotate con  $E_{pq}$ . Le regole di selezione,  $p-q=0$ , per transizioni che sono simmetriche rispetto al livello di Fermi richiedono luce polarizzata parallelamente all’asse del tubo; le altre regole di selezione che richiedono luce perpendicolare all’asse del tubo non sono state osservate nello spettro ottico. L’energia corrispondente alla transizione simmetrica  $p=q$  per nanotubi semiconduttori (S) e metallici (M) segue la relazione:

$$E_{pp,S} = \frac{2pa_0}{d_{CNT}}, \quad E_{pp,M} = \frac{6pa_0}{d_{CNT}}, \quad (1.39)$$

dove il numero  $p$  ( $p=1,2,\dots$ ) è usato per denotare l’ordine delle bande di valenza e di conduzione simmetriche rispetto al livello di Fermi.

In figura 1.26 è mostrato uno schema delle transizioni di fotoluminescenza di un SWNT semiconduttore [25].



**Fig. 1.26** – Schema delle transizioni di fotoluminescenza di un SWNT semiconduttore. Le linee tratteggiate mostrano le transizioni non radiative di elettroni e buche;  $E_{11}$  ed  $E_{22}$  sono le energie delle transizioni ottiche.

Assumendo  $2,5\text{eV} \leq \beta \leq 3,0\text{eV}$ , la lunghezza d'onda ( $= hc/E$ , dove  $c$  è la velocità della luce) di un nanotubo semiconduttore può variare tra 300 e 3000 nm. Ciò rende i nanotubi semiconduttori particolarmente adatti ad una varietà di dispositivi elettronici e optoelettronici, che vanno dai laser blu ai rivelatori di radiazione infrarossa. Sperimentalmente è stato trovato che in SWNT semiconduttori la photocorrente è una funzione quasi lineare dell'intensità infrarossa [26].

## 1.4 Proprietà meccaniche ed elettromeccaniche

La resistenza meccanica di un manufatto dipende da numerosi fattori, tra i quali i più importanti sono la forza dei legami atomo-atomo del materiale che lo costituisce e l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino. Per poter rompere un campione privo di difetti bisogna vincere nello stesso istante le forze di coesione di tutta la superficie perpendicolare alla direzione di trazione; la presenza di difetti diminuisce enormemente tali forze.

Quindi, per portare a rottura un nanotubo di carbonio privo di difetti occorre spezzare tutti i legami covalenti C-C che lo compongono, e poiché il legame  $\sigma$  è il più forte conosciuto in natura, i nanotubi di carbonio hanno una resistenza meccanica elevatissima. Sia da misure sperimentali che da calcoli teorici si osserva che un CNT è

più rigido del diamante con *modulo di Young* (costante elastica dell'asse del tubo) e resistenza a trazione più alti. In tabella 1.1 sono riportati il modulo di Young e la resistenza a trazione calcolati per un SWNT (10,10), per un bundle di SWNT, per un MWNT e per altri materiali [27].

	<b>Modulo di Young (GPa)</b>	<b>Resistenza a trazione (GPa)</b>	<b>Densità (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>MWNT</b>	1200	~150	2.6
<b>SWNT</b>	1054	75	1.3
<b>Bundle di SWNT</b>	563	~150	1.3
<b>Grafite (nel piano)</b>	350	2.5	2.6
<b>Acciaio</b>	208	0.4	7.8

**Tab. 1.1** – Proprietà meccaniche di CNT, della grafite e dell'acciaio.

Tali valori sono in accordo con i valori medi ottenuti sperimentalmente [28]. I risultati sperimentali mostrano grande discrepanza specialmente per MWNT, in quanto essi contengono più difetti.

In genere, tutti i tipi di CNT privi di difetti sono più forti della grafite poiché la componente assiale dei legami  $\sigma$  aumenta quando un foglio di grafite viene arrotolato a formare una struttura cilindrica o un SWNT. Il modulo di Young è indipendente dalla chiralità del tubo, ma dipende dal suo diametro. Più piccolo è il diametro più il nanotubo è stabile meccanicamente; il valore più alto per il modulo di Young si ha per diametri tra 1 e 2 nm ed è dell'ordine di 1 TPa. Quando SWNT con differente diametro formano un MWNT coassiale, il modulo di Young è dato dal valore più alto di un SWNT più contributi dovuti all'accoppiamento tra i tubi coassiali. Di conseguenza, il modulo di Young di un MWNT è maggiore di quello di un SWNT; esso tipicamente varia tra 1.1 e 1.3 TPa. Quando più SWNT sono tenuti insieme a formare un bundle, si ha una diminuzione del modulo di Young; sperimentalmente è stato osservato che esso diminuisce da 1 TPa a 100 GPa quando il diametro di un bundle di SWNT aumenta da 3 a 20 nm.

La *risposta elastica* di un nanotubo di carbonio alla deformazione è veramente notevole. Mentre la maggior parte dei materiali duri si rompe con una trazione dell' 1%

o meno, i CNT possono supportare una trazione del 15% prima di rompersi [29]. Assumendo un modulo di Young pari a 1TPa, la resistenza a trazione di nanotubi individuali è circa 150 GPa.

I nanotubi di carbonio non sono solo estremamente resistenti alla rottura per trazione, ma anche molto flessibili, e possono essere piegati ripetutamente fino a circa 90° senza rompersi o danneggiarsi.

L'estrema resistenza dei nanotubi di carbonio, unita alla loro flessibilità, li renderebbe ideali per l'uso come fibre di rinforzo in sostituzione delle usuali fibre di carbonio, del kevlar o delle fibre di vetro, ma purtroppo ad oggi non è possibile costruire delle fibre macroscopiche costituite da CNT. Grazie alle loro piccole dimensioni e alle loro proprietà di resistenza meccanica, i nanotubi di carbonio possono essere utilizzati per applicazioni ad alto livello, come per esempio quella di sonda per i microscopi ad effetto tunnel (Scanning Tunneling Microscope).

## 1.5 Proprietà termiche e termoelettroniche

Il calore specifico e la conduttività termica di sistemi di nanotubi di carbonio sono determinati principalmente dai fononi e a basse temperature sono dominanti i fononi acustici.

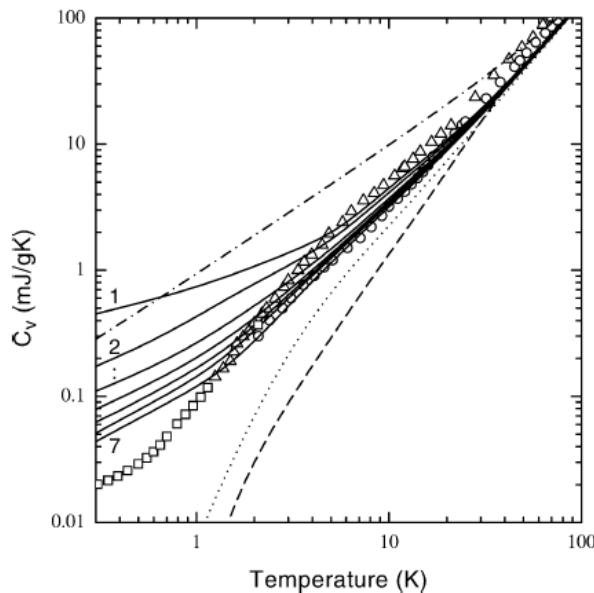
Misure del *calore specifico* di MWNT hanno rivelato una dipendenza lineare del calore specifico dalla temperatura sull'intero intervallo 10 K < T < 300 K; questo comportamento è stato attribuito ai rami acustici dei vari strati [30]. Misure del calore specifico nell'intervallo di temperatura 1 K < T < 200 K hanno mostrato per MWNT un comportamento simile a quello della grafite [31], mentre per bundles di SWNT con diametro medio di 1.25 nm esso differisce notevolmente dalle curve della grafite e del grafene fino a 100 K [32]. I dati sperimentali del calore specifico di SWNT fino a 0.1 K sono ben fittati dalla combinazione di due leggi a potenza [33]:

$$c_v = 0.043T^{0.62} + 0.035T^3, \quad (1.40)$$

dove il termine con esponente 0.62 è dominante sotto 1 K.

Nel caso del grafene, il calore specifico ha un contributo quadratico in temperatura dovuto ai fononi acustici longitudinali e a quelli trasversali nel piano, e un contributo lineare dovuto ai fononi acustici trasversali fuori dal piano; esso risulta lineare al di sotto di 50 K.

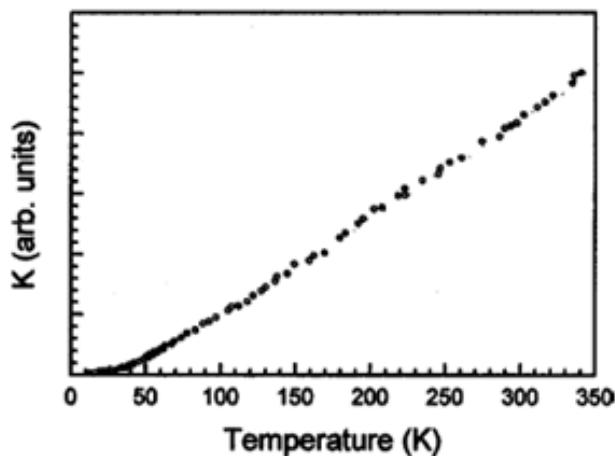
Calcoli teorici mostrano per il calore specifico di SWNT una dipendenza lineare dalla temperatura sotto le temperature corrispondenti all'eccitazione dei fononi ottici [34] e una dipendenza di  $T^{1/2}$  per temperature minori di 1 K dovuta solo ai fononi trasversali [35]; l'esponente 1/2 corrisponde a quello di 0.62 sperimentale. A temperature basse ci si aspetta che anche il calore specifico di MWNT abbia una dipendenza dalla temperatura di  $T^{1/2}$  fino a temperature alle quali termina il contributo dovuto ai rami trasversali e subentra quello dovuto ai rami acustici longitudinali e distorti, che danno una dipendenza lineare dalla temperatura; la temperatura di transizione decresce all'aumentare del diametro del nanotubo. A temperature sempre più alte il calore specifico di MWNT può avere un comportamento misto 2D-3D a causa delle interazioni deboli tra gli strati. In modo simile, all'aumentare della dimensione dei bundles di SWNT, la temperatura di transizione dalla dipendenza di  $T^{1/2}$  a quella lineare decresce e a temperature più alte il calore specifico ha un comportamento misto dovuto alle interazioni deboli tra i tubi. In figura 1.27 è confrontato l'andamento teorico e sperimentale in funzione della temperatura del calore specifico a basse temperature per bundles di SWNT.



**Fig. 1.27** – Calore specifico a basse temperature in funzione della temperatura. Curve sperimentali per bundles di SWNT: triangoli, cerchi e quadrati; curve teoriche: per la grafite curva tratteggiata, per il grafene curva tratteggiata e punteggiata, per bundles infiniti di SWNT curve punteggiate, per bundles finiti di 1-7 SWNT (9,9) curve solide numerate.

Sperimentalmente è stato osservato che la *conduttività termica*  $k$  di MWNT cresciuti mediante deposizione chimica da vapore nell'intervallo  $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  varia come  $T^2$ , similmente alla grafite [30]. Comportamento simile è stato osservato per la

conduttività termica di bundles di SWNT nell'intervallo  $8 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$ : essa decresce in modo smooth al decrescere della temperatura e mostra una dipendenza lineare al di sotto di  $30 \text{ K}$  (vedi Fig. 1.28) [32].



**Fig. 1.28** – Curva sperimentale della conduttività termica in funzione della temperatura di bundles di SWNT.

Da calcoli teorici ci si aspetta che a temperature molto basse ( $T < 1 \text{ K}$ ) la conduttività termica vari come  $T^{1/2}$ .

Nel caso di un MWNT individuale la dipendenza della conduttività termica dalla temperatura mostra un comportamento che è assente nel caso di bundle di MWNT: a temperature basse ( $8 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ ) essa aumenta seguendo una legge a potenza con esponente 2.5; nel range di temperature intermedie ( $50 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ ) aumenta quadraticamente in  $T$ ; sopra tale range mostra un picco a  $320 \text{ K}$  [36]. All'aumentare del diametro del MWNT la conduttività termica in funzione della temperatura diventa simile a quella per bundle di MWNT.

# Bibliografia

- [1] M.A. Prelas, G. Popovici, and L.K. Bigelow, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker, New York (1997).
- [2] B.T. Kelly, Physics of Graphite, *Applied Science*, London (1981).
- [3] H.W. Kroto et al., *Nature*, 318, 162 (1985).
- [4] S. Subramoney, *Adv. Mat.* , 1015, 1157 (1998).
- [5] S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991).
- [6] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, 363, 603 (1993).  
D.S. Bethune et al., *Nature*, 363, 605 (1993).
- [7] N. Wang, Z.K. Tang, G.D. Li, and J.S. Chen, *Nature*, 408, 50 (2000).
- [8] M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, *Les nanosciences : Nanotechnologies et nanophasique*, Belin, Paris.
- [9] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, © Imperial College Press.
- [10] M. Buongiorno-Nardelli, C. Brabec, *Phys. Rev. Lett.* 80, 313 (1998).
- [11] A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer, C. Schönenberg, *Nature*, 397, 673 (1999).
- [12] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, *Nature*, 356, 776 (1992).
- [13] B.C. Satishkumar et al., *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2530 (2000).
- [14] Z.Y. Zhong, S. Liu, and E.G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 423 (2003).
- [15] J. Han et al., *Phys. Rev. B*, 57, 14983 (1998).
- [16] P. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.*, 82, 1225 (1999).
- [17] J. Liu et al., *Nature*, 385, 780 (1997).
- [18] A.G. Perri e A. Giorgio (Politecnico di Bari), *I nanotubi di carbonio: caratterizzazione delle proprietà elettroniche ed applicazioni*, [www.isticom.it/documenti/rivista/2005\\_095.pdf](http://www.isticom.it/documenti/rivista/2005_095.pdf).
- [19] M. Bockrath et al., *Science*, 275, 1922 (1997).
- [20] S. Frank et al., *Science*, 280, 1744 (1998).

- [21] C. Schönenberg, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, L. Forró, *Appl. Phys. A*, 69, 283 (1999).
- [22] Ph. Lambin, V. Meunier, A. Rubio, *Science and Application of Nanotubes*, D. Tománek, R.J. Enbody (Eds), *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, 17 (1999).
- [23] M. P. Anantram and F. Leonard, *Rep. Prog. Phys.*, 69, 507 (2006).
- [24] T. W. Odom, J.-L. Huang and C. M. Lieber, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, R145 (2002).
- [25] T. Belin, F. Epron, *Mat. Sci. Eng. B*, 119, 105 (2005).
- [26] M. Freitag et al., *Nano Lett.*, 3, 1067 (2003).
- [27] J.P. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 1297 (1997).  
A. Garg, J. Han, and S. B. Sinnott, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2260 (1998).
- [28] T. Ebbesen et al., *Nature*, 382, 54 (1996).  
E. Wong, P. Sheehan, and C. Lieber, *Science*, 277, 1971 (1997).  
P. Poncharal et al., *Science*, 283, 1513 (1999).  
J.P. Salvetat, *Appl. Phys. A*, 69, 225 (1999).
- [29] J. Lu and J. Han, *Int. J. High Speed Elec. Sys.*, 9, 101 (1998).
- [30] W. Yi, L. Lu, D.L. Zhang, Z.W. Pan, S.S. Xie, *Phys. Rev. B*, 59, R9015 (1999).
- [31] A. Mizel, L.X. Benedict, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, N.K. Budraa, W.P. Beyermann, *Phys. Rev.*, 60, 3264 (1999).
- [32] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A.T. Johnson, J.E. Fischer, *Science*, 289, 1730 (2000).
- [33] J.C. Lasjaunias, K. Biljakoviæ, Z. Benes, J.E. Fischer, P. Monceau, *Phys. Rev. B*, 65, 113409 (2002).
- [34] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 57, 4145 (1998).
- [35] V.N. Popov, *Phys. Rev. B*, 66, 153408, (2002).
- [36] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, 87, 215502 (2001).

# Capitolo 2

## Sintesi dei nanotubi di carbonio (cenni)

### 2.1 Meccanismi di crescita

I CNT tipicamente sono prodotti mediante tre tecniche principali: *metodo della scarica ad arco* (AC, arc discharge), *metodo dell'ablazione laser* (LA, laser ablation) e *metodo della deposizione chimica da vapore* (CVD, chemical vapour deposition).

L'ablazione laser produce una piccola quantità di nanotubi puri, mentre il metodo della scarica ad arco produce solitamente grandi quantità di materiali impuri. In genere, la deposizione chimica da vapore genera MWNT o modeste quantità di SWNT. I SWNT prodotti mediante CVD hanno diametro in un intervallo largo, ma dall'altro lato questo metodo è molto semplice e favorisce la produzione industriale.

Il meccanismo di crescita dei nanotubi è abbastanza simile per tutte le tecniche di produzione. Ad oggi, il modo in cui i nanotubi si formano non è esattamente noto. Durante la formazione dei CNT si può avere più di un meccanismo di crescita. Uno dei meccanismi consiste di tre passi: inizialmente sulla superficie della particella metallica, che ha la funzione di catalizzatore del processo, si forma un precursore,  $C_2$ , alla formazione di nanotubi e fullereni; da questa particella di carburo metastabile si forma rapidamente un “rametto” di carbonio; successivamente c’è una lenta formazione delle sue pareti [1].

Ci sono varie teorie sull'esatto meccanismo di crescita dei nanotubi. Una teoria considera particelle metalliche catalizzatrici depositate sulla grafite o su altri substrati e sostiene che la crescita avvenga su quelle di forma sferica o a forma ovoidale [2]. La deposizione si avrà solo su una metà della superficie (lato con curvatura minore per le particelle a forma ovoidale). Il carbonio diffonde lungo il gradiente di concentrazione e precipita sulla metà opposta, intorno e sotto il diametro bisecante. Tuttavia, esso non precipita dall'apice dell'emisfera, cosa che giustifica il cuore svuotato caratteristico di questi filamenti. I filamenti possono formarsi o per “estrusione” (nota anche come

*crescita con radice*) in cui il nanotubo cresce dall'alto della particella metallica che rimane attaccata al substrato, o la particella si stacca e si alza sul capo del nanotubo che cresce, nota come *crescita con punta* (vedi Fig. 2.1). A seconda della dimensione della particella catalizzatrice, crescono SWNT o MWNT.

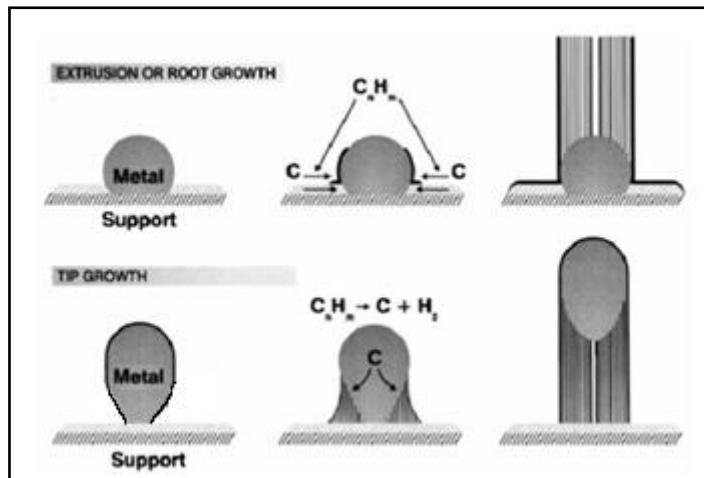
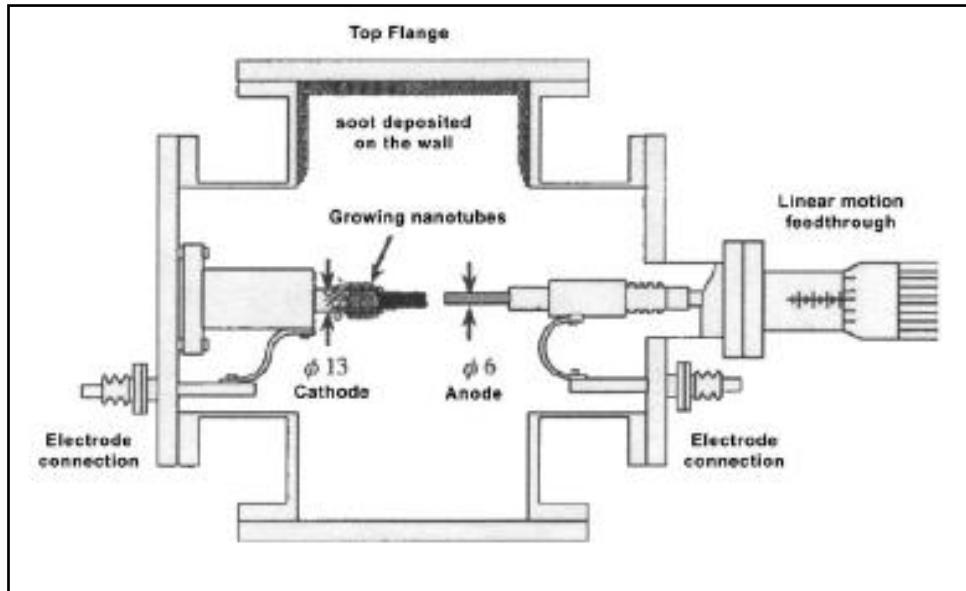


Fig. 2.1 – Rappresentazione di possibili meccanismi di crescita di CNT.

## 2.2 Metodo della scarica ad arco

Il *metodo della scarica ad arco*, inizialmente usato per produrre fullereni  $C_{60}$ , è il modo più comune e più semplice per produrre nanotubi di carbonio. Questa tecnica produce una miscela di componenti e richiede di separare i nanotubi dalla fuliggine e dai metalli catalizzatori presenti nel prodotto grezzo.

I nanotubi vengono creati attraverso la vaporizzazione ad arco di due bacchette di carbonio (elettrodi) poste l'una contro l'altra ad una distanza di circa 1 mm, in un recipiente che contiene gas inerti (elio, argon) a bassa pressione (tra 50 e 700 mbar). Studi recenti hanno mostrato che è possibile creare nanotubi anche con il metodo della scarica ad arco in azoto liquido in sostituzione ai gas [3]. Una corrente di 50-100 A, forzata da circa 20 V, crea una scarica ad arco tra i due elettrodi. La scarica vaporizza una delle bacchette di carbonio, che si riduce in dimensione, e produce un plasma di atomi e piccoli agglomerati di carbonio (clusters) ad alta temperatura ( $3000^{\circ}\text{C}$ ) che in parte condensano e si depositano sull'altro elettrodo formando una piccola bacchetta. In figura 2.2 è rappresentato uno schema dell'apparato per la scarica ad arco.



**Fig. 2.2** – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite il metodo della scarica ad arco.

Il deposito di carbonio è costituito da nanotubi, fullereni, carbonio amorfico e residui dei metalli catalizzatori. Il rendimento nella produzione dei nanotubi dipende dall'uniformità del plasma che si genera durante la scarica ad arco e dalla temperatura a cui si forma il deposito sull'elettrodo di carbonio [4]. A seconda della miscela di elio ed argon si ottengono nanotubi con diversi diametri, in quanto diverse miscele hanno diversi coefficienti di diffusione e differenti conduttività termiche, parametri questi che incidono sulla velocità con cui il carbonio e le molecole catalizzatrici diffondono e si raffreddano e, di conseguenza, sul diametro dei nanotubi che si formano.

Con l'apparato della scarica ad arco, al variare di alcuni parametri, possono essere realizzati due metodi distinti di sintesi che permettono di crescere in modo selettivo SWNT o MWNT.

### 2.2.1 Sintesi di SWNT

Se si vogliono produrre SWNT, bisogna drogare l'anodo con un metallo catalizzatore, come il ferro (Fe), cobalto (Co), nichel (Ni), molibdeno (Mo), ittrio (Y) o gadolinio (Gd). A parità di elementi o di miscele di elementi usati come catalizzatori [5], si hanno risultati di crescita differenti, in quanto la quantità e la qualità dei nanotubi che si ottengono dipendono da vari parametri, come la concentrazione del metallo, la pressione del gas inerte, il tipo di gas, la corrente e la geometria del sistema. Di solito si ottengono SWNT con diametro tra 1.2 e 1.4 nm.

I problemi più comuni nella sintesi di SWNT tramite il metodo della scarica ad arco sono che il prodotto contiene una grande quantità di metallo catalizzatore, i SWNT hanno difetti e la purificazione è difficile da realizzare; dall’altro lato un vantaggio è che si può controllare il diametro del nanotubo variando la diffusione e la trasmissione termica, e quindi la condensazione di atomi di carbonio e dei metalli, tra il plasma e i dintorni del catodo. Ciò è stato mostrato in un esperimento in cui sono state usate varie miscele di gas inerti [6]. Si è trovato che l’argon (Ar), che ha un più basso coefficiente di diffusione e una più bassa conducibilità termica, dà SWNT con il più piccolo diametro (1.2 nm); si può diminuire ulteriormente il diametro aumentando del 10% il rapporto argon-elio con un catalizzatore di Ni/Y nel rapporto C/Ni/Y di 94.8:4.2:1.

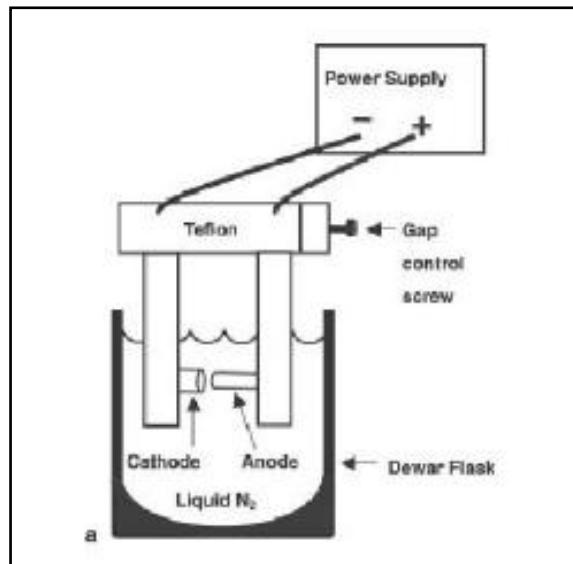
Variando la distanza tra anodo e catodo si ha il controllo del plasma e quando tale distanza è variata in modo da ottenere dei vortici visibili attorno al catodo si ha un aumento della vaporizzazione dell’anodo che incide sulla formazione dei nanotubi. Combinato con il controllo della miscela argon-elio, si possono controllare simultaneamente i parametri macroscopici e microscopici dei nanotubi formati. Il miglior rendimento di nanotubi si ottiene usando il nickel e l’ittrio come catalizzatori nel rapporto C/Ni/Y di 94.8:4.2:1 a una pressione di 660 mbar per elio puro e 100 mbar per argon puro; il diametro dei nanotubi che si ottengono varia tra 1.27 e 2.37 nm. Usando come catalizzatore una miscela di Co e Mo in alte concentrazioni si possono ottenere nanotubi con diametri tra 0.6 e 1.2 nm. Questi diametri sono considerevolmente più piccoli di 1.2-1.4 nm, che è la dimensione tipica che si ottiene dalla scarica ad arco.

### 2.2.2 *Sintesi di MWNT*

Se entrambi gli elettrodi sono di grafite, i prodotti principali sono MWNT insieme ad un gran numero di prodotti secondari come fullereni, carbonio amorfo e qualche foglio di grafite. I MWNT così prodotti devono quindi essere purificati, operazione che però comporta perdita di struttura e disordina le pareti. La dimensione tipica del diametro più interno è di 1-3 nm e quella del diametro più esterno è approssimativamente di 10 nm. Poiché in questo processo non è coinvolto nessun catalizzatore non è necessaria la purificazione in acidi forti; questo significa che i MWNT possono essere sintetizzati con una piccola quantità di difetti.

Un primo modo economico per sintetizzare MWNT altamente ordinati e in grandi quantità è il *metodo della scarica ad arco in azoto liquido* (vedi Fig. 2.3), in cui non

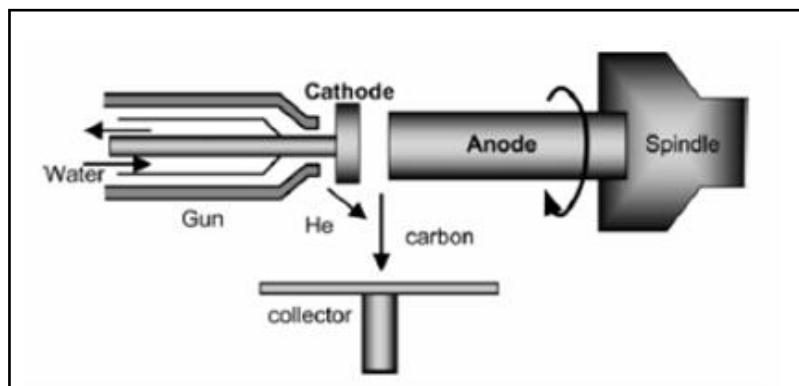
sono necessari né basse pressioni né gas inerti costosi e il 70% del prodotto della reazione sono MWNT [3]. Analisi tramite spettroscopia Auger hanno rivelato che l'azoto non viene incorporato nei MWNT prodotti. Sotto condizioni differenti con questo metodo possono essere prodotti anche SWNT.



**Fig. 2.3** – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite il metodo della scarica ad arco in azoto liquido.

La *sintesi di MWNT in un campo magnetico* produce MWNT senza difetti e altamente puri [7]. In tal caso la sintesi tramite la scarica ad arco viene controllata dal campo magnetico intorno al plasma dell'arco. Usando come elettrodi bacchette di grafite estremamente pura (purezza maggiore del 99.999%) si ottengono MWNT altamente puri (purezza del 95%) che non necessitano di ulteriore purificazione.

Un secondo modo economico per sintetizzare MWNT in grandi quantità è il *metodo della scarica ad arco con anodo rotante* (vedi Fig. 1.4) [8].



**Fig. 2.4** – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite il metodo della scarica con l'anodo rotante.

La forza centrifuga dovuta alla rotazione dell'anodo genera turbolenze ed accelera il vapore di carbonio perpendicolarmente all'anodo. Inoltre, la rotazione distribuisce le microscariche uniformemente e genera un plasma stabile, con volume maggiore e temperatura più elevata. Se la velocità di rotazione è di 5000 rpm si ottiene una resa del 60% a una temperatura di 1025 °C; aumentando ulteriormente la velocità di rotazione si raggiunge, dopo la purificazione, una resa del 90% ad una temperatura di 1150 °C.

## 2.3 Metodo dell'ablazione laser

Nel 1995 il gruppo di Smalley della Rice University ha realizzato la sintesi di nanotubi di carbonio mediante *vaporizzazione laser*, il cui apparato è mostrato in figura 2.5 [9]. Un laser impulsato o continuo viene utilizzato per vaporizzare un bersaglio di grafite in un forno a 1200 °C. La principale differenza tra un laser impulsato e uno continuo è che con il laser ad impulsi si richiede un'intensità di luce maggiore ( $100 \text{ KW/cm}^2$ ) rispetto al caso del laser continuo col quale è richiesto  $12 \text{ KW/cm}^2$ . Il forno è riempito con un gas (elio o argon) e la pressione è mantenuta a 500 Torr. In seguito all'ablazione laser si forma un pennacchio di vapore molto caldo che si espande e si raffredda rapidamente. Quando il vapore si raffredda, atomi e piccole molecole di carbonio condensano formando clusters più grandi contenenti eventualmente fullereni. Anche i catalizzatori condensano, ma più lentamente, e si uniscono ai cluster di carbonio e li trattengono chiudendoli in strutture a gabbia [10]. Dai cluster iniziali crescono molecole tubolari, i SWNT, fino a quando le particelle catalizzatrici non diventano troppo grandi o fino a quando il carbonio non si raffredda a tal punto da non diffondere più attraverso le particelle catalizzatrici o sulla loro superficie.

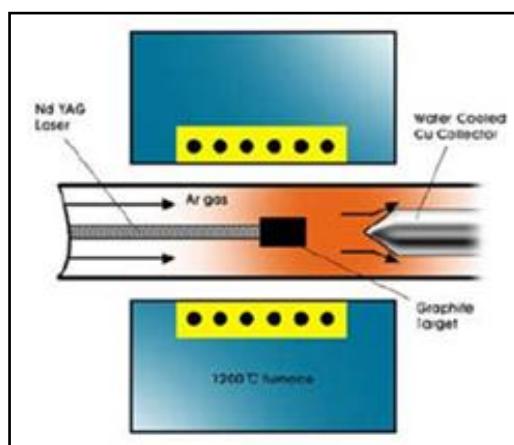
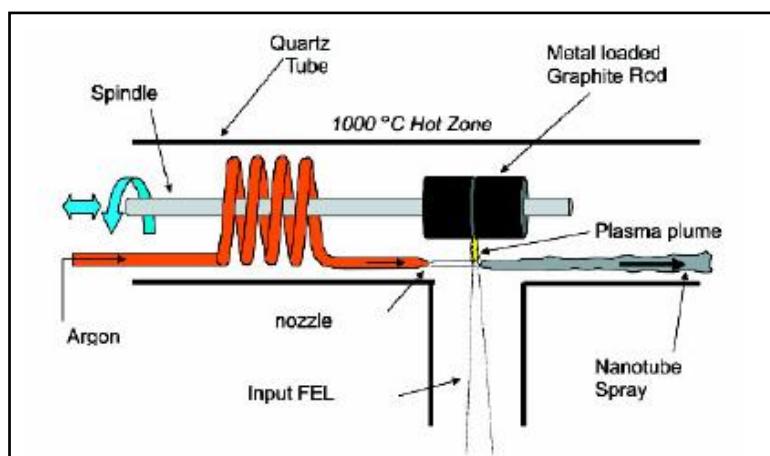


Fig. 2.5– Schema dell'apparato per produrre CNT tramite il metodo dell'ablazione laser.

I SWNT sono formati in fasci tenuti insieme dalle forze di van der Waals. Dall'ablazione laser si producono anche fullereni, sia in presenza di catalizzatori nel bersaglio di grafite sia in loro assenza. Il metodo dell'ablazione laser è molto simile al metodo della scarica ad arco sia nell'uso del gas sia nell'uso di miscele di catalizzatori. I prodotti condensati ottenuti dall'ablazione laser sono costituiti da nanotubi di carbonio e nanoparticelle di carbonio. Se gli elettrodi sono costituiti da grafite pura vengono sintetizzati MWNT, se gli elettrodi sono costituiti da miscele di grafite e Co, Ni, Fe o Y vengono sintetizzati SWNT uniformi. I SWNT prodotti tramite l'ablazione laser hanno proprietà migliori e mediamente un diametro minore rispetto a quelli prodotti con la scarica ad arco. I nanotubi prodotti tramite l'ablazione laser sono più puri (purezza del 90%) di quelli prodotti nel processo di scarica ad arco. Il rendimento migliora ulteriormente usando come catalizzatore una miscela di Ni/Y nel rapporto 4.2:1. Il diametro dei SWNT che si ottengono varia nell'intervallo 1-2 nm; per esempio usando come catalizzatore la miscela Ni/Co con un laser impulsato a 1470 °C si producono SWNT con un diametro di 1.3-1.4 nm [11], usando un laser continuo a 1200 °C e come catalizzatore una miscela Ni/Y nel rapporto 2:0.5 si producono SWNT con diametro medio di 1.4 nm [12].

Un metodo per produrre grandi quantità di SWNT è il *metodo del laser ad elettroni liberi ad impulsi ultra veloci (FEL, Free Electron Laser)* [13]. Un getto di argon preriscaldato a 1000 °C viene portato vicino al bersaglio di grafite rotante, contenente il catalizzatore, dove deflette il materiale vaporizzato di 90° rispetto alla direzione del fascio incidente del FEL, spingendo via il vapore di carbonio dalla regione davanti al bersaglio. Questo processo è rappresentato in figura 2.6.



**Fig. 2.6** – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite il metodo del laser ad elettroni liberi ad impulsi ultra veloci.

Con questo metodo, il rendimento massimo è di 45 g/h che si ottiene usando come catalizzatore NiCo o NiY, una lunghezza d'onda di circa 3000 nm, in un ambiente di argon a 1000 °C. In tal modo vengono prodotti SWNT in fasci di 8-200 nm con lunghezza tra 5-20  $\mu\text{m}$  e diametro tra 1-1.4 nm.

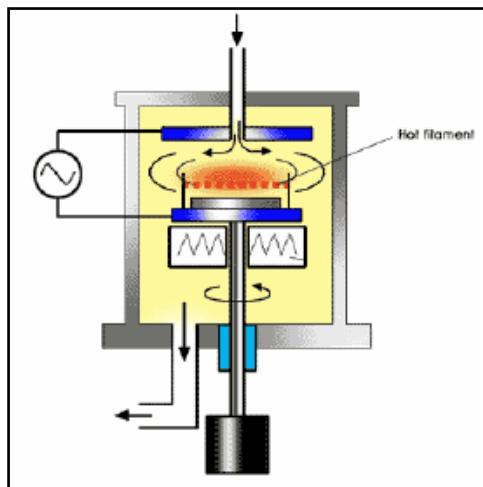
## 2.4 Metodo della deposizione chimica da vapore

La sintesi mediante *deposizione chimica da vapore* si realizza per mezzo di una sorgente di carbonio nella fase gassosa e usando una sorgente di energia, come un plasma o un filamento riscaldato, per trasferire energia alle molecole di carbonio gassoso. Le sorgenti di carbonio gassoso comunemente sono idrocarburi, come il metano ( $\text{CH}_4$ ) e l'acetilene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), e il monossido di carbonio (CO). La sorgente di energia viene utilizzata per rompere i legami delle molecole del gas in carbonio atomico reattivo. Il carbonio diffonde verso il substrato, riscaldato e coperto con un catalizzatore, che solitamente è un metallo di transizione come Ni, Fe o Co, e si lega ad esso. I nanotubi di carbonio si formano per opportuni parametri che sono il tipo di sorgente, il tipo di catalizzatore e la temperatura alla quale avviene la reazione. Si possono ottenere eccellenti allineamenti [14], crescite selettive su determinate aree anche su scala nanometrica [15], controlli sul diametro e sulla velocità di crescita dei nanotubi, e a seconda del metallo catalizzatore si possono avere SWNT o MWNT.

La sintesi di nanotubi di carbonio tramite CVD è essenzialmente un processo a due stadi: il primo è la preparazione del catalizzatore e il secondo è la reale crescita del nanotubo. Solitamente il catalizzatore viene preparato per sputtering di un metallo di transizione su un substrato e poi, tramite etching chimico o annealing termico si induce la formazione di particelle catalizzatrici (clusters). L'annealing termico porta alla formazione dei clusters sul substrato dai quali crescono i nanotubi. Per evitare la “passivazione” della superficie reattiva dei catalizzatori, dovuta alla deposizione di strati di carbonio amorfo, vengono utilizzati gas di ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), di idrogeno ( $\text{H}_2$ ), di azoto ( $\text{N}_2$ ) o miscele di  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ . Le temperature per la sintesi di nanotubi tramite CVD sono generalmente comprese nell'intervallo 500-900 °C. Il rendimento per CVD è circa del 30%.

Per la produzione di nanotubi di carbonio mediante CVD sono state sviluppate varie tecniche.

Il *metodo della deposizione chimica da vapore aumentata da un plasma* genera una scarica luminosa in una camera o in un forno di reazione tramite una tensione ad alta frequenza applicata a due elettrodi costituiti da due piatti paralleli (vedi Fig 2.7).



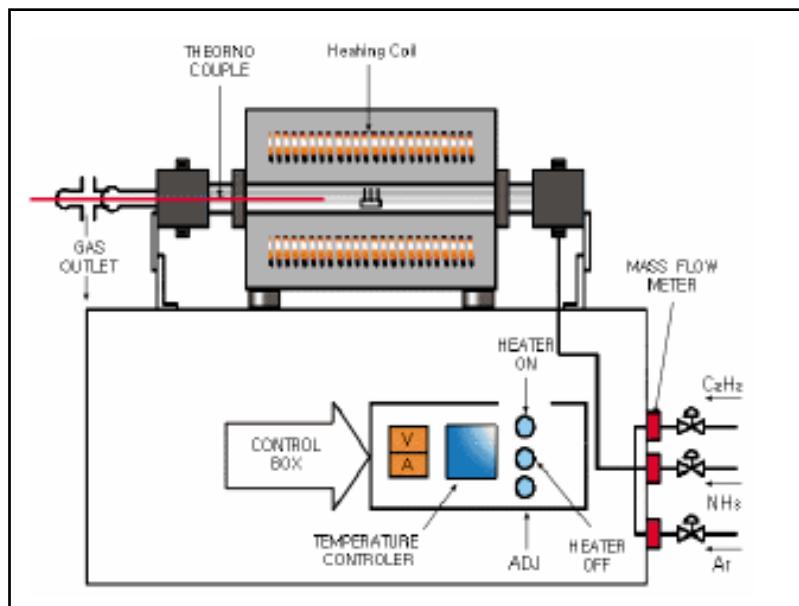
**Fig. 2.7** – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite CVD.

Il substrato è posto sull'elettrodo inferiore e, per ottenere un film uniforme di nanotubi, il gas di reazione viene introdotto dall'elettrodo opposto. Il metallo catalizzatore, Fe, Ni o Co, viene depositato sul substrato di Si, SiO<sub>2</sub> o vetro mediante sputtering o CVD termica e dopo la formazione delle particelle metalliche nanoscopiche (clusters), la scarica luminosa, generata dalla tensione ad alta frequenza, fa crescere i nanotubi di carbonio sulle particelle metalliche. Durante la scarica viene introdotto nella camera il gas di reazione contenente carbonio, come C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> o CO.

Il catalizzatore incide fortemente sul diametro dei nanotubi, sulla velocità di crescita, sullo spessore delle pareti, sulla morfologia e microstruttura. Sembra che il Ni sia il catalizzatore metallico più adatto per la crescita di MWNT allineati [16]. Il diametro dei MWNT così ottenuti è approssimativamente di 15 nm e la resa maggiore (circa il 50%) si ottiene a temperature relativamente basse (sotto 330 °C) [17].

Nel *metodo della deposizione chimica da vapore termica* il metallo catalizzatore come Fe, Ni, Co o una lega dei tre, è inizialmente depositato su un substrato; successivamente il substrato viene immerso in una soluzione di HF diluita con acqua distillata in cui subisce un etching e poi messo in un tubo di quarzo che si trova in un forno per la reazione CVD. Dopo un secondo etching del film del metallo catalizzatore tramite un gas di NH<sub>3</sub> alla temperatura da 750 a 1050 °C si formano particelle del metallo catalizzatore di dimensioni nanometriche (clusters) su cui crescono i nanotubi di

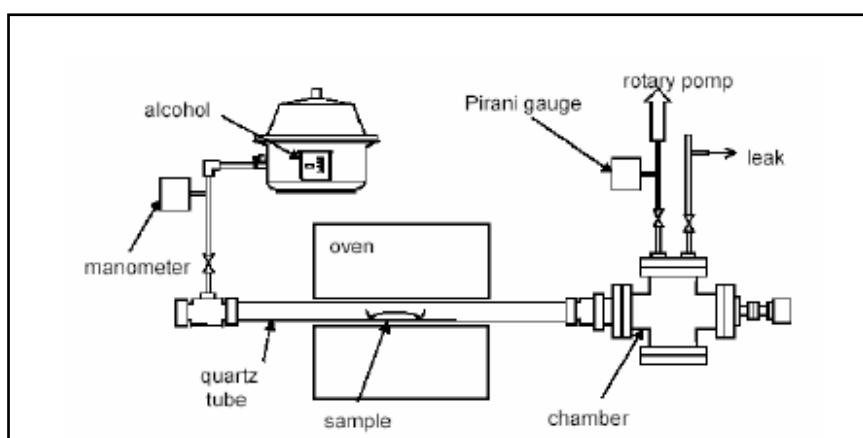
carbonio. In figura 2.8 è schematizzato l'apparato per la deposizione chimica da vapore termica.



**Fig. 2.8** – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite CVD termica.

Con questa tecnica si formano MWNT il cui diametro dipende dallo spessore del film del metallo catalizzatore: usando un film di Fe spesso 13 nm il diametro è compreso tra 30 e 40 nm, se il film è spesso 27 nm il diametro è compreso tra 100 e 200 nm [18].

Con il *metodo della deposizione chimica da vapore con catalizzatore di alcool* (vedi Fig. 2.9) si produce una grande quantità di SWNT di alta qualità a basso costo. In questa tecnica, alcool evaporati, metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e etanolo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), vengono utilizzati per coprire le particelle del metallo catalizzatore, Fe e Co, depositati su zeolite. La temperatura di crescita è relativamente bassa ed è circa 550 °C.



**Fig. 2.9** – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite CVD con catalizzatore di alcool.

Sembra che i radicali ossidrili (OH) che derivano dalla dissociazione dell'alcool nella reazione con le particelle metalliche catalizzatrici, rimuovono gli atomi di carbonio con legami pendenti che creano difetti nei SWNT. Il diametro dei SWNT così creati è di circa 1 nm. La bassa temperatura di reazione, minore di 600 °C, permette di utilizzare questa tecnica per la crescita diretta di SWNT su dispositivi semiconduttori patternati con alluminio.

Il *metodo della crescita in fase vapore* permette di sintetizzare nanotubi di carbonio direttamente dal gas di reazione e dal metallo catalizzatore senza un substrato [19]. Nella camera in cui avviene la reazione ci sono due forni: nel primo forno è mantenuta la vaporizzazione del catalizzatore (ferrocene) a temperatura relativamente bassa, le particelle catalizzatrici nanometriche così formate reagiscono nel secondo forno e da esse vengono adsorbiti e diffusi atomi di carbonio che sintetizzano nanotubi di carbonio (vedi Fig. 2.10).

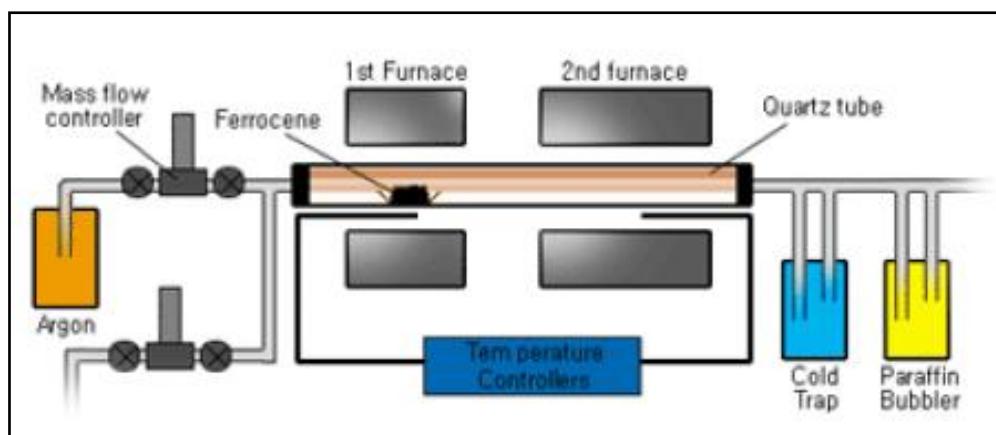
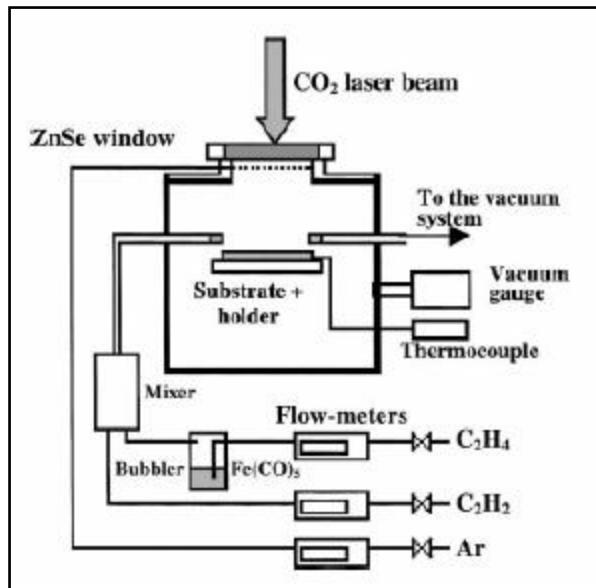


Fig. 2.10 – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite la crescita in fase vapore.

Il diametro di nanotubi così cresciuti varia tra 2 e 4 nm per SWNT e tra 70 e 100 nm per MWNT.

Nel *metodo della deposizione chimica da vapore aiutata da laser*, un laser a CO<sub>2</sub> ad onda continua e potenza media, diretto perpendicolarmente sul substrato di silicio, scinde per pirolisi una miscela di vapore di Fe(CO)<sub>5</sub> e acetilene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). I nanotubi di carbonio si formano sulle particelle catalizzatrici di Fe (vedi Fig. 2.11).



**Fig. 2.11** – Schema dell'apparato per produrre CNT tramite CVD aiutata da laser.

Il diametro di nanotubi così cresciuti varia tra 0.7 e 2.5 nm per SWNT e tra 30 e 80 nm per MWNT [20].

# Bibliografia

- [1] A. Yasuda, N. Kawase and W. Mizutani, *J. Phys. Chem. B*, 106, (51), (2002).
- [2] S.B. Sinnot, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey and F. Derbyshire, *Chem. Phys. Lett.*, 315, 25 (1999).
- [3] S.H. Jung, M.R. Kim, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh and C. K. Park, *Appl. Phys. A*, 76, (2), 285 (2003).
- [4] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan, *Nature*, 358, 220 (1992).
- [5] C. Journet and P. Bernier, *Appl. Phys. A*, 67, (1), 1 (1998).
- [6] S. Farhat, M.L. La Chapelle, A. Loiseau, C.D. Scott, S. Lefrant, C. Journet and P. Bernier, *J. Chem. Phys.*, 115, (14), 6752 (2001).
- [7] A. Kazunori, S. Kei, M. Chikara, W. Hiroyuki and S. Masaaki, *Appl. Phys. Lett.*, 81, (4), (2002).
- [8] S.J. Lee, H.K. Baik, J.E. Yao and J.H. Han, *Diam. Relat Mater.*, 11, (3-6), (2002).
- [9] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 243, (1,2), (1995).
- [10] C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R.E. Smalley, *Appl. Phys. A*, 72, (5), (2001).
- [11] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 103, (30), (1999).
- [12] W.K. Maser, E. Munoz, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret and J.L. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.*, 292, (4,5,6), (1998).
- [13] P.C. Eklund, B.K. Pradhan, U.J. Kim, Q. Xiang, J.E. Fischer, A.D. Friedman, B.C. Holloway, K. Jordan and M.W. Smith, *Nano Letters*, 2, (6), (2002).
- [14] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegel and P.N. Provencio, *Science*, 282, 5391 (1998).
- [15] Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic and M.A. Reed, *Appl. Phys. Lett.*, 75, (8), (1999).
- [16] Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, M. Sennett, H. Gibson and Z.F. Ren, *Appl. Phys. A*, 74, (3), 387 (2002).

- [17] M. Chen, C.M. Chen and C.F. Chen, *J. Mater. Sci.*, 37, (17), 3561 (2002).
- [18] J.B. Park, G.S. Choi, Y.S. Cho, S.Y. Hong, D. Kim, S.Y. Choi, J.H. Lee and K.I. Cho, *J. Cryst. Growth*, 244, (2), 211 (2002).
- [19] C. J. Lee, S.C. Lyu, H.W. Kim, C.Y. Park and C.W. Yang, *Chem. Phys. Lett.*, 359, (1,2), (2002).
- [20] R. Alexandrescu, A. Crunceanu, R.E. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L.K.L. Falk, G. Ledoux and F. Huisken, *Infrared Phys. Techn.*, 44, (1), (2003).

# *Capitolo 3*

## **Microscopi a scansione di sonda**

### **3.1 La tecnica SPM**

La *microscopia a scansione di sonda (SPM)* è una delle più potenti tecniche di ricerca che permettono di studiare la morfologia e le proprietà locali dei corpi solidi con risoluzione spaziale spinta fino alle dimensioni atomiche.

Il primo microscopio a scansione di sonda, *microscopio a scansione ad effetto tunnel (STM)*, è stato inventato nel 1981 dagli scienziati svizzeri Gerd Binnig e Heinrich Rohrer [1]. Dopo l'STM, in poco tempo sono stati inventati il *microscopio a forza atomica (AFM)*, il *microscopio a forza magnetica (MFM)*, il *microscopio a forza elettrica (EFM)* e il *microscopio ottico a scansione in campo vicino (SNOM)*.

Poiché attualmente la maggior parte delle analisi su scala nanometrica delle superfici di film sottili fa uso delle tecniche SPM, la microscopia a scansione di sonda è divenuta un settore di tecnologia e di ricerca applicata in rapida e continua espansione.

#### *3.1.1 Principio di funzionamento degli SPM*

L'analisi di una microstruttura superficiale e delle sue proprietà locali con un microscopio a scansione di sonda avviene utilizzando speciali sonde appuntite; la dimensione dell'apice della punta è dell'ordine di 10 nm. I diversi tipi di SPM sfruttano diversi tipi di interazione tra la punta e il campione. L'STM si basa sul fenomeno della corrente di tunnel tra una punta metallica e un campione conduttore; mentre i microscopi a forza atomica, a forza magnetica e a forza elettrica si basano su diversi tipi di forza agente tra punta e campione.

Il controllo della distanza z tra punta e campione avviene per mezzo di un *sistema di retroazione (FS, Feedback system)* che utilizza un parametro  $P=P(z)$  descrivente l'interazione tra la punta e il campione e avente una dipendenza univoca e abbastanza ripida dalla distanza punta-campione. Se la distanza punta-campione cambia, cambia il

parametro  $P$ . Il sistema di retroazione mantiene il parametro  $P$  ad un valore costante  $P_0$  impostato dall'operatore e amplifica il segnale differenziale  $\Delta P = P - P_0$ , il quale viene poi inviato ad un *trasduttore piezoelettrico* (PT) che controlla la distanza punta-campione con un'accuratezza che può raggiungere il valore di circa 0.01 Å. Quando la punta scansiona la superficie del campione, la particolare topografia della superficie del campione provoca una variazione nel parametro di interazione  $P$ , e il sistema di retroazione ristabilisce il valore impostato  $P_0$  in tempo reale, cosicché quando la punta si sposta su una posizione  $(x,y)$  sulla superficie, il segnale  $V(x,y)$  fornito al trasduttore è proporzionale all'altezza nella topografia della superficie rispetto al piano  $(x,y)$  ideale ( $z=0$ ). In figura 3.1 è mostrato uno schema del sistema di retroazione in un SPM.

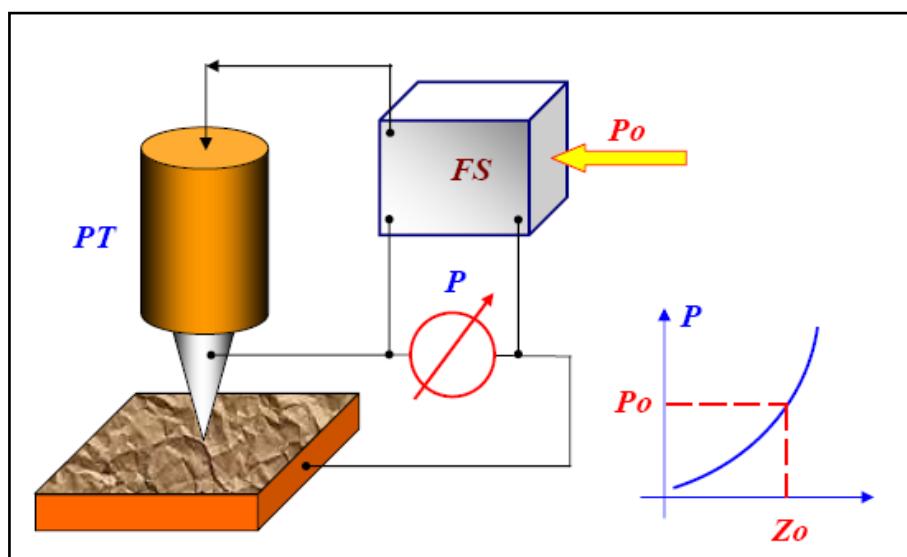


Fig. 3.1 – Schema del sistema di retroazione in un SPM.

Il segnale  $V(x,y)$  permette di mappare la topografia superficiale ed ottenere un'immagine SPM. Durante la scansione, la punta si muove lungo una linea (*line scan*) e, per ogni posizione sulla linea, il valore del segnale fornito al trasduttore viene registrato nella memoria di un computer. Alla fine della scansione di tale linea, la punta si muove lungo la linea successiva (*frame scan*) e il processo si ripete. Il segnale di retroazione memorizzato durante la scansione viene elaborato dal computer e l'immagine topografica  $z=f(x,y)$  che se ne ricava viene riprodotta su un monitor.

I microscopi a scansione oltre all'analisi topografica permettono di analizzare anche proprietà meccaniche, elettriche, magnetiche ed ottiche del campione.

### 3.1.2 Dispositivi di scansione

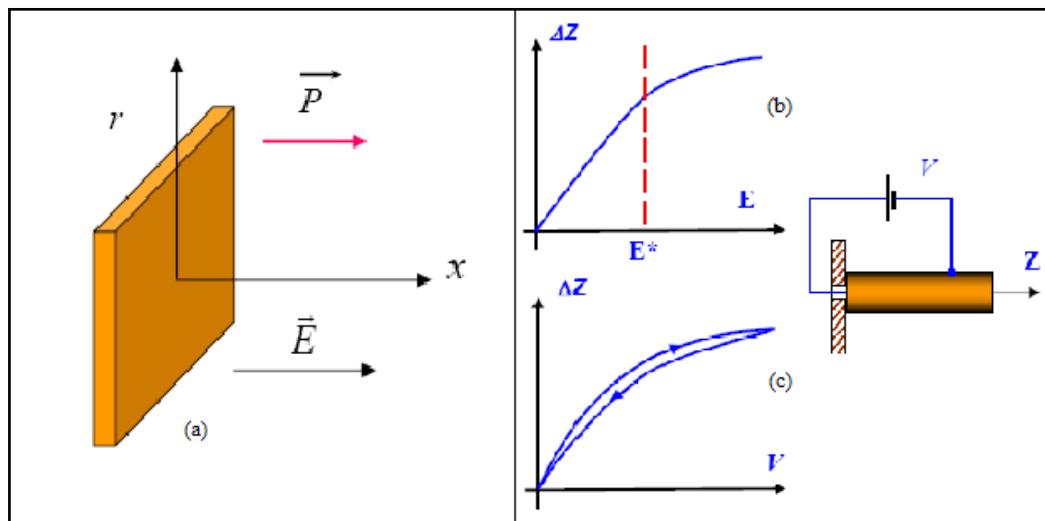
Nel funzionamento di un SPM per poter controllare con grande accuratezza la distanza punta-campione si utilizzano speciali trasduttori o dispositivi di scansione (*scanners*). Lo scanner di un microscopio è costituito da materiale piezoelettrico, il quale ha la proprietà di cambiare dimensioni quando è sottoposto ad un campo elettrico. La deformazione del piezoelettrico è descritta dalla relazione:

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k , \quad (3.1)$$

dove  $u_{ij}$  è il *tensore di deformazione*,  $E_k$  è la componente  $k$ -esima del campo elettrico e  $d_{ijk}$  sono le componenti del *tensore piezoelettrico*.

Comunemente i trasduttori sono costituiti da una piastra *piezoceramica*, materiale policristallino polarizzato ottenuto per sinterizzazione da polveri di cristalli ferroelettrici. Per polarizzare la ceramica la si riscalda sopra la sua temperatura di Curie  $T_c$  (normalmente  $T_c < 300$  °C) e poi la si raffredda lentamente in un forte campo elettrico (circa 3 kV/cm). Quando la piezoceramica viene raffreddata sotto  $T_c$ , essa mantiene la polarizzazione indotta ed acquista la proprietà di cambiare le sue dimensioni, aumentandole o riducendole a seconda della mutua direzione del vettore polarizzazione e del vettore campo elettrico applicato. Nel caso delle piezoceramiche il tensore piezoelettrico ha solo tre coefficienti non nulli; essi descrivono le deformazioni longitudinali, trasversali e di taglio rispetto al vettore di polarizzazione. In generale, specialmente per valori alti del campo elettrico applicato, la deformazione delle piezoceramiche non dipende linearmente dal campo, come descritto dalla (3.1), ma ha una dipendenza più complessa. Per ovviare a tale problema nei dispositivi di scansione costituiti da piezoceramiche vengono applicati campi elettrici minori del valore  $E^*$  a cui gli effetti di non linearità non possono più essere trascurati; tipicamente  $E^*$  è dell'ordine di 100 V/mm. Altri difetti delle piezoceramiche sono il cosiddetto *creep* e la presenza di una isteresi nella funzione di trasferimento  $\Delta z = f(V)$ . Il creep è un ritardo nelle risposte ad un improvviso cambiamento della tensione di controllo e produce una distorsione nelle immagini SPM; per ovviare a tale problema si riducono ritardi nel sistema di controllo in modo da compensare in parte i ritardi dello scanner. La presenza di una isteresi nella dipendenza dello spostamento  $z$  in funzione del segnale di controllo  $V$ , indica che la deformazione della piezoceramica dipende dal segno della derivata

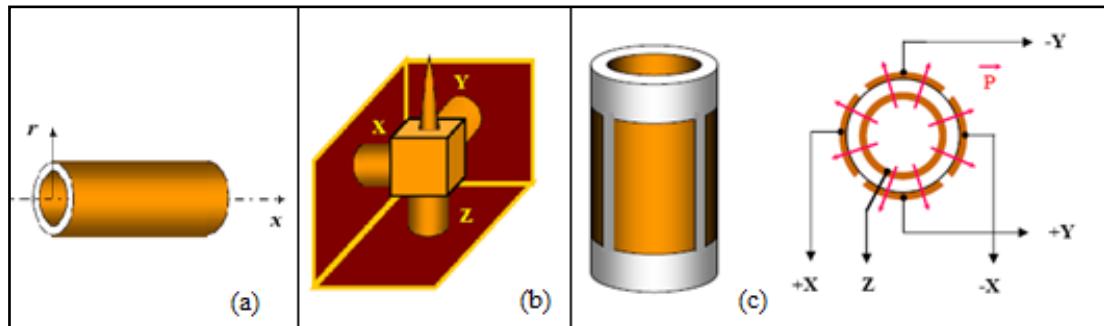
temporale della tensione di controllo  $dV/dt$ , dipendenza che crea distorsioni nelle immagini SPM; per ovviare a tale problema durante una scansione vengono memorizzati solo i valori relativi ad uno dei due rami della curva di isteresi, ad esempio per  $V$  crescenti. In figura 3.2 è raffigurata una piastra piezoceramica in un campo elettrico esterno e alcune sue caratteristiche.



**Fig. 3.2** – (a): piastra piezoceramica in un campo elettrico esterno; (b): dipendenza della deformazione della piezoceramica dall'intensità del campo applicato; (c): dipendenza dello spostamento  $z$  dal valore e direzione del segnale di controllo  $V$ .

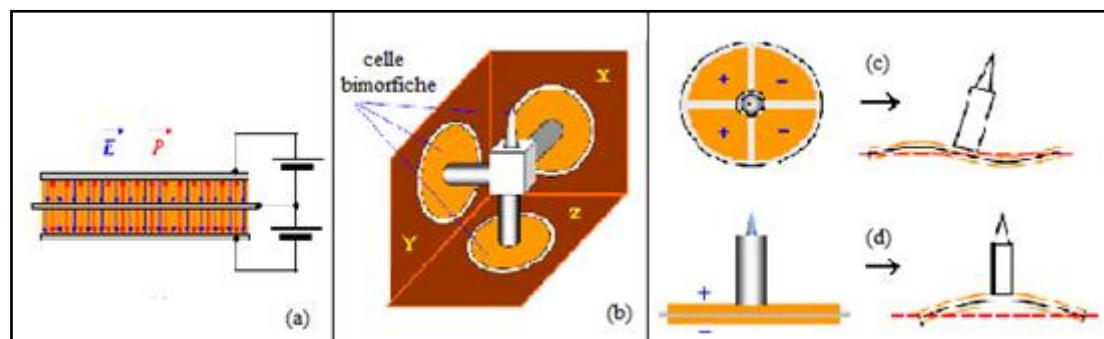
Negli SPM spesso sono usati anche *piezoelettrici tubolari*, costituiti da cilindri cavi a pareti sottili, i cui elettrodi sono sottili strati metallici depositati sulle superfici interna ed esterna. Applicando una differenza di potenziale tra elettrodo esterno e quello interno il tubo cambia la sua lunghezza e si possono avere movimenti abbastanza ampi anche con tensioni di controllo relativamente piccole. Con un sistema costituito da tre piezoelettrici tubolari accoppiati è possibile ottenere movimenti precisi in tre direzioni mutuamente perpendicolari. Tale sistema è detto *scanner a tripode* e ha come svantaggi la complessità di costruzione e la forte asimmetria della struttura. Negli SPM moderni lo scanner è quasi sempre costituito da un singolo tubo avente un unico elettrodo interno e un elettrodo esterno diviso in quattro elementi; questo singolo piezotubo consente di muovere il campione lungo i tre assi cartesiani. Applicando una tensione bipolare ( $+V-V$ , riferita all'elettrodo interno) a due elementi opposti dell'elettrodo esterno, parte del tubo si accorcia (quella dove la direzione del campo elettrico coincide con la direzione di polarizzazione) e parte si allunga (quella dove campo e polarizzazione hanno direzioni opposte). In tal modo il tubo si curva ed è possibile ottenere una scansione nel piano  $(x,y)$ . Variando invece il potenziale dell'elettrodo interno rispetto a

tutti gli elementi dell'elettrodo esterno si ottiene un accorciamento o un allungamento del tubo lungo l'asse z. In figura 3.3 sono raffigurati diversi tipi di piezoelettrici tubolari.



**Fig. 3.3** – (a): piezoelettrico tubolare; (b): scanner a tripode; (c): struttura di uno scanner tubolare in cui l'elettrodo esterno è diviso in quattro elementi.

Un altro tipo di scanner è quello basato sulle *celle bimorfiche*, ossia da due piastre piezoelettriche con polarizzazione opposta accoppiate. Applicando una tensione elettrica tra gli elettrodi esterni ed un elettrodo interno comune, come mostrato in figura 3.4 (a), una delle piastre si espande mentre l'altra si contrae. Gli scanner costruiti con celle bimorfiche sfruttano la curvatura di tre elementi montati come in figura 3.4 (b), realizzando così un sistema a tripode. Se gli elettrodi esterni di una cella bimorfica sono divisi in quattro elementi è possibile far muovere uno stelo, che porta una punta, sia lungo l'asse z che nel piano (x,y). Applicando una tensione bipolare a elementi opposti degli elettrodi esterni, come in figura 3.4 (c), la cella bimorfica si deforma in modo da flettere lo stelo, muovendo la punta nel piano (x,y). Se si applica una tensione all'elettrodo interno rispetto a tutti gli altri elementi esterni, come mostrato in figura 3.4 (d), la cella si deforma in modo da muovere lo stelo lungo l'asse z.



**Fig. 3.4** – (a): struttura di una cella bimorfica; (b): scanner 3D costruito con tre celle bimorfiche; (c,d): rappresentazione schematica del funzionamento di uno scanner a cella bimorfica.

### 3.1.3 Dispositivi per movimenti precisi

Per scegliere con accuratezza l'area da misurare è necessario muovere con precisione punta e campione. Per far ciò si possono utilizzare diversi dispositivi, tra cui i riduttori meccanici, che trasformano movimenti grossolani in movimenti più piccoli.

Un tipo di riduttore meccanico è il *riduttore a leva* (vedi Fig. 3.5 (a)), in cui ci sono due bracci la cui differenza tra le lunghezze,  $L$  ed  $l$ , produce la demoltiplicazione del movimento di un fattore :

$$R = \frac{\Delta L}{\Delta l} = \frac{L}{l} . \quad (3.2)$$

Quindi, maggiore è il rapporto tra il braccio  $L$  e il braccio  $l$ , maggiore è la precisione con cui si controlla la posizione dell'estremo del braccio  $l$ .

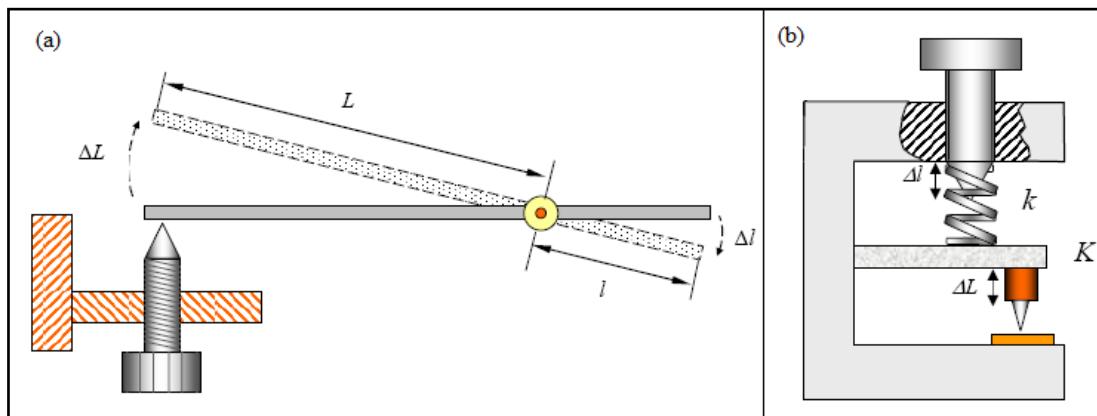
Un altro tipo di riduttore meccanico è il *riduttore a molla/leva* (vedi Fig. 3.5 (b)), costituito da una base rigida, una molla con costante elastica  $k$  e una leva flessibile con costante elastica  $K$ , dove  $k < K$ . Dalle condizioni di equilibrio:

$$F_{elast} = k \cdot \Delta l = K \cdot \Delta L , \quad (3.3)$$

segue che il fattore di scala è pari a:

$$R = \frac{\Delta L}{\Delta l} = \frac{K}{k} . \quad (3.4)$$

Quindi, maggiore è la rigidità della leva rispetto a quella della molla, maggiore è la precisione con cui si controlla la posizione dell'estremo mobile della leva.



**Fig. 3.5** – (a): schema di un riduttore a leva; (b): schema di un riduttore a molla/leva.

Il requisito di un buon isolamento da vibrazioni esterne e la necessità, in certe applicazioni SPM, di lavorare sotto vuoto, impone delle restrizioni sui tipi di dispositivi utilizzabili per muovere punta e campione. Dispositivi che rispondono a questi requisiti sono i *motori a passo piezoelettrico*, detti anche *motori inerziali*. Un tipico dispositivo di questo tipo è costituito da una base, sulla quale è fissato il tubo piezoelettrico avente gli elettrodi sulle superfici esterna ed interna, e da una molla che sorregge un cilindro sufficientemente pesante che funge da portacampione (vedi Fig. 3.6).

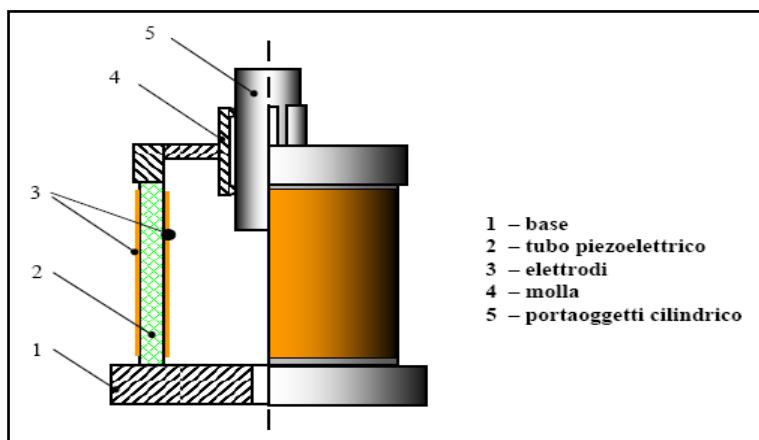


Fig. 3.6 – Schema di un motore piezoelettrico a passo.

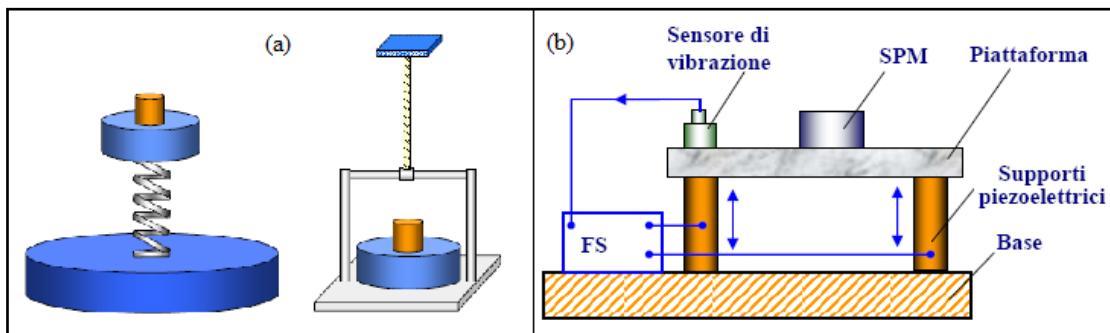
Il campione viene fissato al cilindro che permette movimenti in qualsiasi direzione dello spazio; questo dispositivo quindi può essere usato in un sistema SPM per avvicinare o allontanare un campione dalla punta.

### 3.1.4 Protezione degli SPM da influenze esterne

Nei microscopi a sonda l'insieme meccanico punta-campione (*testa di misura*) è un sistema oscillante con una frequenza di risonanza propria  $\omega_0$ .

Se nell'ambiente esterno avvengono *vibrazioni meccaniche* alla frequenza  $\omega_0$ , queste eccitano la risonanza della testa di misura, producendo così delle fluttuazioni nella distanza punta-campione che sono osservabili come rumore periodico nelle immagini SPM del campione. Per ovviare a tale problema le teste di misura vengono costruite con metalli pesanti e con geometrie che producono frequenze di risonanza elevate (maggiori di 100kHz). Poiché gli scanner, che fanno parte della testa di misura, hanno frequenze di risonanza inversamente proporzionali all'area di scansione massima, è necessario raggiungere un compromesso tra le dimensioni dell'area scansionabile e la frequenza di

risonanza dello scanner, che tipicamente ha valore nell'intervallo 10-100 kHz. I sistemi anti-vibrazione si dividono in sistemi attivi e sistemi passivi. Un *sistema antivibrazione passivo* è costituito da una piattaforma su una molla o sospesa a un cavo elastico a cui è fissata la testa di misura dell'SPM (vedi Fig. 3.7 (a)). Poiché in un sistema meccanico l'ampiezza delle oscillazioni forzate decade rapidamente a frequenze molto lontane dalla frequenza di risonanza  $\omega_0$ , le frequenze  $\omega_{ext} \gg \omega_0$  non interferiscono con il sistema oscillante. Quindi, se la risonanza del sistema massa-molla è molto bassa, esso si comporta come un filtro per le vibrazioni esterne a frequenza alta. Dato che la frequenza di risonanza di una testa SPM tipicamente ha valore nell'intervallo 10-100 kHz, scegliendo la frequenza di risonanza di un sistema antivibrazione tra 5-10 kHz, si ottiene una protezione molto efficace. Un *sistema antivibrazione attivo* è costituito da un dispositivo elettromeccanico con un sensore di vibrazioni posto su una piattaforma supportata da piezoelettrici (vedi Fig. 3.7 (b)). Il sensore di vibrazioni genera un segnale che viene fatto passare nel sistema di retroazione dove viene invertito, amplificato e usato per pilotare attuatori piezoelettrici che riducono l'accelerazione della piattaforma.



**Fig. 3.6** – (a): sistemi antivibrazione passivi, a sinistra è raffigurata una piattaforma su molla e a destra una piattaforma sospesa a un cavo elastico; (b): schematizzazione di un sistema antivibrazione attivo.

Un'altra sorgente esterna di vibrazioni nella testa di misura SPM sono le onde sonore generate dal rumore acustico. Per ovviare a tale problema si utilizzano sistemi di schermaggio, come camere sotto vuoto.

Negli SPM è molto importante avere una stabilità della posizione della punta sopra il campione. La principale sorgente di instabilità è la variazione della temperatura ambiente o il riscaldamento di parti dell'SPM durante il funzionamento, effetti che in un solido producono deformazioni termoelastiche. Per ovviare a tale problema si può termoregolare la testa dell'SPM o usare nella struttura della testa elementi che provvedano ad una compensazione delle deformazioni termiche; nell'ultimo caso si

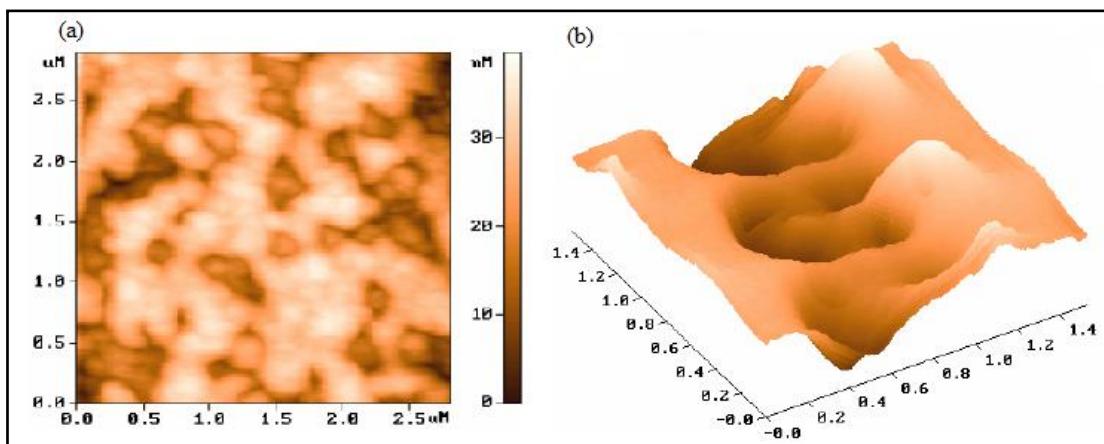
utilizzano elementi con coefficienti di espansione termica e con geometrie tali che la somma delle dilatazioni di tutti gli elementi sia nulla.

### 3.1.5 Acquisizione e manipolazione di un'immagine SPM

Quando si scansiona una superficie con un SPM, la punta segue una linea orizzontale prima in una direzione e poi nella direzione opposta (*line scan* o *fast scan*), dopo di che passa alla linea successiva (*frame scan* o *slow scan*). Il movimento della punta avviene in piccoli passi ed è prodotto dallo scanner, il quale è pilotato da un segnale a dente di sega prodotto da *convertitori analogico-digitali* (ADC). L'informazione topologica della superficie, raccolta dall'SPM durante la scansione, viene immagazzinata in un archivio dati bidimensionale (matrice) costituiti da numeri  $a_{ij}$ , il cui significato fisico è determinato dal tipo di interazione misurata durante la scansione. Ad ogni coppia di indici  $ij$  corrisponde un singolo punto della superficie scansionata, le cui coordinate si ottengono moltiplicando i corrispondenti indici per il valore della separazione,  $x_0$  e  $y_0$ , tra punti adiacenti nel piano (x,y):

$$x_i = i \cdot x_0, \quad y_i = j \cdot y_0. \quad (3.5)$$

Per ottenere l'immagine topografica della superficie scansionata si usano programmi di grafica computerizzata, tramite i quali si possono avere immagini bidimensionali ( dette immagini “top view” = “vista dall’alto” ) o tridimensionali, a colori o in scala di grigi, scalate e ruotate. In figura 3.7 sono mostrati degli esempi di immagini topografiche 2D e 3D.



**Fig. 3.7** – (a): immagine 2D con rappresentazione in scala di grigi; (b): immagine 3D con luminosità proporzionale all’altezza.

Il significato fisico di un' immagine SPM dipende dal parametro  $P$  usato nel sistema di retroazione; ad esempio i valori memorizzati nella matrice  $z = f(x,y)$ , che fornisce l'immagine della superficie, possono dipendere dalla corrente elettrica che attraversa il contatto punta-campione, polarizzato a tensione costante, o possono dipendere dalla forza di interazione (elettrica, magnetica, etc.) tra punta e campione. Oltre a mappare l'interazione tra punta e campione, con un SPM si possono ottenere altre informazioni, quali la dipendenza della corrente di tunnel dalla tensione di polarizzazione, la dipendenza della forza di interazione dalla distanza punta-campione, etc.

Le immagini SPM possono essere affette da diversi tipi di distorsioni, dovute ad imperfezioni dell'apparato o ad interazioni con l'ambiente esterno. In genere un'immagine SPM è definita a meno di una costante, che dipende solo dall'accuratezza con cui si è eseguito l'avvicinamento punta-campione e non contiene alcuna informazione sul campione; tale costante viene rimossa dai valori della matrice  $Z = f(x,y)$  mediante una trasformazione di variabili. Normalmente le immagini SPM sono inclinate a causa di vari effetti, quali il montaggio inclinato di un campione, anche se piatto, la non piattezza di un campione, il riscaldamento durante l'acquisizione che fa avvicinare la punta al campione o una non linearità dello scanner; per ovviare a tale inconveniente si sottrae un piano inclinato all'immagine originale. In un'immagine SPM si possono avere distorsioni dovute ad imperfezioni dello scanner. Mentre i fenomeni dell'isteresi, del creep e della non linearità possono essere minimizzati con opportune scelte dell'hardware e delle modalità di scansione, ci sono distorsioni che non possono essere ridotte via hardware, come la sovrapposizione della topografia reale ad una qualche superficie d'ordine due o superiore, dovuta ai movimenti dello scanner nelle direzioni  $x$  e  $y$  che modificano la distanza  $z$  punta-campione. Per ridurre tale effetto si calcola la superficie del secondo ordine che meglio interpola l'immagine acquisita  $z = f(x,y)$  e la si sottrae, punto per punto, all'immagine originale. Altre distorsioni seguono dalla non linearità dello scanner e dalla non ortogonalità dei movimenti nel piano  $(x,y)$ ; per ridurle si effettua una calibrazione dello scanner utilizzando coefficienti ricavati mediante l'acquisizione di un'immagine su una struttura di cui è nota a priori la topografia.

Le immagini SPM possono essere affette da rumore indotto da cause diverse, quale il rumore elettrico del sistema di retroazione, l'instabilità del contatto punta-campione, vibrazioni esterne; per ridurre il rumore si utilizzano filtri spaziali, come il filtro mediano e i filtri di Fourier. Un altro tipo di rumore, che in un'immagine SPM produce

dei gradini paralleli alla direzione di scansione, viene indotto da un cambiamento della distanza punta-campione durante la scansione per effetto di microspostamenti in elementi della testa di misura o per variazioni nella punta (ad esempio la cattura di microparticelle da parte dell'apice della punta). Per eliminare tale rumore si sottrae ad ogni valore  $z_{ij}$  il valore medio  $\bar{z}_j$  calcolato su tutta la linea (filtraggio linea per linea).

Uno dei limiti intrinseci nelle scansioni SPM è la dimensione finita dell'apice della punta che, quando si scansionano superfici con elevata rugosità (elevato “aspect ratio” = rapporto tra dimensioni verticali ed orizzontali o della punta o di una struttura sulla superficie), produce distorsioni significative nelle immagini. Poiché un'immagine SPM è una convoluzione tra la geometria della punta e quella del campione, per poter ricostruire un'immagine topografica bisogna conoscere la forma precisa della punta utilizzata, cosa che si ottiene scansionando strutture la cui topografia (con elevato aspect ratio) è nota a priori, ed effettuare la deconvoluzione numerica.

## 3.2 Microscopio a Scansione Tunnel (STM)

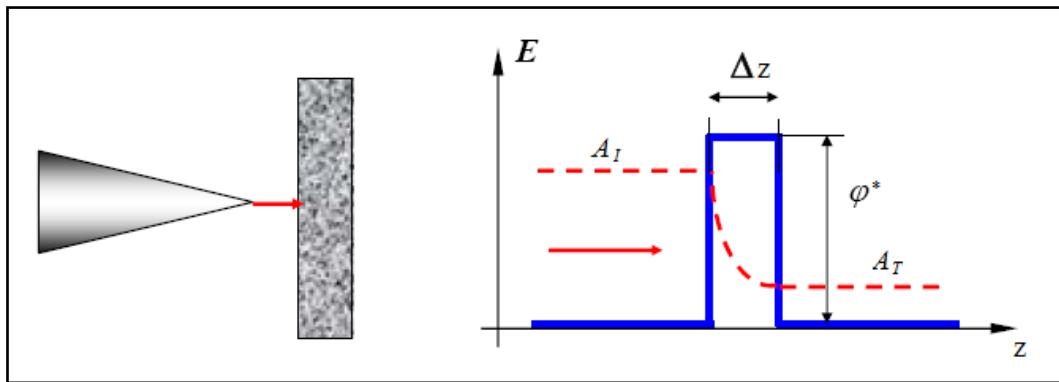
Il funzionamento del microscopio ad effetto tunnel si basa sul fenomeno del tunneling elettronico: in presenza di un campo elettrico esterno, gli elettroni attraversano una sottile barriera di potenziale tra una punta metallica ed un campione conduttore posti ad una distanza di pochi Angstrom. La forma della barriera di potenziale può essere approssimata con un rettangolo la cui altezza è pari al valore medio dei potenziali di estrazione degli elettroni dalla punta ( $\varphi_t$ ) e dal campione ( $\varphi_s$ ):

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_t + \varphi_s) . \quad (3.6)$$

La probabilità di tunneling elettronico (coefficiente di trasmissione attraverso la barriera rettangolare) è [2]:

$$W = \frac{|A_T|^2}{|A_I|^2} \cong \exp(-k\Delta z) , \quad (3.7)$$

dove  $A_I$  è l'ampiezza della funzione d'onda elettronica incidente sulla barriera,  $A_T$  è l'ampiezza della funzione d'onda elettronica trasmessa,  $k$  è il coefficiente di attenuazione della funzione d'onda entro la barriera e  $\Delta z$  è la larghezza della barriera (vedi Fig. 3.8).



**Fig. 3.8** – Tunneling elettronico attraverso una barriera di potenziale in STM.

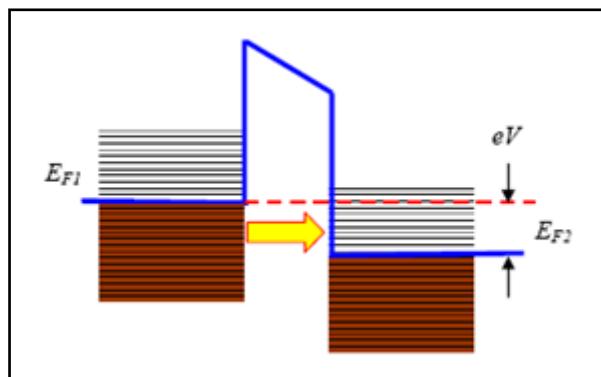
Se l'effetto tunnel avviene tra due metalli, il coefficiente  $k$  vale:

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m_e\varphi^*}}{h} , \quad (3.8)$$

dove  $m_e$  è la massa elettronica e  $h$  è la costante di Planck.

### 3.2.1 Corrente di tunnel

Applicando una differenza di potenziale  $V$  tra i due conduttori (punta e campione), si osserva una corrente di tunnel, il cui contributo è dato solo dagli elettroni con energia prossima al livello di Fermi ( $E_F$ ). In figura 3.9 è rappresentato il diagramma dell'energia in un effetto tunnel tra due metalli.



**Fig. 3.9** – Diagramma dell'energia in un effetto tunnel tra due metalli.

In un'approssimazione unidimensionale la densità di corrente di tunnel tra due metalli è [3,4]:

$$j_T = j_0 [\varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta z) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV}\Delta z)] , \quad (3.9)$$

dove i parametri  $j_0$  e  $A$  sono:

$$j_0 = \frac{e}{2\pi h(\Delta z)^2} , \quad A = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m_e} . \quad (3.10)$$

in cui  $e$  è la carica elettrica.

Per piccoli valori della tensione di polarizzazione ( $eV < \varphi^*$ ) la densità di corrente può essere approssimata con un'espressione più semplice, che si ottiene sviluppando in serie il termine  $\exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV}\Delta z)$ :

$$j_T = j_0(V) \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m_e \varphi^*} \Delta z\right) . \quad (3.11)$$

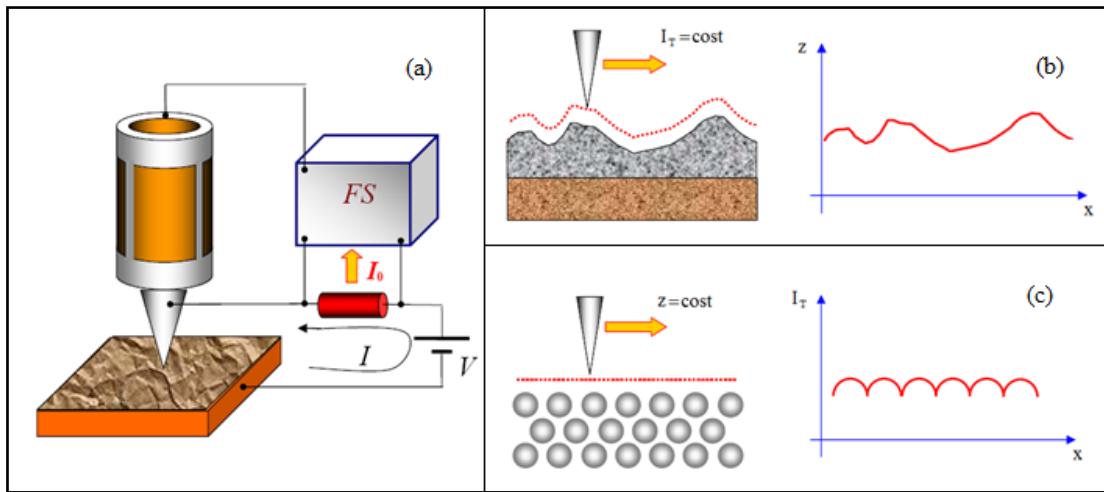
Nella realtà il contatto non è unidimensionale, ma anche se ha una geometria più complessa la dipendenza della corrente dalla distanza punta-campione resta la stessa.

Per grandi valori della tensione di polarizzazione ( $eV > \varphi^*$ ) dalla relazione (3.9) si ricava la nota *formula di Fowler – Nordheim* per l'emissione per effetto di campo di elettroni in vuoto:

$$J = \frac{e^3 V^2}{8\pi h \varphi^* (\Delta z)^2} \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m}(\varphi^*)^{3/2} \Delta z}{3eV}\right] . \quad (3.12)$$

Un STM è un sistema elettromeccanico a retroazione negativa che mantiene la corrente di tunnel ad un valore costante ( $I_0$ ), scelto dall'operatore. Il controllo della corrente, e di conseguenza della distanza punta-campione, avviene muovendo la punta lungo l'asse  $z$  mediante un attuatore piezoelettrico (vedi Fig. 3.10 (a)).

L'immagine topografica della superficie può essere ottenuta in due modi: per *corrente costante* e per *altezza costante*. Nel modo a corrente costante la punta si muove sulla superficie mentre il sistema di retroazione mantiene costante la corrente tra la punta e il campione; il segnale  $z = f(x, y)$ , fornito all'elettrodo del piezoelettrico, viene memorizzato e poi visualizzato come topografia (vedi Fig. 3.10 (b)). Nel modo ad altezza costante, che è più efficace nell'analizzare superfici piatte, la punta si muove sopra la superficie ad una distanza fissa di alcuni Angstrom; il segnale di corrente  $I_T = f(x, y)$  viene memorizzato e poi visualizzato come topografia (vedi Fig. 3.10 (c)).



**Fig. 3.10** – (a): diagramma a blocchi di un STM; (b): formazione dell'immagine STM mantenendo costante la corrente; (c): formazione dell'immagine STM mantenendo costante l'altezza.

### 3.2.2 Punte STM

La risoluzione di un STM lungo la direzione verticale raggiunge la frazione dell'Angstrom, quella laterale invece dipende dalla qualità della punta ed è determinata non tanto dal raggio di curvatura dell'apice, quanto dalla sua struttura atomica. Se la punta è stata preparata adeguatamente, essa avrà o un singolo atomo o un piccolo gruppo di atomi sporgenti la cui dimensione sarà molto minore del raggio di curvatura dell'apice. La corrente di tunnel fluisce dagli atomi della superficie del campione agli atomi che maggiormente sporgono dall'apice della punta.

Negli STM vengono usati vari tipi di punte. Le punte si possono ottenere da un filo di tungsteno mediante attacco chimico: facendo passare una corrente elettrica tra il filo e una soluzione di KOH, il tungsteno subisce attacco chimico e la sezione del filo si restringe fino a che il filo si spezza per trazione dovuta al peso del frammento inferiore. Un'altra tecnica consiste nel tagliare con le forbici un sottile filo di Platino-Iridio mantenuto in trazione e con un angolo di 45°: applicando una forza al filo durante il taglio si produce una deformazione plastica che genera nella zona di rottura del filo un apice acuminato con molte micropunte, una delle quali diventa l'elemento efficace nella corrente di tunnel. Questa tecnica consente di ottenere risoluzione atomica.

### 3.2.3 Spettroscopia STM

Per studiare le proprietà elettriche locali di una superficie, il microscopio STM consente di misurare punto per punto le caratteristiche volt-amperometriche della giunzione

tunnel. Le caratteristiche I-V in una giunzione tunnel dipendono essenzialmente dalla distribuzione degli stati energetici degli elettroni nel campione. Polarizzando positivamente la giunzione, gli elettroni passano dagli stati occupati nella banda di conduzione della punta agli stati liberi nella banda di conduzione del campione; mentre polarizzandola inversamente, gli elettroni passano dal campione alla punta. Alla corrente di tunnel contribuiscono principalmente gli elettroni negli stati con energia prossima al livello di Fermi e il suo valore è determinato dalla tensione di polarizzazione, dalla larghezza della barriera e dalla densità degli stati in prossimità del livello di Fermi.

L'espressione della corrente di tunnel nel caso di uno spettro discreto di livelli energetici è stato calcolato teoricamente [5], ed un'approssimazione valida per uno spettro quasi continuo è [4]:

$$dI = A \cdot D(E) \rho_P(E) f_P(E) \rho_S(E) (1 - f_S(E)) dE, \quad (3.13)$$

dove  $A$  è una costante,  $D(E)$  è il coefficiente di trasmissione,  $f(E)$  è la funzione di distribuzione di Fermi,  $\rho_P(E)$  e  $\rho_S(E)$  sono rispettivamente la densità degli stati nella punta e nel campione.

Le misure di spettroscopia STM solitamente vengono eseguite in vuoto, perché la corrente di tunnel è molto sensibile allo stato della superficie, e a bassa temperatura, perché le eccitazioni termiche introducono notevole rumore.

- La giunzione tunnel metallo-metallo

La giunzione tunnel tra due metalli è stata studiata sperimentalmente molto prima dell'invenzione dell'STM [6]. Per piccole tensioni di polarizzazione la corrente di tunnel ha un andamento lineare e la conduttività della giunzione dipende essenzialmente dalla forma della barriera (vedi equazione (3.11)); per tensioni di polarizzazioni più grandi la forma della barriera cambia e l'andamento della corrente è descritta dalla formula di Fowler – Nordheim (vedi equazione (3.12)). In figura 3.11 è mostrata una tipica curva I-V per una giunzione tunnel tra due metalli, che è non lineare e simmetrica.

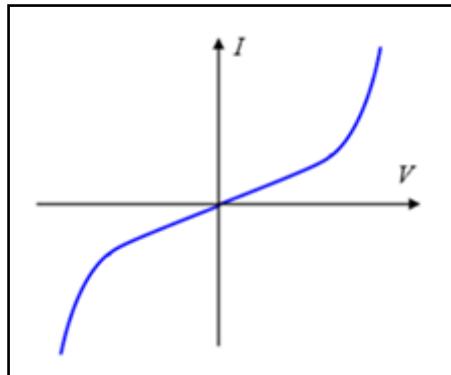


Fig. 3.11 – Tipica curva I-V per una giunzione tunnel tra due metalli.

- La giunzione tunnel metallo-semiconduttore

Nei campioni semiconduttori la presenza di una banda di energia proibita e di livelli energetici dovuti alle impurezze rende le curve I-V nelle giunzioni metallo-semiconduttore fortemente non lineari e non simmetriche. In figura 3.12 è mostrato un diagramma schematico dei livelli elettronici e la tipica curva I-V per una giunzione tunnel metallo-semiconduttore.

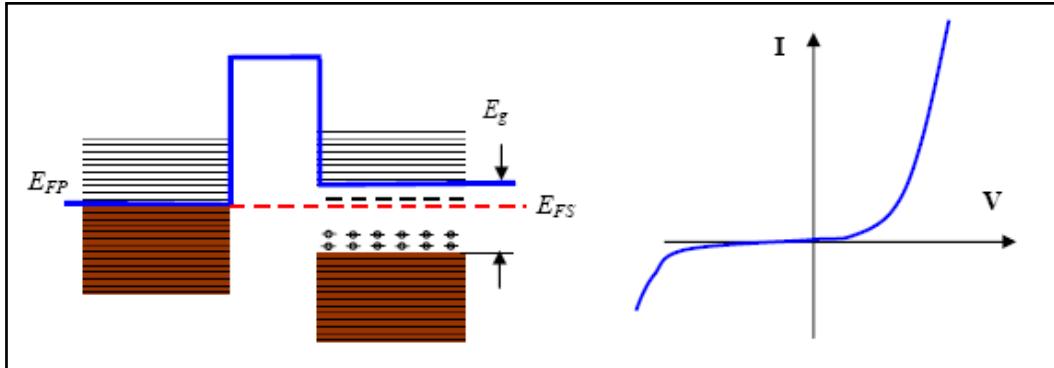


Fig. 3.12 – A sinistra: diagramma schematico degli stati elettronici in una giunzione tunnel metallo-semiconduttore; a destra: tipica curva I-V per una giunzione tunnel metallo-semiconduttore.

Poiché, nel caso di giunzione tunnel metallo-semiconduttore, gli stati elettronici superficiali e i livelli energetici discreti introdotti dagli atomi di impurezze adsorbiti alla superficie hanno un ruolo importante, gli spettri STM nei semiconduttori vengono solitamente eseguiti in vuoto spinto. Gli spettri STM, cioè le curve  $dI/dV \sim \rho_P(E)\rho_S(E)$  normalizzate al valore della conduttanza  $I/V$ , permettono di misurare la posizione dei bordi delle bande di conduzione e di valenza rispetto al livello di Fermi e di identificare nella banda proibita i picchi dovuti agli stati di impurezze. In figura 3.13 è mostrato un esempio di spettro ottenuto con un campione di GaAs [7].

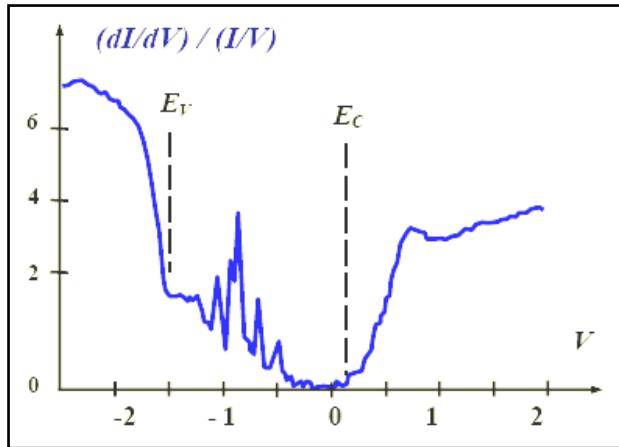


Fig. 3.13 – Spettro STM di una superficie di cristallo n-GaAs.

- La giunzione tunnel metallo-superconduttore

Nei materiali superconduttori al di sotto della temperatura critica avviene una transizione di fase in cui gli elettroni formano le coppie di Cooper e condensano su livelli energetici al di sotto della banda di conduzione e separati da essa da una banda proibita  $\Delta$  (vedi Fig. 3.14) [8].

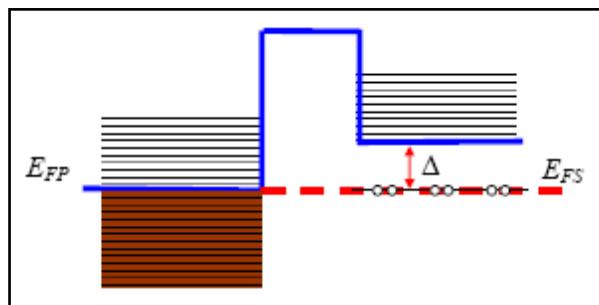
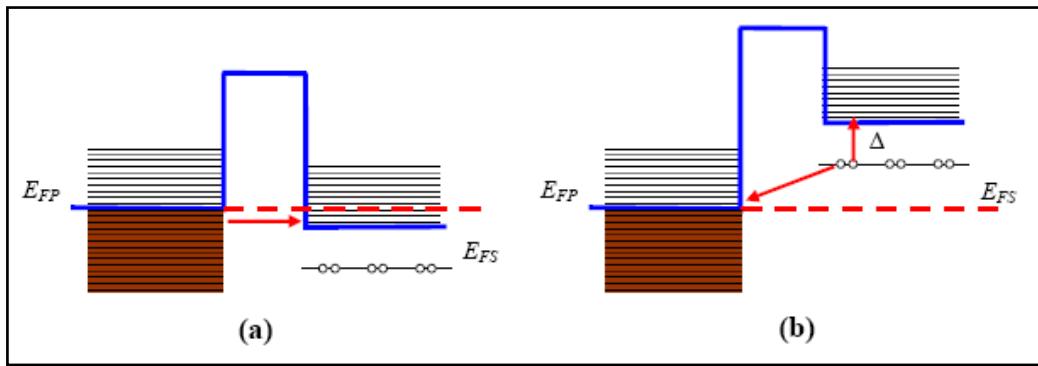


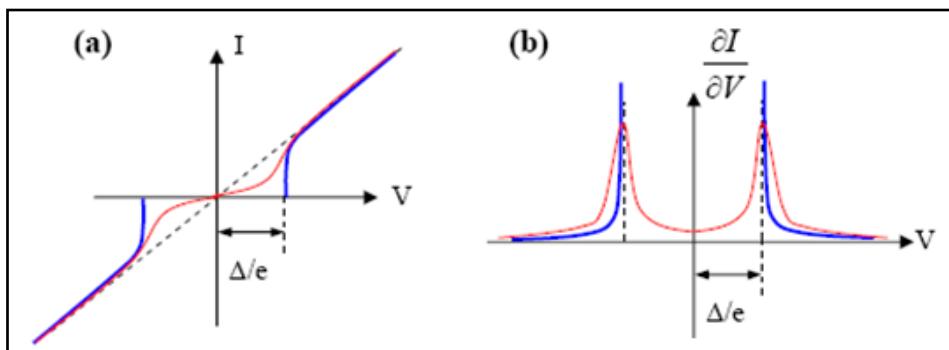
Fig. 3.14 – Livelli energetici degli elettroni in una giunzione metallo-superconduttore.

Polarizzando positivamente la giunzione, gli elettroni passano dagli stati occupati nella banda di conduzione della punta agli stati liberi nella banda di conduzione del campione solo per tensioni tali che  $eV > \Delta$  (vedi Fig. 3.15 (a)). Con polarizzazioni negative la coppia di elettroni si scinde; uno dei due elettroni perde energia passando in uno stato libero vicino al livello di Fermi della punta e l'altro acquista l'energia  $\Delta$  passando in uno stato eccitato nella banda di conduzione del superconduttore (vedi Fig. 3.15 (a)).



**Fig. 3.15** – Livelli energetici degli elettroni in una giunzione metallo-superconduttore con polarizzazione diretta (a) e con polarizzazione inversa (b).

In figura 3.16 è mostrata la caratteristica I-V per una giunzione tunnel metallo-superconduttore e il corrispondente spettro della densità degli stati elettronici nel superconduttore.



**Fig. 3.16** – Curve I-V e densità degli stati elettronici per una giunzione metallo-superconduttore a  $T=0$  (in blu) e a  $T \neq 0$  (in rosso).

La spettroscopia STM permette di memorizzare insieme alla topografia di un campione superconduttore anche una mappa di curva I-V, dalle quali si può ottenere una mappa dei valori locali della banda di energia proibita  $\Delta=f(x,y)$  che caratterizza la distribuzione delle diverse aree superconduttrive del campione.

### 3.3 Microscopio a forza atomica (AFM)

Il microscopio a forza atomica (AFM) è stato inventato nel 1986 da Gerd Binnig, Calvin F. Quate e Christopher Herber [9]. Il principio di funzionamento di un AFM consiste nel misurare la forza di interazione tra gli atomi della superficie del campione in esame e quelli di una punta che viene portata in scansione sulla superficie stessa. La sonda AFM è una microleva elastica (*cantilever*) con una punta acuminata posta sull'estremità

libera. La superficie esercita una forza sulla punta che produce una flessione del cantilever; misurando tale flessione si può valutare la forza di interazione punta-campione che può essere stimata considerando le forze di van der Waals [10]. Per acquisire immagini AFM, sia topografiche che correlate alle varie proprietà locali del campione, si possono usare tre modalità: *modalità in contatto* (contact mode), *modalità in non contatto* (no contact mode) e *modalità in semi-contatto* (tapping mode).

### 3.3.1 Forza di interazione tra punta e campione

L'energia potenziale di van der Waals tra due atomi, che si trovano a una distanza  $r$  l'uno dall'altro, è descritta dal potenziale di Lennard-Jones:

$$U_{LJ} = U_0 \left[ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right], \quad (3.14)$$

dove  $r_0$  è la distanza di equilibrio tra due atomi in cui il potenziale ha un minimo  $U_0$ .

Il primo termine nella (3.14) descrive la forza attrattiva dovuta alla polarizzazione dipolo-dipolo, mentre il secondo termine descrive la repulsione a corto raggio dovuta al principio di esclusione di Pauli.

In figura 3.17 è mostrato uno schema di una sonda AFM e l'andamento qualitativo del potenziale di Lennard-Jones.

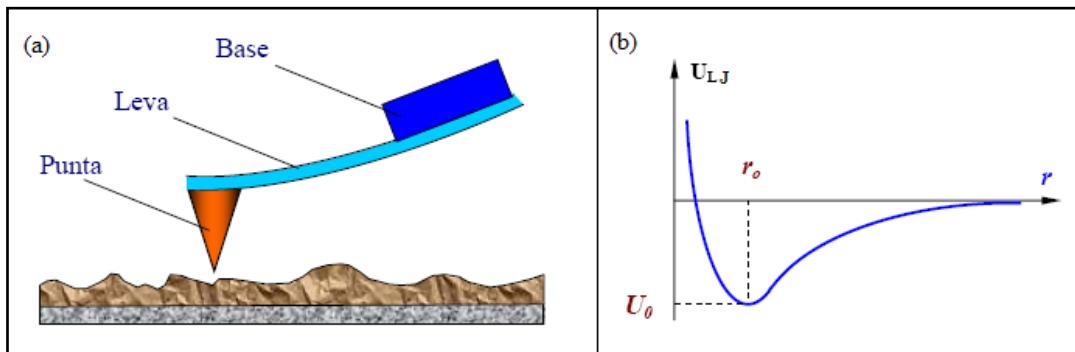


Fig. 3.17 – (a): schema di una sonda AFM; (b): andamento qualitativo del potenziale di Lennard-Jones.

Sommando su tutti gli atomi della punta e del campione, il potenziale di Lennard-Jones consente di stimare la forza di interazione tra la punta e il campione [11]. Tale forza si ottiene per derivazione spaziale dell'energia di interazione punta-campione:

$$\mathbf{F}_{PS} = -\nabla(W_{PS}), \quad (3.15)$$

dove:

$$W_{PS} = \int_{V_P} \int_{V_S} U_{LJ}(r - r') n_P(r') n_S(r) dV dV', \quad (3.16)$$

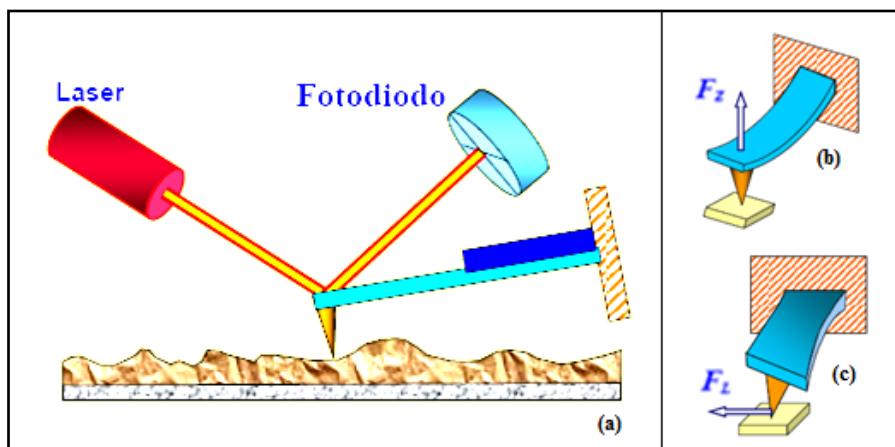
in cui  $n_S(r)$  e  $n_P(r')$  sono le densità atomiche del campione e della punta.

In generale la forza di interazione ha una componente normale alla superficie e una laterale (giacente nel piano della superficie del campione); in ogni caso le caratteristiche essenziali restano le stesse: a grandi distanze dal campione la punta AFM viene attratta; a piccole distanze viene respinta.

### 3.3.2 Principio di funzionamento di un AFM

Per acquisire una topografia AFM si registrano le piccole deflessioni del cantilever, per esempio utilizzando il metodo della leva ottica (tecnica detta *beam-bounce*).

Il sistema ottico viene allineato in modo da focalizzare il fascio, emesso da un diodo laser, sul cantilever e in modo che il fascio riflesso colpisca il centro di un sensore ottico costituito da un fotodiodo diviso in quattro settori (vedi Fig. 3.18 (a)). Il diodo laser è montato sulla testa del dispositivo che sorregge il cantilever. Prima di iniziare la misura, il raggio riflesso dal cantilever deve essere opportunamente deviato tramite degli specchi regolabili in modo incidere sul centro del fotodiodo. Con questo sistema ottico si possono rivelare due tipi di forze: la flessione del cantilever dovuta alla forza attrattiva o repulsiva ( $F_z$ ) (vedi Fig. 3.18 (b)) e la torsione del cantilever dovuta alla componente laterale ( $F_L$ ) delle interazioni punta-campione (vedi Fig. 3.18 (c)).



**Fig. 3.18** – (a): schema per rilevare le flessioni del cantilever con il metodo ottico; (b): flessione del cantilever  $F_z$ ; (c): torsione del cantilever  $F_L$ .

Se tra gli atomi della punta e quelli della superficie del campione agisce una forza, tale forza di interazione viene trasmessa al cantilever che si flette, facendo deviare il raggio riflesso che illuminerà in modo diverso i settori del fotodiodo. Indicando con  $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$  i valori di riferimento delle photocorrenti prodotte dai quattro settori del fotodiodo e con  $I_1, I_2, I_3, I_4$  i corrispondenti valori quando il cantilever si è mosso, le differenze  $\Delta_i = I_i - I_{0i}$  caratterizzano l'intensità e la direzione dello spostamento del cantilever (flessione o torsione). La differenza:

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4), \quad (3.17)$$

è proporzionale alla flessione dovuta ad una forza normale alla superficie del campione; mentre la differenza:

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3), \quad (3.18)$$

misura la torsione dovuta alle forze laterali. Il valore  $\Delta I_z$  viene usato come segnale di ingresso nell'anello di retroazione dell'AFM (vedi Fig. 3.19).

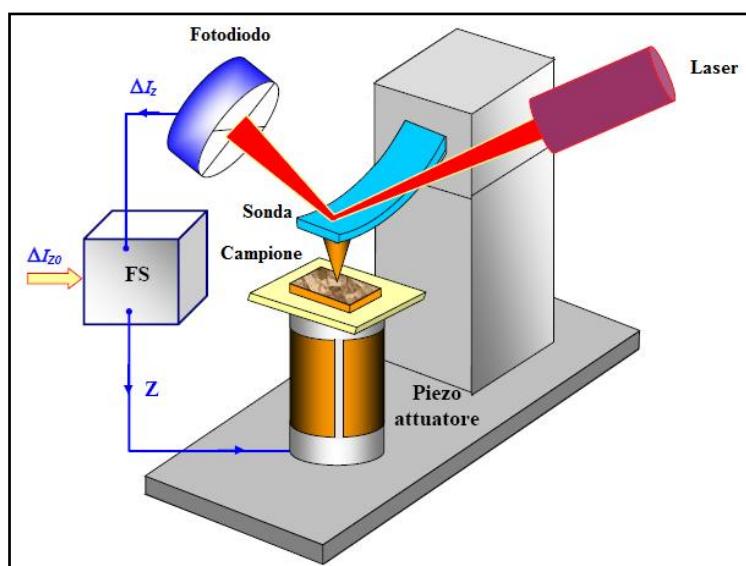


Fig. 3.19 – Schema dell'anello di retroazione in un AFM con sensore a leva ottica.

Il sistema di retroazione (FS) mediante l'attuatore piezoelettrico (scanner) mantiene la deflessione  $\Delta z$  ad un valore costante  $\Delta z_0$  impostato dall'operatore. Quando si scansiona un campione mantenendo  $\Delta z$  costante, la tensione che pilota l'elettrodo z dello scanner viene memorizzata in una matrice con indici interi proporzionali ai valori delle tensioni fornite agli elettrodi x e y; tale matrice  $z = f(x, y)$  fornisce l'immagine topografica AFM.

La risoluzione laterale di un'immagine AFM dipende dal raggio di curvatura della punta e dalla sensibilità del sistema di rivelazione delle flessioni del cantilever; gli AFM moderni permettono di ottenere risoluzioni atomiche. In figura 3.20 è mostrata una rappresentazione schematica di un AFM.

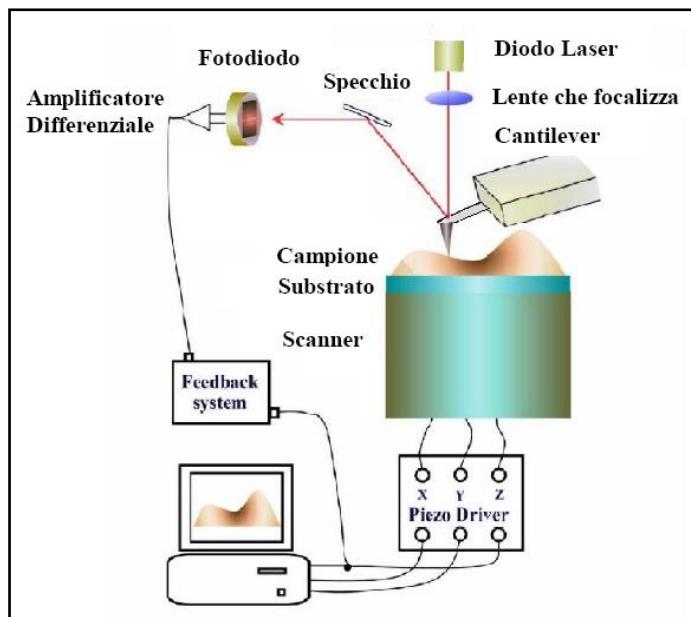


Fig. 3.20 – Rappresentazione schematica di un AFM.

### 3.3.3 Sonde AFM

Di solito le sonde che vengono utilizzate per AFM sono leve elastiche microscopiche (*cantilever*) aventi una sottile punta all'estremità. Esse vengono prodotte mediante fotolitografia ed attacco chimico di strati di Si, SiO<sub>2</sub> o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositati su un wafer di silicio. Un'estremità del cantilever è bloccata alla base di silicio e la punta è situata all'estremità libera (vedi Fig. 3.17 (a)). Il raggio di curvatura dell'apice di una punta AFM è dell'ordine di 1-50 nm e il suo angolo di apertura è dell'ordine di 10-30°.

L'intensità della forza di interazione può essere stimata tramite la legge di Hooke:

$$F = k\Delta z, \quad (3.19)$$

dove  $k$  è la costante elastica del cantilever, che assume valore nell'intervallo 10<sup>-3</sup>-10 N/m a seconda del materiale e della geometria del cantilever, e  $\Delta z$  è lo spostamento della punta dovuto alla flessione del cantilever per effetto dell'interazione con il campione.

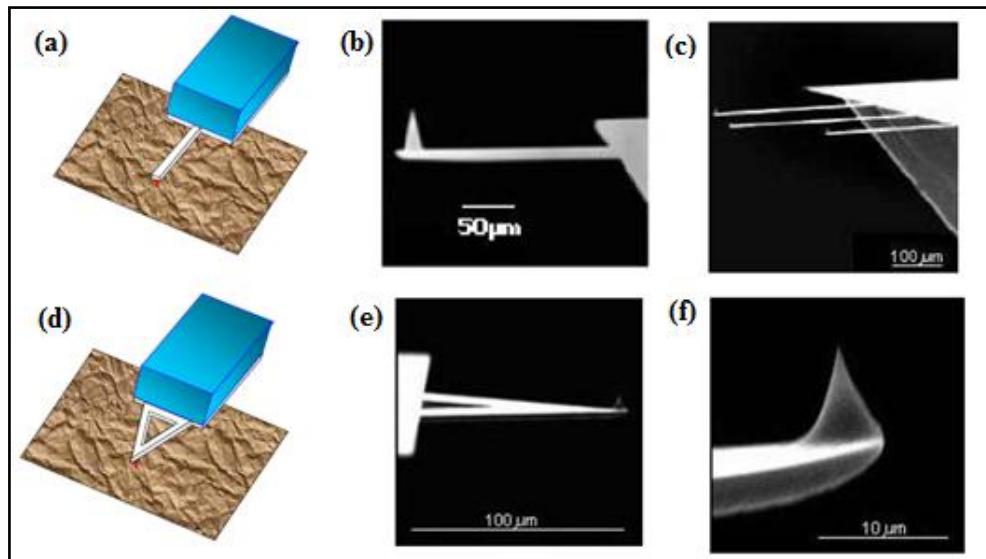
Un parametro molto importante nell'uso di AFM con cantilever oscillante è la frequenza di risonanza [12]:

$$\omega_{ri} = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{YJ}{\rho S}}, \quad (3.20)$$

dove  $l$  è la lunghezza del cantilever,  $Y$  è il modulo di Young,  $J$  è il momento di inerzia della sezione trasversale del cantilever,  $\rho$  e  $S$  sono rispettivamente la densità e la sezione,  $\lambda_i$  un coefficiente numerico che dipende dal modo di oscillazione del cantilever e assume valore nell'intervallo 1-100.

Solitamente le frequenze assumono valore nell'intervallo 10-1000 kHz.

I due tipi principali di cantilever AFM sono a forma rettangolare e a forma triangolare a due bracci; talvolta le sonde AFM portano su un unico supporto cantilevers di varie lunghezze (e quindi di diversa rigidità) e il cantilever viene selezionato focalizzando su di esso il fascio laser (vedi Fig. 3.21).



**Fig. 3.21** – Schema di un cantilever rettangolare (a) e triangolare (d); immagini SEM di un cantilever rettangolare (b), di più cantilevers rettangolari su un unico supporto (c) e di un cantilever triangolare (e,f).

Le sonde con cantilever triangolare hanno maggiore rigidità e quindi frequenza di risonanza più alta. Per eseguire misure elettriche le sonde vengono ricoperte da un sottile strato di materiale conduttivo (Au, Pt, Cr, Mo, Ti, etc), mentre per eseguire misure magnetiche si usa uno strato in materiale ferromagnetico (Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt, etc.).

### 3.3.4 Misure AFM in contatto, in non contatto e in semi-contatto

Nel *contact mode* la punta rimane in contatto diretto con la superficie e la forza (attrattiva o repulsiva) agente tra gli atomi della punta e del campione è bilanciata dalla forza elastica generata dalla flessione della leva. In modalità contact si usano cantilever con costante elastica relativamente piccola così da ridurre il rischio di eccessiva interazione tra punta e campione; i modi in contatto sono quasi-statici. Tale modalità può essere eseguita sia a *forza costante* che a *distanza media tra punta e campione costante (modalità ad altezza costante)*. Durante una scansione a forza costante, la flessione del cantilever viene mantenuta costante tramite il sistema di retroazione e la tensione applicata dal sistema di retroazione all'elettrodo z dello scanner, in ogni punto della superficie, risulta proporzionale alla quota topografica (vedi Fig. 3.22 (a)). Nella scansione ad altezza costante ( $z_{av}=\text{cost}$ ), la sonda, in assenza di retroazione (anello aperto), si muove ad una distanza dal campione quasi costante e i valori  $\Delta z$  della flessione del cantilever, proporzionali alla forza di interazione, vengono registrati punto per punto; in tal caso, l'immagine AFM descrive la distribuzione spaziale della forza di interazione (vedi Fig. 3.22 (b)).

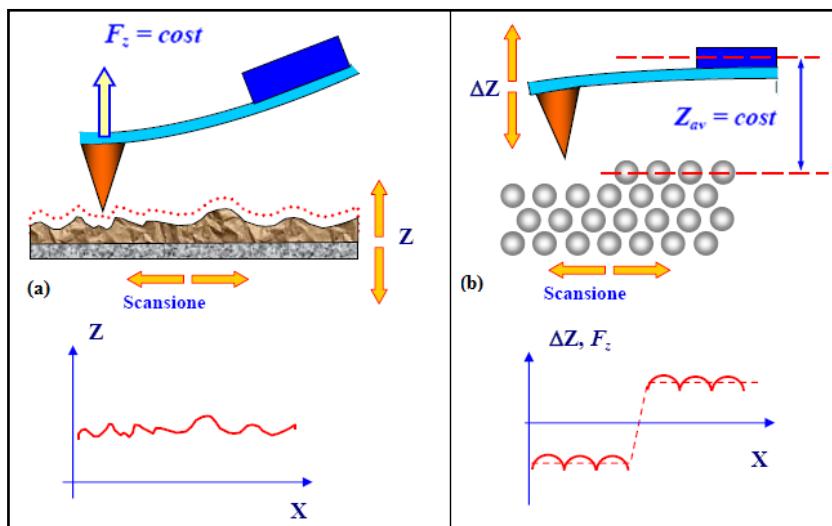


Fig. 3.22 – Scansione di un'immagine AFM a forza costante (a) e a distanza media costante (b).

Uno svantaggio delle modalità di acquisizione AFM in contatto è che, nel contatto meccanico tra punta e campione, si rischia il danneggiamento della punta o del campione nel caso si tratti di materiale soffice (organico o biologico). I campioni soffici si possono analizzare meglio usando un cantilever oscillante eccitato dal piezotuttuatore, in quanto tale modalità di acquisizione riduce enormemente l'interazione

punta-campione e consente di misurare un numero maggiore di proprietà locali della superficie.

*Nel no contact mode* la punta si trova solitamente ad una distanza di 10-100 nm dalla superficie. Poiché a tali distanze prevale l'interazione attrattiva, bisogna usare cantilever con costante elastica maggiore rispetto al contact mode per evitare che la punta venga risucchiata dalla superficie; i modi in no contact sono oscillatori.

*Nel tapping mode* il cantilever viene messo in oscillazione forzata attorno alla frequenza di risonanza meccanica propria  $\omega_0$  (circa 300 kHz) e si misurano le variazioni dell'ampiezza di oscillazione (circa 100 nm) al variare della forza di interazione tra punta e campione. L'anello di retroazione mantiene costante l'ampiezza di oscillazione in modo tale che la distanza punta-campione sia quella di massima attrazione. Con questa tecnica si riduce molto il danneggiamento della punta e del campione durante la scansione ed essa è un buon compromesso tra le due modalità precedenti.

### 3.3.4 Dipendenza della forza di interazione dalla distanza tra punta e campione

In AFM le proprietà locali di una superficie si possono determinare anche misurando la dipendenza della forza di interazione dalla distanza punta-campione. Quando la punta si avvicina alla superficie, essa entra nel campo delle forze attrattive e subisce una deflessione verso la superficie (vedi Fig. 3.23 (a)). Il balzo della punta contro la superficie è dovuto al forte gradiente della forza attrattiva in prossimità della superficie e si osserva solo se la costante elastica della leva è inferiore al massimo valore del gradiente della forza di interazione. Avvicinando ulteriormente la sonda al campione, la punta inizia a sentire una forza repulsiva, che flette il cantilever in direzione opposta (vedi Fig. 3.23 (b)). In tal caso, la pendenza della curva flessione della leva in funzione della coordinata  $z$ ,  $\Delta z = f(z)$ , è determinata dalle proprietà elastiche sia del cantilever che del campione.

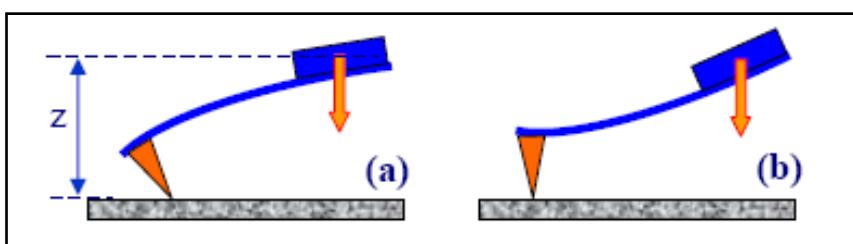
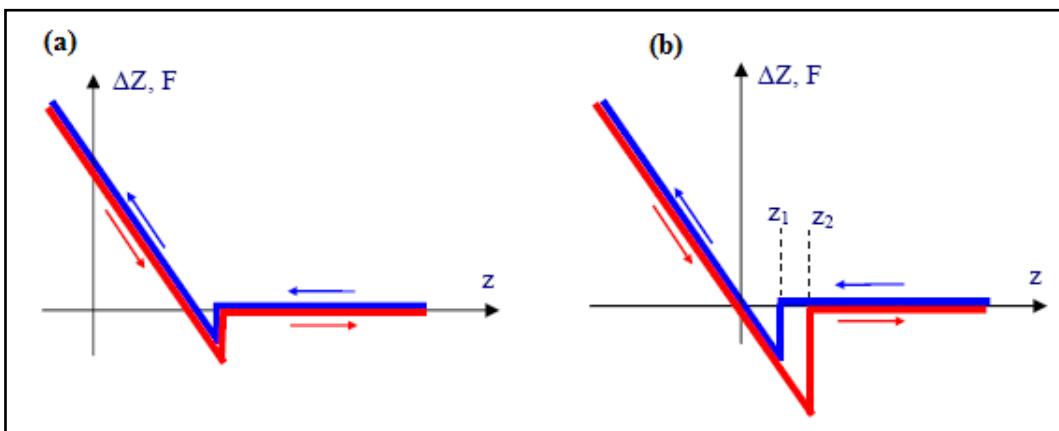


Fig. 3.23 – Flessione del cantilever dovuta ad una forza attrattiva (a) o repulsiva (b).

Se l'interazione è perfettamente elastica, la curva che si ottiene quando la sonda si allontana dal campione coincide con quella che si ottiene quando si avvicina (vedi Fig. 3.24 (a)); mentre nel caso di campioni plastici (film di materiale organico o biologico) o di campioni coperti da un sottile strato di materiale adsorbito, la curva che si ottiene quando la sonda si allontana dal campione non coincide con quella che si ottiene quando si avvicina (vedi Fig. 3.24 (b)).



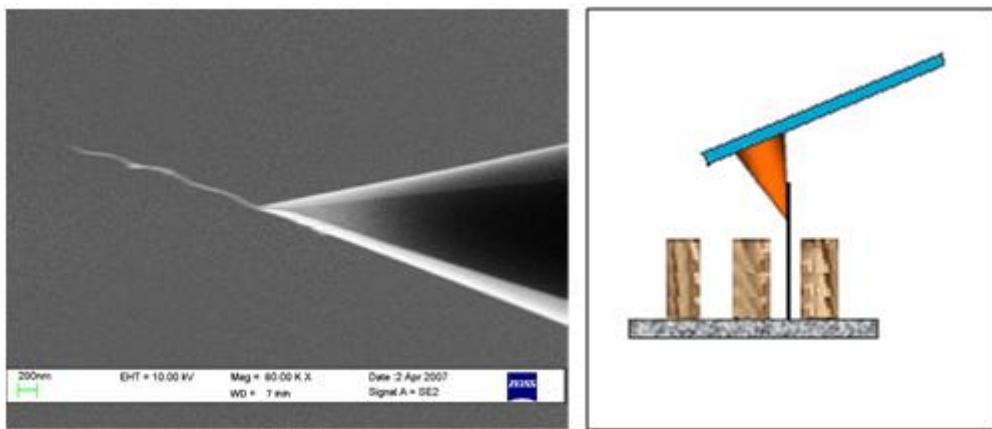
**Fig. 3.24** – Diagramma schematico della flessione del cantilever  $\Delta z$  (proporzionale alla forza  $F$ ) in funzione della distanza  $z$  tra la sonda e il campione (blu: avvicinamento, rosso: allontanamento) nel caso di interazione perfettamente elastica (a) e nel caso di campioni plastici (b).

Quindi la forma della curva  $\Delta z = f(z)$  fornisce informazioni sull'interazione punta-campione, sulla durezza locale della superficie e sulla distribuzione delle forze di adesione.

### 3.4 Nanotubi di carbonio nella scansione di sonda

Poiché l'interazione punta-campione è l'elemento fondamentale nella microscopia a scansione di sonda, la qualità della punta influenza notevolmente la qualità di un'immagine SPM. Sebbene ci sia stato un miglioramento nella tecnologia di fabbricazione della punta, i materiali costituenti la punta, silicio e materiali da esso derivanti, rimangono gli stessi. A causa della natura intrinseca di questi materiali, l'apice della punta tende ad essere fragile, perciò la dimensione e la forma della punta può cambiare durante la scansione. La dimensione fisica, cioè l'elevato rapporto tra lunghezza e diametro (*elevato aspect ratio*), rende i nanotubi di carbonio eccellenti candidati come punte di sonde AFM. Tuttavia sono le proprietà meccaniche dei CNT a distinguerli dal resto dei nanomateriali, come nanofili di Si o di ZnO, che hanno

dimensioni fisiche molto simili; la natura dei legami atomici dei CNT li rende molto forti e molto elastici, così la loro struttura non subisce nessun cambiamento permanente quando sono soggetti a forze esterne. La possibilità di usare la stessa punta con un raggio di curvatura che rimane costante dopo molte scansioni, permette valutazioni analitiche attendibili della morfologia della superficie di un campione. Inoltre, la convenzionale punta a piramide di un cantilever di Si con angolo di apertura di 10-30° non è adeguata per scansionare caratteristiche strette e profonde. Generalmente, le immagini di superfici aventi patterns ripidi e profondi scansionate con punte di silicio contengono artefatti introdotti dall'interazione con la superficie laterale della punta a piramide. L'elevato aspect ratio di un nanotubo di carbonio offre la miglior soluzione a questo problema, soprattutto nel caso di un MWNT con lunghezza di circa 1 $\mu$ m o più e diametro dell'ordine di 10 nm. In figura 3.25, a sinistra è mostrata un'immagine SEM di una punta AFM usata in questo lavoro di tesi su cui è stato saldato un MWNT, mentre a destra è mostrata una rappresentazione schematica di un MWNT con elevato aspect ratio che raggiunge il fondo di una caratteristica stretta e profonda.



**Fig. 3.25** – A sinistra: immagine SEM di una punta AFM usata in questo lavoro di tesi su cui è stato saldato un MWNT; a destra: rappresentazione schematica di un MWNT con elevato aspect ratio che raggiunge il fondo di una caratteristica stretta e profonda.

Una punta costituita da un MWNT formato da molti tubi concentrici subisce minori vibrazioni termiche rispetto a una punta costituita da un SWNT. L'ampiezza  $x_t$  delle vibrazioni termiche di una punta costituita da un CNT è data dalla relazione:

$$k_b x_t^2 = k_B T, \quad (3.21)$$

dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann, T è la temperatura e  $k_b$  è la costante di forza per la risposta al piegamento di un CNT pari a :

$$k_b = \frac{3Y\pi(r_o^4 - r_i^4)}{4l^3}, \quad (3.22)$$

dove Y è il modulo di Young,  $r_o$  e  $r_i$  sono rispettivamente il diametro esterno ed interno del CNT ed  $l$  è la sua lunghezza [13].

Calcoli basati sulle equazioni (3.21) e (3.22) forniscono un'ampiezza di vibrazione della punta minore di 0,5 nm per un MWNT di lunghezza 1  $\mu\text{m}$  e diametro 10 nm [14]; tale valore dell'ampiezza di vibrazione si può ottenere nel caso di un SWNT di diametro di 2 nm solo se esso ha una lunghezza minore di 100 nm [15].

La rigidezza meccanica di una punta costituita da un MWNT oltre a permettere di scansionare caratteristiche sottili e profonde, risolve anche il problema di indesiderate interazioni tra la parete laterale del MWNT e i bordi delle caratteristiche della superficie in esame, che possono portare il nanotubo a curvarsi, generando così difficoltà nella scansione.

La prima dimostrazione di un CNT come punta SPM è dovuta a Dai che fabbricò una punta costituita da un MWNT fissando il nanotubo su un lato della punta a forma di piramide di un convenzionale cantilever di silicio [16]. Dai utilizzò un microscopio ottico dotato di due micromanipolatori-microtraslatori, uno reggente il cantilever di silicio e l'altro una sorgente di MWNT a bassa densità cresciuti su una striscia di un nastro adesivo. L'adesivo del nastro veniva trasferito sulla punta del cantilever dove si andava ad attaccare un MWNT. Usando la modalità forza-distanza in AFM e applicando una tensione pulsata che generava una scarica ad arco tra la punta del MWNT e una superficie conduttriva, Dai riuscì ad accorciare la lunghezza del MWNT che si estendeva oltre l'apice della punta di silicio.

Altre tecniche per saldare un CNT su una punta AFM, della tipologia usata in questo lavoro di tesi, sono il contatto elettrico con passaggio di una corrente superiore a 1 mA e la saldatura tramite fascio elettronico all'interno di un SEM.

## *Bibliografia*

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 178 (1982).
- [2] L.D. Landau, E.M. Lifshits, *Theoretical physics, vol. 3 – Quantum mechanics*, Fizmatlit (2001).
- [3] J.G. Simons, *J. Appl. Phys.*, 34, 1793 (1963).
- [4] J.G. Simons, *J. Appl. Phys.*, 34, 2581 (1963).
- [5] J. Tersoff, *Phys. Revol. B*, 40, (17), 11990 (1989).
- [6] E. Burnshtejn and S. Lundkvist. Moscow, *Tunnel phenomena in solid bodies*, Mir (1973).
- [7] R.M. Feenstra, V. Ramachandran, H. Chen, *Appl. Phys. A*, 72, 193 (2001).
- [8] A. Rouz-Ins, E. Rederik, *Introduction in physics of superconductivity*, Mir (1972).
- [9] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Revol. Lett.*, 56, (9), 930 (1986).
- [10] J.S. Barash, *Van der Waals forces*, Nauka (1988).
- [11] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, J. Berger, *J. Appl. Phys.*, 86, (9), 5245 (1999).
- [12] I.A. Birger, B.F. Shorr, G.B. Iosilevich, *Calculation on strength of details of machines*, Mashinostroenie (1979).
- [13] R. S. Ruoff and D. C. Lorents, *Carbon*, 33, 925 (1995).
- [14] C. V. Nguyen et al., *Appl. Phys. Lett.*, 81, 901 (2002).
- [15] J. H. Hafner et al., *J. Phys. Chem. B*, 105, 743 (2001).
- [16] H. Dai et al., *Nature*, 384, 147 (1996).

## Capitolo 4

# L'esperimento GINT e la Field Emission

### 4.1 L'esperimento GINT<sup>(1)</sup>

Il progetto *GINT* (*Gruppo INFN per le NanoTecnologie*), approvato dalla Commissione Scientifica Nazionale dell'INFN nel settembre 2005 e realizzato da una collaborazione di diverse Università ed Enti di Ricerca, ha come obiettivo la realizzazione di *rivelatori di particelle e di radiazioni* (ionizzanti o non), basati sull'uso intensivo di nanotubi di carbonio e nanodiamanti per la rivelazione, il trattamento dei segnali, la loro amplificazione, il processo di lettura e di acquisizione. Le applicazioni principali vanno dalla fisica dei raggi cosmici e delle particelle elementari (rivelazione di luce Cerenkov e di fluorescenza) ai telescopi spaziali (fototubi pixellati per la rivelazione della radiazione IR e UV) ai rivelatori per la fisica delle alte energie (fotomoltiplicatori multianodo per la lettura di scintillatori a fibre ottiche, rivelatori RICH, etc.).

Le linee di sviluppo per la realizzazione di tali rivelatori si basano sulla produzione controllata di nanotubi e nanodiamanti dalle dimensioni e caratteristiche definite, sull'indagine accurata delle loro proprietà chimico-fisiche, sulla integrabilità di nanotubi e nanodiamanti, eventualmente combinati in un'unica struttura, e sull'analisi della risposta ai vari tipi di radiazione incidente. Inoltre, per la raccolta e amplificazione del segnale si intende sviluppare un amplificatore di carica a valanga basato su un film di nanotubi cresciuti verticalmente su un substrato di silicio ed operanti in regime di *field emission*, accoppiati ad anodi di nanodiamanti: i nanotubi servono per la raccolta e la trasmissione della carica generata dalla radiazione, i nanodiamanti per facilitare la trasmissione della carica nel vuoto e per l'amplificazione tramite un meccanismo di

---

<sup>(1)</sup> M. Ambrosio, ..., F. Bobba, A. Di Bartolomeo, F. Giubileo, L. Iemmo, A.M. Cuocolo, *Current results on the development of a carbon nanotube radiation detector*, in corso di stampa nei Proceedings of the 10th ICATPP Conference on Astroparticle, Particle, Space Physics, Detectors and Medical Physics Applications, Villa Olmo, 8-12 October, 2007.

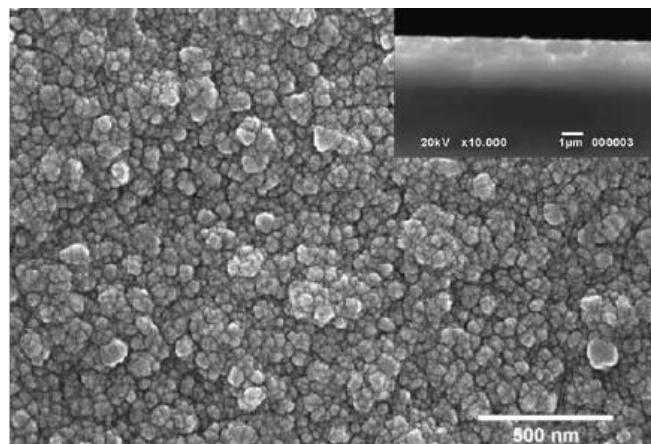
moltiplicazione a valanga.

In alternativa, utilizzando sempre i CNT come sensori, si sta studiando la possibilità di ottenere la necessaria amplificazione con un dispositivo basato sulla moltiplicazione della carica in un substrato di silicio con principi simili a quelli usati dai rivelatori SiPM (Silicon PhotoMultiplier).

#### 4.1.1 Accoppiamento nanodiamante-nanotubo

Il diamante è il materiale naturale più duro che si conosca, e rispetto agli altri materiali, ha un coefficiente di espansione termica più basso, è il più resistente, ha elevata conducibilità termica, è un buon isolante elettrico, è otticamente trasparente dall'ultravioletto (UV) e al lontano infrarosso (IR) ed è chimicamente inerte.

Alla fine degli anni 80 i ricercatori hanno trovato il metodo di sintetizzare con tecniche CVD film di nanodiamanti dalle proprietà elettriche ed elettroniche molto particolari e a costi relativamente bassi [1]. In figura 4.1 è mostrata un'immagine SEM di un film di nanodiamanti cresciuti per CVD di dimensione inferiore ai 50 nm.



**Fig. 4.1** – Immagine SEM di nanodiamanti cresciuti per CVD. Nel riquadro si vede una microfotografia della sezione del film.

I film di nanodiamanti possono essere facilmente drogati e ciò comporta un cambiamento del comportamento elettrico da isolante a semiconduttore ed apre la strada ad una vasta gamma di potenziali applicazioni.

Tra le proprietà del diamante di maggiore interesse per gli obiettivi della collaborazione GINT c'è la sua affinità elettronica negativa (NEA) molto stabile. L' affinità elettronica  $\chi$  è la differenza di energia tra il livello del vuoto ed il minimo della banda di conduzione. In un semiconduttore quando un elettrone è innalzato dalla

banda di valenza al minimo della banda di conduzione, ad esempio per assorbimento di un fotone, non è libero di lasciare il campione perché alla superficie incontra una barriera di energia di qualche eV: tale barriera è l'affinità elettronica positiva. Invece, quando un singolo cristallo di diamante presenta affinità elettronica negativa, un elettrone al minimo della banda di conduzione è libero di lasciare la superficie del cristallo. La superficie di un cristallo di diamante puro ha una affinità elettronica positiva, anche se molto piccola (circa +0.38 eV), però se essa è terminata con idrogeno, può presentare affinità elettronica negativa, il cui valore dipende dalla percentuale di copertura della superficie da parte dell'idrogeno. Per un film di diamante sintetizzato per CVD, la superficie è automaticamente terminata con idrogeno a causa della presenza di idrogeno nel plasma usato per il processo di sintesi. L'affinità elettronica negativa del diamante idrogenato, che ha valori tipici tra -1,6 e -1 eV, è stabile in aria fino ad una certa temperatura, mentre in ultra alto vuoto le condizioni di stabilità sono molto meno restrittive. La NEA rende i diamanti particolarmente adatti in applicazioni di field emission: l'emissione di elettroni nel vuoto, facilitata dalla NEA, può essere notevolmente amplificata dall'applicazione di un campo elettrico di pochi V/ $\mu$ m [2].

Intensi sforzi sono attualmente finalizzati all'utilizzazione della field emission da nanodiamanti in applicazioni tecnologiche, come ad esempio display il cui principio di funzionamento è basato sull'accelerare, usando una griglia polarizzata positivamente, gli elettroni emessi dalla superficie, i quali poi vengono raccolti su uno schermo a fosforo; in questo modo ogni cristallo emettitore diventa un pixel sullo schermo (vedi Fig. 4.2).

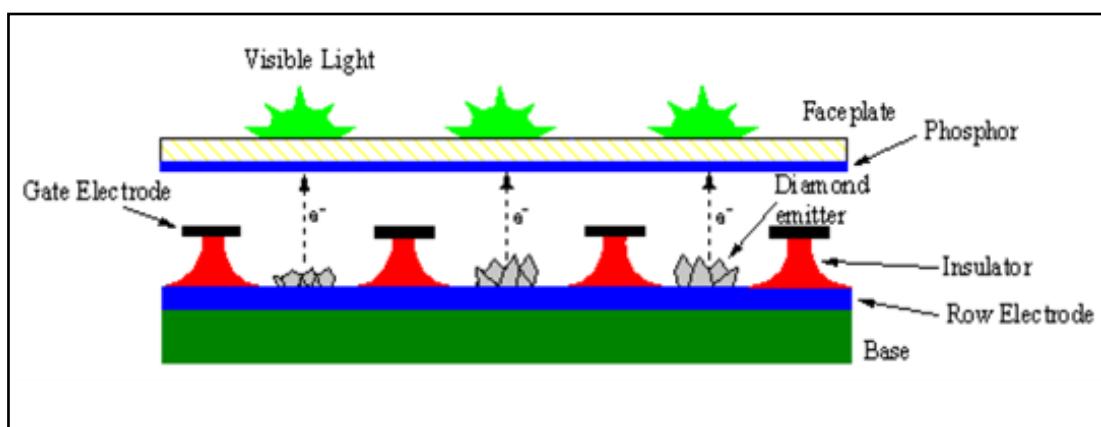
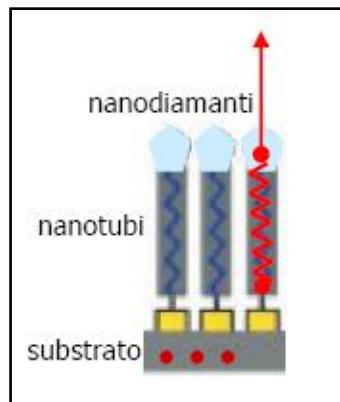


Fig. 4.2 – Schermo con nanodiamanti emettitori di campo.

Diversamente dai display a cristalli liquidi, gli schermi basati sulla tecnologia del nanodiamante presenterebbero una elevata luminosità, un grande angolo di osservazione e la capacità di essere realizzati fino a grandi formati; inoltre, essendo un emettitore a catodo freddo, la dissipazione di potenza sarebbe molto bassa e l'efficienza molto alta.

Sebbene sia particolarmente difficile impiantare nanodiamanti su superfici patternate, è relativamente semplice depositare con tecniche CVD il diamante sulle superfici esterne di nanofili metallici o nanofibre non metalliche; una possibilità è quella di impiantare nanodiamanti sulla punta di nanotubi (vedi Fig. 4.3).



**Fig. 4.3** – Immagine schematica di nanodiamanti impiantati in cima a nanotubi di carbonio come dispositivo ottimizzato di field emission.

L'accoppiamento nanotubo-nanodiamante dovrebbe presentare caratteristiche molto pronunciate di field emission: la carica trasmessa dal nanotubo verrebbe portata nel nanodiamante a livello della banda di conduzione e, grazie alla caratteristica della affinità elettronica negativa di quest'ultimo, verrebbe facilmente estratta dal cristallo e iniettata nel vuoto. Non esistono attualmente studi accurati delle proprietà elettroniche della struttura nanotubo-nanodiamante; la realizzazione e l'indagine di simili strutture costituiscono un aspetto scientifico di rilievo.

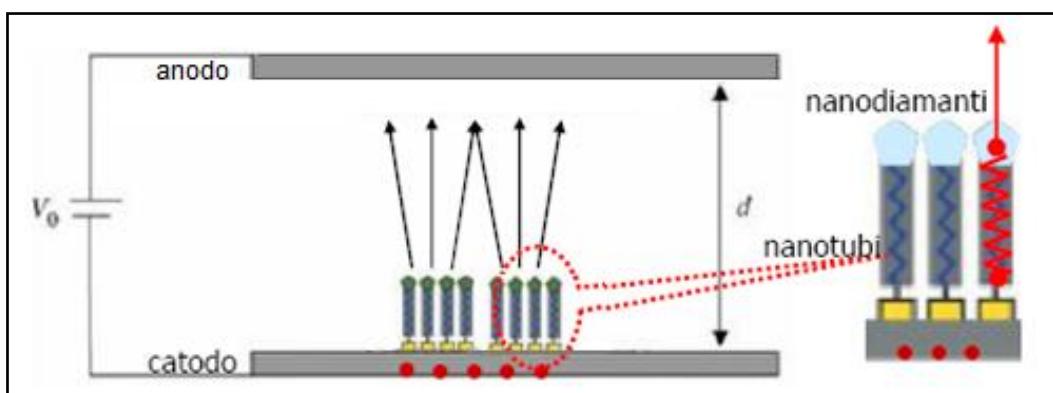
Tra le peculiarità dei nanodiamanti c'è la capacità di produrre una valanga di elettroni se investiti da un elettrone di qualche keV. Poiché il numero di elettroni prodotti è proporzionale all'energia dell'elettrone incidente, tenendo conto che l'energia media per produrre una coppia elettrone-lacuna nel diamante è circa 15 eV, un elettrone di pochi keV può generare centinaia di elettroni secondari in un anodo costituito da un film di nanodiamanti; questa carica secondaria opportunamente raccolta può costituire un fattore consistente di amplificazione del segnale di origine.

#### 4.1.2 – Possibili dispositivi per rivelatori

La realizzazione di un rivelatore di particelle ionizzanti con precisione nanometrica pone il problema dell'amplificazione del debole segnale raccolto, tanto più debole quanto più spinto è il sezionamento dell'area o del volume sensibile. Nel trasporto delle cariche dal punto di origine all'elettronica di lettura viene indotto rumore. Occorre quindi evitare il trasporto del segnale per lunghi tratti e possibilmente amplificarlo vicino al punto di origine. Ciò si può ottenere utilizzando, come elementi di connessione tra un rivelatore e il suo sistema di pick-up, nanotubi metallici o semplici nanofili di un qualunque materiale conduttore. Un'altra possibile soluzione è quella di sfruttare le proprietà di field emission dei nanotubi e/o dei nanodiamanti in modo da trasportare il segnale nel vuoto verso un dispositivo amplificatore. I nanotubi di carbonio possono essere utilizzati per la raccolta e la trasmissione della carica; inoltre la loro proprietà di field emission può essere utilizzata per l'amplificazione locale del segnale.

- Dispositivo di field emission e dispositivo di amplificazione della field emission

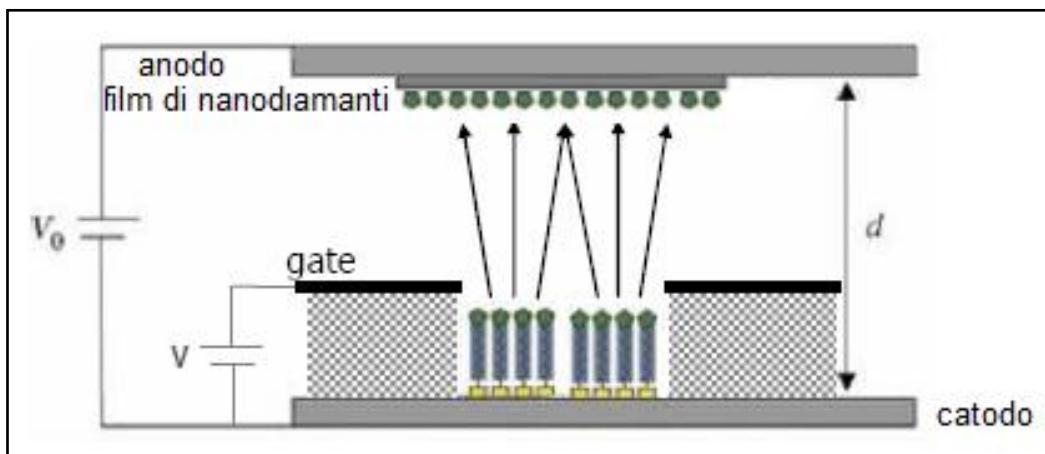
Il dispositivo che si intende costruire e studiare è riportato, nella sua forma più semplice, in figura 4.4. In tale dispositivo il segnale (carica elettrica) prodotto dal rivelatore, che costituisce il catodo, viene raccolto con un'efficienza del 100% dalle strutture verticali nanotubo-nanodiamante idrogenato e, sotto l'effetto del campo elettrico applicato, convogliato per field emission e per effetto della NEA nel vuoto, verso l'anodo. Per ottenere una emissione di campo quanto maggiore possibile, occorre distanziare le strutture nanotubo-nanodiamante (patterns) per evitare lo screening del campo elettrico.



**Fig. 4.4** – Dispositivo di raccolta della carica, costituito da uno strato di nanotubi verticali ricoperti da nanodiamanti idrogenati che trasmettono la carica per field emission.

La carica raccolta all'anodo riflette la carica presente sul catodo e trasmessa dai nanotubi. Se il dispositivo è accoppiato a un rivelatore, minori sono le dimensioni della superficie coperta, minore è questa carica. Un tale dispositivo può essere facilmente migliorato per ottenere uno stadio di trasmissione che al contempo funga da amplificatore del segnale: poiché il campo elettrico accelera gli elettroni emessi e fornisce loro energia, se si ricopre l'anodo con un film di nanodiamanti, questi, investiti dagli elettroni energetici, producono valanghe elettroniche e amplificano il segnale.

In una configurazione leggermente più complessa, il dispositivo può essere completato con un elettrodo intermedio (geometria a triodo), detto *gate*, che ha la funzione di limitare la diffusione laterale degli elettroni e di modulare la corrente di field emission dal catodo (vedi Fig. 4.5).



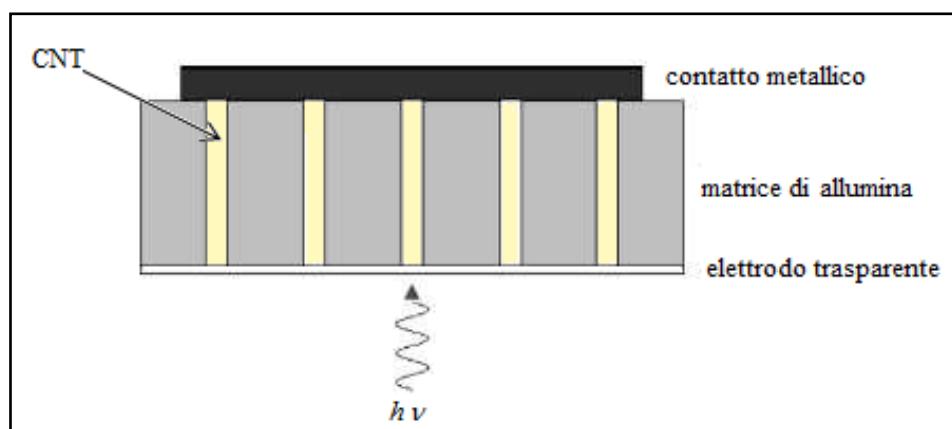
**Fig. 4.5** – Dispositivo di raccolta e amplificazione della carica con geometria a triodo per il controllo della corrente di field emission.

E' inoltre ipotizzabile un utilizzo del dispositivo in una configurazione in cui l'elettrodo di gate è collegato ad un sensore, anch'esso eventualmente costituito da nanotubi, mentre le strutture nanotubo-nanodiamante sono mantenute in una condizione permanente di field emission: in tal caso, il debole segnale prodotto dal sensore controllerebbe la corrente di field emission e quindi una sua variazione si rifletterebbe in variazioni molto maggiori di quest'ultima (la corrente di field emission è una funzione esponenziale della tensione applicata).

Sviluppi successivi comprendono l'integrazione degli stadi amplificatori di carica con rivelatori al silicio 2D o 3D o con dispositivi "nanoGEM" e la versione di tali dispositivi con catodo costituito da nanodiamanti.

- Fotocatodi con risoluzione intrinseca nanometrica

La densità degli stati (DOS) dei nanotubi presenta dei picchi la cui separazione varia con il loro diametro. Ciò rende i nanotubi sensibili a radiazioni in range di lunghezze d'onda selezionabili in base al loro diametro. Ad esempio, una popolazione di nanotubi con diametro tra 1 e 2 nm è sensibile a radiazione elettromagnetica nel vicino e nel lontano infrarosso. In figura 4.6 è mostrato uno schema dell'elemento base di un rivelatore di radiazione IR costituito da nanotubi di carbonio: la luce incide sull'elettrodo trasparente e viene assorbita dai CNT; la carica prodotta viene rivelata applicando una tensione all'elettrodo metallico.



**Fig. 4.6** – Schema dell'elemento base di un rivelatore di radiazione IR costituito da nanotubi di carbonio.

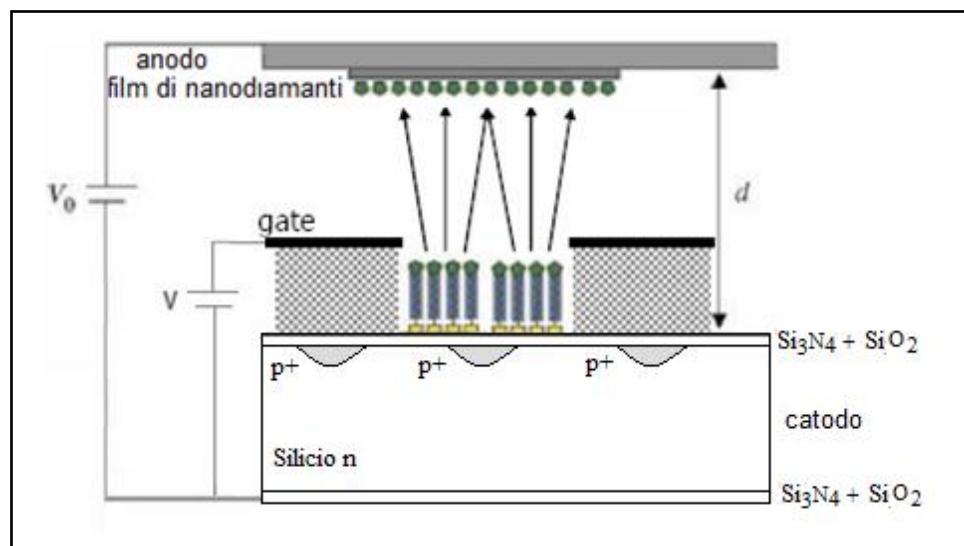
I nanodiamanti invece sono sensibili all'ultravioletto, avendo un bandgap energetico di 5.6 eV.

Il controllo del diametro potrebbe rendere possibile lo spostamento della banda energetica di sensibilità dei nanotubi verso energie più alte e aprirebbe la possibilità di realizzare fotocatodi per luce visibile da accoppiare a sensori o a scintillatori. Selezionando opportunamente il diametro dei nanotubi e il loro accoppiamento con i nanodiamanti, potrebbero essere realizzati sensori specifici e fotocatodi ad alta efficienza quantica in determinate frequenze. In ogni caso i fotocatodi ottenibili sarebbero a catodo freddo, robusti, adatti a ricoprire grandi superfici e ad assumere le forme volute grazie alla patternizzazione del substrato. Il segnale potrebbe inoltre essere prelevato e amplificato applicando a ogni elettrodo di lettura uno degli stadi amplificatori illustrati precedentemente. Una serie di stadi amplificatori risulterebbe in una catena di amplificazione esattamente come i dinodi di un fotomoltiplicatore.

- Nanorivelatori a silicio

I rivelatori a silicio sono ormai fondamentali per la fisica nucleare e subnucleare, e per i dispositivi diagnostici tipici della fisica medica. Essi possono essere realizzati in varie forme e dimensioni grazie alle sofisticate tecnologie che sono state sviluppate negli ultimi 50 anni, che permettono di “patternarlo” e drogarlo fino a scala sub-micrometrica. Tuttavia la raccolta della carica risulta sempre più critica man mano che si scende in dimensioni degli elementi di pick-up, sia per l'integrazione necessaria su vasta scala di elementi convenzionali sia per l'entità della carica raccolta su dimensioni sub-micrometriche.

Il problema del prelievo della piccola carica generata e della sua amplificazione in loco può essere risolto con l'accoppiamento tra lo stadio di amplificazione descritto precedentemente e il rivelatore a silicio, come schematizzato in figura 4.7.



**Fig. 4.7** – Accoppiamento tra lo stadio di amplificazione e un rivelatore a silicio.

- Nanorivelatori con catodo di nanodiamanti

Per la loro capacità di essere drogati facilmente con polarità p, i nanodiamanti stessi possono essere usati al posto del silicio come rivelatori di particelle ionizzanti o di radiazione UV. Uno strato di diamanti su un film sottile può essere utilizzato come catodo nel dispositivo di amplificazione descritto. In tal caso si può ottenere un rivelatore su scala nanometrica estremamente compatto ed altamente efficiente: il catodo dello stesso amplificatore è costituito dal rivelatore.

- *NanoGEM*

Le GEM (Gas Electron Multiplier) sono largamente impiegate per l'amplificazione della scarica nei rivelatori a gas. In tali rivelatori la presenza di una GEM provoca l'amplificazione degli elettroni prodotti nel gas dalla radiazione ionizzante; essa viene ottenuta creando lungo il loro cammino verso l'anodo una zona ad alto gradiente elettrico che li accelera violentemente favorendo ionizzazioni secondarie.

Analogo effetto si potrebbe ottenere inserendo nel rivelatore un film di nanodiamanti che amplifica il flusso di elettroni proporzionalmente alla loro energia e lo riemette grazie alla NEA. In tal caso la moltiplicazione della carica raccolta non avviene più per ionizzazione secondaria nel gas, ma per produzione e raccolta di elettroni nel film di nanodiamante e per loro riemissione per effetto della NEA tipica dei nanodiamanti. Film simili agli strati GEM possono essere sviluppati per coprire grandi aree e fare da “*nanoGEM*” per rivelatori di particelle ionizzanti. Inoltre, mentre nella GEM la risoluzione spaziale ottenuta è al limite del dispositivo, con le “*nanoGEM*” si possono facilmente raggiungere precisioni sub micrometriche patternando opportunamente il film di nanodiamanti.

- *Flip-Chip*

Il problema del prelievo del segnale da microchip di ultima generazione si avvia a diventare dominante nelle prossime realizzazioni in una scala di integrazione ancora più spinta.

Le connessioni back-to-back tra i due componenti del flip-chip possono essere efficacemente assicurate tramite l'impiantazione di nanotubi, opportunamente patternati su entrambi i lati del microrivelatore e del chip di lettura. Si possono ottenere in tal modo connessioni su scala nanometrica facendo lavorare i nanotubi metallici da strutture di contatto esattamente come le chiusure a strappo tipo velcro. Poiché serve assicurare il contatto elettrico, sono sufficienti nanotubi a parete multipla, quindi di facile costruzione e impiantazione. La patternizzazione accurata permetterebbe un preciso assemblaggio del dispositivo chip rivelatore-chip di lettura.

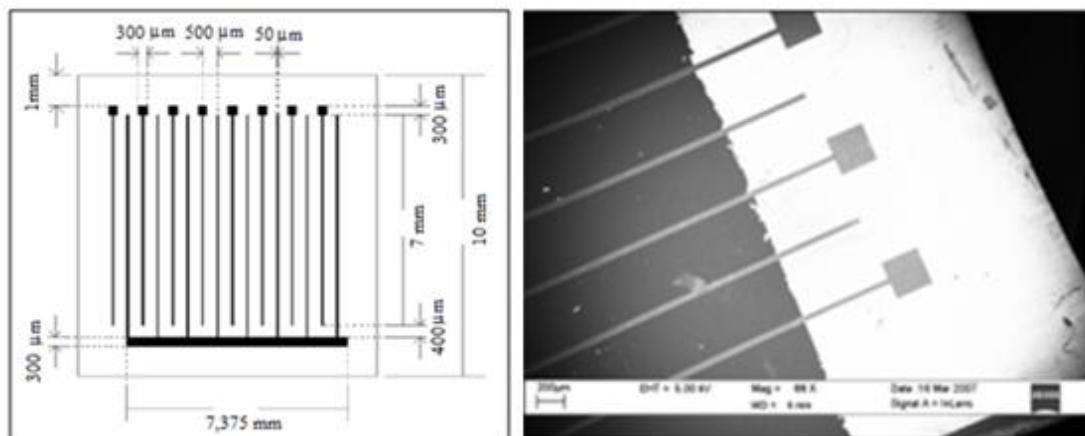
### 4.1.3 – Linee di ricerca di GINT

Fino ad oggi, la collaborazione GINT ha svolto un intenso lavoro di miglioramento della produzione e della caratterizzazione di campioni di nanotubi di carbonio a parete multipla cresciuti verticalmente su un substrato di silicio, ha messo a punto i dispositivi e le procedure necessarie per operare in regime di field emission controllata, ha dimostrato la fattibilità di fotocatodi pixellati di dimensione e forma voluti con l'utilizzo di tecniche di EBL (Electron Beam Lithography), ha studiato le proprietà di risposta alla radiazione incidente da parte di substrati di silicio ricoperti di nanotubi. Sono stati prodotti vari campioni consistenti di film di CNT verticalmente allineati su un substrato di silicio e da esso elettricamente isolati da uno strato di  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . I contatti sul film di CNT sono stati realizzati mediante piazzole o strutture a pettine (comb-to-comb) di AuPt.

Dai risultati ottenuti è emerso il ruolo fondamentale dello studio dell'interfaccia CNT- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Si e delle proprietà di trasporto dei portatori di carica all'interno dei nanotubi e nella giunzione che viene a crearsi tra nanotubi, nitruro di silicio e silicio.

È stata anche investigata la possibilità di utilizzare SWNT come elementi sensibili alla radiazione, ma la loro manipolazione è risultata problematica e comunque il loro ruolo sembra poco promettente per gli scopi dell'esperimento.

Da poco è stato realizzato ed è sotto test il primo prototipo di rivelatore a microstrip basato su MWNT; esso consiste di un supporto di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , assolutamente isolante, sul quale sono state depositate microstrip di platino tra le quali sono stati cresciuti i nanotubi (vedi Fig. 4.8).



**Fig. 4.8** – Schema di un prototipo di rivelatore a microstrip basato su MWNT.

Una parte del lavoro di analisi di tali campioni è stato oggetto di questo lavoro di tesi ed è presentato nei due capitoli seguenti.

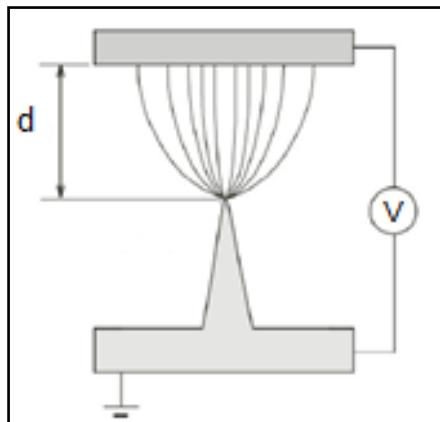
## 4.2 Teoria della field emission

La propagazione controllata di elettroni in vuoto è alla base di varie applicazioni tecnologiche, come display CRT, elettronica in vuoto, microscopia elettronica, generazione di raggi X, litografia a fasci elettronici, etc. La tecnica più comune per estrarre elettroni dalla materia è l'emissione termoionica, la quale richiede una sorgente di calore ad alta temperatura (circa 1000 °C) e ha vari svantaggi.

Una delle migliori alternative è la *field emission* (FE, emissione di campo), che implica l'estrazione di elettroni da un solido conduttore (metallo o semiconduttore altamente drogato) dovuta a un campo elettrico esterno. Con un consumo trascurabile di potenza, tramite la FE può essere ottenuta una densità di corrente estremamente elevata, fino a  $10^7 \text{ Acm}^{-2}$  (dalla parte dell'emettitore) e con spread ridotto dell'energia degli elettroni emessi.

### 4.2.1 FE da CNT

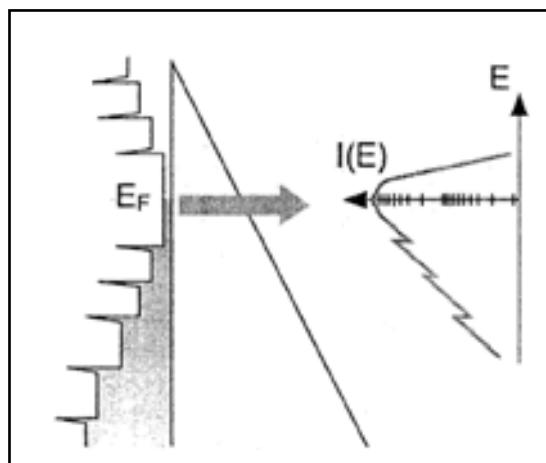
Il processo di field emission è un processo di tunneling quanto-meccanico in cui gli elettroni da un solido attraversano la barriera di potenziale all'interfaccia, la cui altezza dipende dal materiale e la cui ampiezza diminuisce applicando un campo elettrico esterno. Affinché gli elettroni attraversino la barriera di potenziale tra la superficie di un solido e il vuoto, sono necessari campi elettrici macroscopici elevati. Per una configurazione a lastre piane e parallele, i campi necessari ad innescare la field emission sono dell'ordine di  $10^9 \text{ V/m}$ , che in termini pratici significa oltre 100 kV per una distanza anodo-catodo di 1 mm (nel vuoto). Se però la superficie del catodo ha una protuberanza con piccolo raggio di curvatura all'apice, come mostrato nella figura 4.9, gli elettroni possono essere estratti con un campo applicato notevolmente inferiore (dell'ordine di  $10^6 \text{ V/m}$ ), grazie al fatto che le linee di campo si concentrano sulla punta: la geometria a punta produce localmente una *amplificazione del campo*.



**Fig. 4.9** – Amplificazione del campo per effetto di una punta.

Per il loro elevato aspect ratio, il raggio di curvatura estremamente piccolo, le proprietà elettriche uniche, la forza meccanica e la notevole stabilità chimica, i nanotubi di carbonio possono essere straordinari emettitori di campo e l'interesse per la loro applicabilità in dispositivi basati su FE è andato man mano crescendo, fin dalla loro scoperta. La FE è stata osservata sia da SWNT sia da MWNT, singoli o in film, con densità di corrente maggiori di  $1 \text{ Acm}^{-2}$  per campi applicati macroscopici di alcuni  $\text{V}/\mu\text{m}$  [3].

In figura 4.10 è riportata la distribuzione di energia degli elettroni di field emission da un nanotubo di carbonio: essa mostra un picco all'energia di Fermi, con code esponenziali che dipendono rispettivamente dalla temperatura di Fermi degli elettroni (la parte sopra l'energia di Fermi) e dalla pendenza della barriera di tunnelling (la parte sotto l'energia di Fermi).



**Fig. 4.10** – Distribuzione di energia degli elettroni di field emission da un nanotubo di carbonio.

Al di sopra del livello di Fermi, la probabilità di tunnelling aumenta, ma il numero di stati occupati diminuisce rapidamente (gli elettroni nella banda di conduzione sono descritti dalla statistica di Fermi); al di sotto del livello di Fermi, la DOS decresce leggermente ma la probabilità di transizione decresce molto più rapidamente a causa della larghezza della barriera. La distribuzione di energia di field emission può essere utilizzata per ricavare informazioni sulla densità degli stati e per calcolare il potenziale di estrazione.

Nelle applicazioni tecnologiche, hanno potenziale maggiore film di nanotubi allineati verticalmente, cresciuti o depositati su un substrato: la fabbricazione è relativamente facile e adatta alla produzione industriale, è possibile la patternizzazione attraverso litografia ottica o a fascio elettronico e, a seconda della distanza tra i tubi, può essere ottenuta una capacità di emissione estremamente elevata. Nell'ultimo decennio sono stati studiati vari film di CNT verticali, differenti per il tipo di tubi (MW o SW), forma, dimensione, densità, substrato, etc., e usati in prototipi di dispositivi di field emission, come display, lampade, tubi a raggi X, etc. Tuttavia, la composizione e morfologia inevitabilmente disomogenea dei film di CNT, anche su aree micrometriche, rende difficile la comprensione dell'influenza del processo di fabbricazione e dei parametri strutturali sulle proprietà di FE. Esperimenti con schermi a fosforo hanno evidenziato che l'emissione da un film di CNT si origina da punti isolati. Le misure della corrente di FE effettuate con convenzionali sistemi con anodi di grande area sono affette dal contributo dominante di un piccolo sottoinsieme di CNT altamente emettenti, che possono nascondere caratteristiche importanti dei CNT restanti. Per un'analisi accurata dell'emissione da un film sottile e per ottenere le caratteristiche corrente-tensione (I-V) o di corrente-tempo (I-t) punto per punto, ovvero per raccogliere dati statistici del comportamento della field emission in funzione del tempo o della posizione, sono essenziali anodi di piccola area, possibilmente nanometrica.

#### 4.2.2 Teoria di Fowler - Nordheim

Nel processo di field emission, l'emissione di corrente dipende dal campo elettrico alla superficie emettitrice (inteso come campo elettrico locale o microscopico),  $E_S$ , e dalla *funzione lavoro (workfunction)* del materiale  $\phi$ , che corrisponde alla differenza di energia tra la sommità della barriera ed il livello di Fermi (altezza della barriera efficace tra superficie e vuoto).

La descrizione quantitativa del processo di field emission è data dalla teoria di Fowler-Nordheim [4], che nel caso di una superficie metallica piana a 0 K e assumendo una barriera di potenziale triangolare, prevede un comportamento esponenziale della corrente emessa, dato dalla relazione:

$$I = S \cdot a \frac{E_S^2}{\phi} \exp\left(-b \frac{\phi^{3/2}}{E_S}\right), \quad (4.1)$$

dove  $S$  è l'area della superficie emettitrice,  $E_S$  è il campo elettrico uniforme su tale superficie e  $a$  e  $b$  sono due costanti. Quando  $S$  è espressa in  $\text{cm}^2$ ,  $\phi$  e  $E_S$  rispettivamente in eV e V/cm, allora:

$$a = 1,54 \times 10^{-6} \text{AV}^{-2}, \quad b = 6,83 \times 10^7 \text{eV}^{-3/2} \text{Vcm}^{-1}. \quad (4.2)$$

In una configurazione a piatti paralleli, il campo  $E_S$  può essere ottenuto dal potenziale applicato  $V$  e dalla distanza  $d$  tra gli elettrodi come  $E_S = V/d$ . Se il catodo è costituito da un insieme di punte acuminate, bisogna introdurre un *fattore di amplificazione del campo*  $\gamma$ , che tiene conto dell'amplificazione che si ha intorno ai loro apici:

$$E_S = \gamma \frac{V}{d}. \quad (4.3)$$

Quindi, per la teoria di Fowler-Nordheim la corrente di field emission dipende essenzialmente da tre fattori: il potenziale di estrazione o funzione lavoro del materiale emettitore, il fattore di amplificazione del campo e l'area della superficie emettitrice. A parità di campo, più basso è il potenziale di estrazione, maggiore è la corrente di field emission. Tuttavia la scelta del materiale emettitore non può essere basata soltanto sul basso potenziale di estrazione, in quanto occorre considerare altre proprietà come la stabilità di emissione e la durata.

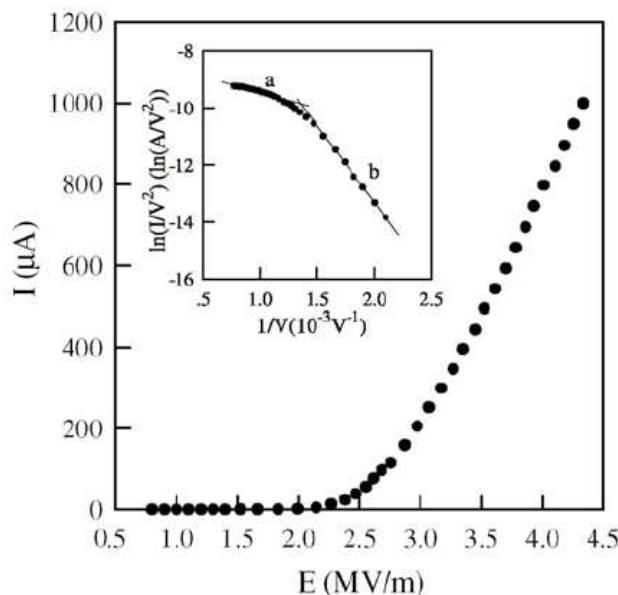
I dati di field emission sono spesso presentati graficando il  $\ln(I/V^2)$  in funzione di  $1/V$ , detto grafico FN (Fowler-Nordheim). Essendo:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left(\frac{aS\gamma^2}{\phi d^2}\right) - \left(b\phi^{3/2} \cdot \frac{d}{\gamma}\right) \frac{1}{V}, \quad (4.4)$$

il regime di emissione Fowler-Nordheim è rappresentato in tale grafico da una linea retta di pendenza negativa. Dalla pendenza  $m$  e dall'intercetta  $y_0$  di tale retta è possibile stimare  $\gamma$  e  $\phi$ :

$$\begin{cases} y_0 = \ln\left(\frac{aS\gamma^2}{\phi d^2}\right), \\ m = -b\phi^{3/2} \cdot \frac{d}{\gamma}, \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \gamma = -b\phi^{3/2} \cdot \frac{d}{m}, \\ \phi = \frac{|m|}{b\sqrt{aS}} \exp\left(\frac{y_0}{2}\right). \end{cases} \quad (4.5)$$

Sebbene siano necessarie delle correzioni per descrivere gli effetti della temperatura non nulla, delle superfici non piane, della non uniformità del fattore di amplificazione del campo e della funzione lavoro, la teoria di Fowler-Nordheim nella sua forma più semplice risulta essere un buon modello per comprendere in prima approssimazione il fenomeno di field emission. Per temperature fino a diverse centinaia di gradi Celsius e per un ampio intervallo di valori del campo elettrico, il modello di Fowler-Nordheim interpola bene le caratteristiche I-V di diverse specie di emettitori, compresi nanotubi di carbonio singoli o in film. Nella figura 4.11 è riportata una tipica caratteristica I-V di un film di nanotubi di carbonio verticali e il corrispondente grafico FN.



**Fig. 4.11** – Tipica caratteristica I-V di un film di nanotubi di carbonio verticali e il corrispondente grafico FN.

## 4.3 Preparazione dei campioni

I campioni analizzati sono stati prodotti presso il Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di L'Aquila.

I campioni, costituiti da insiemi densi di nanotubi di carbonio allineati parzialmente e verticalmente, sono stati prodotti per mezzo della *depositazione chimica da vapore* (CVD), utilizzando come gas precursore (sorgente degli atomi di carbonio) l'acetilene ( $C_2H_2$ ) e come metallo catalizzatore del processo di crescita il nichel (Ni). Il processo di crescita dei nanotubi di carbonio è avvenuto ad alte temperature (circa 700 °C), necessarie per la dissociazione delle molecole di  $C_2H_2$ , ed in presenza di ammoniaca ( $NH_3$ ), per prevenire la passivazione della superficie reattiva dei catalizzatori (nel rapporto  $C_2H_2/ NH_3$  di 1:5), ed è stato eseguito in due stadi: la preparazione del substrato con la deposizione del film del metallo catalizzatore e l'annealing termico del catalizzatore con la crescita successiva dei nanotubi.

### 4.3.1 *Deposizione del film del metallo catalizzatore*

Un film di Ni di spessore 3 nm è stato depositato, per evaporazione termica in una camera da vuoto, su un substrato di silicio (001) di tipo p, avente resistività nell'intervallo 1-40  $\Omega cm$  e ricoperto da un sottile strato di ossido di silicio ( $SiO_2$ ), di spessore di circa 3 nm, agente da strato di diffusione e impedente la formazione di  $NiSi_x$ , che non ha una funzione catalitica.

La crescita del film di Ni viene realizzata in alto vuoto ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Torr), affinché la superficie del substrato sia pulita, ossia priva di impurezze che potrebbero saturare i legami pendenti degli atomi superficiali con i quali si legano gli atomi di Ni evaporato, e affinché gli atomi di Ni evaporato possano raggiungere il substrato in maggior numero possibile senza urtare o legarsi a molecole o ioni di impurezze. L'alto vuoto si ottiene mettendo in serie una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare. In figura 4.12 è schematizzato l'apparato per la deposizione di Ni.

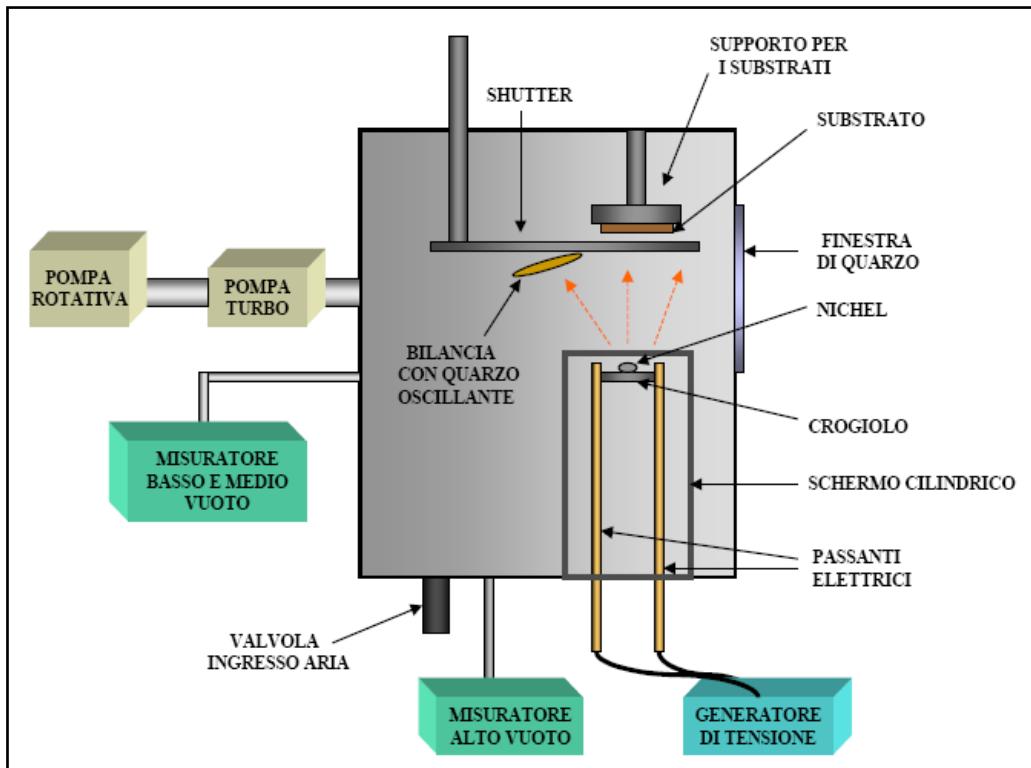


Fig. 4.12 – Schema dell'apparato per la deposizione del Ni catalizzatore.

Il supporto su cui viene collocato il substrato è posizionato sopra un crogiolo metallico, che è sorretto da due passanti elettrici, su cui sono posti i pezzettini di Ni che vengono evaporati. I passanti elettrici sono collegati ad un generatore di tensione, cosicché facendo passare un' alta corrente nei passanti elettrici e attraverso il crogiolo, per effetto Joule, si scalda indirettamente il Ni fino a portarlo alla sua temperatura di evaporazione di 1455 °C. Per non sporcare eccessivamente la camera di Ni e per far sì che il Ni evaporato sia diretto solo verso l'alto dove si trova il substrato, i passanti elettrici ed il crogiolo sono schermati da una sottile parete cilindrica in acciaio. Il supporto per i substrati non è in perfetta corrispondenza del crogiolo, ma è spostato un po' lateralmente, cosicché, quasi simmetricamente rispetto al crogiolo, è posta una bilancia per la misura dello spessore del Ni depositato. Nella camera, appena sopra la bilancia e appena sotto il supporto, c'è uno shutter che serve per il controllo dell'inizio e della fine della deposizione sui substrati, la cui rotazione è controllata dall'esterno tramite un'asta graduata. Tutta la fase di evaporazione e deposizione può essere controllata visivamente tramite la finestra di quarzo posta lateralmente nella camera da vuoto. Per le dimensioni e per la geometria del supporto, è possibile depositare Ni contemporaneamente su molti e diversi substrati.

L'evaporazione del Ni avviene per una corrente di 100 A (l'intensità della corrente viene aumentata gradualmente per evitare shock termici con conseguente rottura dei

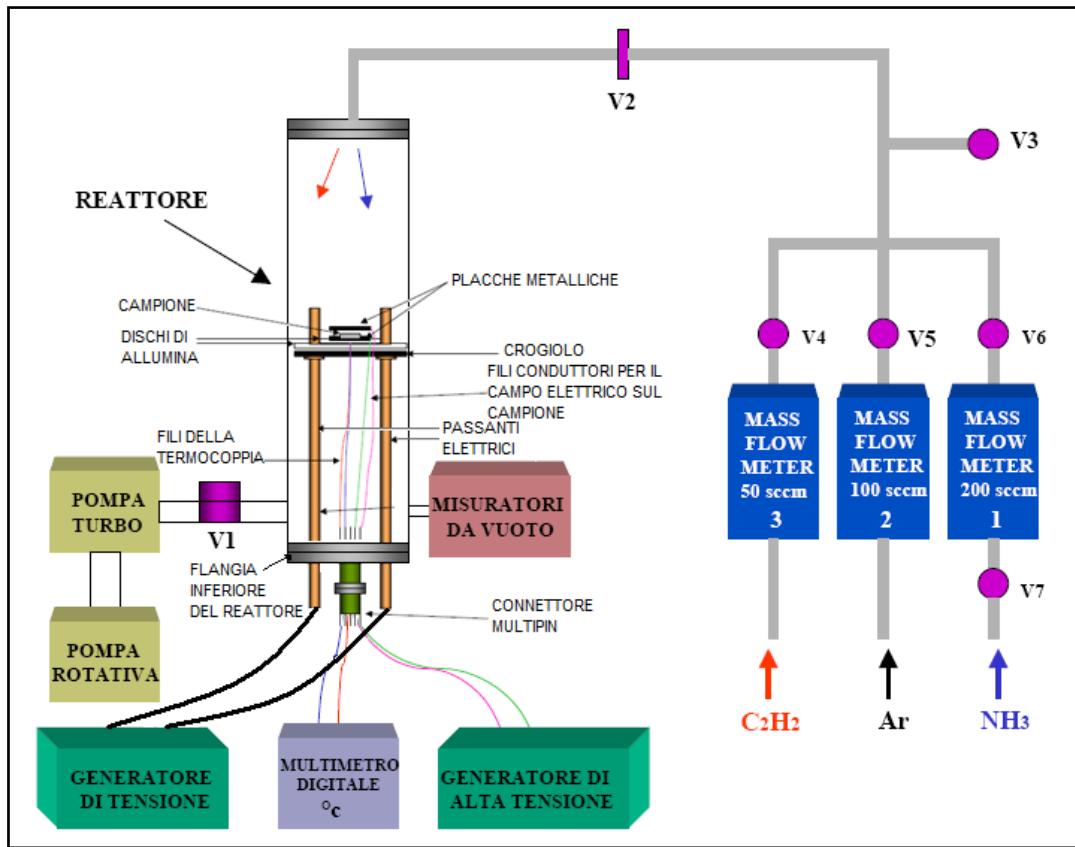
vari componenti), ad una pressione dell'ordine di  $10^{-6}$  Torr e ad un rate di deposizione di 0.1 Å/sec. Una volta raggiunte e stabilizzate queste condizioni, viene aperto lo shutter ed inizia la deposizione del Ni sul substrato. Quando sulla bilancia si leggono i valori degli spessori desiderati, si chiude lo shutter e si abbassa gradualmente l'intensità di corrente. Tutto il processo di deposizione dura circa 1 ora, poi si lascia raffreddare la camera per alcune ore e solo dopo si prelevano i campioni con il film di Ni depositato.

Con questo apparato sperimentale è possibile depositare il Ni anche in modo selettivo su determinate aree dei substrati, tramite delle opportune maschere poste davanti ai substrati durante il processo di deposizione, ottenendo così dei campioni con il film catalizzatore per la crescita dei nanotubi solo in alcune zone scelte del substrato.

#### 4.3.2 Crescita dei nanotubi di carbonio mediante CVD

Il reattore nel quale avviene la crescita dei nanotubi di carbonio mediante CVD è costituito da un tubo di quarzo, posizionato verticalmente, al centro del quale è inserito il supporto per i campioni. Il substrato con il film di Ni viene inserito tra due placche metalliche e poggiato sulla placca inferiore. Questa a sua volta è posta sopra due dischi di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) che a loro volta poggiano su un crogiolo metallico. Il tutto è supportato da due passanti elettrici nei quali è fatta circolare una corrente che, per effetto Joule, porta ad alta temperatura il crogiolo; l'alta temperatura è necessaria per la formazione dei clusters del metallo catalizzatore e per la dissociazione delle molecole dei gas di reazione. Per avere un controllo in situ della temperatura di reazione, si utilizza una termocoppia posta tra i due dischi di allumina e collegata al multipin inserito nella flangia inferiore. Le due placche metalliche vengono usate per generare, tramite due fili elettrici collegati ad un generatore di alta tensione, una differenza di potenziale, e dunque un campo elettrico, in modo da far crescere i nanotubi allineati verso l'alto.

Dopo l'inserimento del campione, il reattore viene portato in alto vuoto ( $10^{-6}$  Torr), tramite una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare poste in serie, affinché nel tubo di quarzo non sia presente alcun tipo di gas prima del processo di crescita dei nanotubi. Connesso alla pompa rotativa c'è un tubo per l'espulsione diretta dei gas tossici come l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ). In figura 4.13 è mostrato uno schema dell'intero apparato per la crescita dei nanotubi mediante CVD.



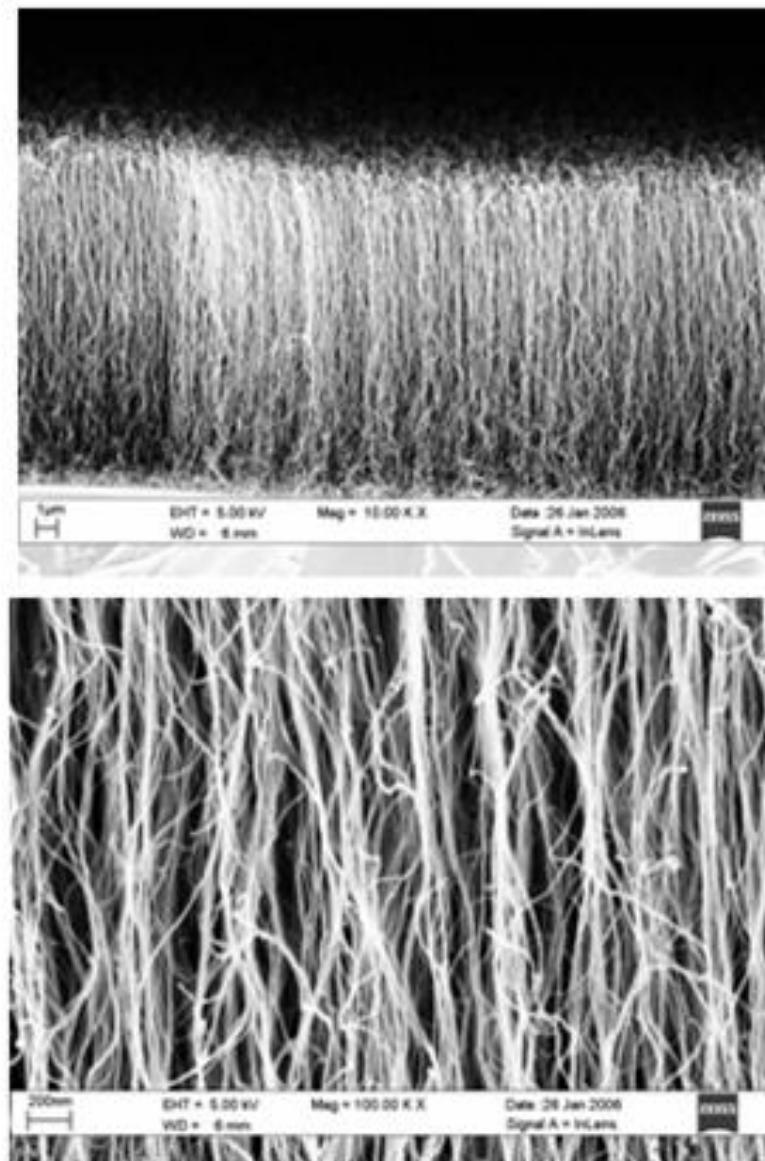
**Fig. 4.13** – Schema dell’intero apparato per la crescita dei nanotubi mediante CVD. Le  $V_i$  indicano delle valvole per il controllo del flusso dei vari gas.

Una volta stabilizzate la temperatura (circa 700 °C) e la pressione, comincia il processo per ridurre il film di Ni in clusters mediante annealing termico; tale processo dura 20 minuti. Durante questa fase, l’introduzione dell’ammoniaca permette la formazione dei clusters sul substrato in modo più uniforme, con maggiore densità e con minore diametro rispetto a quelli ottenuti in vuoto. Terminato l’annealing termico si passa alla fase della reale sintesi dei nanotubi di carbonio.

Si immette nel reattore il gas di  $C_2H_2$  arrivando fino 10 Torr, mentre si tiene fissa la temperatura della fase di annealing. L’alta temperatura dissocia la molecole di  $C_2H_2$  e di  $NH_3$ : gli atomi di carbonio diffondono sui clusters catalizzatori di Ni e cominciano ad assemblarsi per formare i nanotubi, mentre gli atomi e le molecole di idrogeno vanno a legarsi con il carbonio in eccesso prevenendo la passivazione dei catalizzatori. Dopo 10 minuti di crescita si interrompono i flussi di acetilene e di ammoniaca, si abbassa gradatamente la temperatura e si riaccendono le pompe da vuoto per espellere i gas residui nel reattore. Il processo di annealing e crescita richiede complessivamente circa 1 ora. Quando il reattore torna a temperatura ambiente, si possono prelevare i campioni per essere analizzati.

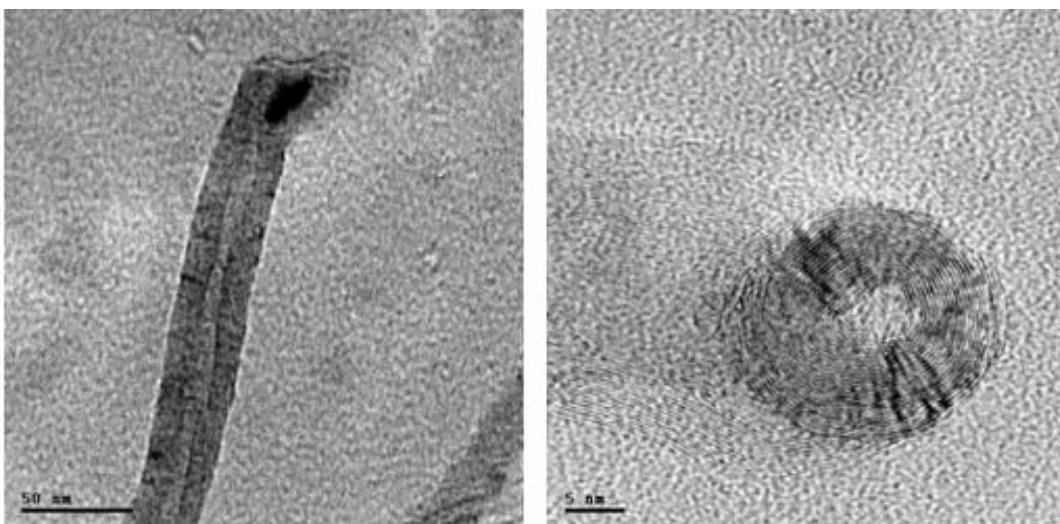
### 4.3.3 Caratteristiche dei campioni

Il procedimento di crescita utilizzato ha dato una riproducibilità veramente buona dei film di CNT in termini di proprietà strutturali ed elettriche. L'altezza media dei nanotubi prodotti è di circa 15  $\mu\text{m}$ , come può essere osservato dalle immagini SEM riportate in figura 4.14.



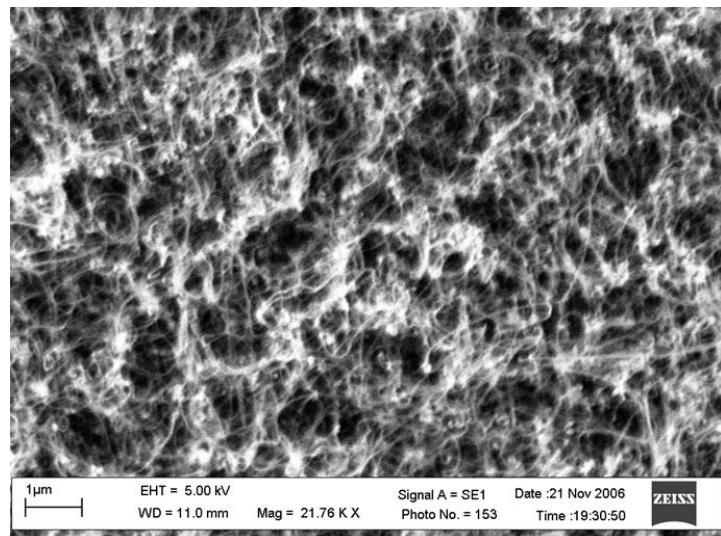
**Fig. 4.14** – Immagini SEM con vista laterale di MWNT allineati verticalmente cresciuti mediante CVD su un substrato di Si (5 x 5  $\text{mm}^2$ ) con il nichel come catalizzatore.

L'allineamento verticale, oltre che al campo elettrico, è dovuto a un effetto di massa, cioè i tubi vicini si sorreggono a vicenda mediante le forze di van der Waals. Un'analisi TEM rivela che i nanotubi prodotti sono a parete multipla con diametri più interno e più esterno rispettivamente di 5-10 nm e di 15-25 nm (vedi Fig. 4.15).



**Fig. 4.15** – Immagini TEM di un MWNT.

Un’immagine SEM dall’alto mostra che nei film di nanotubi prodotti scompare la verticalità nella parte superiore (vedi Fig. 4.16); questa non è una limitazione critica per lo studio di field emission, poiché i nanotubi si allungano e si allineano lungo la direzione catodo-anodo tipicamente già ad un quarto della tensione necessaria a innescare l’emissione, indipendentemente dalla loro forma iniziale [5].



**Fig. 4.16** – Immagine SEM con vista dall’alto di MWNT allineati verticalmente cresciuti mediante CVD su un substrato di Si (5 x 5 mm<sup>2</sup>) con il nichel come catalizzatore.

Tramite analisi EDS (Energy Dispersion Spectroscopy), eseguita all’interno di un SEM, si è indagato sulla composizione dei campioni ed è stato trovato che le particelle che si notano sull’estremo superiore dei nanotubi contengono un’alta percentuale di nichel; ciò

indica una debole aderenza del catalizzatore alla superficie e un meccanismo dominante di “crescita con punta”.

## 4.4 Apparato sperimentale

La tecnica convenzionale di misura della field emission si basa sull'utilizzo di un condensatore a lastre parallele: la lastra su cui è collocato il campione costituisce il catodo, l'altra lastra funziona da anodo che raccoglie gli elettroni emessi; con questo sistema la corrente di FE è mediata su una grande area del campione. La distanza tra le lastre e il potenziale tra esse applicato è controllabile con precisione; la corrente viene misurata con elevata accuratezza al variare della tensione applicata o della distanza tra le lastre. La misura viene eseguita in vuoto spinto, per evitare scattering degli elettroni con le molecole di gas ed effetti di carica spaziale.

La tecnica sviluppata per le misure di field emission si basa invece sull'utilizzo di una punta come anodo, che permette misure di FE su una regione circolare limitata, il cui raggio è minore della distanza  $d$  tra punta e campione. Prendendo in considerazione diametro e densità media dei CNT, si prevede che per una distanza  $d = 500$  nm contribuiscono al processo di emissione un massimo di 50-250 nanotubi. Inoltre, i valori micrometrici di  $d$ , permettono di ottenere un campo macroscopico di alcune centinaia di  $V/\mu m$  con una sorgente di tensione bassa, così gli elettroni possono essere estratti da campi significativamente più alti di quelli di alcune decine di  $V/\mu m$  comunemente usati. Questa tecnica è, quindi, molto più che un semplice espediente o un complemento della tecnica convenzionale: essa è uno strumento unico ed indispensabile nello studio della field emission locale, necessaria per campioni patternati a geometrica sub-micrometrica. Inoltre, tale tecnica può essere impiegata per la misura della field emission da nanotubi singoli e per lo studio delle loro proprietà elettroniche (come ad esempio la densità degli stati).

Le misure di field emission sono state realizzate per mezzo di un sistema STM/AFM dell'Omicron, ad ultra alto vuoto ( $10^{-8}$  mbar), operante a temperatura ambiente e connesso ad un Analizzatore di Parametri di Semiconduttori Keithley 4200-SCS (Semiconductor Characterization System) a media potenza (fino a 0,1 A e 210V), funzionante come SMU (unità sorgente-misura).

Inizialmente le misure di corrente sono state eseguite in un vuoto statico di  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mbar prodotto da una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare poste in

serie, e successivamente, per migliorare il rapporto segnale-rumore, in un vuoto di  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mbar, ottenuto tramite l'installazione di una pompa ionica. L'alto vuoto è essenziale per ridurre gli effetti di adsorbati come O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> sul valore e sulla stabilità della corrente di FE (è stato trovato per esempio che l'acqua aumenta l'emissione, mentre l'ossigeno la sopprime drasticamente; qualunque tipo di gas amplifica le fluttuazioni).

In figura 4.17 è riportato uno schema a blocchi dell'apparato sperimentale di FE utilizzato.

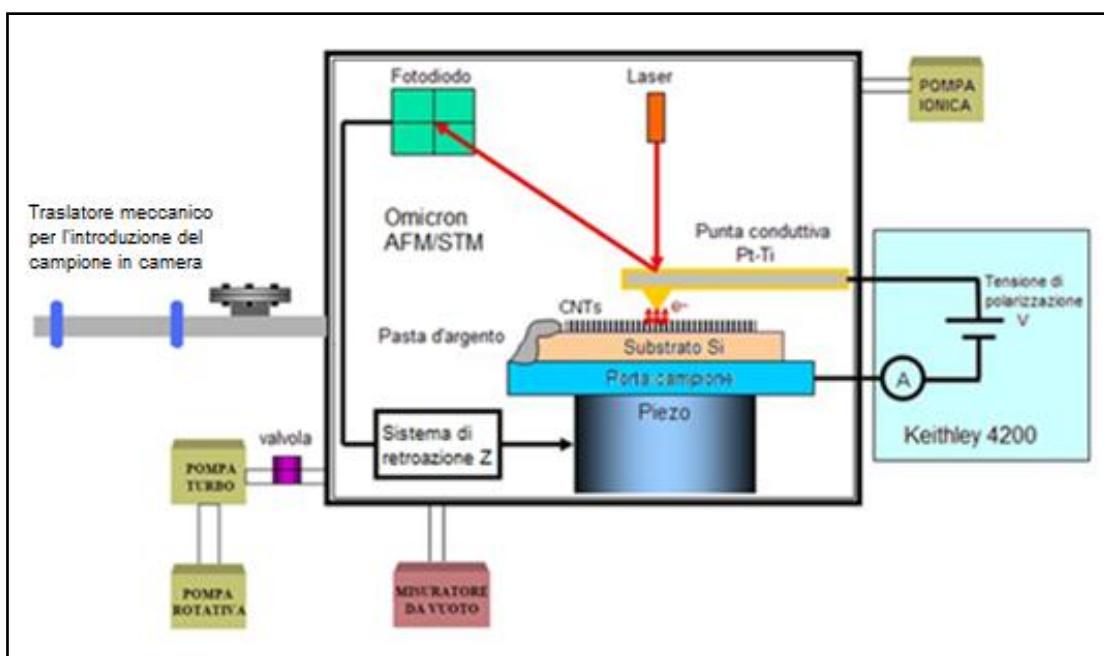
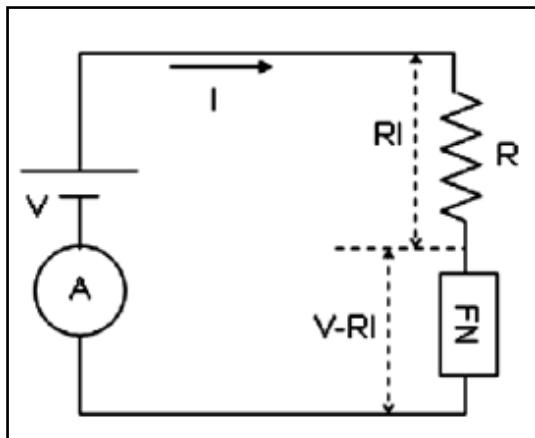


Fig. 4.17 – Schema a blocchi dell'apparato sperimentale di FE utilizzato.

Il contatto elettrico del film di CNT e del substrato di Si con il porta campione metallico è stato garantito tramite uno spot di pasta d'argento.

Il circuito equivalente è schematizzato in figura 4.18, dove R è una resistenza in serie al circuito dovuta ai CNT, alle interfacce, ai contatti, alle resistenze dei fili e ad elementi resistivi attivi e passivi nel circuito di collegamento con l'esterno; A è l'amperometro; V è la sorgente di tensione; FN è il dispositivo della corrente di Fowler-Nordheim, costituito dal film di CNT e dalla punta AFM.

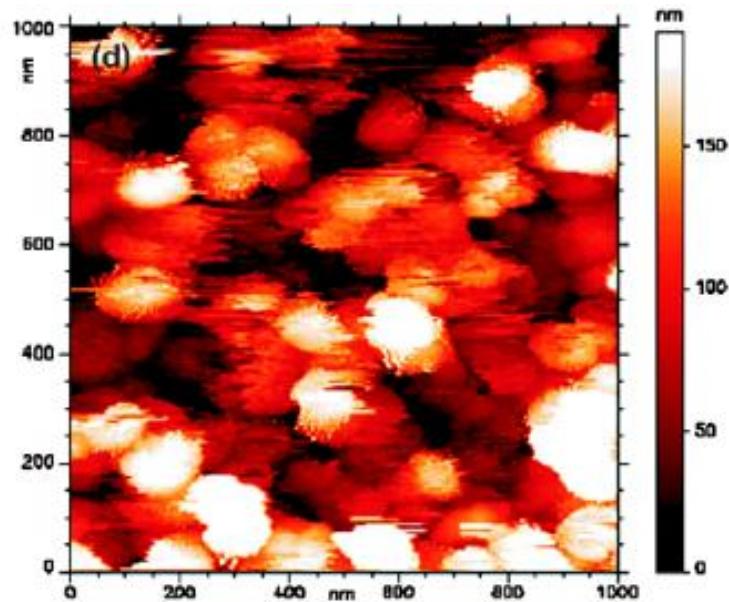


**Fig. 4.18** – Rappresentazione schematica del circuito di misura. A è l'amperometro, V la sorgente di tensione, R la resistenza in serie e FN è il dispositivo della corrente di Fowler-Nordheim, costituito dal film di CNT e dalla punta AFM.

Gli sweep in tensione sono stati effettuati sul range consentito dal Keithley (da -210 a +210 V) e, tramite lo stesso, è stata misurata la corrente risultante, con un'accuratezza superiore ad 1 pA. I movimenti orizzontali della punta AFM/STM, con passi di circa 0,1 nm, permettono di coprire un'area di  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , mentre il controllo verticale accurato è su una distanza di 2  $\mu\text{m}$ , con risoluzione migliore di 0,1 Å.

Le punte AFM utilizzate (polisilicio ricoperto da un film di Ti-Pt o Au) hanno forma conica con un'apertura di circa 30°, raggio di curvatura di circa 40 nm e altezza 20-25  $\mu\text{m}$ . Il rivestimento di Ti-Pt è un film di platino di 10 nm cresciuto su un substrato di titanio di 20 nm, che aumenta l'aderenza e la resistenza all'elettromigrazione del platino. La costante elastica del cantilever è circa 40 N/m e la frequenza di risonanza circa 300 kHz.

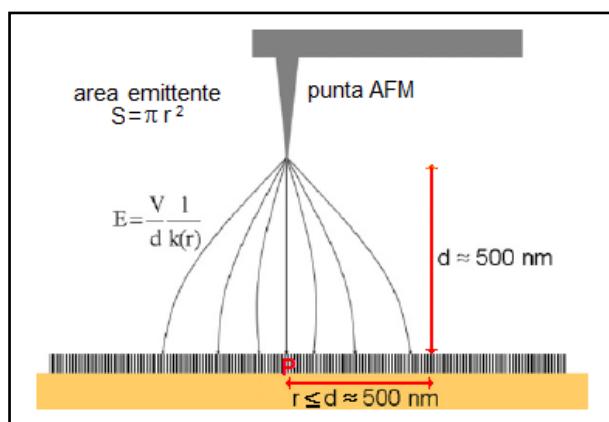
In qualche caso è stata acquisita con STM un'immagine topografica della superficie del campione (un esempio è mostrato in figura 4.19), nel tentativo di stabilire una correlazione tra la corrente di field emission e le strutture della superficie locale. Purtroppo, l'alta rugosità della superficie e l'instabilità della configurazione dei nanotubi di carbonio durante la scansione hanno limitato la possibilità di uno studio sistematico.



**Fig. 4.19** – Immagine topografica di un'area  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  della superficie del film di CNT.

## 4.5 Simulazione del campo elettrico

Per la geometria del sistema di misura utilizzato, il campo elettrico sulla superficie emettitrice  $E_s$  non è uniforme, ma dipende dalla distanza  $r$  dal punto proprio sotto l'apice della punta (punto P in figura 4.20).

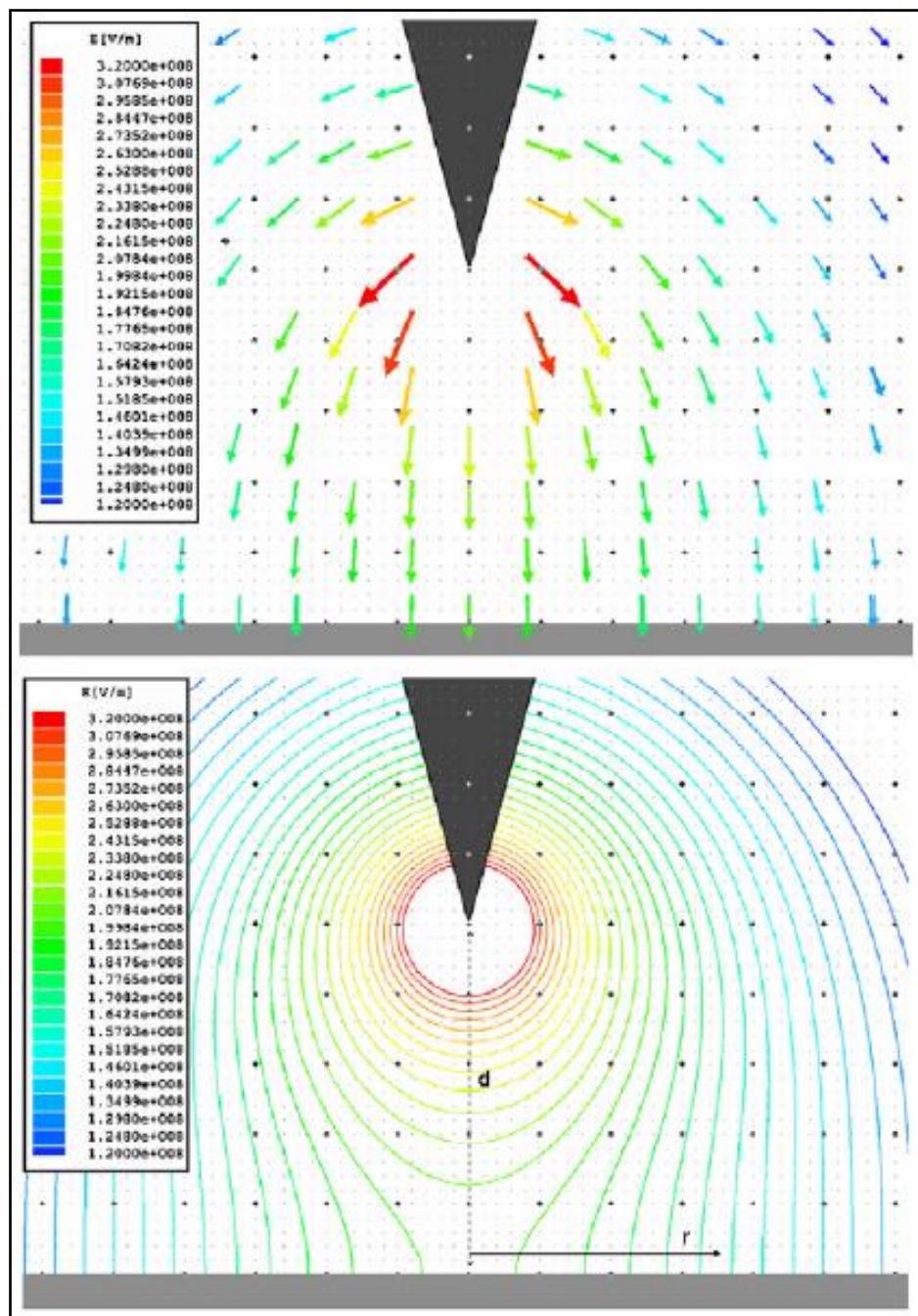


**Fig. 4.20** – Campo elettrico nella regione tra una punta AFM e una superficie piatta di CNT.

È possibile superare questa complicazione introducendo un'area  $S$  emettitrice efficace e un *fattore di correzione della punta*, il cui valore è stato determinato mediante una simulazione numerica.

Tramite MAXWELL [6], un software che risolve problemi elettromagnetici mediante analisi agli elementi finiti, è stato calcolato numericamente il campo elettrico

generato da una punta a forma di cono ideale, avente le dimensioni della punta AFM usata per gli esperimenti realizzati, a una tensione di polarizzazione  $V$ , su una superficie piatta di grafite sottostante a una distanza  $d$ . E' stata scelta la grafite per la sua conduttività confrontabile a quella di un film di CNT. Il risultato ottenuto per  $d=500$  nm e  $V=150$  V è mostrato in figura 4.21, dove è possibile osservare le linee di forza del campo elettrico (sopra) e i livelli dell' intensità del campo (sotto).



**Fig. 4.21** – Campo elettrico (distribuzione vettoriale e dell'intensità) generato da una punta conica metallica (di apertura  $30^\circ$  e di altezza  $25\ \mu\text{m}$ ) su un film piatto di grafite. La differenza di potenziale punta-film è  $150$  V, la distanza  $d=500$  nm.

Come ci si aspetta, il campo è perpendicolare alla superficie della grafite e il suo modulo  $E_S(r)$  è una funzione decrescente della distanza  $r$ . In figura 4.22 è riportato l'andamento di  $E_S(r)$  e del fattore di correzione della punta  $k(r)$  in funzione della distanza  $r$ , dove  $k(r)$  è stato ricavato dalla relazione:

$$E_S(r) = \frac{V}{d} \cdot \frac{1}{k(r)}. \quad (4.6)$$

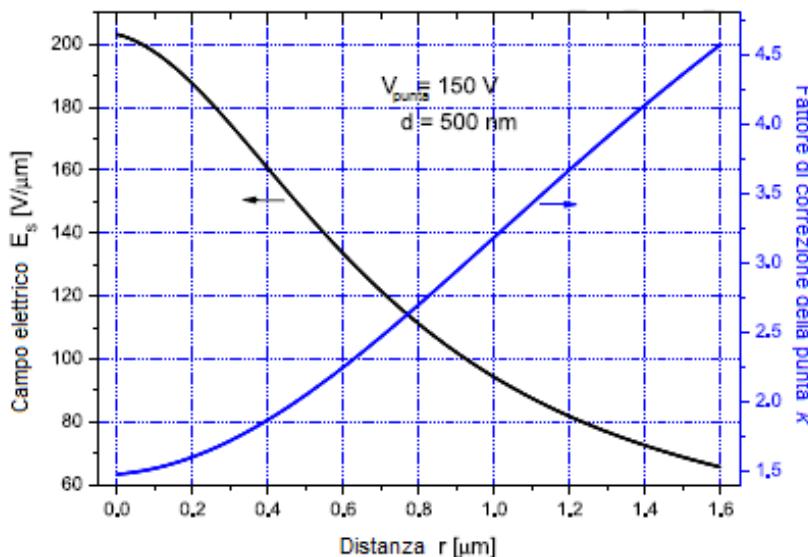


Fig. 4.22 – Andamento di  $E_S(r)$  e del fattore di correzione della punta  $k(r)$ .

Il campo elettrico sull'apice di una punta, con raggio di curvatura  $\rho$ , spesso viene espresso come:

$$E_{punta} = \beta V, \quad (4.7)$$

dove  $\beta = [k(0)\rho]^{-1}$  è detto *fattore di amplificazione del campo sulla punta*.

Il fattore di correzione  $k$  dipende dalla geometria della punta ed è indipendente dalla tensione di polarizzazione  $V$ . Un calcolo numerico basato sul metodo della carica immagine per una punta iperbolica simile alla punta AFM utilizzata fornisce un valore vicino a quello ottenuto con la simulazione ( $k(0) = 1,48$ ) [7].

Usando  $E_S(r)$  in combinazione con la formula di Fowler-Nordheim (4.1), e, grazie alla simmetria radiale, dividendo la superficie emettitrice in anelli concentrici con centro in  $P$ , è stato ottenuto l'andamento della corrente di FE. Nel calcolo numerico è stato assunto  $\phi = 4,8$  eV come funzione lavoro dei CNT, mentre è stato usato un fattore di amplificazione del campo costante pari a  $\gamma_{eff} = 30$  per poter riprodurre i dati

sperimentali, poiché con una tensione di polarizzazione di 150 V e a una distanza  $d=500$  nm è stata misurata una corrente di circa  $10^{-5}$  A.

La figura 4.23 mostra che più del 99% della corrente viene emessa da un cerchio di raggio  $r \leq d$ , su cui il campo  $E_s(r)$  è ridotto del 38% , mentre  $k$  varia da 1,48 a 2,0.

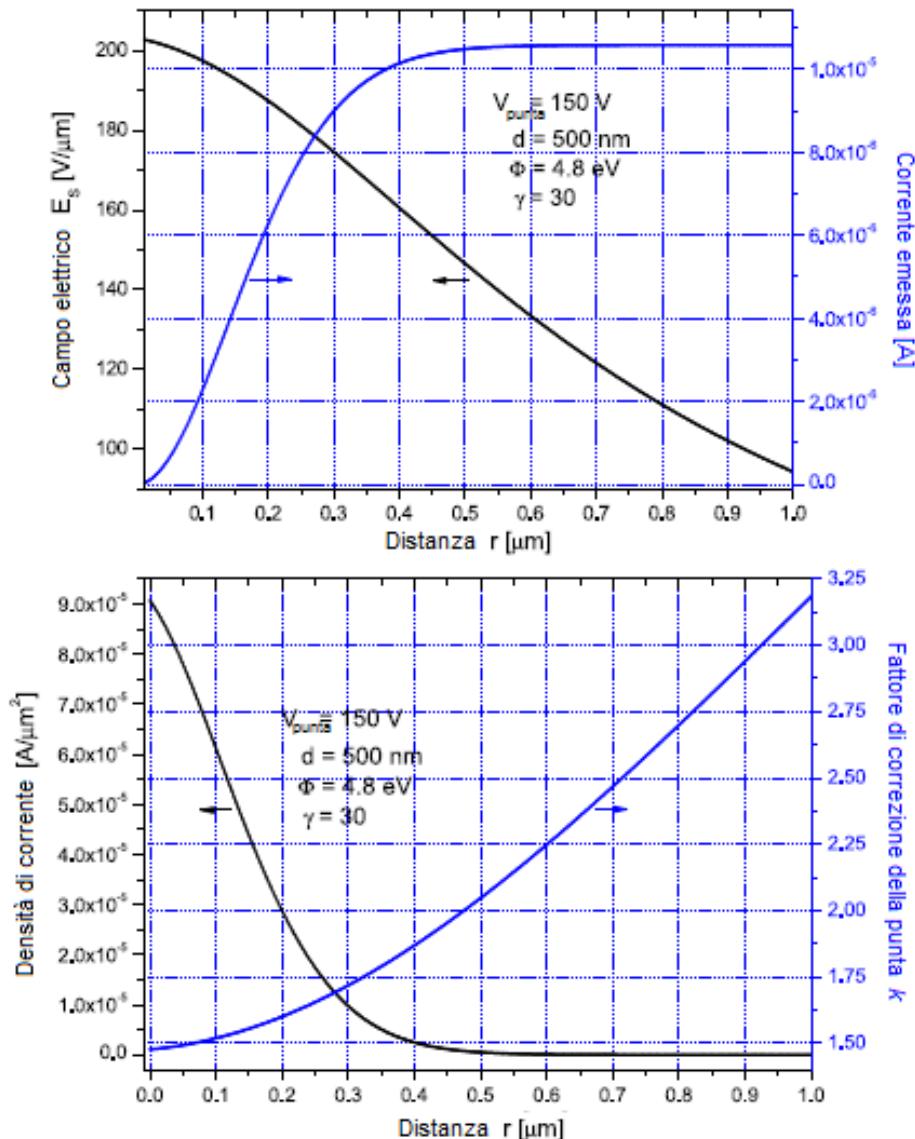


Fig. 4.23 – Corrente e densità di corrente di FE predette.

L’andamento esponenziale della corrente emessa indica che una modesta variazione del campo ha un effetto drastico sul valore della corrente emessa.

La figura 4.24 mostra che l’emissione massima avviene dagli anelli di raggio  $r \sim d/3$  (spessore  $dr = 0,5$  nm): la field emission inizialmente è dominata dall’aumento dell’area, che, per  $r \geq d/3$ , è subissato dal crollo della densità di corrente all’aumentare di  $r$ .

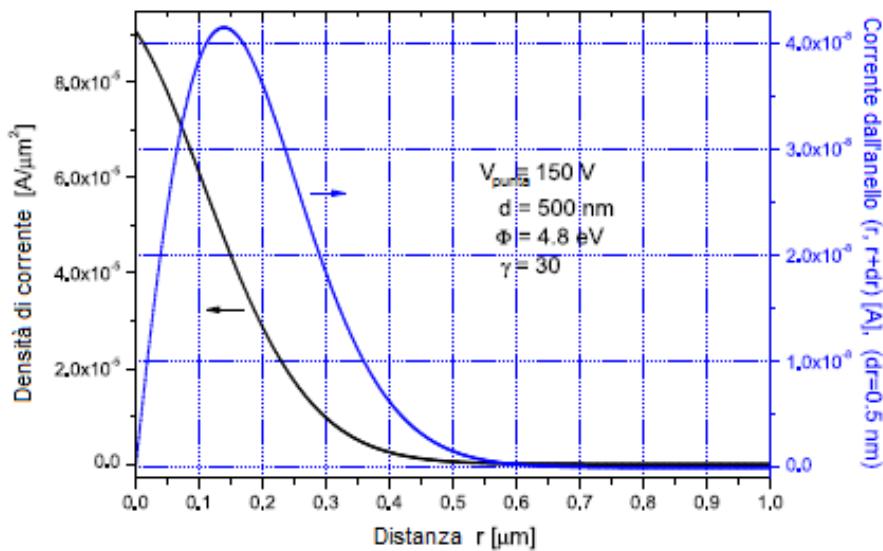


Fig. 4.24 – Densità di corrente di FE dagli anelli  $(r, r+dr)$  con  $dr = 0,5$ .

L’emissione relativa (cioè la percentuale sul totale) da una determinata zona dipende fortemente dalla tensione applicata. Per quantificare questa dipendenza è stato riportato in figura 4.25 la frazione della corrente, in funzione della tensione di polarizzazione, dovuta a tre cerchi, centrati in P, di raggio  $d/2$ ,  $2d/3$  e  $d$ , rispettivamente.

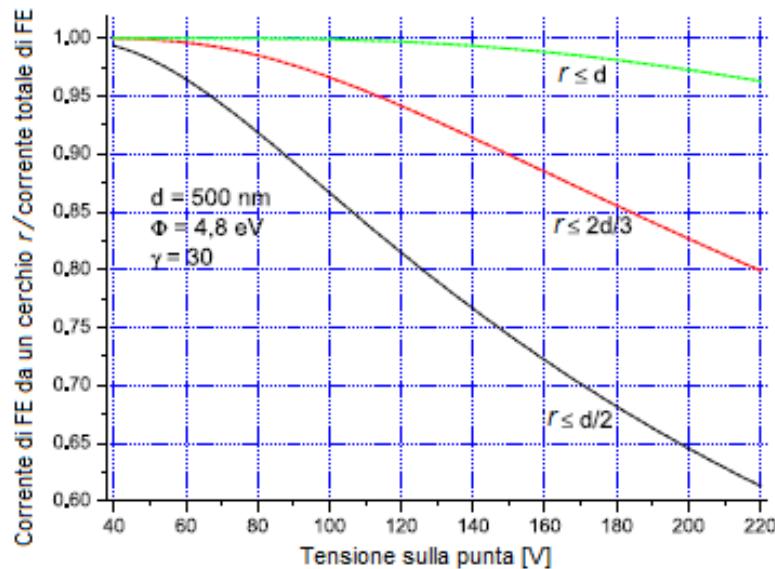
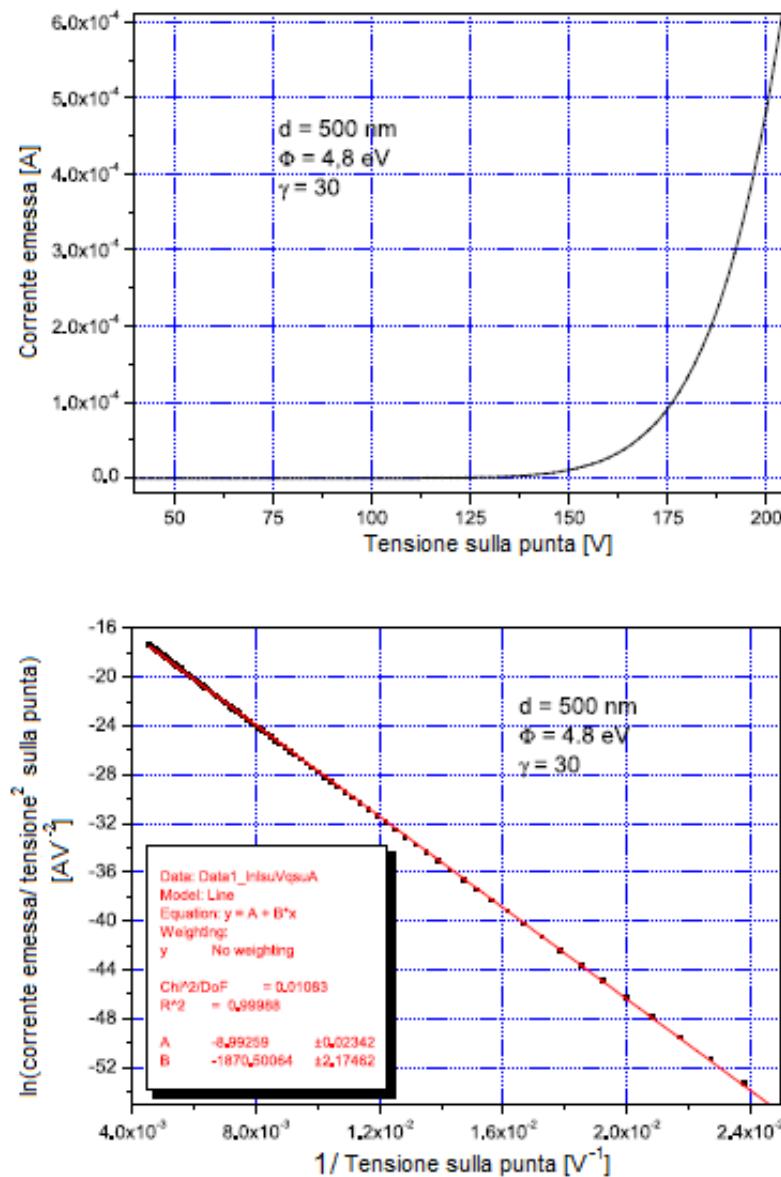


Fig. 4.25 – Percentuale della corrente di FE dai cerchi centrati in P di raggio  $d/2$ ,  $2d/3$  e  $d$ .

Si può concludere che un cerchio di raggio  $r \sim d$  rappresenta una stima veramente buona dell’area emettitrice sull’intero intervallo di tensioni (0-220 V), mentre  $r = 2d/3$  può essere un valore sufficiente solo per tensioni minori di 100V.

In figura 4.26 è riportata la corrente di field emission predetta in funzione della tensione di polarizzazione e il corrispondente grafico FN.



**Fig. 4.26** – Corrente di field emission predetta in funzione della tensione di polarizzazione e il corrispondente grafico FN.

Si noti che il grafico FN viene interpolato bene da una linea retta, come ci si aspetta poiché:

$$I = \int_0^{-\infty} 2\pi r j(r) dr \approx \int_0^{r_{eff}} 2\pi r \frac{a\gamma^2}{[dk(r)]^2 \phi} V^2 \exp \left[ -\frac{bd\phi^{3/2}k(r)}{\gamma} \cdot \frac{1}{V} \right] dr, \quad (4.8)$$

(con  $r_{eff} \leq d$ ) comporta che  $I/V^2$  sia una funzione esponenziale di  $1/V$ .

Per  $0 \leq r \leq r_{eff}$  si può trascurare la variazione di  $k(r)$  e attribuirgli un valore effettivo costante  $k_{eff}$ . Quindi:

$$I \approx \pi r_{eff}^2 \frac{a\gamma^2}{[dk_{eff}]^2 \phi} V^2 \exp \left[ -\frac{bd\phi^{3/2} k_{eff}}{\gamma} \cdot \frac{1}{V} \right]. \quad (4.9)$$

Sfruttando i dati della simulazione è stato possibile valutare  $r_{eff}$  e  $k_{eff}$  dalla pendenza  $m$  e dall'intercetta  $y_0$  del grafico FN, ottenendo rispettivamente:

$$k_{eff} = \frac{m\gamma}{bd\phi^{3/2}} \approx 1.6, \quad r_{eff} = \frac{m}{b\phi\sqrt{a\pi}} \exp \left( \frac{y_0}{2} \right) \approx 300 \text{ nm}. \quad (4.10)$$

In conclusione, è possibile analizzare i dati sperimentali usando la formula (4.9) con  $r_{eff} \approx 3d/5$  e  $k_{eff} \approx 1,6$ .

# Bibliografia

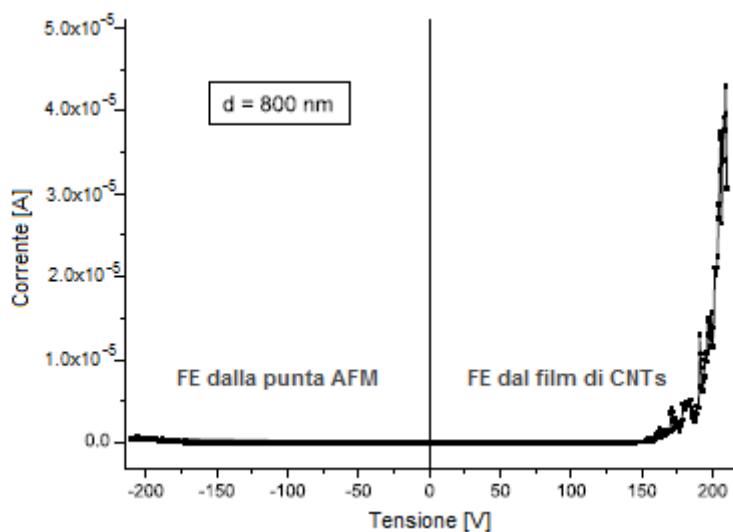
- [1] Y.C. Lee, S.J. Lin, C.T. Chia, H.F. Cheng, I.N. Lin, *Diam. Relat. Mater.*, 13, 2014 (2004).
- [2] A.V. Okotrub et al., *Carbon*, 42, 1099 (2004).  
K. Subramanian et al., *Diam. Relat. Mater.*, 15, 417 (2006).
- [3] J.M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L.O. Nilsson, *Solid State Electron*, 45, 893914 (2001).  
J.M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, N. Weiss, *Carbon*, 40, 171528 (2002).  
M.I. Shakir, M. Nadeem, S.A. Shahid, Mohamed, *Nanotechnology*, 17, R41 (2006).
- [4] K.L. Jensen, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, (4), 1528 (2003).
- [5] J.M. Bonard, C. Klinke, K.A. Dean, B.F. Coll, *Phys. Rev. B*, 67, 115406 (2003).  
P. Groning, P. Ruffieux, L. Schlapbach, O. Groning. *Adv. Eng. Mater.*, 5, 541 (2003).
- [6] MAXWELL is a software by Ansoft Corporation ( Pittsburg, Four Station Square, Suite 200, PA 15219 ) which solves two or three dimensional electromagnetic problems through finite element analysis.
- [7] G. Mesa, E. Dobado-Fuentes, J.J. Sáenz, *J. Appl. Phys.*, 79, 39 (1996).  
J.D. Zuber, K.L. Jensen, T.E. Sullivan, *J. Appl. Phys.*, 91, 9374 (2002).

## Capitolo 5

# Risultati sperimentali e discussione della Field Emission<sup>(1)</sup>

### 5.1 Curve I-V e grafici FN

Un esempio di una caratteristica corrente-tensione misurata ad una pressione di circa  $10^{-4}$  mbar, usando una punta AFM ricoperta di Au in no contact mode ad una distanza  $d \approx 800$  nm dalla superficie del film di CNT e applicando una tensione nel range (-210, +210)V, è riportato in figura 5.1.

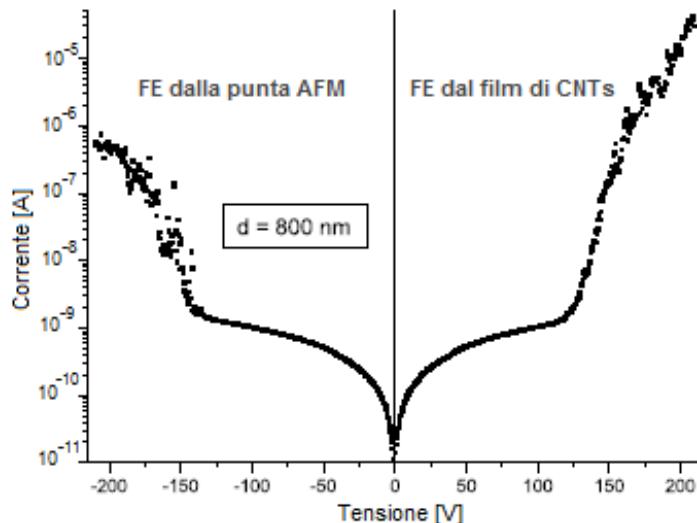


**Fig. 5.1** – Corrente di field emission in funzione della tensione applicata in scala lineare, per una distanza punta-CNT  $d \approx 800$  nm, a pressione di  $10^{-4}$  mbar e a temperatura ambiente.

Sopra al limite di sensibilità della SMU (circa 1 nA a 100 V), si osserva una rapida risalita della corrente all'aumentare del valore assoluto della tensione applicata

<sup>(1)</sup> A. Di Bartolomeo, A. Scarfato, F. Giubileo, F. Bobba, M. Biasiucci, A.M. Cucolo, S. Santucci, M. Passacantando, *A local field emission study of partially aligned carbon nanotubes by AFM probe*, February. 2007, in corso di stampa su "Carbon".

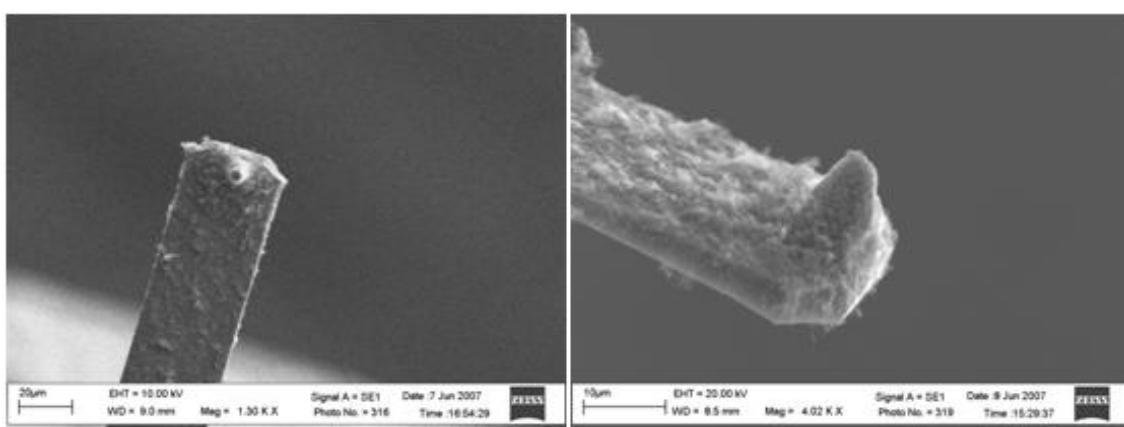
(vedi Fig. 5.2); più precisamente, gli elettroni sono estratti dal film di CNT a tensioni superiori a +120V, mentre per polarizzazioni negative la corrente viene field emessa dalla punta AFM al di sotto di -140V.



**Fig. 5.2** – Corrente di field emission in funzione della tensione applicata in scala logaritmica, per una distanza punta-CNT  $d \approx 800 \text{ nm}$ , a pressione di  $10^{-4} \text{ mbar}$  e a temperatura ambiente.

La corrente massima di  $4,5 \times 10^{-5} \text{ A}$  corrisponde a una densità di corrente di  $2 - 6 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ .

Dopo una serie di misure, andando ad osservare mediante analisi SEM il cantilever utilizzato, si è trovato che esso era ricoperto da “ciuffi” di CNT in percentuale maggiore nelle vicinanze della punta (vedi Fig. 5.3).

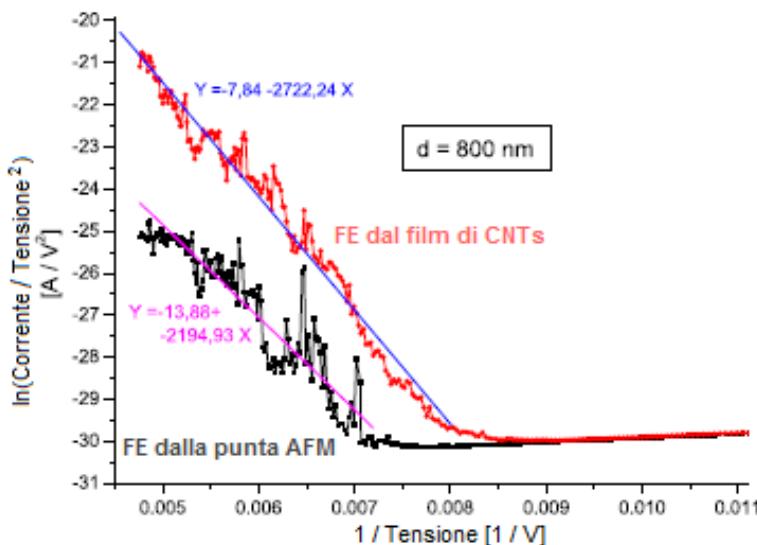


**Fig. 5.3** – Immagini SEM del cantilever dopo una serie di misure di field emission.

La corrente di field emission dal film di CNT, che si innesca a un campo elettrico macroscopico minore, è significativamente più grande e presenta meno fluttuazioni di

quella dalla punta AFM, confermando che un film di CNT allineati verticalmente è un emettitore di qualità migliore rispetto ad un metallo (oro nel nostro caso) ricoperto da un groviglio disordinato di CNT.

Per i due insiemi di dati riportati in figura 5.1 (FE dal film di CNT e dalla punta), le differenti pendenze ( $m = -k_{eff} b\phi^{3/2} d/\gamma$ ) delle linee rette nel grafico FN (vedi Fig.5.4) possono essere attribuite ad un fattore di amplificazione del campo più grande per i CNT allineati del campione.



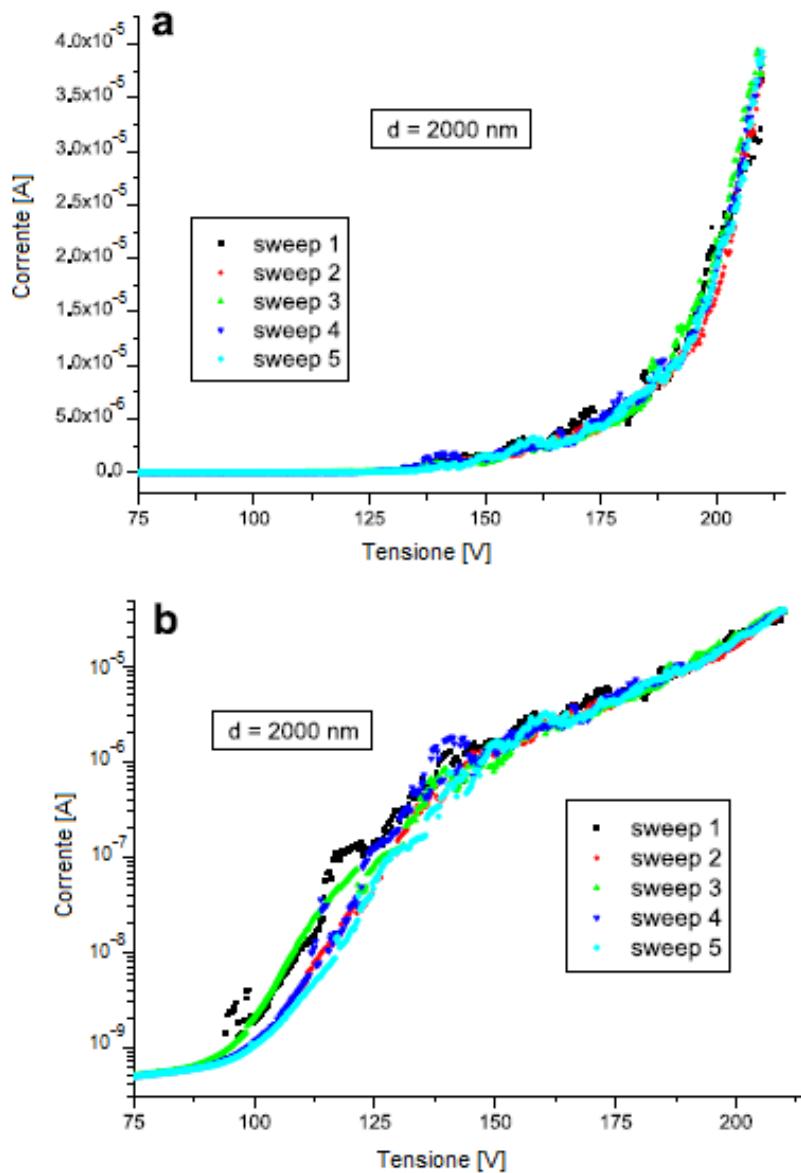
**Fig. 5.4** – Corrente di field emission in funzione della tensione applicata in un grafico FN, per una distanza punta-CNT  $d \approx 800$  nm, a pressione di  $10^{-4}$  mbar e a temperatura ambiente.

La distanza  $d$  è stata misurata dal punto di approccio sulla superficie del film di CNT in no contact mode dell'AFM. Probabilmente, la piccola forza (1-10 nN) agente tra la punta e la superficie in questa modalità non cambia la topografia dei CNT, ossia non induce spostamenti o vibrazioni dei CNT che si potrebbero verificare a causa della loro alta flessibilità e mobilità. Al contrario, la topografia dei CNT, e quindi la distanza  $d$ , può risentire dell'applicazione della tensione esterna, che attrae i CNT verso la punta. Di conseguenza, il punto di approccio talvolta è non-riproducibile ed è impossibile un'accurata misura di  $d$ . Inoltre, il riscaldamento Joule a correnti alte può modificare i CNT (rottura, separazione dal substrato, etc.) e nuovamente la distanza  $d$  può variare. In seguito, il parametro  $d$  sarà considerato semplicemente indicativo, e quando possibile si eviterà di usarlo nelle analisi quantitative.

Assumendo  $\phi = 4,8$  eV, dal coefficiente angolare della linea retta in blu in figura 5.4 si ottiene  $\gamma \approx 24$ , e il campo microscopico a cui inizia l'emissione (ginocchio nel grafico FN) risulta

essere  $E_{turn-on}^{mic} = 2,2 \text{ kV}/\mu\text{m}$ .

Una misura analoga, sullo stesso campione, ma in alto vuoto (circa  $10^{-8} \text{ mbar}$ ) e per  $d \approx 2 \mu\text{m}$  è riportata in figura 5.5: dopo uno stress elettrico, consistente in alcuni sweep in tensione, necessari per stabilizzare l'emissione, è stata eseguita una serie di cinque sweep da 0 a 210 V.

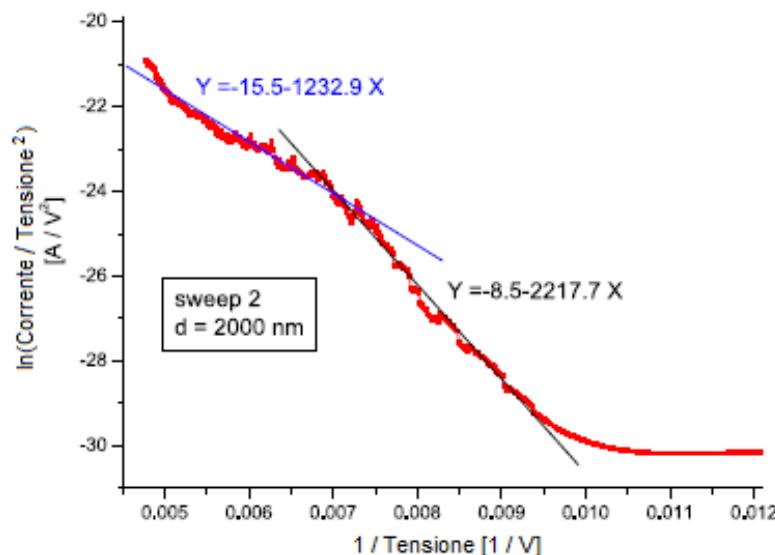


**Fig. 5.5** – Corrente di field emission in funzione della tensione applicata in scala lineare (a) e logaritmica (b), per una distanza punta-CNT  $d \approx 2 \mu\text{m}$ , a pressione di  $10^{-8} \text{ mbar}$  e a temperatura ambiente.

Da sweep a sweep si osservano variazioni trascurabili e, rispetto alle misure a basso vuoto, si hanno minori fluttuazioni su uno stesso sweep.

Il grafico FN in figura 5.6, nella quale è mostrato per maggiore chiarezza solo lo sweep 2, rivela un'interessante deviazione dalla linearità: si verifica un cambiamento di

pendenza (ginocchio) ad una tensione di polarizzazione di circa 145 V che corrisponde a una sorta di saturazione della corrente sopra a  $1\mu\text{A}$  (anche in figura 5.4 è presente un simile ginocchio, ma in tal caso esso è meno pronunciato ed è parzialmente mascherato da un livello di fluttuazioni più alto).

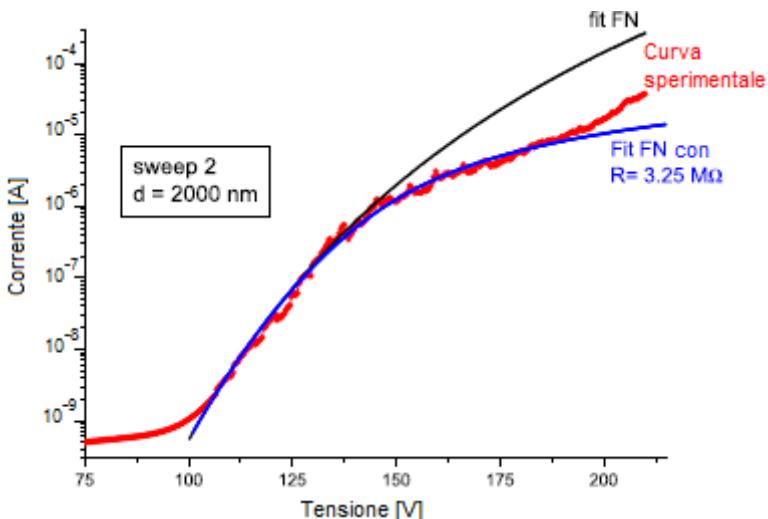


**Fig. 5.6** – Corrente di field emission in funzione della tensione applicata in un grafico FN (per lo sweep2), per una distanza punta-CNT  $d \approx 2 \mu\text{m}$ , a pressione di  $10^{-8}$  mbar e a temperatura ambiente.

In letteratura è riportato che la saturazione si osserva sia nel caso di SWNT e di MWNT singoli, sia nel caso di film di nanotubi, anche se con un'estensione minore, e sono state proposte diverse spiegazioni [1,2]. Secondo il modello circuitale dell'apparato di misura usato (vedi Fig. 4.18), ciò è attribuibile a una riduzione del campo applicato a causa della caduta di tensione sulla resistenza in serie R. Assumendo R costante, la formula (4.9) si modifica:

$$I = c_1(V - RI)^2 \exp\left(-\frac{c_2}{V - RI}\right). \quad (5.1)$$

Le costanti  $c_1$  e  $c_2$ , che includono  $\gamma_{\text{eff}}$ ,  $r_{\text{eff}}$  e  $\phi$ , possono essere stimate fissando con l'equazione (5.1) i dati sperimentali corrispondenti alla parte più bassa del grafico FN, con  $R=0$ . Il risultato è mostrato in figura 5.7.



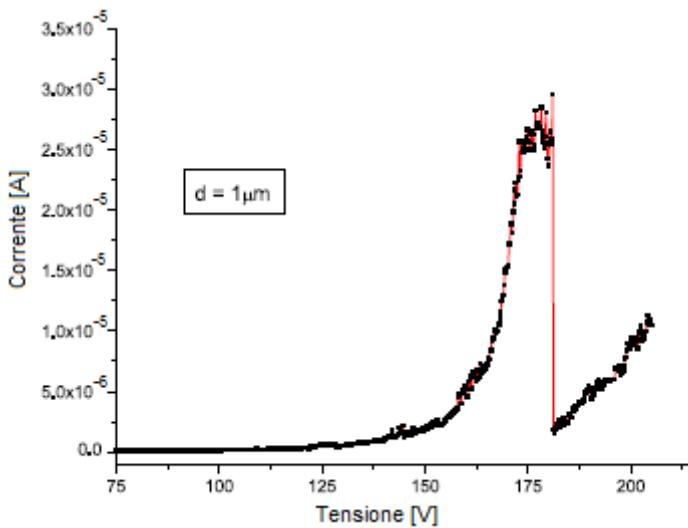
**Fig. 5.7** – Corrente di field emission in funzione della tensione applicata in scala logaritmica (per lo sweep2), per una distanza punta-CNT  $d \approx 2 \mu\text{m}$ , a pressione di  $10^{-8}$  mbar e a temperatura ambiente. Alla curva sperimentale sono sovrapposti il fit FN (linea nera) e il fit FN modificato dalla presenza della resistenza (linea blu), il cui valore stimato è intorno a  $3,25 \text{ M}\Omega$ .

Nel range di tensioni (105-145 V) c'è un accordo veramente buono tra il modello base di Fowler-Nordheim e quello modificato dalla presenza della resistenza.

Includere l'effetto della resistenza in serie non è banale. L'equazione (5.1) è ricorsiva; essa è stata valutata numericamente, con  $R$  come parametro di fit. Da calcoli numerici è stato possibile stimare  $R \approx 3,25 \text{ M}\Omega$  ed ottenere la caratteristica I-V mostrata in figura 5.7 (linea blu). Con tale valore di  $R$ , l'equazione (5.1) interpola bene i dati sperimentali fino a una tensione di circa 190 V; successivamente si osserva una rapida risalita della corrente, dovuta probabilmente a nanotubi aggiuntivi che, a campi elettrici così alti, entrano nel regime di Fowler-Nordheim.

Le possibili origini della resistenza che limita il regime di emissione possono essere o un'alta resistenza interna dei CNT, dovuta per esempio a difetti o al riscaldamento, e/o ad un cammino resistivo alla SMU (resistenza tra i cavi, tra cavo e substrato, contatti CNT-metalllo e substrato-metalllo, elementi resistivi nel circuito, etc.).

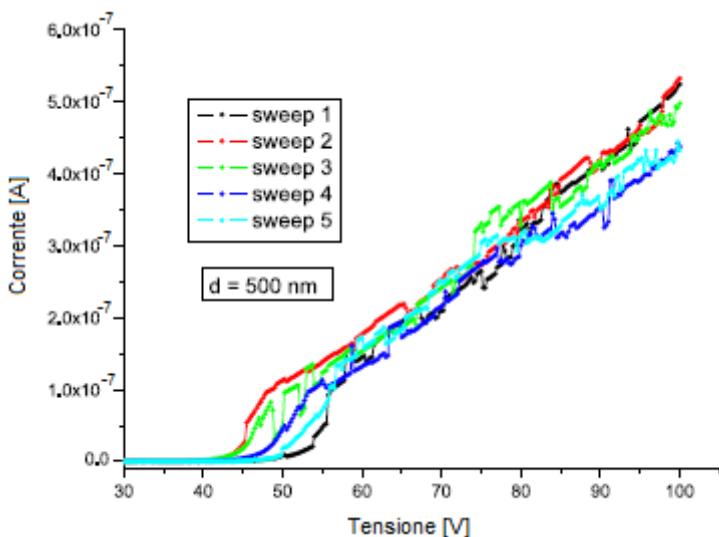
Dal valore della corrente emessa e della caduta di tensione si può stimare la potenza dissipata su  $R$ , che nelle misure effettuate risulta essere di alcuni mW. Questa potenza è dissipata su un volume molto piccolo e può essere sufficiente a causare una fusione dei contatti, uno sradicamento dei CNT dal substrato, una rottura dei CNT, etc., con conseguente degradazione dell'emissione. Un esempio di degradazione ad alta corrente, che si verifica a  $I \approx 30 \mu\text{A}$ , è mostrato in figura 5.8.



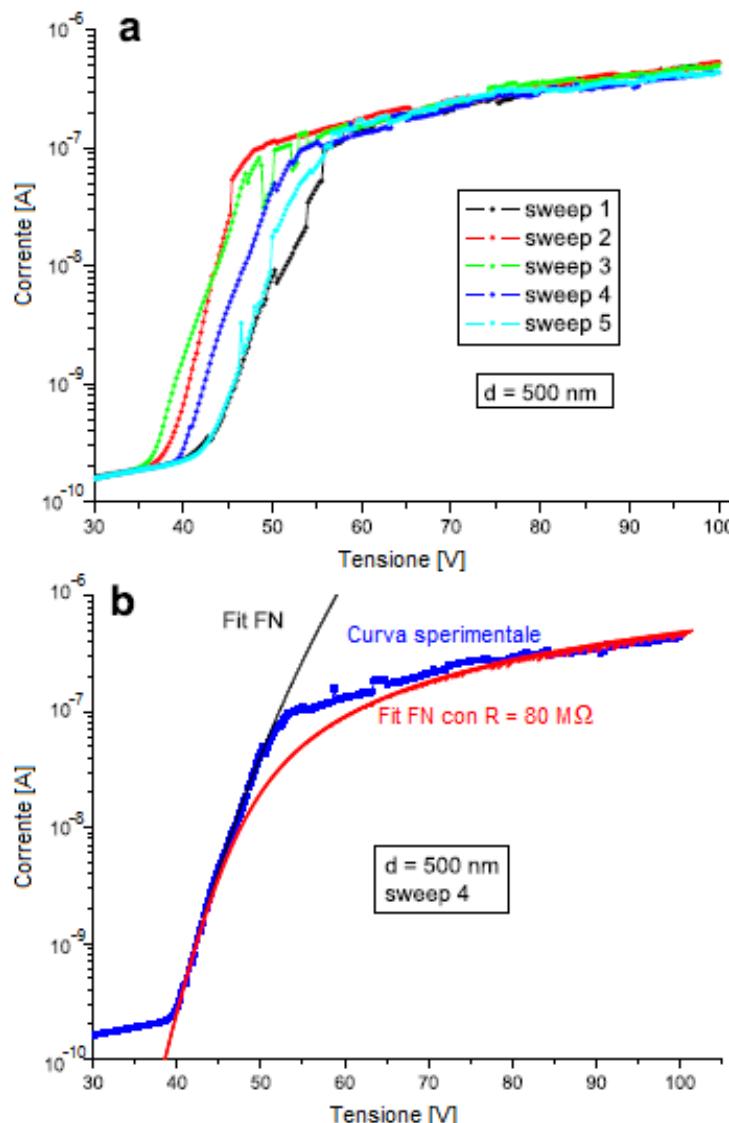
**Fig. 5.8** – Esempio di una caratteristica I-V che mostra un evento di degradazione ad alta corrente, che si verifica a  $V \approx 180$  V e  $I \approx 30 \mu\text{A}$ , per una distanza punta-CNT  $d \approx 1 \mu\text{m}$ , a pressione di  $10^{-8}$  mbar e a temperatura ambiente. Probabilmente, dopo la degradazione, l'emissione non è originata dagli stessi tubi di prima, ma da tubi vicini che prima erano mascherati dagli emettitori originali.

Considerando tutti e cinque gli sweep, dalla parte più bassa dei plot FN sono stati valutati un fattore di amplificazione del campo  $\gamma \approx 60-70$  ed  $E_{turn-on}^{mic} = 2,0 - 2,2 \text{ kV}/\mu\text{m}$ .

Ci si può aspettare che la resistenza  $R$  cambi lungo il film. In figura 5.9 sono mostrate delle caratteristiche I-V, con un potenziale applicato nel range (0-100 V) per evitare degradazione, in cui l'effetto di  $R$ , stimata intorno a  $80 \text{ M}\Omega$  per lo sweep 4, è molto pronunciato (vedi Fig. 5.10).



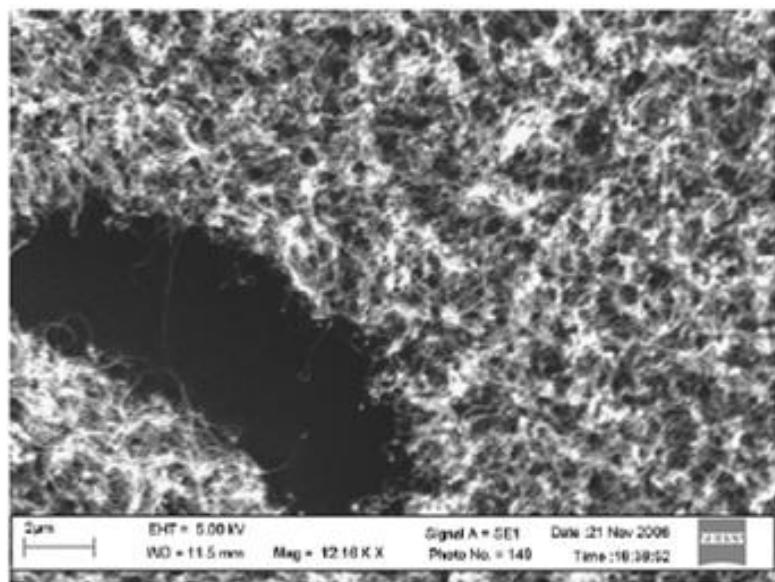
**Fig. 5.9** – Caratteristiche I-V con I in scala lineare, per una distanza punta-CNT  $d \approx 500 \text{ nm}$ , a pressione di  $10^{-8}$  mbar e a temperatura ambiente.



**Fig. 5.10 – (a):** caratteristiche I-V di Fig. 5.9 con I in scala logaritmica, per una distanza punta-CNT  $d \approx 500 \text{ nm}$ , a pressione di  $10^{-8} \text{ mbar}$  e a temperatura ambiente; dopo una prima risalita (regime a bassa corrente) un resistore con grande resistenza limita il regime di emissione (saturazione). (b): alla curva sperimentale relativa allo sweep 4 sono sovrapposti il fit FN (linea nera) e il fit FN modificato dalla presenza della resistenza  $R$  (linea rossa), il cui valore stimato è intorno a  $80 \text{ M}\Omega$ .

In tal caso si presenta un fenomeno differente rispetto alle misure precedenti. Ad una corrente di circa  $0,1 \mu\text{A}$ , corrispondente a una tensione di  $50 \text{ V}$ , nelle caratteristiche I-V avviene un cambiamento del meccanismo di conduzione: il regime di FE è seguito da un aumento della corrente puramente ohmico. Un modello di Fowler-Nordheim corretto con una resistenza in serie riproduce scarsamente le curve I-V. In riferimento al modello circuitale considerato, sopra a  $0,1 \mu\text{A}$ , il dispositivo di field emission sembra essere rimpiazzato da un resistore con grande resistenza. Ciò sembra indicare che le misure sono state effettuate su una regione povera di CNT o con CNT danneggiati dallo stress elettrico precedente e con capacità di FE ridotta. Tale ipotesi è supportata

dall'osservazione, tramite analisi SEM, di piccole aree del campione con CNT completamente rimossi o semplicemente accorciati dopo uno stress elettrico non controllato. La figura 5.11 mostra aree (in nero) dove i CNT sono stati completamente rimossi dal passaggio di una corrente non controllata durante vari tentativi di fissare i giusti parametri per le misure di mappe di field emission.

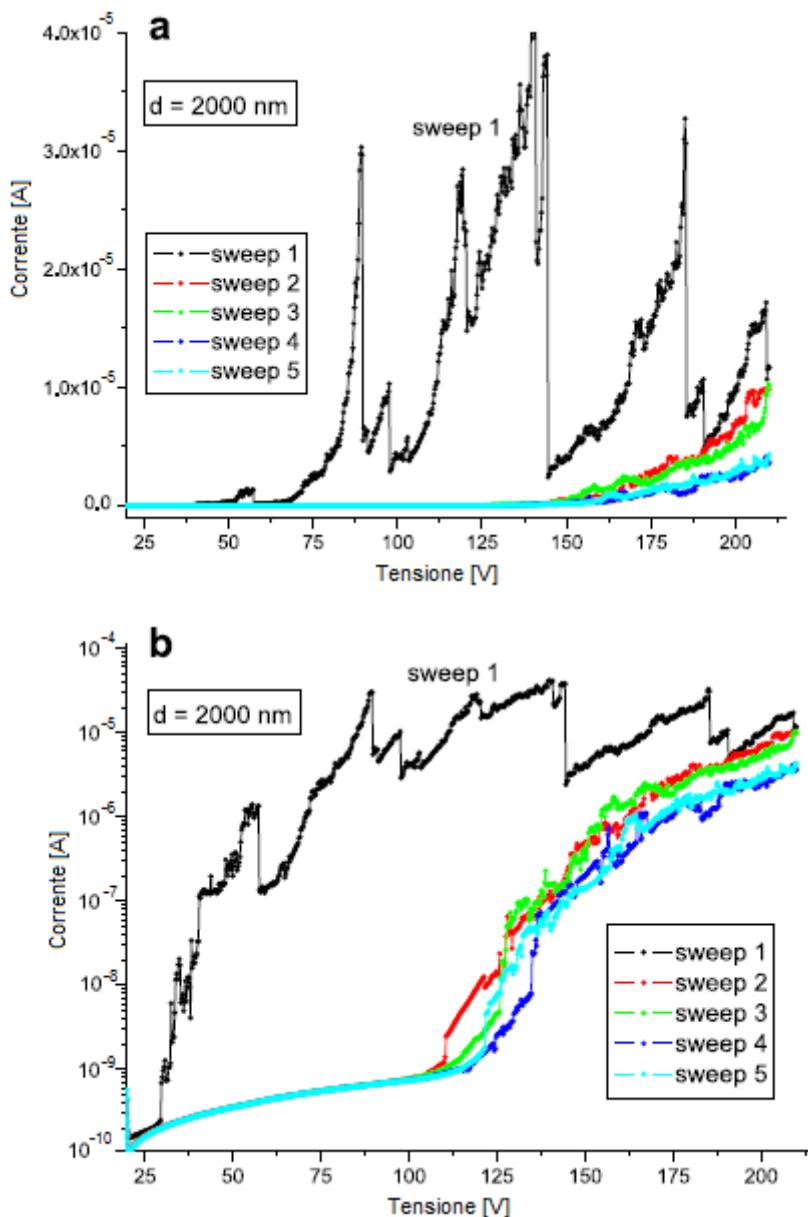


**Fig. 5.11** – Immagine SEM del campione. Si notano delle aree in cui i CNT sono stati strappati o distrutti a causa dello stress elettrico.

### 5.1.1 Stabilizzazione elettrica

Sistematicamente è stato osservato che i primi sweep su zone vergini del campione hanno un effetto di condizionamento positivo: nelle caratteristiche I-V si osservano dei cambiamenti irreversibili che conducono ad una stabilizzazione.

Un esempio è riportato in figura 5.12: durante il primo sweep si osserva un innalzamento repentino della corrente intorno a 30 V, nel range dei  $\mu$ A si verificano dei crolli in corrente, fino a un ordine di grandezza, ed a 210 V il suo valore è di circa 17  $\mu$ A; gli sweep successivi mostrano un comportamento completamente differente, con tensione di turn-on maggiore (110-115 V) e corrente considerevolmente più bassa (più alta è la tensione, minore è la differenza in corrente).



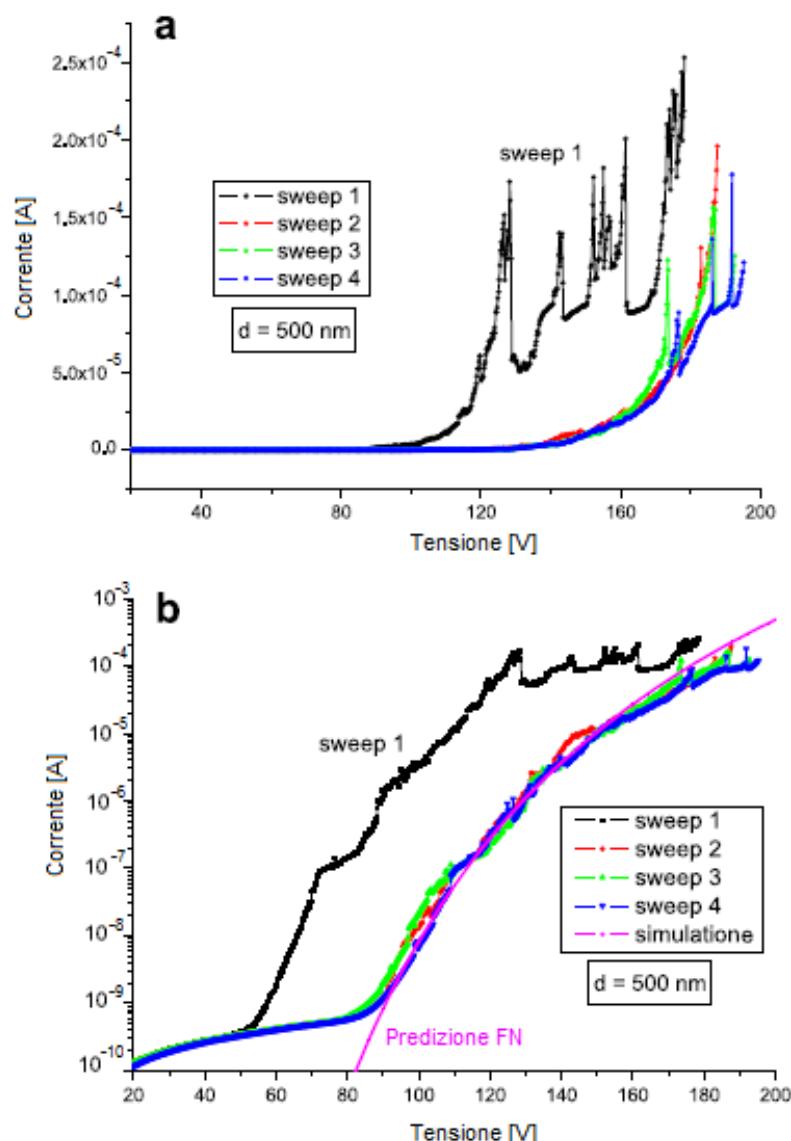
**Fig. 5.12** – Condizionamento elettrico, per una distanza punta-CNT  $d \approx 2 \mu\text{m}$ , a pressione di  $10^{-8}$  mbar e a temperatura ambiente: dopo lo stress elettrico la corrente emessa si stabilizza. (a): corrente in scala lineare; (b) corrente in scala logaritmica.

Per gli sweep 2 e 3, a 210 V, la corrente misurata è di  $10 \mu\text{A}$ ; mentre negli sweep 4 e 5 essa si dimezza ( $\sim 4 \mu\text{A}$ ). La corrente più alta dello sweep 1 può essere attribuita a un singolo (o a pochi) CNT(s) con FE dominante; una corrente dell'ordine di  $1 \mu\text{A}$  potrebbe degradare gradualmente tale(i) tubo(i), fino a una completa distruzione.

Altri meccanismi coinvolti nel condizionamento elettrico sono soprattutto il *desorbimento di adsorbi*, causato dal riscaldamento dei CNT, variazioni topografiche dovute all'allungamento dei CNT e alla ri-orientazione, pulitura, etc. In particolare, alla superficie dei CNT sono sempre presenti adsorbi, come differenti tipi di gas, che

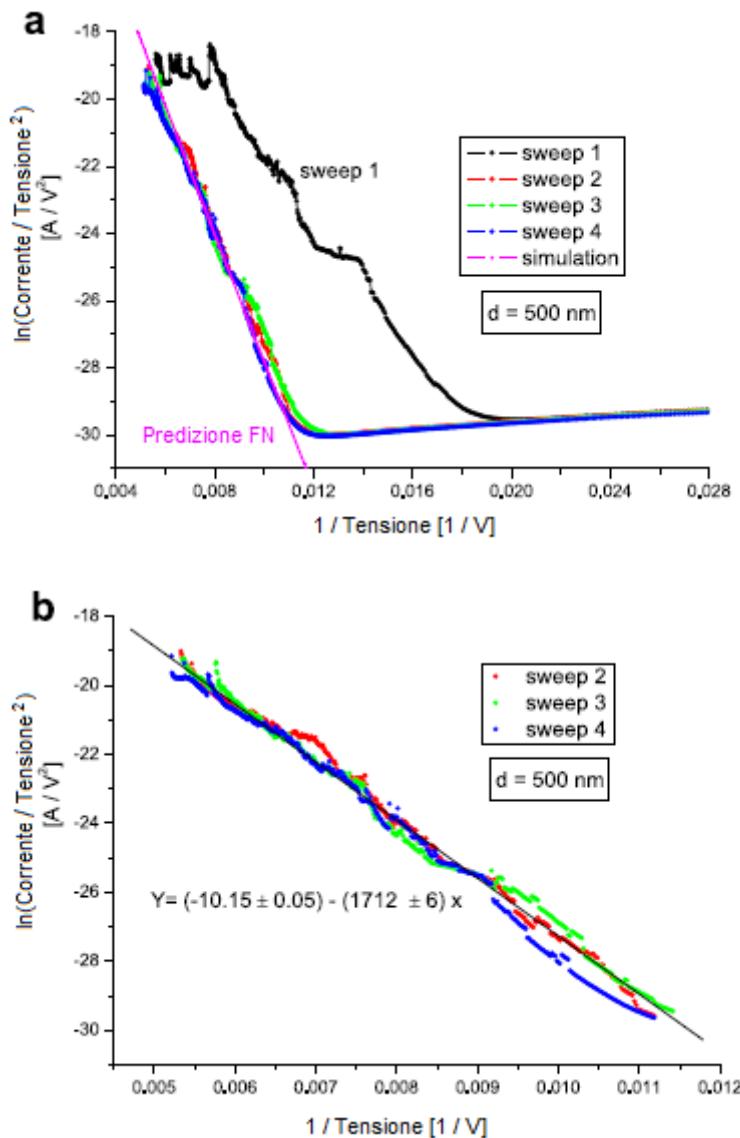
creano nanoprolusioni, cioè regioni di funzione lavoro ridotta e fattore di amplificazione crescente, dove la field emission avviene per campi elettrici minori [3]. La formazione e la diffusione dalla superficie, dovuta al campo elettrico, di queste nanoprolusioni può causare le instabilità osservate della corrente di FE. A grandi correnti, la temperatura locale diventa abbastanza alta da evaporare qualcuno degli adsorbiti, provocando crolli nella corrente di FE. Solitamente, la FE diventa più stabile dopo il primo sweep; raramente il processo di stabilizzazione richiede ulteriori sweep.

Un secondo esempio è mostrato in figura 5.13.



**Fig. 5.13** – Condizionamento elettrico, per una distanza punta-CNT  $d \approx 500 \text{ nm}$ , a pressione di  $10^{-8} \text{ mbar}$  e a temperatura ambiente: le instabilità si riducono dopo il primo sweep. (a): corrente in scala lineare; (b) corrente in scala logaritmica.

In figura 5.14 è enfatizzato come, dopo il condizionamento elettrico, il grafico FN evolve verso una linea retta.



**Fig. 5.14** – Condizionamento elettrico, per una distanza punta-CNT  $d \approx 500\text{nm}$ , a pressione di  $10^{-8}$  mbar e a temperatura ambiente: le instabilità si riducono dopo il primo sweep. (a): grafico FN; (b) grafico FN con fit lineare per gli sweep 2, 3 e 4.

A parte le fluttuazioni, le pendenze dei grafici FN per lo sweep 1 e per quelli successivi sono confrontabili. Ciò indica che il fattore di amplificazione del campo e la funzione lavoro rimangono gli stessi per ambedue i casi. Il coefficiente angolare del plot FN, ottenuto fittando insieme gli sweep 2,3 e 4, può essere usato per stimare il fattore di amplificazione del campo, che risulta  $\gamma \approx 23$ .

Nelle figure 5.13 (b) e 5.14 (a), la linea sovrapposta (magenta) è riferita alla predizione della simulazione basata sul modello base di Fowler-Nordheim (equazione (4.8)), discussa precedentemente. Ad alte correnti si osserva una piccola discrepanza tra i dati sperimentali e quelli simulati, in quanto nella simulazione non è stata inclusa la resistenza in serie.

### 5.1.2 Fattore di amplificazione del campo

Il fattore di amplificazione del campo  $\gamma$  permette di qualificare gli emettitori di campo; esso dipende fortemente dall'apparato di misura ed è possibile un confronto significativo dei valori che assume solo quando le misure sono effettuate sotto le stesse condizioni sperimentali [4].

Nelle precedenti misure,  $\gamma$  è stato valutato dal coefficiente angolare della linea retta che interpola i dati sperimentali nei grafici FN:

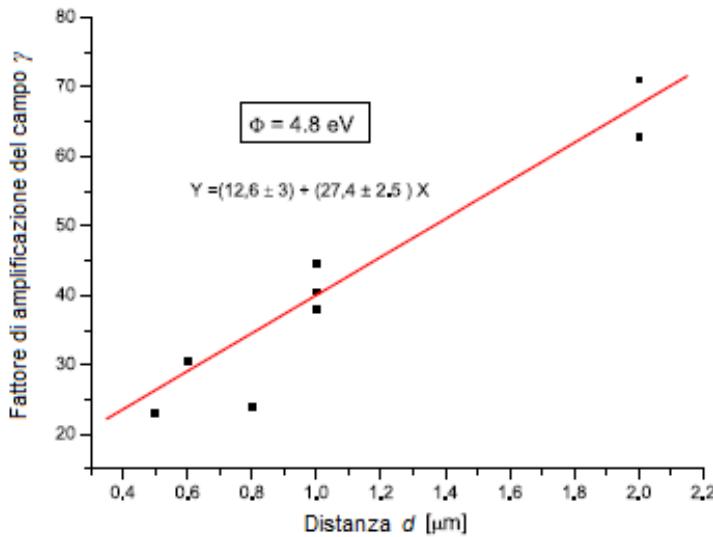
$$\gamma = -\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}dk_{eff}}{m}, \quad (5.2)$$

assumendo  $\phi = 4,8$  eV e  $k_{eff} = 1,6$ .

Il fattore di amplificazione è una funzione crescente della distanza  $d$  tra gli elettrodi e, poiché le misure effettuate sono state realizzate per piccole distanze (0,5-2 $\mu$ m), i valori di  $\gamma$  piuttosto alti sono dovuti, probabilmente, alla lunghezza cospicua dei nanotubi analizzati. I valori riportati in letteratura vanno da alcune centinaia a diverse migliaia, ma a distanze tra gli elettrodi molto maggiori [5].

Sul campione analizzato ci si può aspettare un effetto di schermo del campo elettrico significativo dovuto all'alta densità dei CNT (il campo elettrico sull'apice di un CNT è schermato dai CNT vicini); è stato dimostrato che la condizione ottimale per un'alta emissione è una distanza tra i tubi pari a due volte la lunghezza del CNT [6].

Per investigare sulla dipendenza del fattore di amplificazione dalla distanza tra gli elettrodi, si è stimato  $\gamma$  per vari valori di  $d$ . Malgrado l'incertezza sulla distanza, è stato riscontrato un aumento monotono di  $\gamma$  con la distanza  $d$  ( $\gamma \sim 60-70$  a 2 $\mu$ m), come mostrato in figura 5.15.



**Fig. 5.15** – Fattore di amplificazione del campo in funzione della distanza  $d$  tra gli elettrodi.

L'estrapolazione lineare a valori di  $d$  maggiori fornisce valori di  $\gamma$  più grandi di quelli riportati in letteratura [7].

### 5.1.3 Workfunction

L'intercetta della linea retta FN con l'asse y può essere usata per stimare la funzione lavoro  $\phi$ :

$$\phi = \frac{|m|e^{\frac{y_0}{2}}}{\sqrt{\pi ab}} \cdot \frac{1}{r_{eff}}. \quad (5.3)$$

La formula (5.3) richiede una conoscenza accurata dell'area emettitrice e dell'intercetta  $y_0$  (il fattore esponenziale rende  $\phi$  molto sensibile a  $y_0$ ). Entrambi questi parametri solitamente sono soggetti a grande incertezza e la (5.3) fornisce una stima di  $\phi$  molto approssimata. Inversamente, data  $\phi$ , si può utilizzare  $y_0$  per stimare l'area emettitrice effettiva. In base a ciò, considerando i dati sperimentali di figura 5.14 (b) e assumendo  $r_{eff} = 290$  nm, come nella simulazione, si è stimato  $\phi \approx 3.5$  eV o, con  $\phi = 5$  eV, si è stimato  $r_{eff} = 200$  nm.

Si noti inoltre che  $\phi$  può variare attraverso il film e può essere affetto dalla presenza di adsorpati in superficie o di difetti.

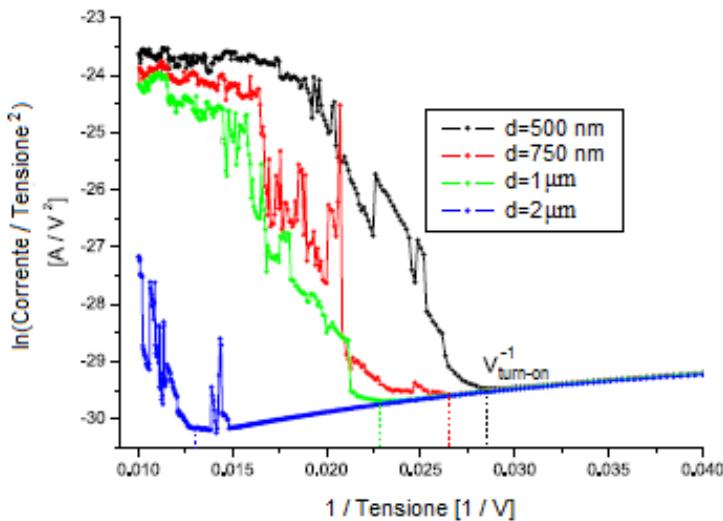
### 5.1.4 Campo di turn-on

Per confrontare in modo significativo gli emettitori di campo, solitamente ci si riferisce ai *campi di turn-on* e *di threshold* (soglia), che sono definiti come i campi macroscopici necessari per ottenere densità di corrente rispettivamente di  $10 \mu\text{Acm}^{-2}$  e  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  (densità di corrente richieste per accendere o saturare un pixel in un display).

In mancanza di una valutazione precisa della densità di corrente, è possibile adottare una definizione differente del campo di turn-on: si definisce la tensione di turn-on come quella tensione corrispondente al minimo del ginocchio verso l'alto della curva nel grafico FN, cioè quella tensione corrispondente all'innescamento del regime di emissione Fowler-Nordheim, e poi da essa si stima il campo di turn-on macroscopico [8]:

$$E_{turn-on} = \frac{V_{turn-on}}{k_{eff} d} . \quad (5.4)$$

In riferimento alla figura 5.16, prima è stata stimata  $V_{turn-on}^{-1}$  e poi da essa è stato calcolato  $E_{turn-on}$ .



**Fig. 5.16** – Valutazione del potenziale di turn-on dai plot FN per diverse distanze punta-CNT, a pressione di  $10^{-3}$  mbar e a temperatura ambiente. Il potenziale di turn-on corrisponde al punto di minimo del ginocchio.

Nel realizzare tali misure, si è partito da una distanza punta-campione  $d = 1 \mu\text{m}$  e poi si è spostato il campione per step fissi. Per confidare solo su questi movimenti (movimenti

relativi) e non sulla reale distanza  $d$  tra punta e campione, il campo di turn-on (assunto costante sul range di  $d$ ) è stato stimato mediante un metodo differenziale, come:

$$E_{turn-on} = \frac{1}{k_{eff}} \cdot \frac{\partial V_{turn-on}}{\partial d}. \quad (5.5)$$

Poiché la distanza  $d$  è un parametro poco affidabile, nell'analisi quantitativa fatta essa è stata trascurata facendo riferimento agli step del piezoelettrico che muove il campione.

Un grafico di  $V_{turn-on}$  come funzione di  $d$  (vedi Fig. 5.17) può essere d'aiuto nel valutare la derivata, che è uguale al coefficiente angolare della linea retta di fit.

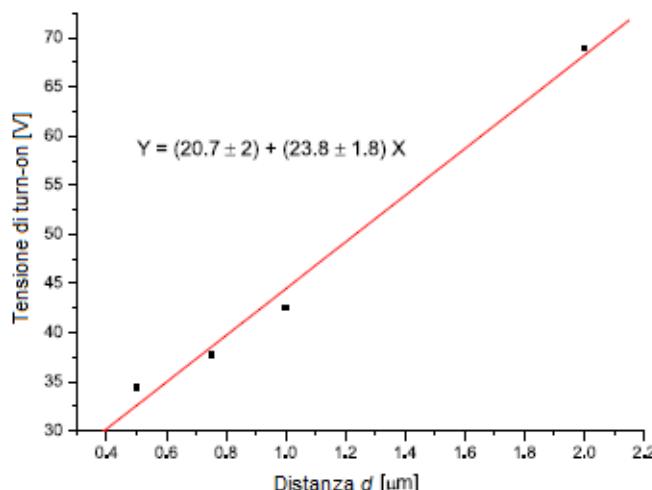


Fig. 5.17 – Tensione di turn-on in funzione della distanza punta-CNT.

Questo algoritmo fornisce  $E_{turn-on} \approx 15 \text{ V}/\mu\text{m}$ , un buon risultato considerando l'effetto di schermo, ed in accordo con i valori ottenuti su film di MWNT simili [9].

### 5.1.5 Cattura di CNT

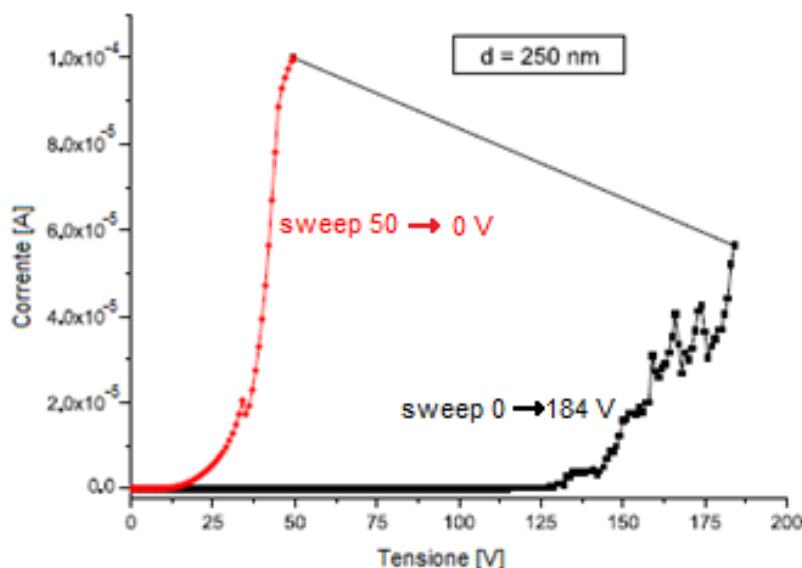
La tensione di polarizzazione induce uno stress meccanico considerevole su un emettitore di sezione nanometrica, ed anche un campo elettrico di pochi  $\text{V}/\mu\text{m}$  è sufficiente a deflettere e allungare i nanotubi di carbonio [1]. La forza applicata durante uno sweep può essere sufficiente a ri-orientare o anche a staccare i nanotubi. A volte, per ovviare a questo problema, si deposita uno strato metallico, Ta per esempio, sotto al catalizzatore in modo da garantire un ancoraggio elettrico e meccanico migliore dei nanotubi al substrato; nella fase di crescita dei campioni analizzati non si è ricorso a tale trucco.

I nanotubi più lunghi, attirati verso la punta AFM a causa dell'applicazione del campo elettrico, ancora attaccati al substrato o staccati da esso, ma ancora in contatto elettrico con il film (poiché parzialmente immersi in esso), possono creare un cammino conduttivo tra la punta e il film. Tale fenomeno è stato osservato sistematicamente per  $d \leq 350$  nm verso tensioni alte. Un esempio è mostrato in figura 5.18: a 184 V, quando si ha una corrente di 57  $\mu$ A, uno o più CNT si sono attaccati alla punta AFM, generando un cammino resistivo basso tra la punta e il film e provocando un salto in corrente al suo valore di compliance (10<sup>-4</sup>A); durante lo sweep di ritorno, sotto a 50 V, la punta è rimasta in contatto elettrico con la superficie del film di CNT.

La forza tensile applicata dal campo elettrico  $E_S$  su un'area infinitesima  $dA$  può essere espressa come:

$$dT = \frac{\varepsilon_0 E_S^2 dA}{2}. \quad (5.6)$$

Con i parametri dell'esperimento riportato in figura 5.18, risulta  $E_S \approx \gamma V/dk \approx 1,4 \times 10^4$  V/ $\mu$ m, da cui si ottiene che lo stress applicato è di circa  $8,7 \times 10^{-4}$  N/ $\mu$ m<sup>2</sup>. Quindi, in corrispondenza della tensione a cui fallisce l'emettitore, la forza tensile su un tipico nanotubo di diametro 30 nm è di circa 2,5  $\mu$ N.



**Fig. 5.18** – Caratteristica I-V in cui uno o più nanotubi si sono attaccati alla punta AFM; ciò avviene ad una tensione di 184 V generando un cortocircuito tra la punta e il film di CNT. La curva in rosso è quella misurata con la punta AFM in contatto con il film di CNT. La compliance in corrente della SMU è 10<sup>-4</sup> A.

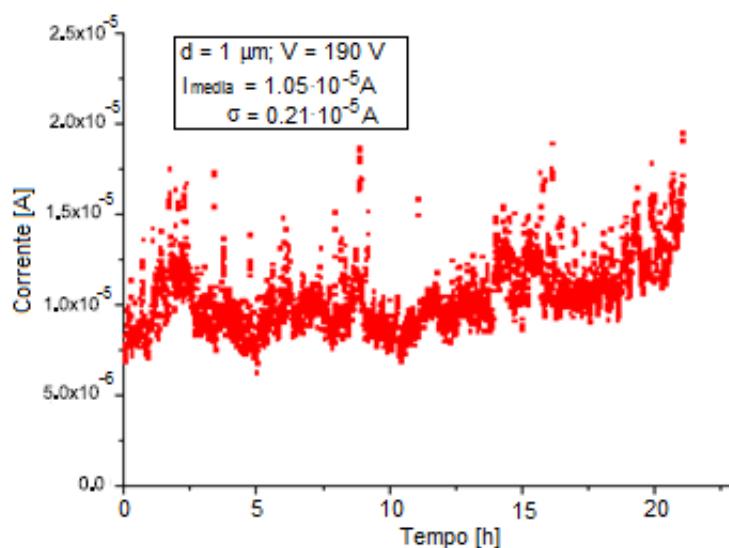
## 5.2 Stabilità nel tempo

Lo studio della corrente emessa in funzione del tempo è molto importante per l'utilizzo dei nanotubi di carbonio in applicazioni tecnologiche [10].

La stabilità di field emission è stata misurata su periodi di varie ore, sia nel regime di alta corrente sia in quello di bassa corrente.

E' noto che i nanotubi singoli hanno instabilità alta rispetto a film densi di CNT, dove la corrente è mediata su un numero molto alto di emettitori [11]. Poiché nel sistema di misura utilizzato, alla corrente contribuisce un numero limitato, ma anche alto di emettitori, per "effetto di insieme" ci si può aspettare una buona stabilità.

In figura 5.19 è riportato il risultato ottenuto nel regime di alta corrente ( $\sim 10^{-5}$  A) o regime di saturazione: la corrente è stata monitorata ogni 20 s sotto una tensione di polarizzazione continua di 190 V; su un periodo di circa 24 h è stata ottenuta una stabilità veramente buona con fluttuazioni del 20%.

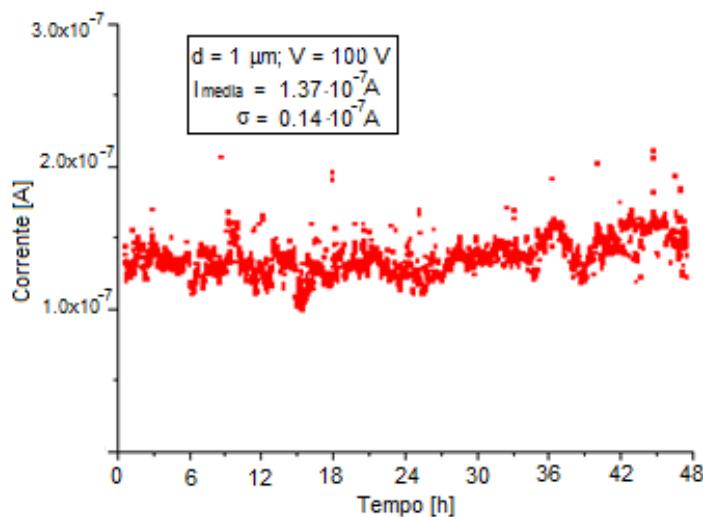


**Fig. 5.19** – Corrente di FE in funzione del tempo, per una tensione di polarizzazione di 190 V, a distanza punta-campione di 1  $\mu$ m, a pressione  $10^{-7}$  mbar e a temperatura ambiente.

Far operare i nanotubi nel regime di saturazione della corrente è sempre rischioso, poiché la corrente di saturazione è un indice della potenza dissipata e perciò di possibile degradazione; ciò sembra non essere avvenuto durante le misure effettuate, confermando l'alta robustezza dei MWNT analizzati.

Nel regime di non-saturazione e a corrente bassa ( $\sim 10^{-7}$  A), non è stato osservato nessun cambiamento di comportamento della corrente emessa su un periodo di 48 h,

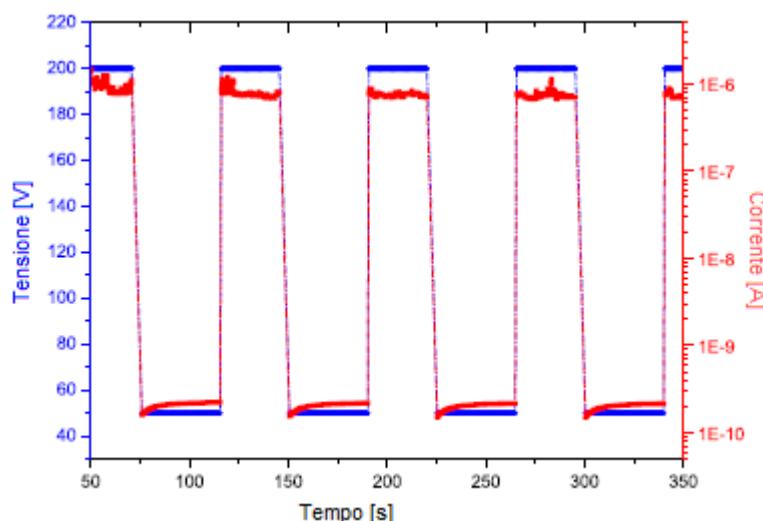
come mostrato in figura 5.20 (dove la corrente è stata misurata ogni 40 s).



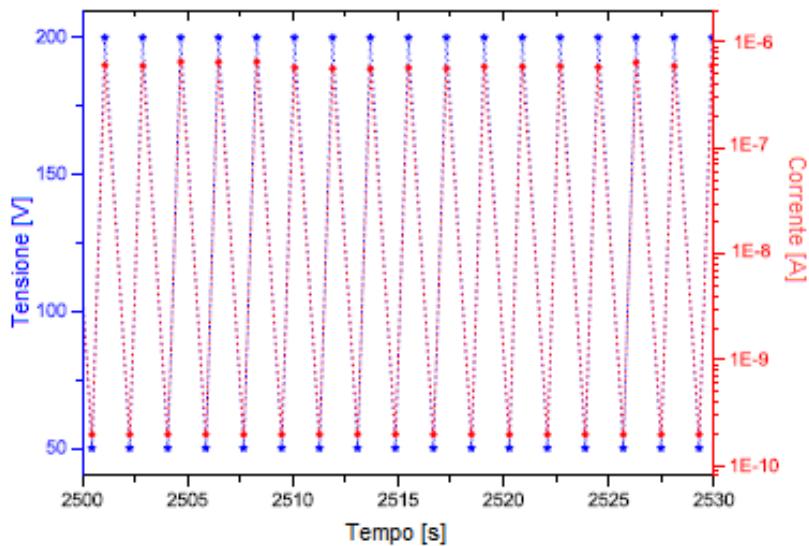
**Fig. 5.20** – Corrente di FE in funzione del tempo, per una tensione di polarizzazione di 100 V, a distanza punta-campione di 1  $\mu$ m, a pressione  $10^{-7}$  mbar e a temperatura ambiente.

In tal caso si sono ottenute fluttuazioni del 10%, un notevole risultato a confronto delle instabilità riportate in letterature che nello stesso regime presentano fluttuazioni del 30-40 % [12]. L'aumento delle fluttuazioni in corrente all'aumentare della tensione di polarizzazione è concorde con il modello circuitale del sistema di misura utilizzato; la resistenza in serie genera maggiori fluttuazioni a tensioni alte.

Per indagare sulla stabilità di FE a potenziale variabile è stata misurata, per alcune ore, la corrente come funzione di un potenziale ad impulsi a bassa frequenza e di un potenziale ad intermittenza; i risultati ottenuti sono mostrati nelle figure 5.21 e 5.22.



**Fig. 5.21** – Corrente di FE sotto l'applicazione di un potenziale ad impulsi, a pressione  $10^{-7}$  mbar e a temperatura ambiente.



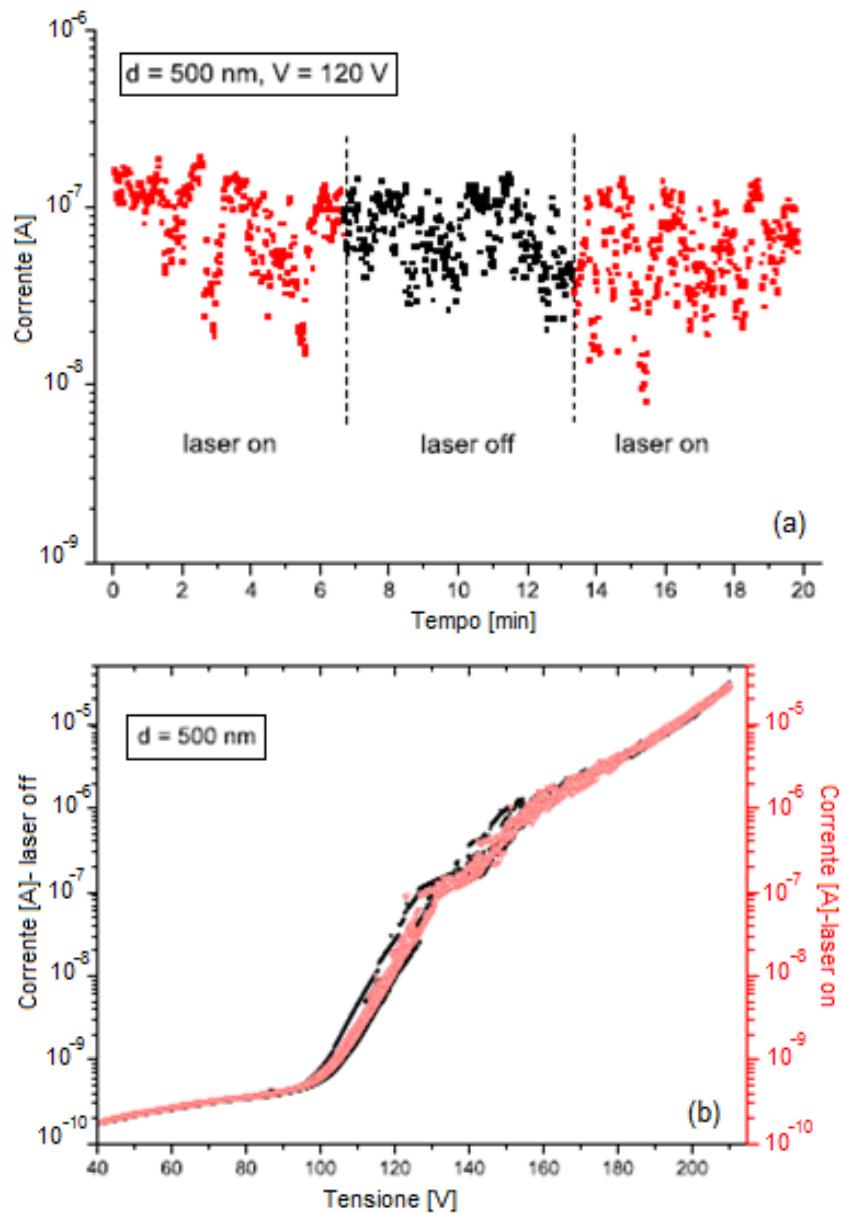
**Fig. 5.22** – Corrente di FE sotto l'applicazione di un potenziale ad intermittenza, a pressione  $10^{-7}$  mbar e a temperatura ambiente.

Dalle misure effettuate è risultato che, su un tempo di circa 3 h, la corrente di field emission segue molto bene le variazioni del potenziale applicato.

### 5.3 FE sotto irradiazione laser

Gli effetti di irradiazione laser sulla FE da MWNT è molto interessante per lo studio delle loro proprietà optoelettroniche e per la loro possibile applicazione nei rivelatori di radiazione. In letteratura è riportato che la corrente emessa aumenta all'aumentare della durata dell'irraggiamento (dopo 6 min di irraggiamento con un laser continuo di lunghezza d'onda di 633 nm, con dimensione dello spot di 5 mm e con potenza di 5 mW) [13].

Per indagare sugli effetti dovuti al laser, si è confrontato la corrente di FE con e senza irradiazione su varie posizioni e dopo il condizionamento elettrico. In questo tipo di esperimenti, sono stati usati laser di lunghezze d'onda di 655 nm e di 670 nm, con potenza di 5 mW e con una dimensione dello spot di circa 5 mm (l'intensità era ben sotto la soglia di distruzione dei CNT). Confrontando i segnali con e senza irradiazione (il fascio del laser era sempre parallelo alla superficie del campione) non si è trovata nessuna differenza significativa, sia in funzione della durata dell'irradiazione, sia in funzione della tensione di polarizzazione applicata (vedi Fig. 5.23).

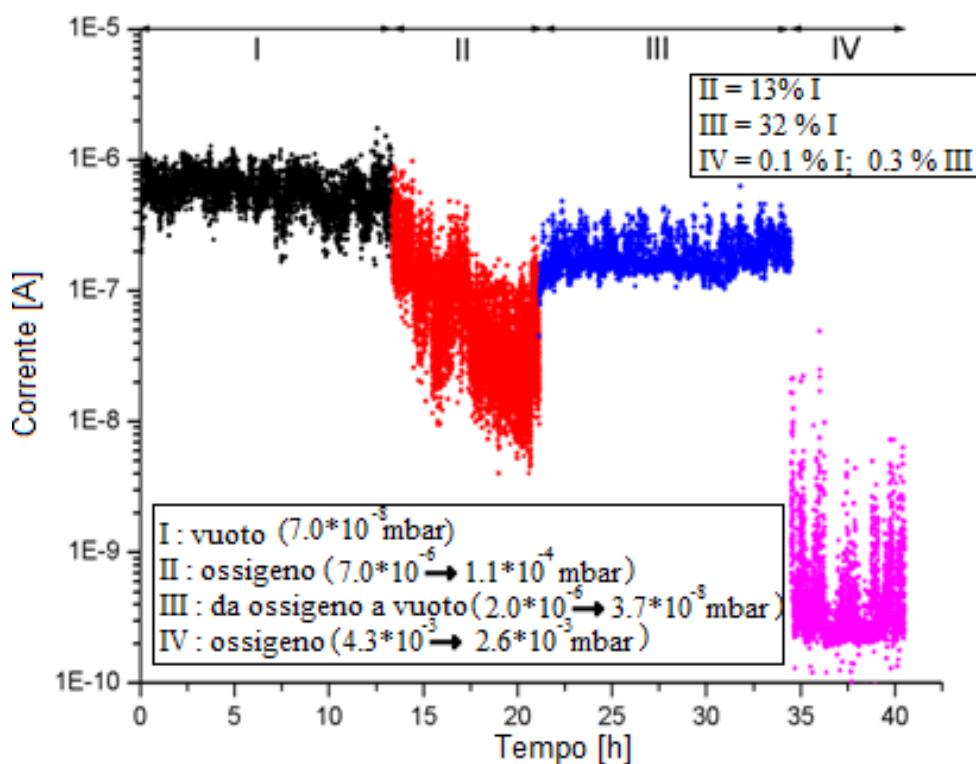


**Fig. 5.23** – (a): corrente di FE misurata ad una data distanza e ad una data tensione con e senza irradiazione laser della superficie emettitrice; (b): caratteristica I-V con e senza irradiazione laser della superficie emettitrice. Vari sweep in tensione non mostrano nessuna significativa differenza della corrente di FE.

## 5.4 FE in gas

Con una serie di esperimenti si è provato ad indagare sull'effetto di vari gas sulla field emission da MWNT. Un tale studio è interessante per diverse potenziali applicazioni, come l'utilizzo dei nanotubi di carbonio nella realizzazione di misuratori di pressione. In letteratura è riportato che l'acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) aumenta l'emissione, mentre l'ossigeno ( $\text{O}_2$ ) la sopprime drasticamente [14].

Con una tensione di polarizzazione di 115 V e ad una distanza tra punta e campione di 1  $\mu\text{m}$ , partendo da un vuoto di  $10^{-8}$  mbar si è flussato ossigeno ( $\text{O}_2$ ) nella camera di misura dell'AFM fino alla pressione di  $10^{-4}$  mbar. Dai dati riportati in figura (5.24) si nota un effetto di soppressione della FE all'aumentare della pressione. Successivamente è stato ristabilito un vuoto di  $10^{-8}$  mbar, ma non si è ottenuto un recupero totale della FE originaria, come se ci fosse un ricordo dell'effetto dell'ossigeno. Riflussando nuovamente ossigeno fino ad una pressione di  $10^{-3}$  mbar si è ottenuto che l'effetto di soppressione di questo gas sulla FE è netto: quindi l'ossigeno sopprime la FE, coerentemente con i risultati riportati in letteratura.



**Fig. 5.24** – Effetto di  $\text{O}_2$  sulla corrente di field emission;  $V = 115$  V,  $d = 1\mu\text{m}$ , temperatura ambiente.

Ripetendo lo stesso esperimento in azoto ( $\text{N}_2$ ) si è osservato che l'effetto di tale gas sulla FE è quello di soppressione, anche se in percentuale minore rispetto all'effetto dell'ossigeno (vedi Fig. 5.25).

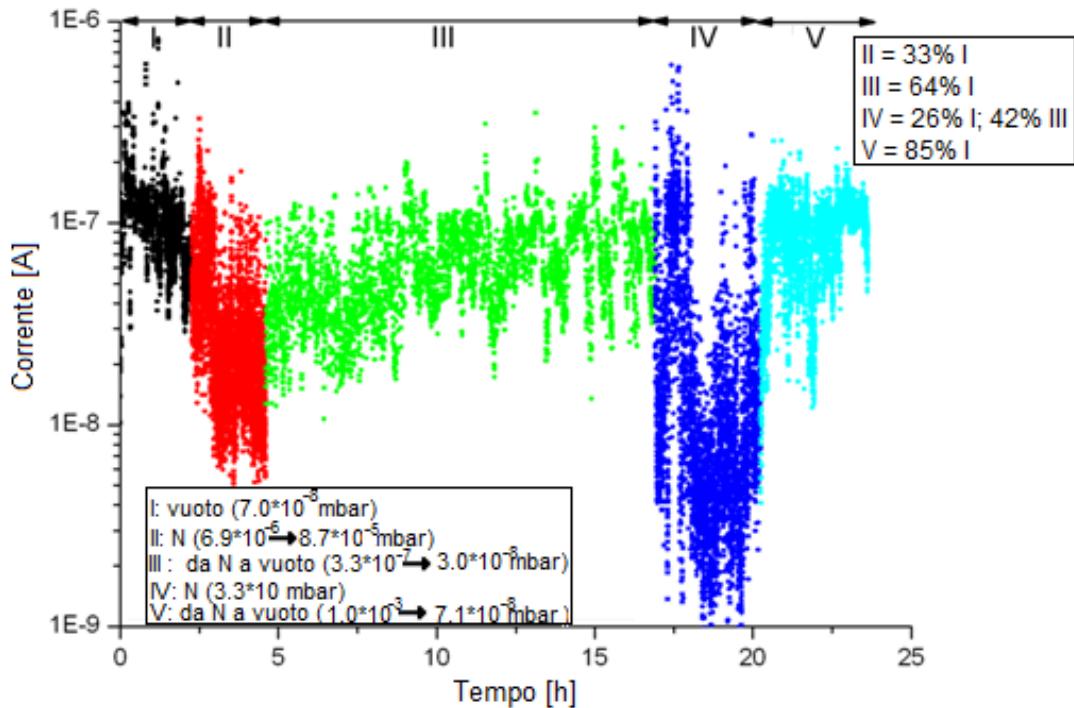


Fig. 5.25 – Effetto di N sulla corrente di field emission;  $V = 115$  V,  $d = 1\mu\text{m}$ , temperatura ambiente.

Esperimenti analoghi sono stati eseguiti in elio (He) e in anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) ottenendo sempre una soppressione della FE rispetto al vuoto.

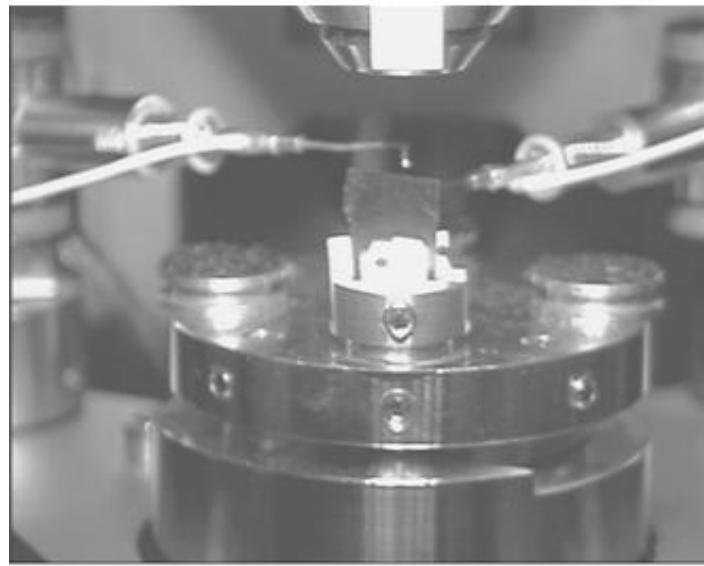
Studi più sistematici sono ancora in corso di realizzazione; ad esempio si sta studiando la FE dopo che il campione è stato mantenuto in un ambiente con un certo gas (gas adsorbito) per un fissato periodo.

## 5.5 FE in SEM

Presso il Dipartimento di Fisica dell’Università degli Studi di L’Aquila, avendo la possibilità di poter disporre di un SEM ad emissione di campo dotato di due nanomanipolatori sui quali montare delle punte, sono state effettuate misure di field emission sotto controllo visivo della superficie del campione di CNT prima e dopo ogni misura effettuata.

L’elaborazione dei dati ottenuti è attualmente in corso ed è oggetto di un articolo in preparazione. In questo paragrafo vengono mostrati e discussi alcuni dei principali risultati.

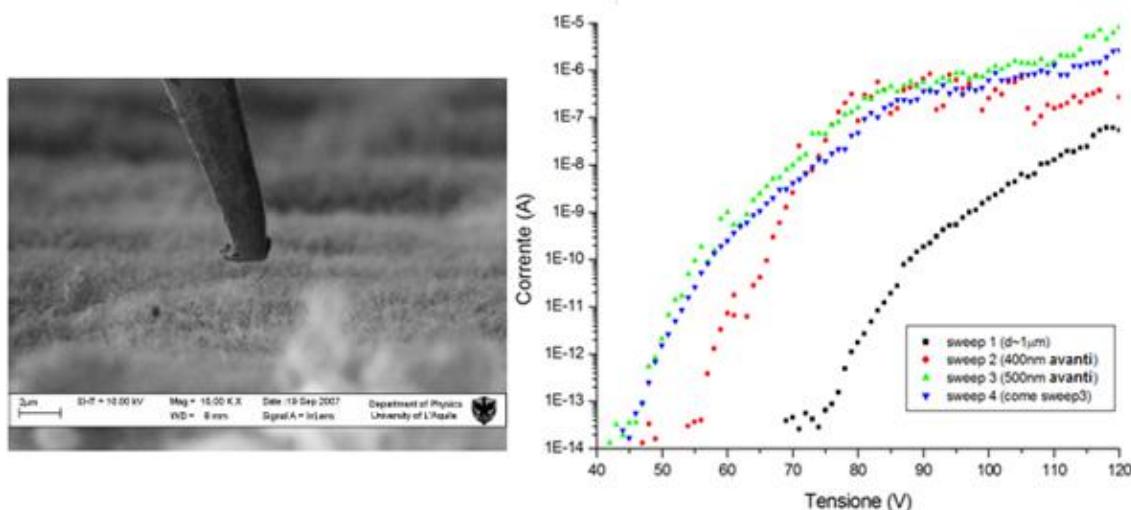
In figura 5.26 è mostrata un’immagine del supporto del campione nel SEM e dei due nanomanipolatori.



**Fig. 5.26** – Immagine del porta campione e dei due nanomanipolatori nel SEM.

In tal caso, l'apparato di misura è costituito dall'accoppiamento del SEM con l'Analizzatore di Parametri di Semiconduttori Keithley 4200-SCS utilizzato nelle precedenti misure.

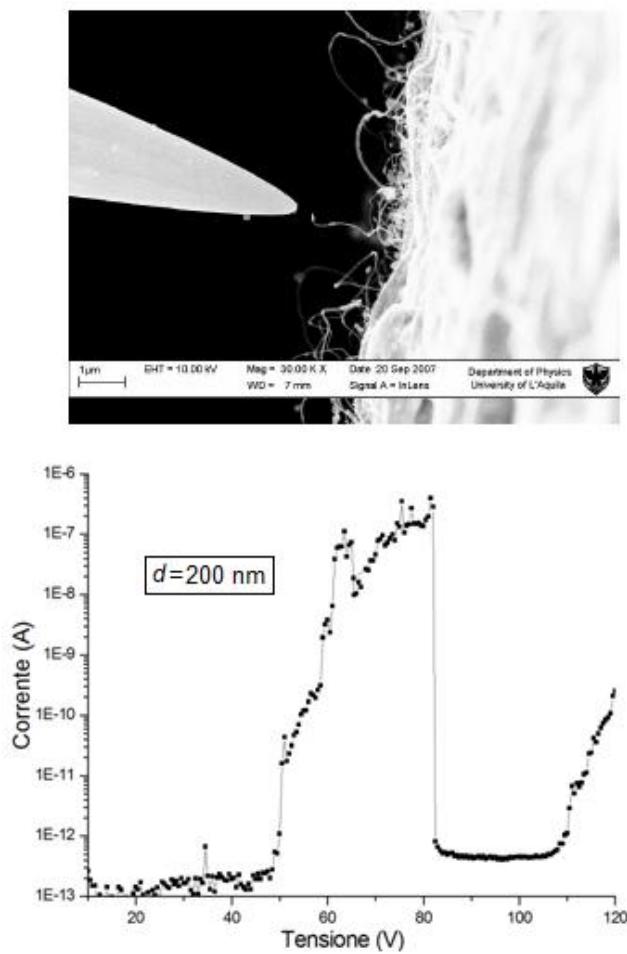
Montando sui nonomanipolatori delle punte di tungsteno (una funzionante da anodo e l'altra da contatto col campione), sono state effettuate misure di FE da un “tappeto” di MWNT su film di Al depositato su un substrato di Si-SiO<sub>2</sub>, al variare della distanza punta-campione (vedi Fig. 5.27), in alto vuoto ( $10^{-6}$  Torr) e a temperatura ambiente.



**Fig. 5.27** – A sinistra: immagine SEM della punta sul campione prima della misura di FE; a destra: FE dal tappeto di MWNT al variare della distanza punta-campione, alla pressione di  $10^{-6}$  mbar e a temperatura ambiente.

Non essendo stato possibile stimare con precisione la distanza effettiva punta-campione si è preferito far riferimento alle distanze relative tra i vari passi effettuati. Come si nota, al diminuire della distanza punta-campione la FE si innesca a tensioni di polarizzazioni minori. La connessione del Keithley al SEM è stata realizzata con cavi triassiali a basso rumore e questo ha consentito di misurare correnti fino a qualche decina di fA. Il grafico in figura 5.27 mostra la crescita quasi esponenziale della corrente su 5-6 ordini di grandezza.

Per indagare sulla field emission da un singolo MWNT, si è montato sul nanomanipolatore funzionante da catodo, una punta di tungsteno ricoperta di nichel utilizzato come catalizzatore per la crescita di “ciuffi” di MWNT. Tale punta costituisce il campione con gli emettitori. Posizionando l'altra punta in corrispondenza di un singolo MWNT ad una distanza di circa 200 nm (vedi Fig. 5.28 (a)), è stata effettuata una misura di FE, il cui risultato è riportato in figura 5.28 (b).

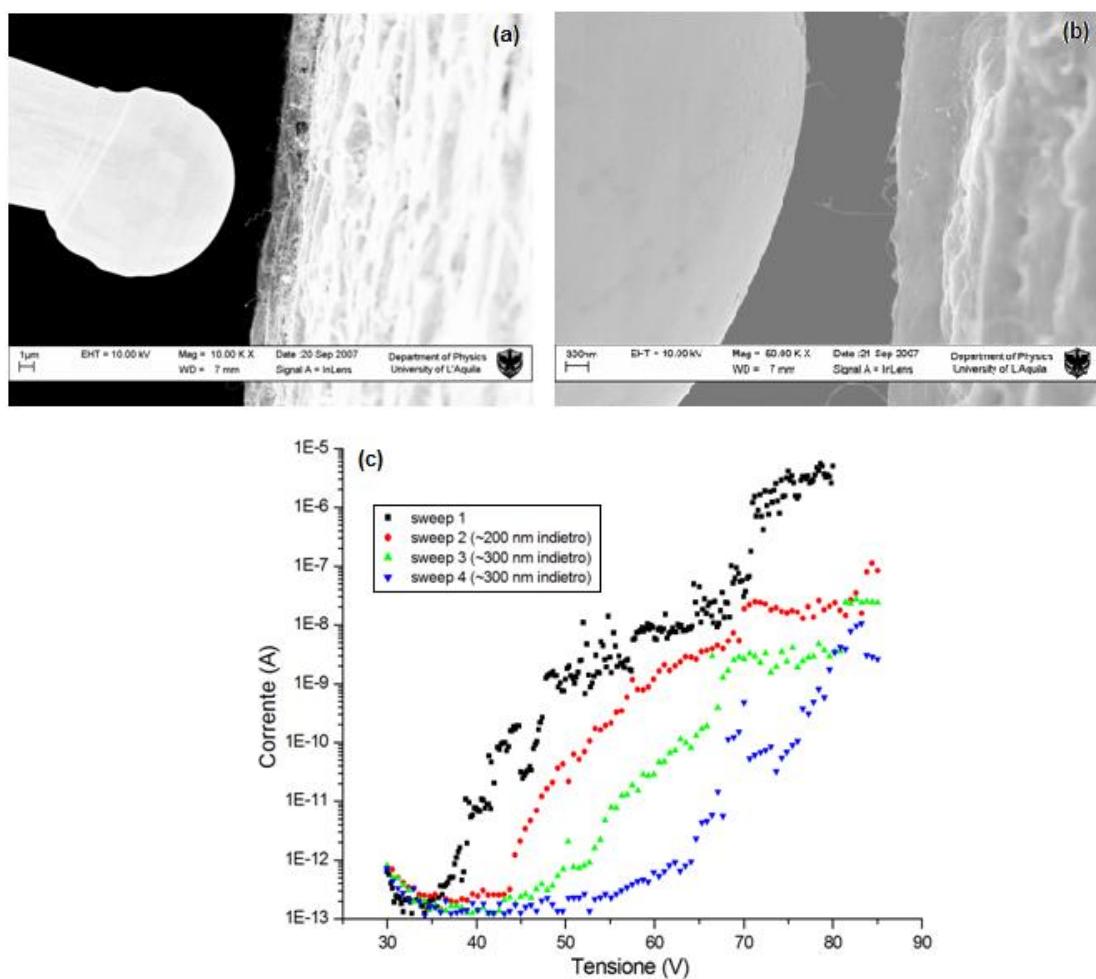


**Fig. 5.28** – In alto: immagine SEM della punta su un singolo MWNT prima della misura di FE; in basso: FE dal singolo MWNT ad una distanza di circa 200 nm, alla pressione di  $10^{-6}$  mbar e a temperatura ambiente.

Come si nota, ad una tensione poco più di 80 V si ha un crollo in corrente, dovuto probabilmente alla distruzione del singolo MWNT ad alte correnti; la corrente emessa successivamente ad una tensione di circa 110 V può essere attribuita a qualche nanotubo nei dintorni che a tensioni alte entra nel regime di Fowler-Nordheim.

Successivamente, durante una misura di FE, l'estremità della punta, per scarica elettrica, si è danneggiata e arrotondata, assumendo la forma mostrata dall'immagine SEM in figura 5.29(a).

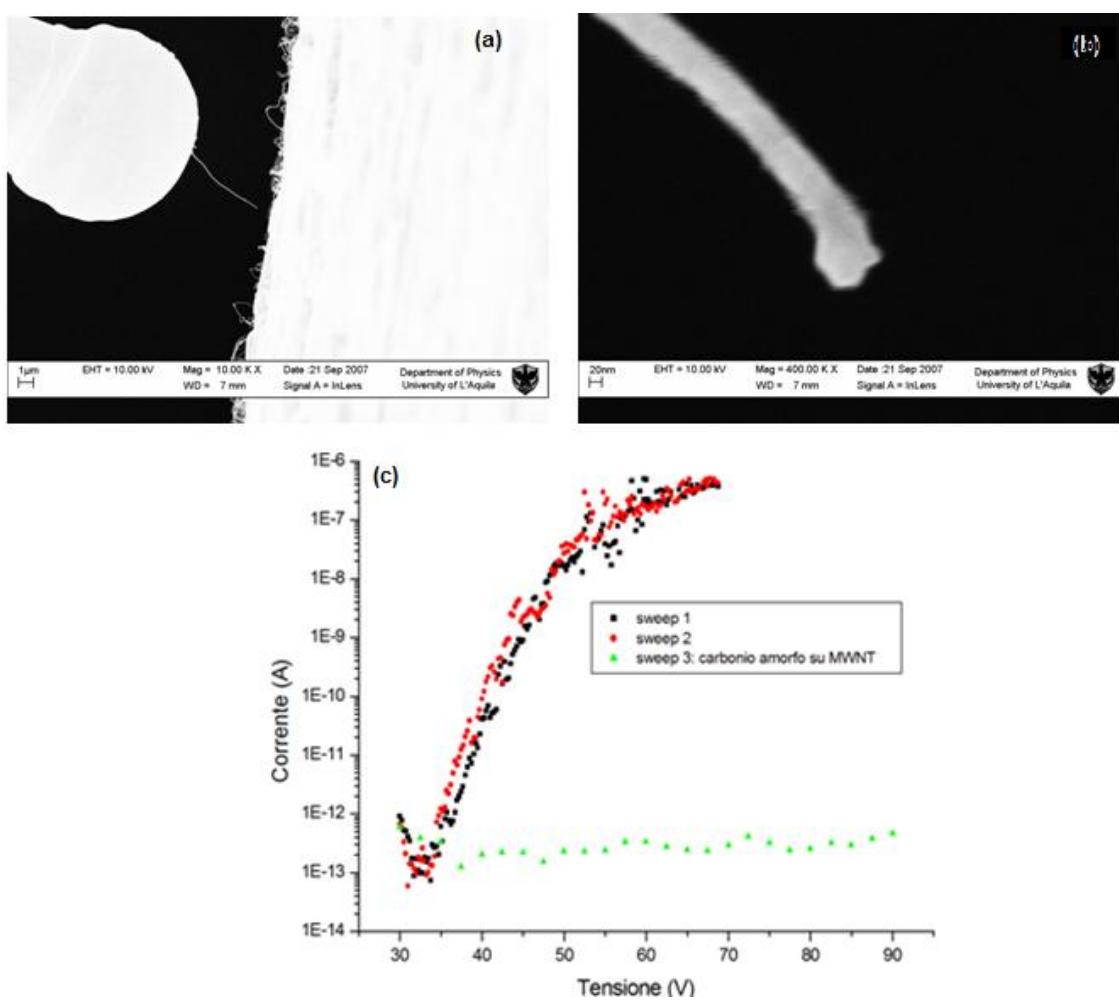
Posizionando la punta su un nuovo MWNT (vedi Fig. 5.29(b)) è stata effettuata una serie di misure di FE al variare della distanza punta-singolo MWNT, ottenendo i risultati riportati in figura 5.29 (c).



**Fig. 5.29** – (a): immagine SEM della punta arrotondata dopo una scarica elettrica; (b): immagine SEM della punta su un MWNT; (c): misure della corrente emessa dal MWNT al variare della distanza punta-campione, alla pressione di  $10^{-6}$  mbar e a temperatura ambiente.

Come si nota, all'aumentare della distanza punta-campione la FE si innesca a tensioni di polarizzazioni sempre maggiori.

Successivamente, toccando un nanotubo con la punta e forzando una corrente di 1 mA, il tubo si è saldato alla punta staccandosi dal substrato (vedi Fig. 5.30 (a)). Invertendo il segno della tensione di polarizzazione rispetto alle precedenti misure è stato possibile ottenere una misura di FE da questo MWNT (sweep 1 e 2 in figura 5.30 (c)). Per comprendere l'effetto della terminazione del CNT sulla FE, la punta del CNT è stata irradiata per qualche minuto con il fascio elettronico del SEM. Il bombardamento elettronico ha trasformato la punta amorfizzandola e la formazione del carbonio amoro su di essa ha soppresso completamente la FE (sweep 3 in figura 5.30 (c)). Questo risultato è particolarmente importante perché conferma che l'emissione di elettroni avviene dalla punta del CNT e non dalle pareti laterali.



**Fig. 5.29** – (a): immagine SEM di un MWNT saldato sulla punta; (b): immagine SEM del MWNT con in punta carbonio amorofo; (c): misure della corrente emessa dal MWNT senza e con carbonio amorofo in punta, alla pressione di  $10^{-6}$  mbar e a temperatura ambiente. Per comodità si sono rese positive le tensioni di polarizzazione.

## Bibliografia

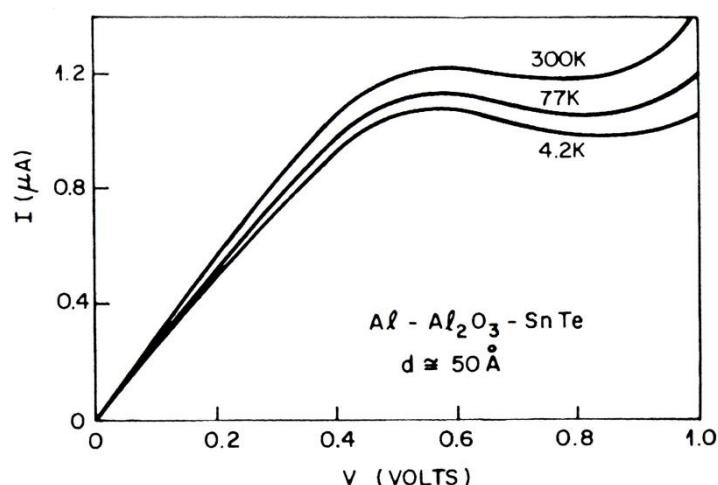
- [1] J.M. Bonard, C. Klinke, K.A. Dean, B.F. Coll, *Phys. Rev. B*, 67, 115406 (2003).
- [2] P. Groning, P. Ruffieux, L. Schlapbach, O. Groning. *Adv. Eng. Mater.*, 5, 541 (2003).
- [3] K.S. Yeong, J.T.L. Thong, *Appl. Surf. Sci.*, 233, 20 (2004).  
V. Semet, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 81, 343 (2002).
- [4] J.M. Bonard, et al., *Diamond Relat. Mater.*, 11, 763 (2002).
- [5] Z. Xu, X.D. Bai, E.G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 133107 (2006).  
H.J. Jeong, *Carbon*, 44, 2689 (2006).  
S.C. Lim SC, et al., *Carbon*, 43, 2801 (2005).
- [6] J.S. Suh, K.S. Jeong, J.S. Lee, I. Han, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2392 (2002).
- [7] S.M.C. Vieira, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 89, 022111, (1-3), (2006).
- [8] J.L. Kwo, et al., *Diamond Relat. Mater.*, 9, 1270 (2000).
- [9] E. Kowalska, et al., *Diamond Relat. Mater.*, 13, 1008 (2004).
- [10] B.Ulmen, et al., *Diamond Relat. Mater.*, 15, 212 (2006).
- [11] J.M. Bonard, et al., *Appl. Phys. A*, 69, 24554 (1999).
- [12] Y. Saito, *Carbon*, 38, 196 (2000).  
P.G. Collins, A. Zettl, *Appl Phys Lett*, 69, 1969 (1996).
- [13] H.F. Cheng, Y.S. Hsieh, Y.C. Chen, I.N.Lin, *Diamond Relat. Mater.*, 13, 1004 (2004).
- [14] C. Kim, Y.S. Choi, S.M. Lee, J.T. Park, B. Kim, Y.H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9906 (2002).

## Capitolo 6

# Misure di fotoconduttività

### 6.1 Diodo MIS tunnel su un substrato degenero

Per un *diodo MIS* (Metallo-Isolante-Semiconduttore), la caratteristica corrente-tensione dipende in modo critico dallo spessore dell'isolante. Se lo strato isolante è abbastanza spesso ( maggiore di 50 Å per il sistema Si-SiO<sub>2</sub>), il trasporto attraverso lo strato isolante è trascurabile e il diodo MIS rappresenta un convenzionale *capacitore MIS*. Al contrario, se lo strato isolante è molto sottile (minore di 10 Å) si ha trasporto tra il metallo e il semiconduttore, e la struttura rappresenta un *diodo Schottky*. Per uno spessore dello strato isolante intermedio (10 Å < d < 50 Å), la struttura che si ottiene è il *diodo MIS tunnel*. La caratteristica corrente-tensione di un diodo MIS tunnel su un substrato semiconduttore degenero, presenta un tratto a resistenza negativa (vedi Fig. 6.1).



**Fig. 6.1** – Caratteristica I-V di un diodo MIS tunnel Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnTe a tre diverse temperature. SnTe è di tipo p fortemente drogato; lo strato di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha spessore di circa 50 Å. Tra 0,6 e 0,8 V si nota un tratto a resistenza negativa [1].

In figura 6.2 sono mostrati i diagrammi a banda semplificati [2] dei diodi MIS tunnel con substrati  $p^{++}$  e  $n^{++}$ , in presenza di stati di superficie (per semplicità si trascura l'incurvamento delle bande e la caduta di potenziale sull'ossido all'equilibrio), mentre in figura 6.3 è mostrato uno schema dell'andamento completo della caratteristica I-V di un diodo MIS tunnel.

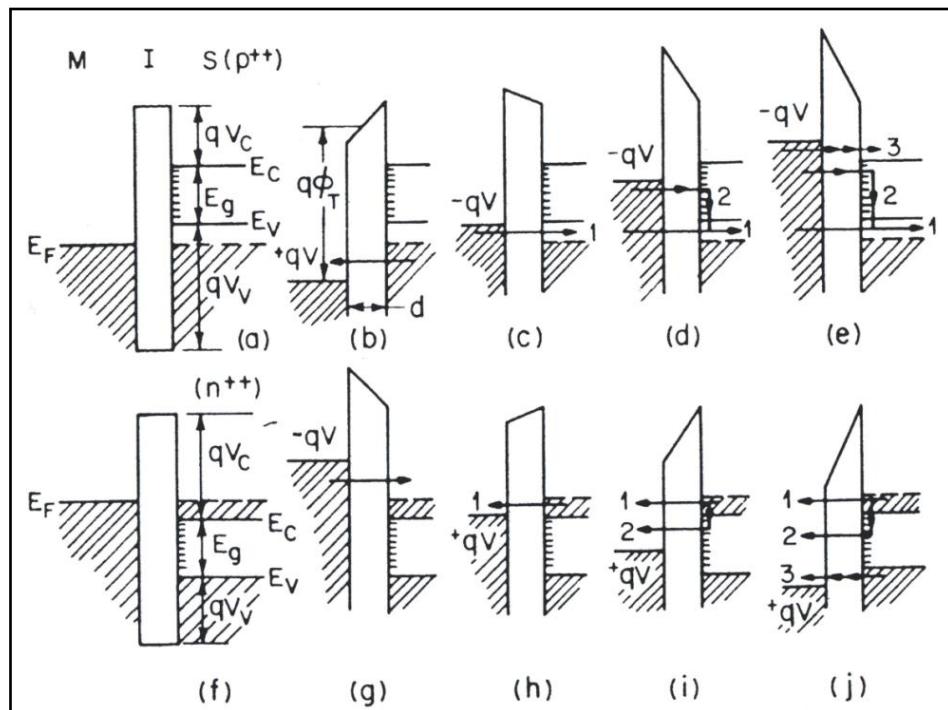


Fig. 6.2 – Diagrammi a bande semplificati, con stati di superficie, del diodo MIS tunnel.

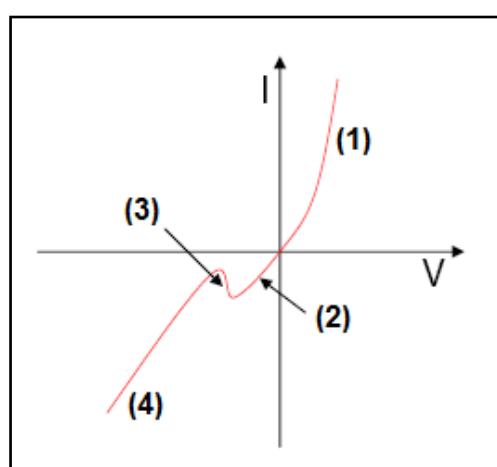


Fig. 6.3 – Schema dell'andamento completo della caratteristica I-V di un diodo MIS tunnel.

Si consideri prima il *caso  $p^{++}$*  (vedi Fig. 6.2 (a)). Applicando una tensione positiva al metallo, il livello di Fermi del metallo si abbassa provocando il tunnel di elettroni

attraverso la barriera dalla banda di valenza al metallo (vedi Fig. 6.2 (b)). Più si polarizza direttamente, più il livello di Fermi nel metallo scende e più elettroni passano dalla banda di valenza del semiconduttore al metallo; questo spiega l'aumento della corrente all'aumentare della tensione (vedi tratto (1) in Fig. 6.3).

La densità di corrente lungo la direzione x tra le due regioni conduttrive attraverso una regione proibita può essere scritta come [3]:

$$J = \frac{q}{4\hbar\pi^2} \int \int T_t [F_1(E) - F_2(E)] dk_\perp^2 dE , \quad (6.1)$$

dove  $F_1$  e  $F_2$  sono le funzioni di distribuzione di Fermi nelle due regioni conduttrive,  $k_\perp$  è il momento trasverso e  $T_t$  è la probabilità di tunnel, che per una barriera rettangolare di altezza  $q\phi_T$  ( $\phi_T$  è la funzione lavoro) e larghezza  $d$ , è [4]:

$$T_t \cong \exp(-\alpha_T \phi_T^{1/2} d) , \quad (6.2)$$

dove  $\alpha_T$  è prossima all'unità se la massa effettiva dell'elettrone nell'isolante è uguale alla massa dell'elettrone libero, e se  $\phi_T$  è in volt e  $d$  in Å.

Quindi, la corrente di tunnel cresce con continuità al crescere della separazione tra i livelli di Fermi e cresce, inoltre, al diminuire dell'altezza della barriera dell'isolante.

Polarizzando negativamente il metallo, il livello di Fermi in esso sale e se la tensione al metallo è piccola (vedi Fig. 6.1 (c)), si ha un tunnel di elettroni dal metallo agli stati vuoti della banda di valenza del semiconduttore (vedi tratto (2) in Fig. 6.3). Aumentando in negativo la tensione di polarizzazione, se non esistono stati di superficie, non si può più avere tunnel di elettroni, perché ci si ritrova in corrispondenza della banda proibita del silicio. Inoltre, come illustrato in figura 6.1 (d), si ha un aumento dell'altezza efficace della barriera per gli elettroni che passano dal metallo agli stati liberi della banda di valenza, il che corrisponde ad una riduzione della corrente e quindi ad un tratto nella caratteristica I-V a resistenza negativa (se  $qV_c < qV_v$ , come mostrato dal tratto (3) in figura 6.3). La larghezza del tratto a resistenza negativa, in termini di tensione, è quindi dell'ordine del bandgap del semiconduttore. Se invece esistono stati di superficie, gli elettroni nel metallo con energia maggiore possono simultaneamente effettuare il tunnel negli stati di superficie vuoti e ricombinarsi con le lacune nella banda di valenza, dando luogo a una corrente supplementare. Poiché la barriera dell'isolante decresce con la tensione questa corrente supplementare ha una

caratteristica I-V a pendenza positiva. Infine, un ulteriore incremento in negativo della tensione determina una quarta componente della corrente di tunnel che cresce rapidamente e che corrisponde al passaggio di elettroni dal metallo alla banda di conduzione del semiconduttore in virtù del fatto che si è superato il bandgap (vedi Fig. 6.2 (e) e tratto (4) in Fin. 6.3).

Si considerino ora semiconduttori di *tipo n<sup>++</sup>*. Come mostrato in figura 6.1 (f), la barriera efficace dell'isolante in tal caso è inferiore a quella del caso p<sup>++</sup>, per cui, per una data polarizzazione, la corrente di tunnel è maggiore. Per una tensione negativa sul metallo, gli elettroni effettuano il tunnel dal metallo agli stati vuoti della banda di conduzione del semiconduttore (vedi Fig. 6.1 (g)), producendo un'elevata corrente che aumenta rapidamente. Una piccola tensione positiva applicata al metallo (vedi Fig. 6.1 (h)), comporta un crescente tunnel di elettroni dalla banda di conduzione del semiconduttore al metallo. Se gli stati di superficie sono occupati da elettroni di conduzione per effetto della ricombinazione, un ulteriore aumento della tensione produce una seconda componente della corrente associata al tunnel di elettroni dagli stati di superficie al metallo. Questa corrente aumenta al crescere della tensione, per il fatto che diminuisce la barriera efficace dell'isolante (vedi Fig. 6.1 (i)). Per tensioni maggiori si può avere un effetto tunnel anche dalla banda di valenza al metallo (vedi Fig. 6.1 (j)), ma il suo effetto sulla caratteristica I-V globale è relativamente piccolo a causa dell'alta barriera dell'ossido. Così, in questo caso, la struttura a banda del semiconduttore ha un'influenza molto minore sulle caratteristiche del tunnel rispetto al caso p<sup>++</sup>.

## 6.2 Fotorivelatori

I *fotorivelatori* sono dispositivi a semiconduttori che possono rivelare segnali attraverso processi elettronici. La sempre maggiore disponibilità di sorgenti, coerenti e incoerenti, da una parte nel lontano infrarosso e dall'altra nell'ultravioletto, ha imposto la necessità di rivelatori veloci e nello stesso tempo sensibili. I tre processi di base che in genere interessano i fotorivelatori sono:

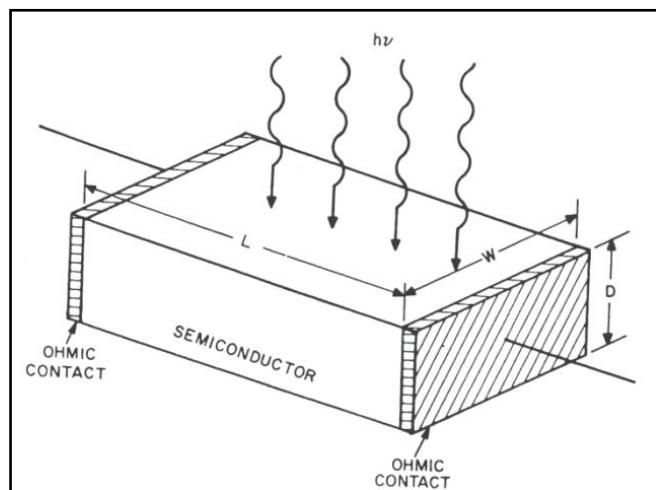
- 1) generazione di portatori da parte della luce incidente;
- 2) trasporto dei portatori e/o loro moltiplicazione tramite eventuali meccanismi di amplificazione di corrente;

- 3) interazione della corrente col circuito esterno per la produzione del segnale di uscita.

I fotorivelatori sono importanti nei sistemi di comunicazione a fibre ottiche che operano nella regione del vicino infrarosso (0,8 a 1,6  $\mu\text{m}$ ). Essi demodulano i segnali ottici, cioè convertono le variazioni ottiche in variazioni elettriche, che successivamente sono amplificate e poi elaborate. Per tali applicazioni, i fotorivelatori devono soddisfare stringenti requisiti, come un'alta sensibilità alla lunghezza d'onda d'interesse, alta velocità nella risposta e minimo rumore. Inoltre, il fotorivelatore deve essere compatto nelle dimensioni, deve operare a basse correnti e tensioni di polarizzazione, e deve essere affidabile sotto le condizioni di lavoro.

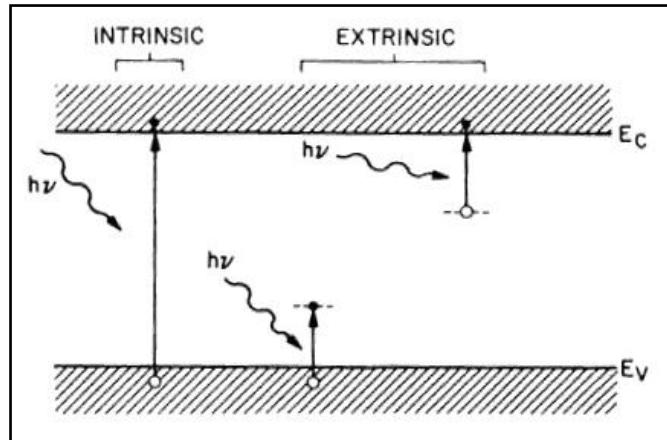
### 6.2.1 Fotoconduttore

Un *fotoconduttore* è costituito da una sbarra di un semiconduttore (in forma bulk o in forma di film sottile) con due contatti ohmici alle estremità (vedi Fig. 6.4).



**Fig. 6.4** – Schema di un fotoconduttore costituito da una sbarra di un semiconduttore con contatti ohmici alle estremità.

Quando sulla superficie del fotoconduttore incide della luce, si ha generazione di portatori, o per transizioni banda-banda (intrinseche) o per transizioni in cui intervengono livelli energetici interni alla banda proibita (estrinseche); come conseguenza si osserva un aumento della conducibilità. I processi di fotoeccitazione intrinseca ed estrinseca dei portatori sono mostrati in Fig. 6.5.



**Fig. 6.5** – Processi di fotoeccitazione intrinseca ed estrinseca dei portatori.

Nel caso di un fotoconduttore, la *conduttività* è data da :

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p), \quad (6.3)$$

dove  $\mu_n$  e  $\mu_p$  sono rispettivamente la mobilità degli elettroni e delle lacune, e l'aumento della conduttività sotto illuminazione è legata essenzialmente all'aumento del numero di portatori.

Per lunghezze d'onda minori della lunghezza d'onda  $\lambda_c$ , corrispondente al bandgap  $E_g$  del semiconduttore e data dalla relazione:

$$\lambda_c = \frac{hc}{E_g} = \frac{1.24(\mu\text{m})}{E_g(\text{eV})}, \quad (6.4)$$

la radiazione incidente viene assorbita dal semiconduttore e si ha generazione di coppie elettrone-lacuna.

Nel caso estrinseco, la fotoeccitazione può aver luogo tra il bordo di una banda e un livello energetico nel bandgap. In tal caso la fotoconduttività è associata all'assorbimento di fotoni di energia almeno uguale alla separazione tra il livello localizzato e il bordo della banda di conduzione (o della banda di valenza), quindi  $\lambda_c$  è determinata da tale separazione, e non più dalla dimensione della banda proibita.

Le prestazioni di un generico fotorivelatore sono specificate mediante alcuni parametri tra i quali il *guadagno*, definito come il numero di portatori che fluiscono per secondo attraverso gli elettrodi di contatto per ciascun fotone assorbito al secondo:

$$G = \frac{\Delta I}{qG_c}, \quad (6.5)$$

dove  $\Delta I$  è la fotocorrente in Ampère e  $G_c$  è il numero totale di coppie elettrone-lacuna create per secondo nel fotorivelatore dovuto all'assorbimento della luce.

### 6.2.2 Fotodiodo

Un *fotodiodo* è sostanzialmente un diodo a semiconduttore con una regione di svuotamento con un alto campo elettrico che permette di separare le coppie elettrone-lacuna fotogenerate. Per operare ad alta velocità, la regione di svuotamento deve essere sottile in modo da ridurre il tempo di transito. Dall'altro lato, per aumentare l'efficienza quantica (numero di coppie elettrone-lacuna generate per fotone incidente), la zona di svuotamento deve avere uno spessore tale che sia assorbita una grande frazione della luce incidente. Quindi, ci deve essere un compromesso tra la velocità di risposta e l'efficienza quantica.

Per il range del visibile e del vicino infrarosso, i fotodiodi solitamente vengono polarizzati inversamente con una tensione di polarizzazione relativamente alta, in modo da ridurre il tempo di trasporto dei portatori, ma sempre inferiore a quella richiesta per il breakdown a valanga. Tale condizione di polarizzazione è invece opposta a quella per i fotodiodi a valanga, in cui dalla ionizzazione da impatto sotto condizioni di breakdown a valanga si ottiene un guadagno della corrente interna.

Nella categoria dei fotodiodi a strato di svuotamento i più comuni sono: la giunzione p-n, il diodo p-i-n, il diodo metallo-semiconduttore (barriera Schottky) e il diodo a eterogiunzione.

- Fotodiodo metallo-semiconduttore

Un *diodo metallo-semiconduttore* può essere usato come un fotorivelatore ad alta efficienza [5]. Per evitare grosse perdite per riflessione o per assorbimento nel caso che il diodo sia illuminato attraverso il contatto metallico, il film metallico deve essere molto sottile (circa 100 Å) e possibilmente ricoperto con uno strato antiriflettente. Una configurazione tipica è mostrata in figura 6.6.

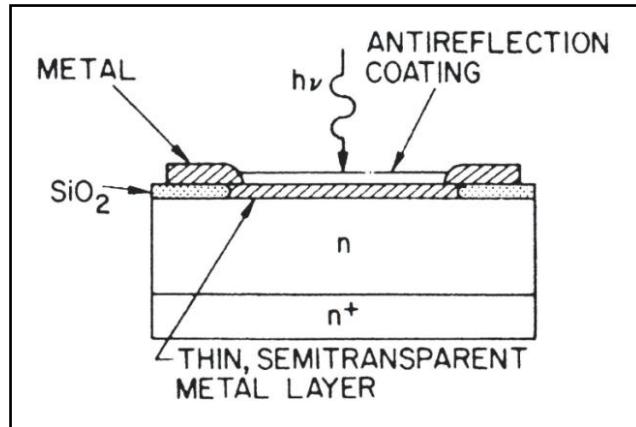


Fig. 6.6 – Diodo metallo-semiconduttore.

Lo schema a bande di un diodo Schottky all'equilibrio è illustrato in figura 6.7, dove  $\phi_{Bn}$  è l'altezza della barriera Schottky.

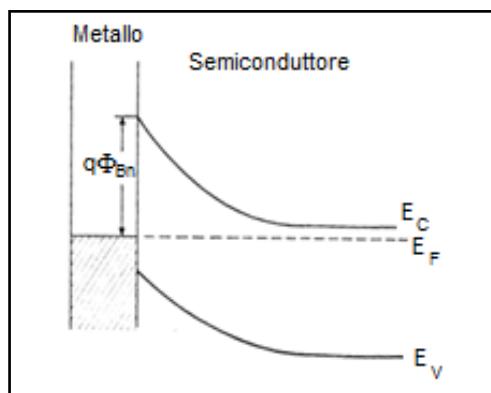
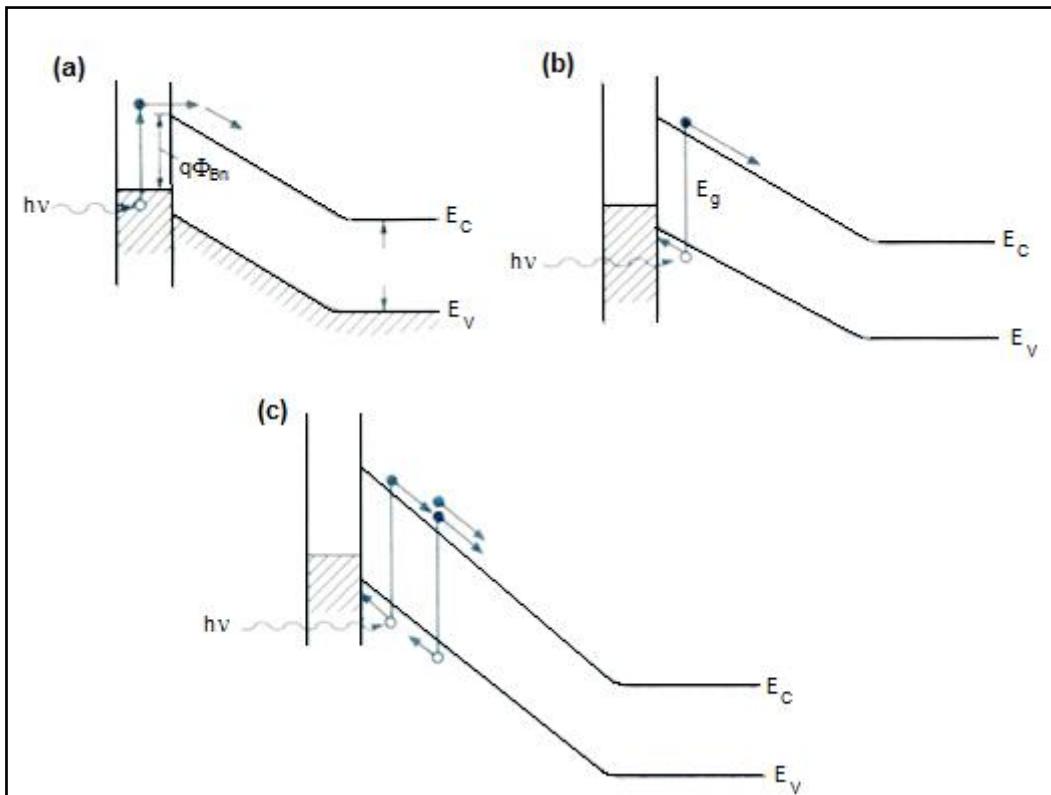


Fig. 6.7 – Schema a bande di un diodo Schottky all'equilibrio.

Il diodo può operare in diversi modi, a seconda dell'energia dei fotoni e delle condizioni di polarizzazione:

- Per  $E_g > h\nu > q\phi_{Bn}$  e per  $V \ll V_B$  (dove  $V_B$  è la tensione di breakdown), gli elettroni fotoeccitati nel metallo possono superare la barriera ed essere raccolti dal semiconduttore (vedi Fig. 6.8 (a)).
- Per  $h\nu > E_g$  e per  $V < V_B$ , la radiazione incidente produce coppie elettrone-lacuna (vedi Fig. 6.8 (b)), similmente a un fotodiodo p-i-n.
- Per  $h\nu > E_g$  e  $V \approx V_B$  (tensione di polarizzazione inversa alta), si ha generazione di coppie elettrone-lacuna e moltiplicazione a valanga (vedi Fig. 6.8 (c)), similmente a un fotodiodo a valanga.



**Fig. 6.8** – (a): emissione fotoelettronica di elettroni eccitati dal metallo al semiconduttore ( $E_g > h\nu > q\phi_{Bn}$ ); (b): eccitazione interbanda di coppie elettrone-lacuna ( $h\nu > E_g$ ); (c): generazione di coppie elettrone-lacuna e moltiplicazione a valanga per polarizzazione elevata ( $h\nu > E_g$  e  $V \approx V_B$ ).

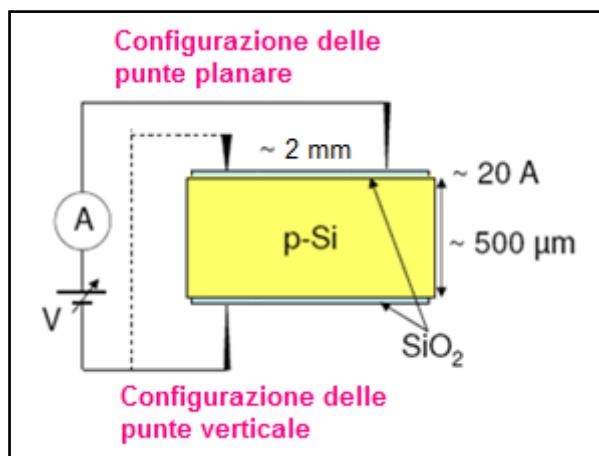
I fotodiodi metallo-semiconduttori sono particolarmente utili nelle regioni del visibile e dell’ultravioletto. In queste regioni, il coefficiente di assorbimento  $\alpha$  nella maggior parte dei comuni semiconduttori è molto elevato, dell’ordine di  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  o più, il che corrisponde ad una profondità di assorbimento  $1/\alpha \approx 0,1 \mu\text{m}$  o meno. Si può scegliere un metallo e uno strato antiriflettente opportuni, in modo che la massima parte della radiazione incidente venga assorbita presso la superficie del semiconduttore, proprio dove l’effetto di moltiplicazione è più intenso.

### 6.3 Risultati sperimentali e discussione

Per poter indagare e comprendere correttamente le proprietà di fotoconduttività dei nanotubi di carbonio, che sono fondamentali per l’esperimento GINT, è essenziale analizzare prima la risposta alla radiazione dovuta alle interfacce dei film su cui essi vengono cresciuti, in modo da essere in grado di separare i due contributi.

### 6.3.1 Caratterizzazione I-V di strutture MIS

Si consideri il substrato di silicio su cui sono stati cresciuti i MWNT analizzati nelle misure di field emission; esso è di tipo p, con resistività  $\rho = 1 - 40 \Omega\text{cm}$ , drogaggio  $N_A = (4-10) \times 10^{14}/\text{cm}^3$  e ossido nativo di circa 20 Å. Per la misura delle caratteristiche I-V con l'analizzatore di parametri di semiconduttori Keithley 4200-SCS, è stata utilizzata la tecnica a due punte, in configurazione verticale o in configurazione planare. Non avendo trovato alcuna differenza qualitativa, in seguito in alcuni casi non sarà riportata la configurazione specifica, perché superfluo. In figura 6.9 è mostrata una schematizzazione del substrato analizzato con le due possibili configurazioni dei contatti.

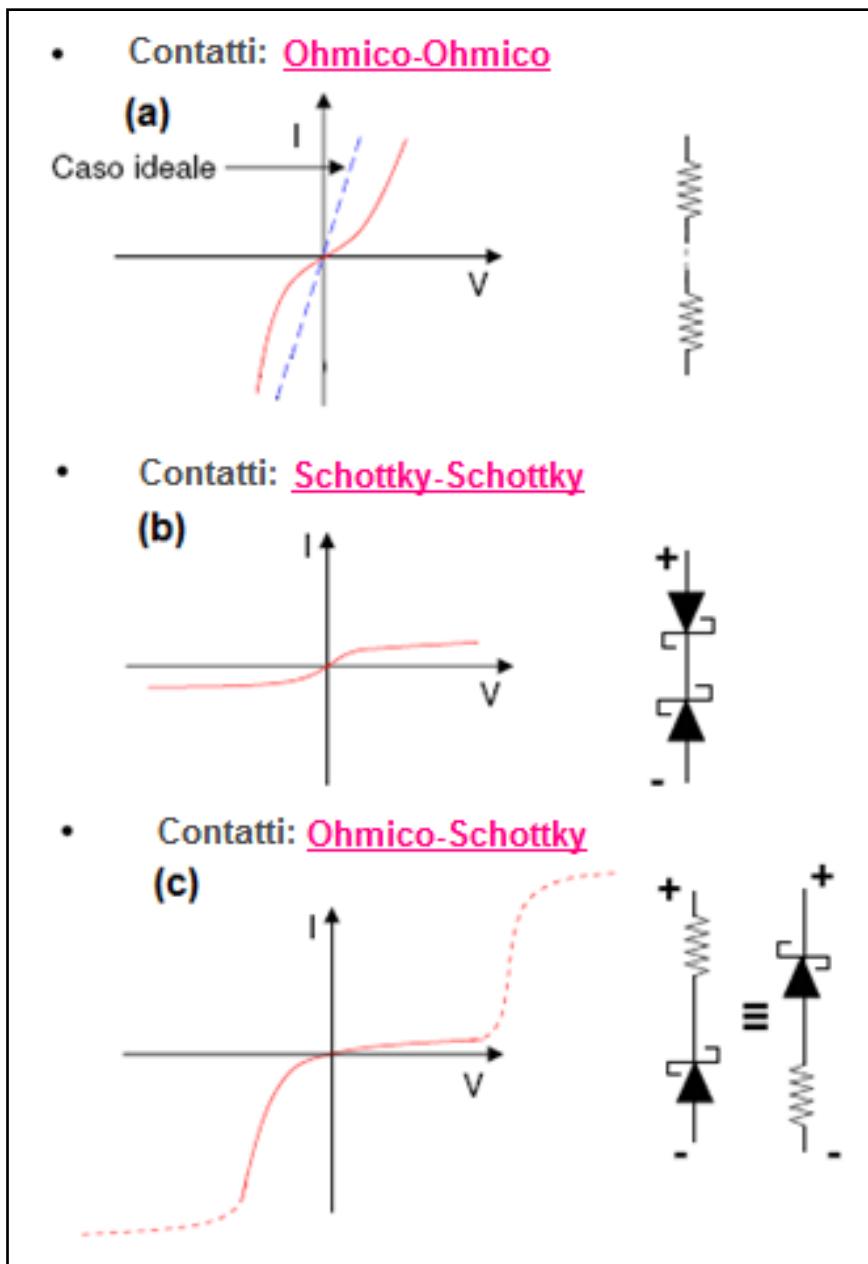


**Fig. 6.9** – Schematizzazione del substrato analizzato con le due possibili configurazioni di contatto realizzate (planare o verticale).

Se si effettua un'opportuna pressione mediante il contatto, la barriera di ossido nativo, essendo molto sottile, potrebbe assottigliarsi o rompersi; inoltre ci si aspetta un qualche effetto dovuto al fatto che lo spessore di ossido rimasto dopo l'applicazione della pressione potrebbe essere diverso ai due contatti. Quindi, in generale, abbiamo a che fare con una struttura *MISIM* (Metallo-Isolante-Semiconduttore-Isolante-Metallo), struttura che spesso viene usata come fotorivelatore.

Quando si ha un metallo sul silicio, si può avere o un contatto ohmico, quindi una piccola resistenza, o un diodo Schottky, la cui caratteristica è raddrizzante. Nel caso in cui si ha a che fare con due contatti, vi sono diverse combinazioni possibili: ohmico-ohmico, Schottky-Schottky o ohmico-Schottky (in tal caso non è sempre possibile individuare quale contatto sia ohmico e quale Schottky).

In figura 6.10 è riportato uno schema delle caratteristiche I-V delle tre diverse configurazioni.



**Fig. 6.10** – Schema delle caratteristiche I-V delle tre diverse configurazioni dei due contatti: ohmico-ohmico (a), Schottky-Schottky (b), ohmico- Schottky (c).

Se entrambi i contatti sono di tipo ohmico, la caratteristica I-V ideale è quella rappresentata dalla retta in blu in figura 6.10 (a), ma nella realtà il più delle volte si verifica un contatto ohmico non lineare (curva rossa). Se invece, entrambi i contatti sono di tipo Schottky, essendo alternativamente l'uno in conduzione e l'altro in interdizione, si ottiene una caratteristica I-V mostrata in figura 6.10 (b): poiché un diodo interdice per polarizzazioni al di sotto di una piccola tensione (0,5 V per un diodo

Schottky), per tensioni  $-0,5 \text{ V} < V_{\text{bias}} < 0,5 \text{ V}$  la corrente passa attraverso i due diodi, mentre viene bloccata dall'uno o dall'altro per tensioni superiori o inferiori, fino a quando non si raggiunge una tensione alla quale il diodo che interdice va in breakdown. Il caso (a) e il caso (b) si distinguono non per la forma della caratteristica I-V, ma per l'ordine di grandezza della corrente che si ottiene e per la resistenza corrispondente (nel caso (a) la resistenza è molto più piccola che nel caso (b)). Infine, se un contatto è di tipo Schottky e l'altro è ohmico, la caratteristica I-V è quella mostrata in figura 6.10 (c): essa riproduce la curva raddrizzante del diodo Schottky; aumentando la tensione in polarizzazione inversa il diodo va in breakdown, e a tensioni ancora maggiori, sia in diretta che in inversa, si verifica una saturazione dovuta alla resistenza in serie. Si noti che nella curva I-V la corrente diretta è ottenuta per tensioni negative del metallo rispetto al silicio: il substrato è di tipo p, quindi il diodo è polarizzato direttamente quando si applica il polo negativo al metallo e quello positivo al silicio.

Oltre a questi tre casi limite, si possono verificare delle situazioni in cui vi è una combinazione dei tre.

Realizzando una serie di misure I-V sullo stesso campione, quello schematizzato in figura 6.9, si sono ottenuti sia i tre casi discussi, sia combinazioni di essi.

La caratteristica I-V riportata in figura 6.11 si classifica come quella di un diodo con una resistenza in serie.

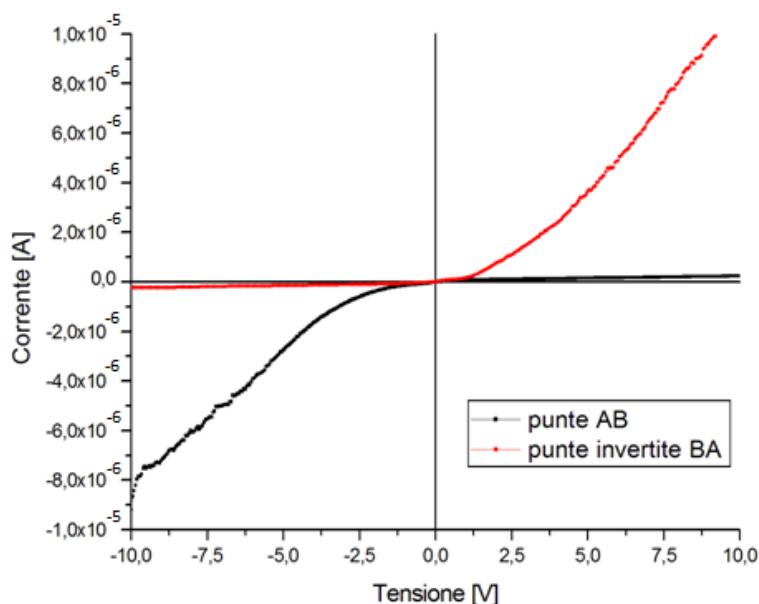


Fig. 6.11 – Caratteristica I-V di un diodo con una resistenza in serie.

Focalizzando l'attenzione sulla curva rossa, per tensioni negative si ha la polarizzazione inversa, mentre per tensioni positive quella diretta; invertendo le punte sui due contatti, si osserva una curva esattamente simmetrica (in nero): questo si può spiegare ipotizzando che il contatto di tipo A sia di tipo Schottky e il B di tipo ohmico. Ad una tensione di 1 V in polarizzazione inversa si ottiene una resistenza di  $20 \text{ M}\Omega$ .

In figura 6.12 è mostrato un esempio in cui entrambi i contatti si comportano come diodi Schottky con polarizzazioni opposte (la scala in corrente è ristretta rispetto al caso precedente; il limite è di  $10^{-7} \text{ A}$  a confronto di  $10^{-5} \text{ A}$  in figura 6.11).

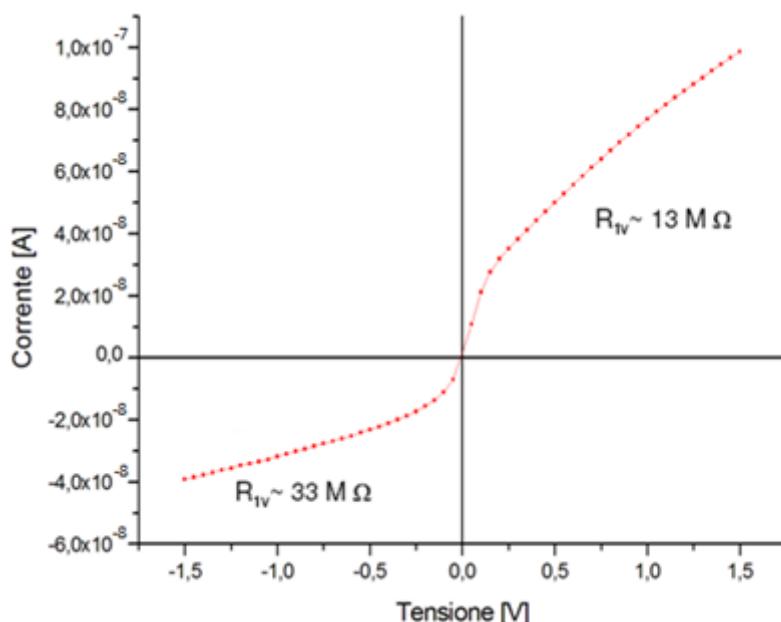
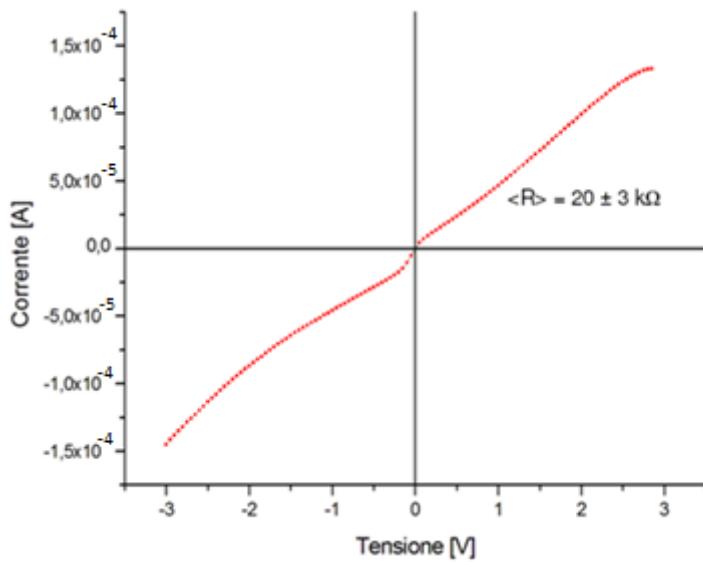


Fig. 6.12 – Caratteristica I-V di due diodi Schottky in serie con polarizzazioni opposte.

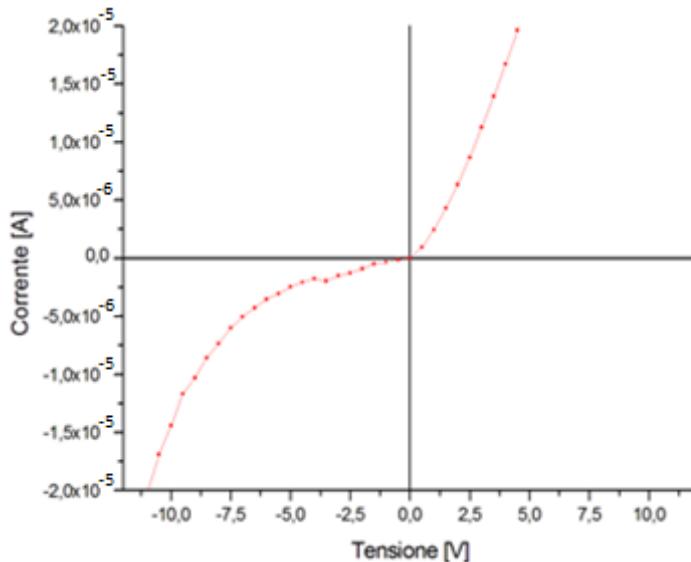
Le due curve (quella per tensioni negative e quelle per tensioni positive), che rappresentano le curve in polarizzazione inversa dei due diodi, non sono simmetriche, poiché non è detto che i due diodi siano perfettamente identici; in entrambi i casi si ha una resistenza dell'ordine delle decine di  $\text{M}\Omega$  (uno dei diodi ha proprietà raddrizzatrici maggiori dell'altro).

In figura 6.13 è mostrato un esempio in cui entrambi i contatti sono ohmici, infatti la scala in corrente è molto più ampia rispetto ai casi precedenti e la resistenza è diminuita di tre ordini di grandezza.



**Fig. 6.13** – Caratteristica I-V nel caso in cui entrambi i contatti sono ohmici.

Infine, la caratteristica I-V riportata in figura 6.14 mostra che, oltre ai tre casi classificabili, esistono situazioni non “nitide”; in questo caso particolare i due contatti ohmici sono diversi (uno è più conduttivo dell’altro).

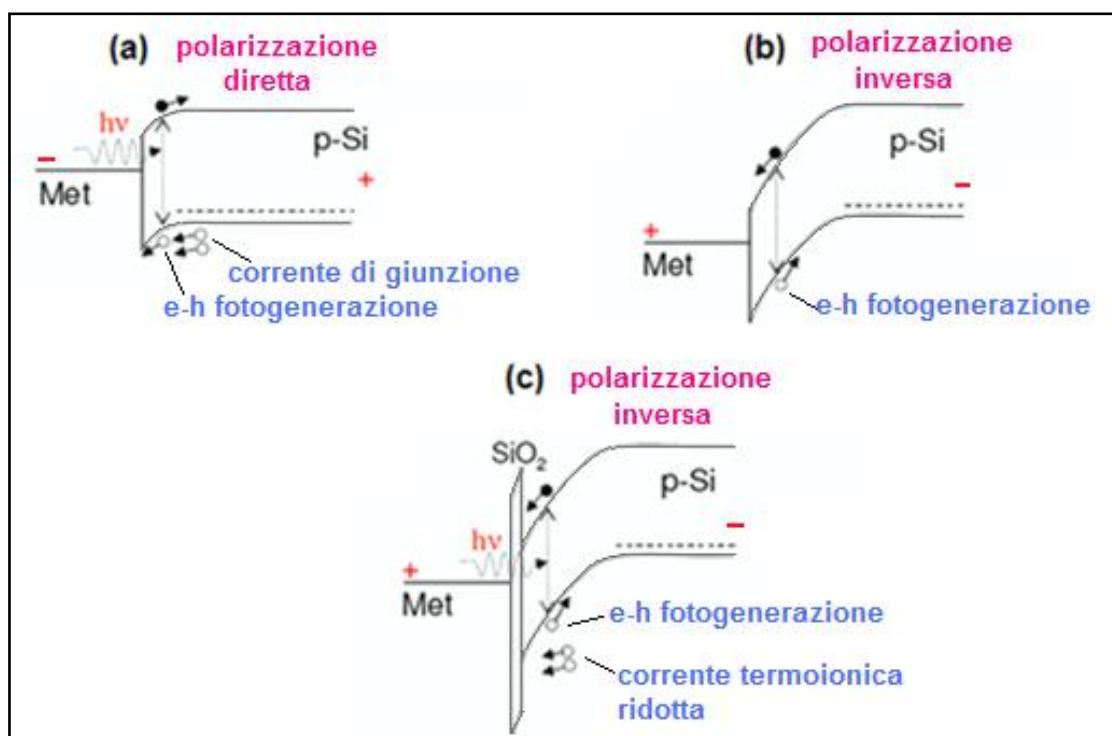


**Fig. 6.14** – Caratteristica I-V nel caso in cui entrambi i contatti sono ohmici, ma uno è più conduttivo dell’altro.

Da tutto ciò si deduce che il problema dei contatti è di notevole importanza, perché contattando uno stesso campione si possono avere diverse tipologie di dispositivi e quindi risposte diverse. Per ovviare a tale problema una possibile soluzione è quella di drogare fortemente il silicio in prossimità del contatto mediante impiantazione ionica.

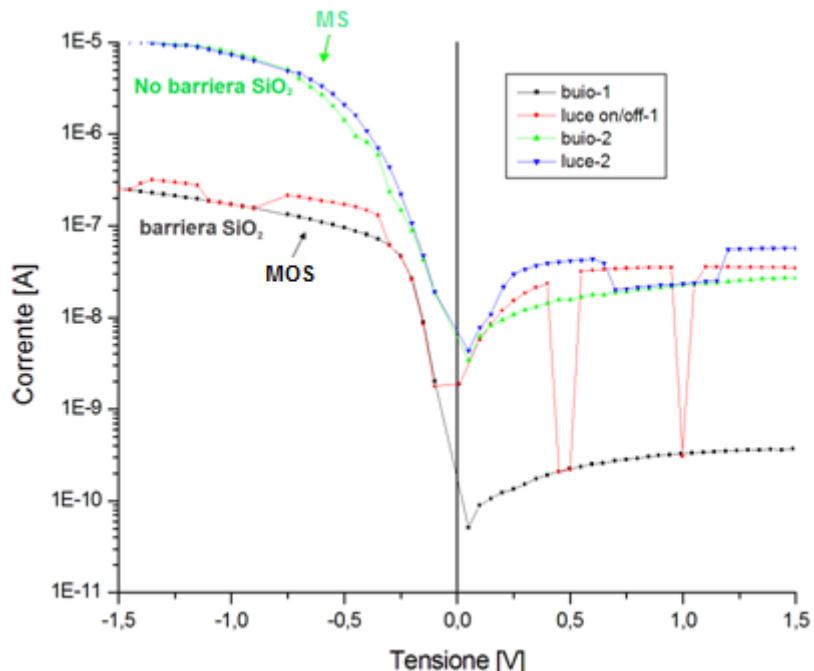
### 6.3.2 Risposta alla luce di strutture MIS

Quando su una giunzione Schottky (M-S) incide della luce, si creano coppie elettrone-lacuna. Se la giunzione è polarizzata direttamente, la corrente fotogenerata si va a sommare alla corrente della giunzione, ma essendo molto inferiore non dà nessun contributo netto. Se, invece, la giunzione è polarizzata inversamente, non essendoci una corrente di giunzione, l'effetto della corrente fotogenerata è evidente ed inoltre dal punto di vista delle barriere i portatori sono facilitati, per cui ci si aspetta una corrente elevata. Inoltre, la risposta alla luce del diodo Schottky in polarizzazione inversa è ancora più netta in presenza di una sottile barriera del tipo  $\text{SiO}_2$  tra il metallo e il semiconduttore, in quanto essa blocca la piccola corrente di lacune dovuta all'effetto termoionico, la quale in assenza dell'ossido si va a sottrarre alla corrente fotogenerata perché in direzione opposta. Quindi, un piccolo strato di ossido potrebbe essere vantaggioso per la rivelazione della luce. In figura 6.15 è mostrato un diagramma a bande per i tre casi descritti.



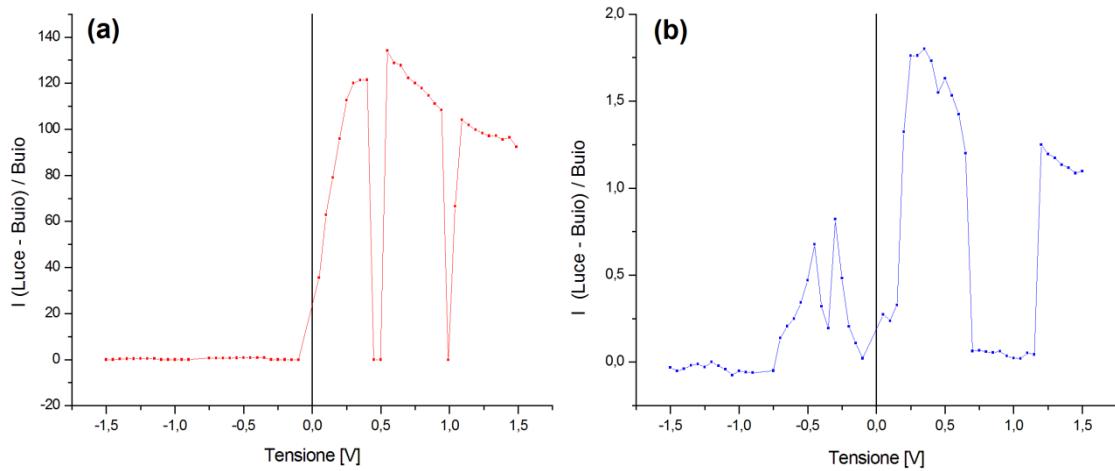
**Fig. 6.15** – Diagrammi a bande nel caso in cui una struttura M-S, con silicio di tipo p, è polarizzata direttamente (a), inversamente (b) e nel caso in cui, in polarizzazione inversa, è interposto un sottile strato di ossido.

In figura 6.16 sono mostrati due esempi di risposta alla luce (la luce è generata da una lampada bianca di 100W) nel caso in cui un contatto è di tipo ohmico e l'altro di tipo Schottky.



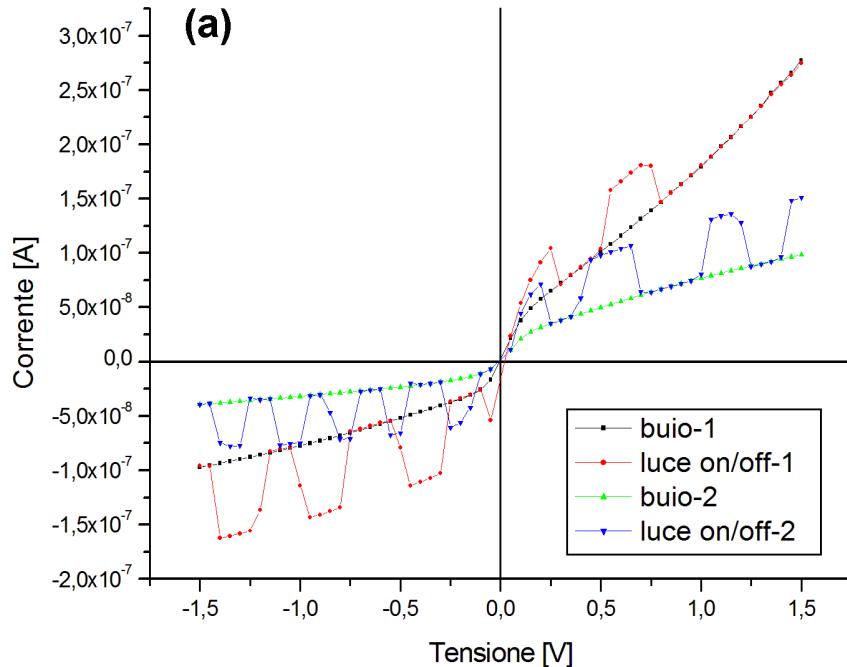
**Fig. 6.16** – Risposta alla luce nel caso in cui un contatto è di tipo ohmico e l'altro di tipo Schottky: le curve nera e rossa sono in presenza dell'ossido, le curve verde e blu sono in assenza dell'ossido. La scala in corrente è logaritmica.

Le curve in nero e in verde rappresentano le caratteristiche di buio, mentre quelle in rosso e in blu sono riferite a dei flash di luce. Focalizzando l'attenzione sulle curve rosso–nero si nota che in inversa si ha un salto di due ordini di grandezza e la photocorrente è cento volte più grande della corrente di buio (vedi Fig. 6.17 (a)), in diretta invece si ha massimo un fattore 2-3; ciò conferma l'osservazione fatta precedentemente, e cioè che in inversa si ha una sensibilità alla luce incredibile rispetto al caso diretto. Per quanto riguarda la coppia di curve verde–blu, l'ordine di grandezza maggiore della corrente di buio è attribuibile ad una rottura della barriera costituita dall'ossido: in assenza dell'ossido il contatto migliora e di conseguenza si ottiene una corrente maggiore. Dal confronto delle figure 6.17 (a) e (b), in cui è riportata la percentuale della photocorrente rispetto a quella di buio, rispettivamente per la coppia rosso–nero e quella verde–blu, si ha una conferma del fatto che con la barriera (sistema MOS) l'effetto della luce è molto più evidente.



**Fig. 6.17** – Percentuale della photocorrente rispetto a quella di buio per la coppia rosso-nera(a) e verde-blu (b) riportate in figura 6.16.

In figura 6.18 sono riportati i risultati ottenuti ripetendo lo stesso esperimento nel caso in cui i contatti sono di tipo bloccante, cioè entrambi di tipo Schottky.



**Fig. 6.18** – (a): risposta alla luce nel caso in cui i contatti sono entrambi di tipo Schottky.

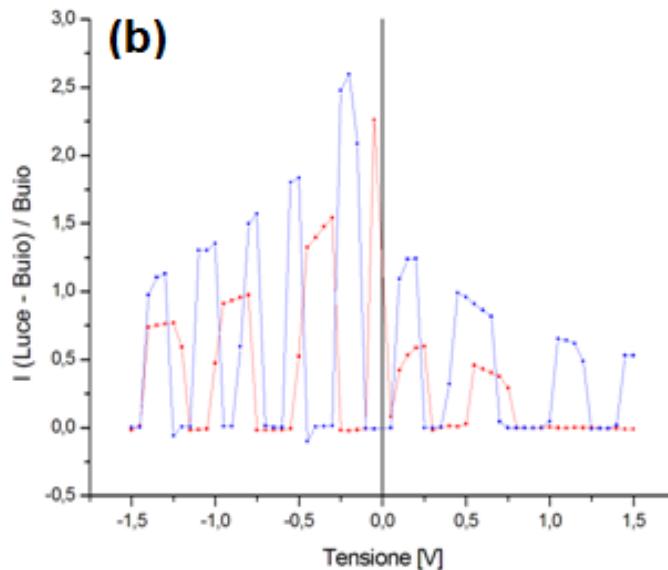


Fig. 6.18 – (b): percentuale della photocorrente rispetto a quella di buio.

Dal confronto dei risultati riportati in figura 6.17 e 6.18 (b), si osserva che per avere un effetto della luce quanto maggiore possibile, bisogna fare in modo che un contatto sia di tipo ohmico e l’altro di tipo Schottky.

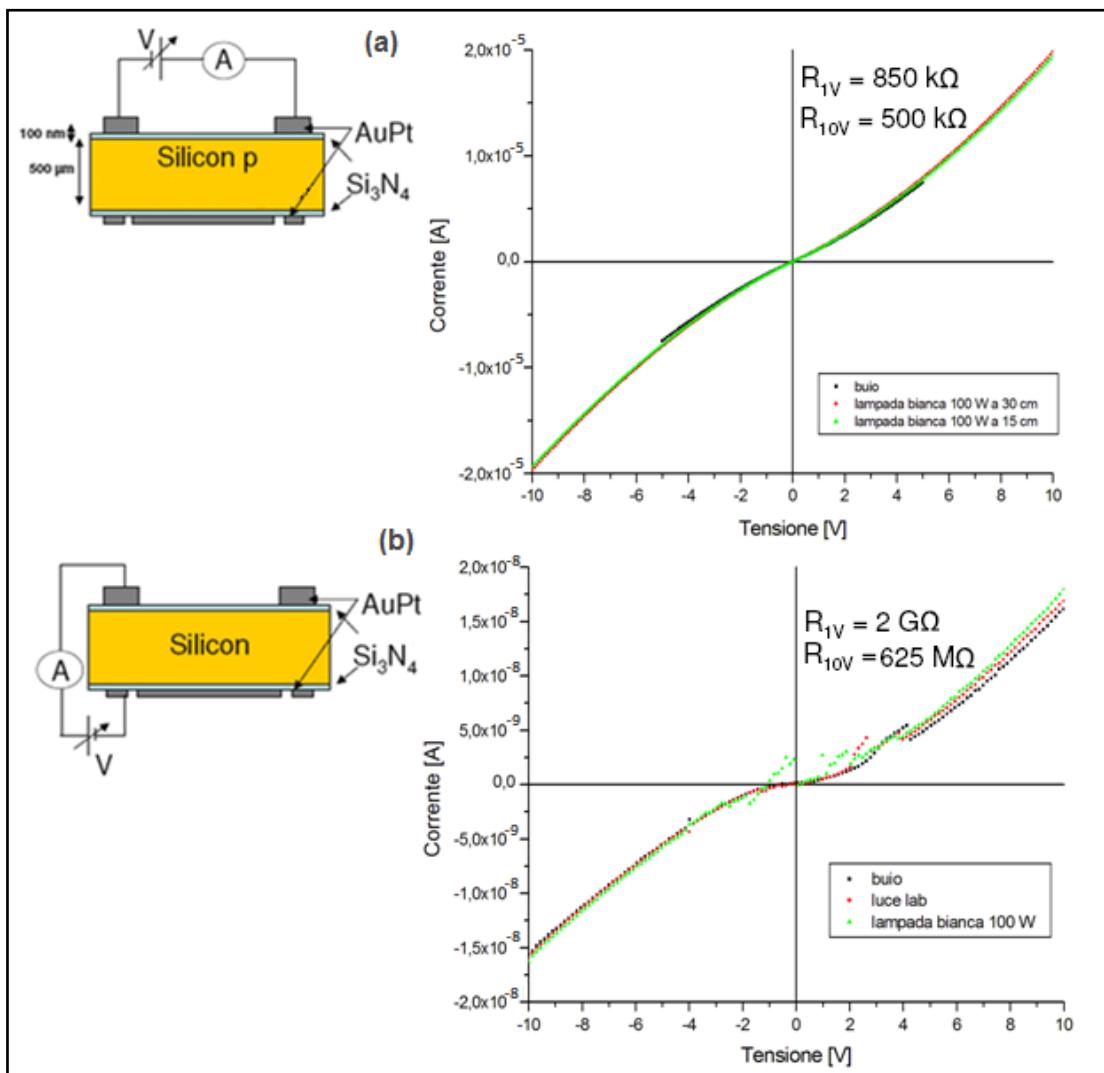
Tra la configurazione planare e quella verticale risultati ottenuti sono qualitativamente simili, c’è solo una piccola differenza sulla quantità di corrente, questo perché la distanza tra i contatti è 2 mm e 500  $\mu\text{m}$ , e quindi c’è una diversa resistenza del silicio.

La conclusione di queste misure è che il ruolo dei contatti è cruciale nella rivelazione della photocorrente e che una struttura di tipo MISIM (Metallo-Isolante-Semiconduttore-Metallo) in cui un contatto è di tipo Schottky e l’altro ohmico è la soluzione migliore per l’incremento del segnale di photocorrente. Quindi ancora una volta viene messo in evidenza il problema che i contatti sono molto delicati e rendono i campioni con caratteristiche non riproducibili. Per evitare che ogni misura abbia la sua storia a seconda della pressione sul contatto, non c’è altra soluzione che drogare fortemente il silicio ( $>10^{20}/\text{cm}^3$ ) mediante impiantazione ionica, in modo da ottenere contatti perfettamente ohmici.

### 6.3.3 Risposta alla luce di substrati con e senza nanotubi di carbonio

Misure I-V su un substrato di silicio di tipo p fortemente drogato e di spessore 500  $\mu\text{m}$ , con uno strato isolante di nitruro di silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) dell’ordine di 100  $\text{\AA}$  e su cui sono state depositate per evaporazione delle piazzole di oro-platino (Au-Pt) per i contatti,

hanno mostrato una caratteristica I-V lineare. Illuminando tale campione prima con la luce del laboratorio e poi con una lampada bianca di 100 W, si è ottenuto un piccolissimo aumento rispetto alla corrente di buio, coerentemente a tutto ciò fin ora detto e cioè che i contatti ohmico-ohmico non sono la situazione migliore per vedere un effetto della luce sulla corrente. I risultati ottenuti sono riportati in figura 6.19, sia in configurazione planare (a), che in quella verticale (b).



**Fig. 6.19** – Caratteristica I-V di un substrato Au-Pt-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si al variare della luce, in configurazione planare (a) e verticale (b). Il basso valore della corrente nella configurazione verticale è probabilmente dovuta ad una spessa barriera Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sul lato inferiore.

Tra la configurazione planare e quella verticale, a parte del rumore nella seconda configurazione, non si evidenzia nessuna differenza qualitativa, se non l'ordine di grandezza della corrente, giustificabile dal fatto che su entrambi i contatti c'è la barriera dovuta al nitruro di silicio che potrebbe avere spessore differente nelle due

configurazioni: in configurazione verticale la barriera è più grande, il che produce una maggiore resistenza.

Successivamente sono state effettuate misure I-V, al buio e con luce al variare della distanza della lampada bianca, su un substrato con struttura comb-to-comb (struttura a pettine), con e senza MWNT tra le piste metalliche; sia in presenza che in assenza di MWNT si è evidenziata una sensibilità alla luce.

In figura 6.20 sono riportati i risultati relativi alle misure in presenza di MWNT.

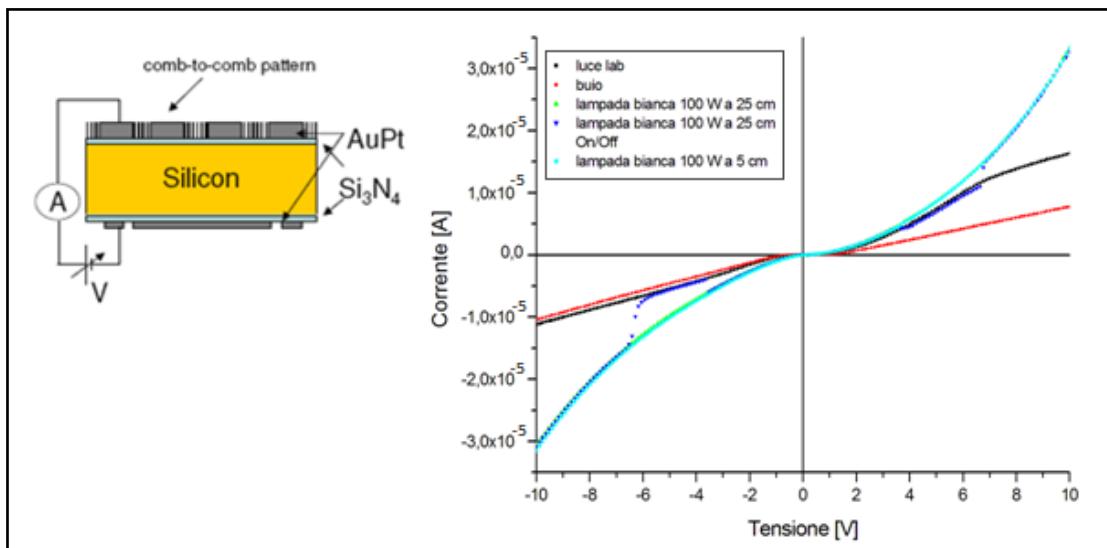
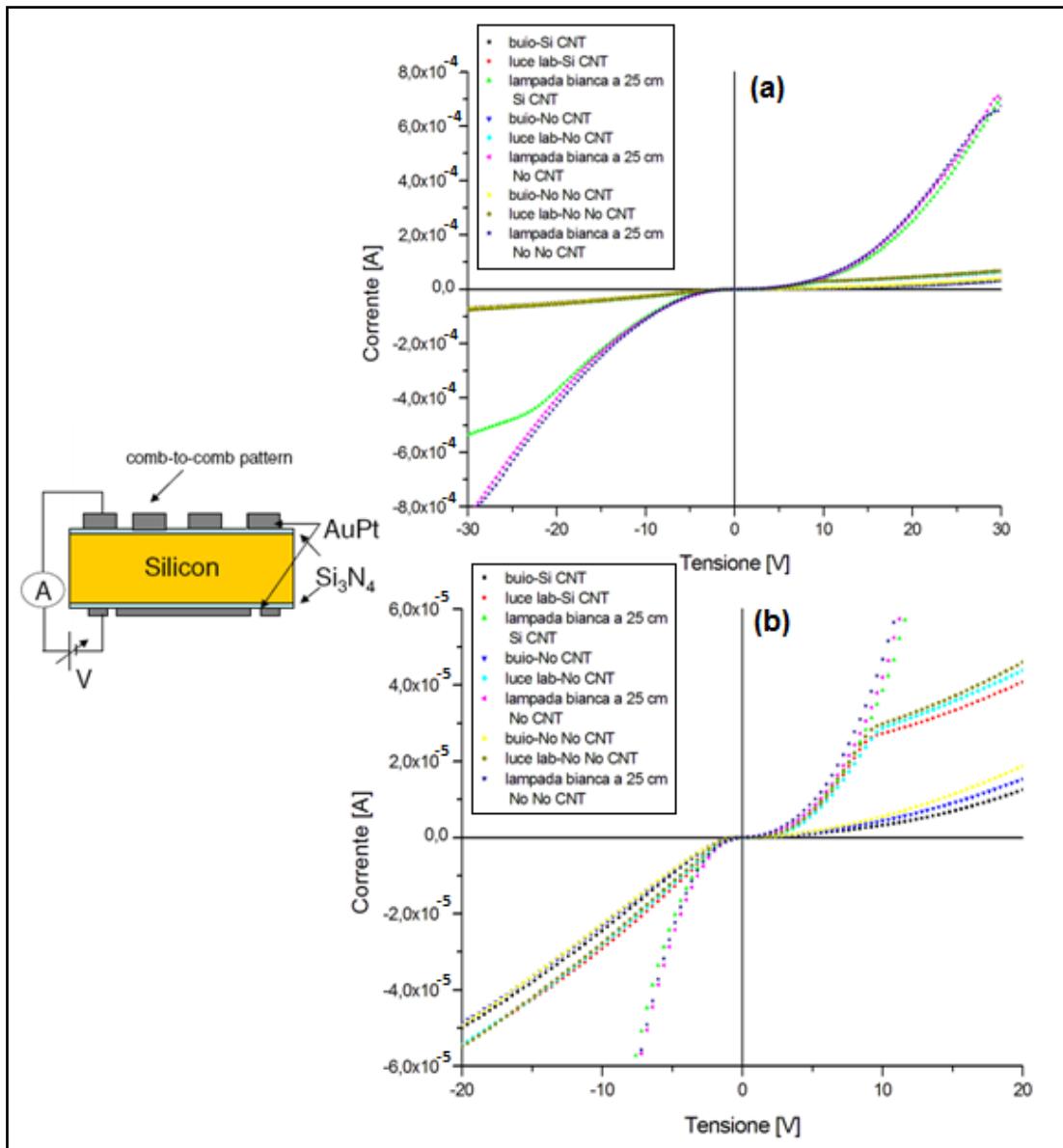


Fig. 6.20 – Caratteristica I-V di un campione a struttura comb-to-comb con MWNT al variare della luce.

Osservando l'andamento delle curve, sembra che si è nel caso in cui entrambi i contatti sono ohmici, ma in questo caso, contrariamente alle misure precedenti, si evidenzia una sensibilità alla luce. Ciò può essere spiegato o supponendo che la presenza dei nanotubi abbia un effetto sulla fotoconduttività o, osservando che l'andamento di tali caratteristiche I-V, oltre ad essere compatibile con la configurazione di due resistenze in serie, visto l'ordine di grandezza di corrente, potrebbe essere associato a due diodi Schottky in serie, entrambi in polarizzazione inversa.

Tale esperimento è stato poi ripetuto sullo stesso campione rimuovendo i nanotubi mediante in due iterazioni. In figura 6.21 sono riportati i risultati relativi alle misure in presenza di MWNT e rimuovendo i nanotubi, una prima volta e poi una seconda volta.



**Fig. 6.21** – (a): Caratteristica I-V di un campione a struttura comb-to-comb con MWNT e rimuovendo i nanotubi, una prima volta e poi una seconda volta, al variare della luce; (b): ingrandimento di (a) tra -20 e 20V.

In figura 6.21 (b) si evidenziano tre gruppi, relativi al buio, alla luce del laboratorio e alla luce della lampada; ogni gruppo è costituito da tre curve, relative alla presenza di MWNT, rimuovendo i nanotubi una prima volta e poi una seconda volta. Si noti che la presenza o meno dei nanotubi sembra non avere grande influenza; per di più, prestando attenzione alle varie curve sembrerebbe che i nanotubi facciano addirittura un effetto contrario, anche se in realtà le curve con e senza nanotubi sono talmente vicine che il confronto non consente di trarre conclusioni. L’andamento di queste curve è attribuibile alla configurazione in cui un contatto è di tipo ohmico e l’altro Schottky (quello superiore): per polarizzazioni positive il diodo è polarizzato inversamente e al buio fa

passare poca corrente; illuminando, il diodo comincia a condurre e ad un certo punto si ha una saturazione dovuta alla caduta di tensione sulla resistenza in serie; aumentando l'illuminazione la saturazione si sposta a tensioni superiori, perché la resistenza in serie, dovuta al silicio, diminuisce a causa della luce. In diretta, la diminuzione della resistenza in serie con la luce genera curve con corrente sempre maggiore, ma non si osservano fenomeni di saturazione almeno alle tensioni a cui si è lavorato.

Misure I-V in configurazione planare su un substrato Au-Pt-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si in presenza di MWNT, hanno mostrato una caratteristica lineare a bassa resistenza (4,5 kΩ) non sensibile alla luce (vedi Fig. 6.22).

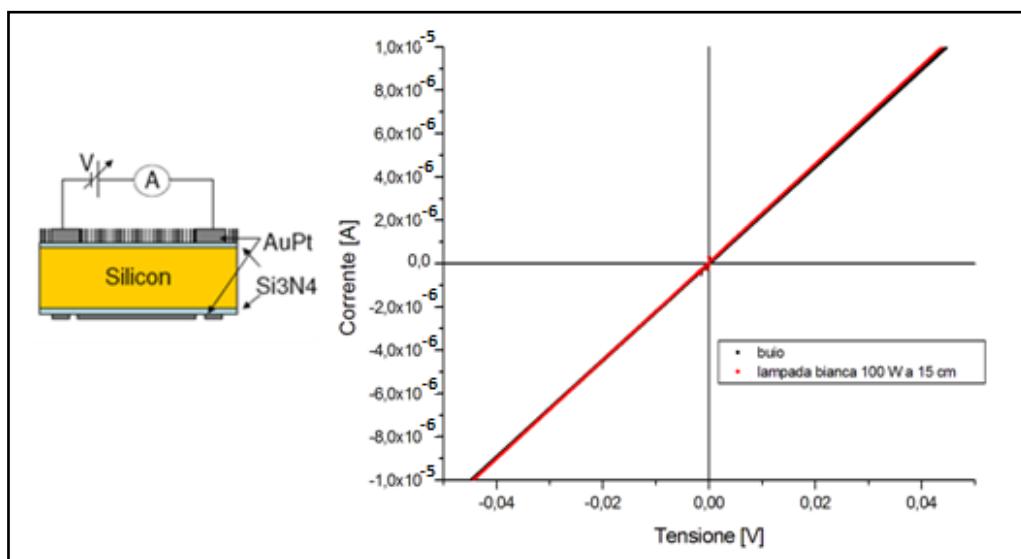
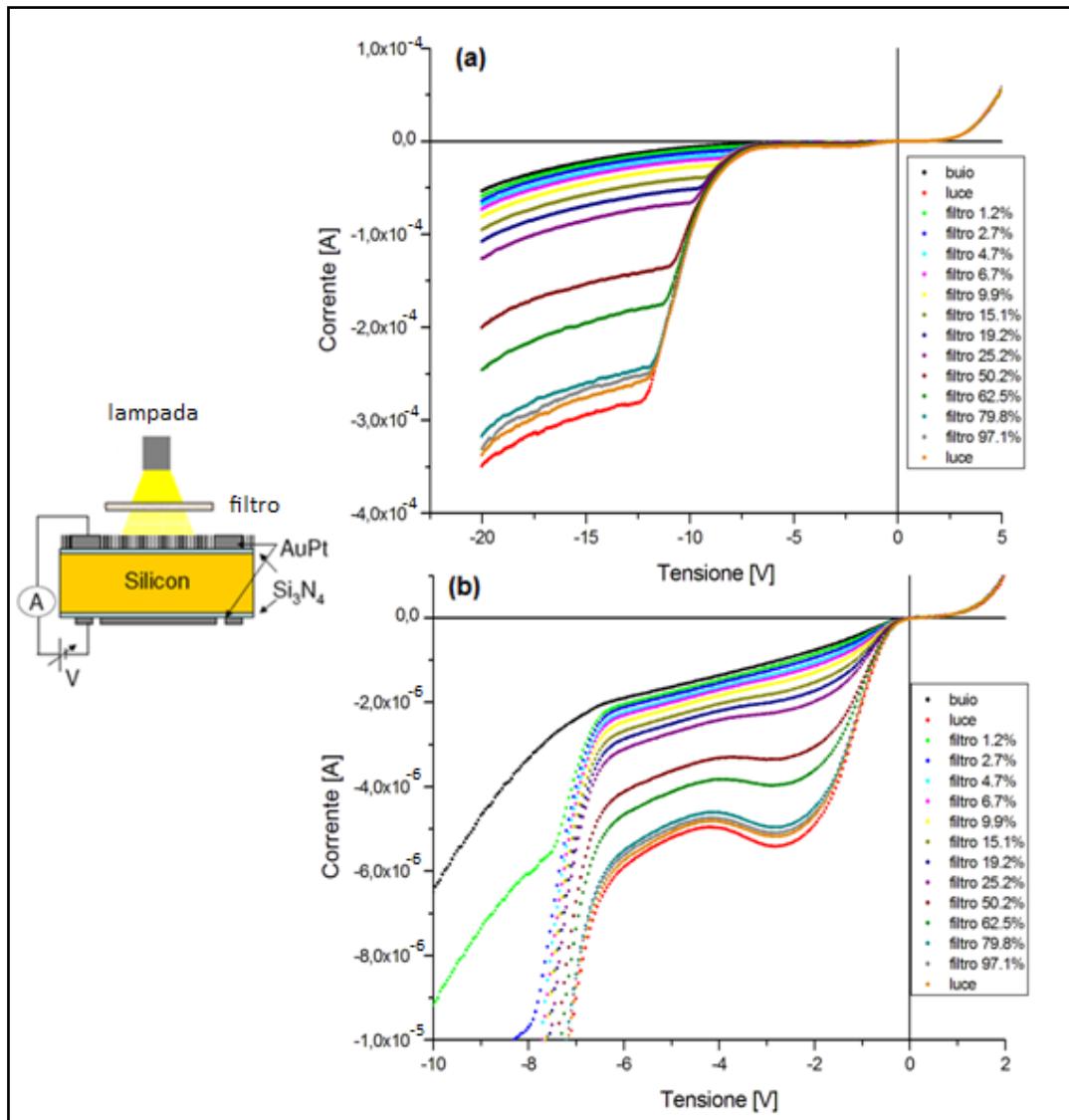


Fig. 6.22 – Caratteristica I-V di un substrato Au-Pt-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si in presenza di MWNT al variare della luce.

Una corrente così elevata a tensioni così piccole, può essere giustificata dal fatto che il film di nanotubi ha un comportamento metallico. Con una piccola resistenza non ci si aspetta una grande sensibilità alla luce perché, anche se i nanotubi creano carica quando soggetti a illuminazione, tale carica viene mascherata dall'alta intensità di corrente.

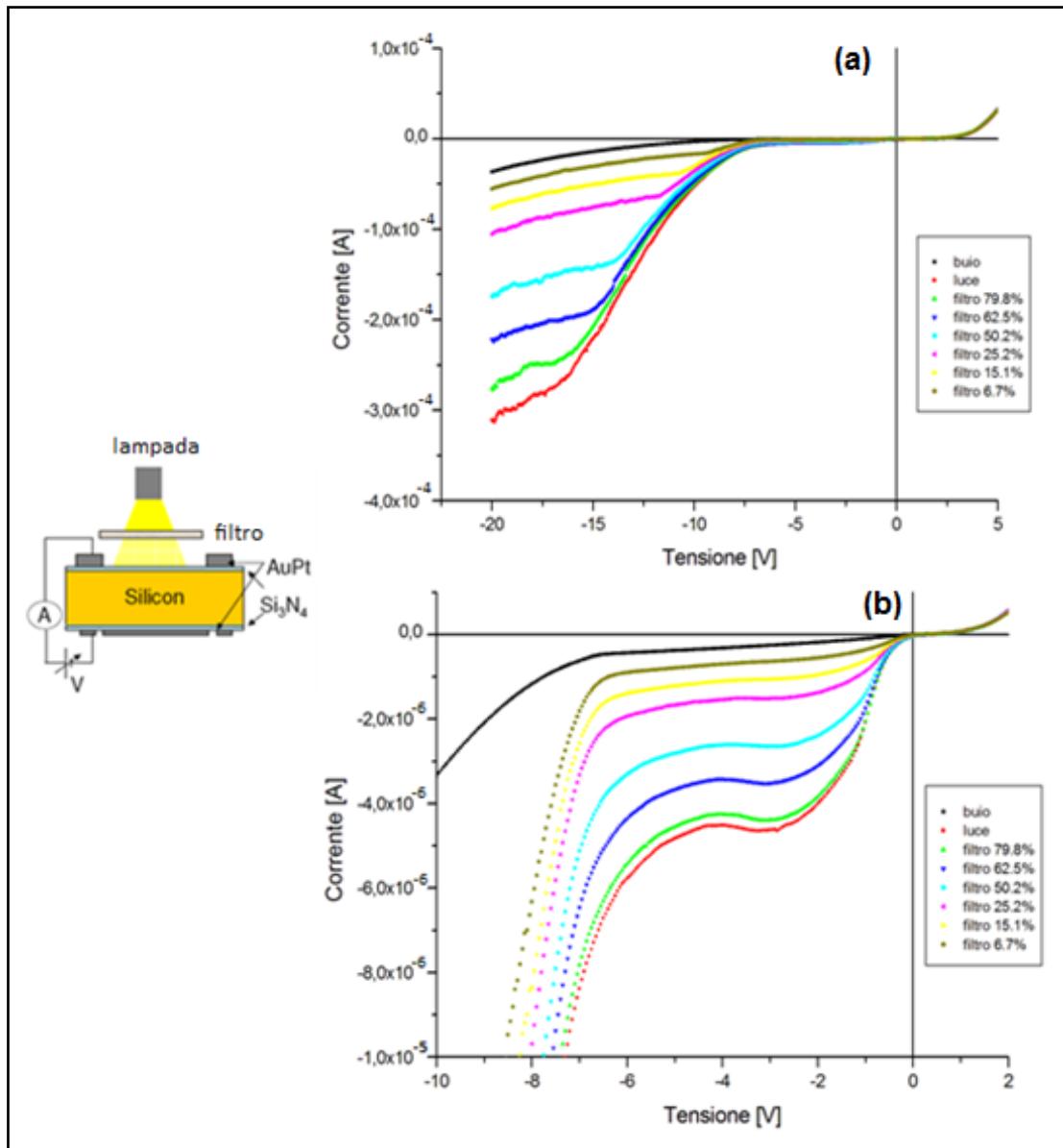
Sullo stesso campione sono state eseguite misure I-V in configurazione verticale, illuminando con una lampada bianca di 100 W a distanza fissa al variare di filtri di intensità; i risultati ottenuti hanno mostrato una sensibilità all'intensità luminosa (vedi Fig. 6.23).



**Fig. 6.23** – (a): Caratteristica I-V di un substrato Au-Pt- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Si in presenza di nanotubi al variare di filtri di intensità luminosa in configurazione verticale; (b): ingrandimento di (a) tra -10 e 2V.

Dall’andamento delle curve I-V in figura 6.23 si evidenzia una caratteristica a diodo e, coerentemente con quanto detto fin qui, in inversa la corrente aumenta proporzionalmente all’intensità luminosa. Inoltre da uno zoom, si osserva che le varie curve sono ben distinte anche a piccole tensioni, e si evidenzia anche il tratto a resistenza negativa spiegato nel paragrafo 6.1 (la larghezza di tale tratto in termini di tensione è dell’ordine di 1 V, coerentemente al bandgap del silicio).

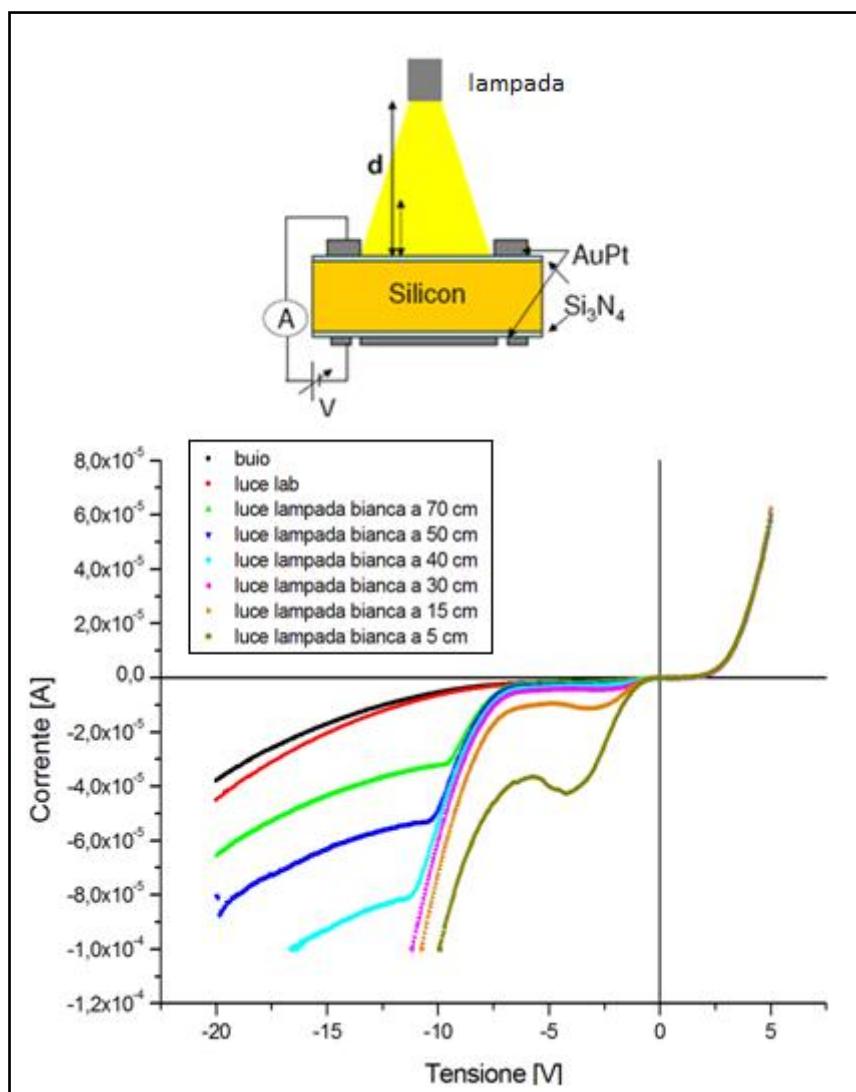
In figura 6.24 sono riportati i risultati ottenuti ripetendo lo stesso esperimento sullo stesso campione una volta rimossi i nanotubi.



**Fig. 6.24** – (a): Caratteristica I-V di un substrato Au-Pt-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si in assenza di nanotubi, al variare di filtri di intensità luminosa in configurazione verticale; (b): ingrandimento di (a) tra -10 e 2V.

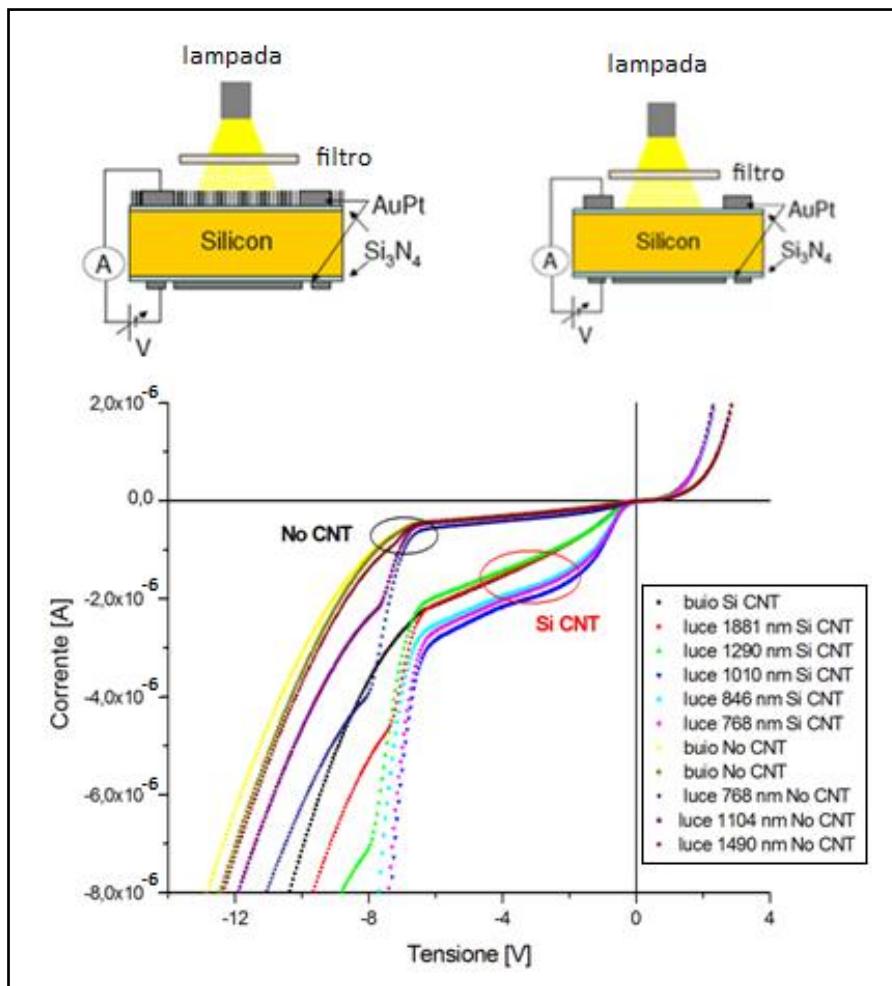
Le curve sono qualitativamente simili a quelle con i nanotubi, ma c'è una maggiore resistenza in serie.

In figura 6.25 si riportano i risultati ottenuti sullo stesso substrato e nella stessa configurazione al variare della distanza della lampada bianca di 100 W; si osserva un comportamento analogo al precedente.



**Fig. 6.25** – Caratteristica I-V di un substrato Au-Pt-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si in assenza di nanotubi in configurazione verticale, al variare della distanza della lampada bianca.

Infine, in figura 6.26 si riporta un confronto diretto tra i risultati ottenuti sullo stesso campione, con e senza nanotubi e al variare di filtri che fanno passare solo una particolare lunghezza d'onda.



**Fig. 6.25** – Confronto tra i risultati ottenuti su uno stesso campione, con e senza nanotubi e al variare di filtri che fanno passare solo una particolare lunghezza d'onda.

Confrontando i risultati con e senza nanotubi, si osserva che in presenza di nanotubi la resistenza è minore. Le spiegazioni a ciò possono essere due: o i nanotubi di carbonio danno un contributo alla fotocondutività, e quindi si ottiene una resistenza minore, o essi fanno sì che l'area del contatto superiore sia maggiore rispetto al caso in loro assenza. Quindi, questo effetto può essere sia un effetto di area di contatto, sia un effetto dovuto alla sensibilità dei nanotubi alla luce.

A conclusione di tali indagini si è compreso che i contatti hanno un ruolo fondamentale nella risposta alla radiazione incidente. Quindi, per poter comprendere quale è il contributo dei nanotubi di carbonio alla fotocorrente, essenziale per la realizzazione dei sensori del progetto GINT, è necessario riuscire a separare il loro apporto da quello delle interfacce; analisi questa a cui la collaborazione GINT si sta attivamente dedicando.

## *Bibliografia*

- [1] L. Esaki and P.J. Stiles, *Phys. Rev. Lett.*, 16, 1108 (1966).
- [2] W. E. Dahlke and S.M. Sze, *Solid State Electron.*, 10, 865 (1967).
- [3] L.L. Chang, P.J. Stiles and L. Esaki, *J. Appl. Phys.*, 38, 4440 (1967).
- [4] V. Kumar and W.E. Dahlke, *Solid State Electron.*, 20, 143 (1977).
- [5] E. Ahlstrom and W.W. Gartner, *J. Appl. Phys.*, 33, 2602 (1962).

# *Conclusioni*

In questo lavoro di tesi si sono analizzati i nanotubi di carbonio, sia dal punto di vista teorico che da quello sperimentale, con maggiore dedizione alle loro proprietà di trasporto.

A conseguimento di sviluppi sperimentali per il progetto GINT, sono state riportate e discusse misure di field emission da film di nanotubi allineati verticalmente e prodotti mediante CVD, usando un sistema di misura originale, basato sull'applicazione di un potenziale ad una punta nanometrica AFM/STM. Tale sistema ha permesso di caratterizzare accuratamente il comportamento locale della field emission dai CNT, con correnti mediate su un numero limitato di emettitori. Inoltre la distanza micrometrica tra gli elettrodi ha permesso di ottenere elevati campi elettrici con tensioni modeste. Queste caratteristiche hanno permesso di realizzare la field emission per campi elettrici macroscopici fino a  $250 \text{ V}/\mu\text{m}$  e ottenere densità di corrente maggiori di  $10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ . Modificando il modello di Fowler-Nordheim con una opportuna resistenza in serie, si è ottenuta una soddisfacente interpretazione dei risultati sperimentali. Inoltre sono stati stimati parametri rilevanti, tra i quali un fattore di amplificazione del campo di circa 40-50 e un campo di turn-on di circa  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ , ad una distanza tra gli elettrodi di  $1 \mu\text{m}$ . A confronto con esperimenti riportati in letteratura, sono stati ottenuti ottimi risultati per la stabilità della field emission su lunghi periodi di tempo.

Inoltre, sono stati realizzati vari esperimenti per analizzare la fotoconduzione nei nanotubi, essenziale per la realizzazione dei sensori del progetto GINT. Dopo un attento studio delle interfacce presenti nei campioni esaminati, si è giunti alla conclusione che le caratteristiche I-V osservate nelle misure di fotoconduttività vanno interpretate tenendo conto dei dispositivi che si vengono a formare costruendo strutture verticali con film di diversa composizione. Quindi, per investigare il reale ruolo dei nanotubi di carbonio in possibili rivelatori di radiazione, è necessario riuscire a separare i due contributi; analisi questa a cui molti gruppi di ricerca del progetto GINT si stanno attivamente dedicando.

# *Ringraziamenti*

Un riconoscimento particolare va alla Professoressa Annamaria Cucolo per avermi consentito di lavorare nel suo gruppo di ricerca e di utilizzare tutte le strumentazioni disponibili, per avermi dato l'opportunità di collaborare con vari gruppi nazionali di ricerca e per avermi seguito scrupolosamente.

Un sentito ringraziamento al Professore Antonio di Bartolomeo, per la sua estrema disponibilità e attenzione, nonché per il rispetto che ha sempre mostrato verso la mia persona e verso il mio lavoro di ricerca.

Ringrazio il Professore Carmine Attanasio, per la sua professionalità e disponibilità.

Un ringraziamento al Professore Michelangelo Ambrosio, Responsabile Nazionale del Progetto GINT, per avermi consentito di far parte di tale Collaborazione, e al gruppo di ricerca del Professore Sandro Santucci dell'Università degli Studi di L'Aquila, per avermi permesso di utilizzare la propria strumentazione, e in particolar modo al Professore Maurizio Passacantando e ai Dottori Valentina Grossi e Fabio Bussolotti.

Ringrazio inoltre i Dottori Filippo Giubileo e Mariano Biasiucci, per la loro simpatia e per il loro contribuito nella realizzazione di questo lavoro di tesi.

Un grazie speciale, infine, ai miei genitori e a mio fratello per avermi “sostenuto” durante tutto il percorso di studi e alle persone tutte, in particolar modo ad Enrico, che mi hanno supportato e “sopportato” nei momenti più difficili di questo curriculum.