

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



STUDIO DELLE PROPRIETÀ DI TRASPORTO DEI NANOTUBI DI CARBONIO PER LA REALIZZAZIONE DI RIVELATORI DI RADIAZIONE

RELATORI

Prof.ssa Annamaria Cucolo
Dott. Antonio Di Bartolomeo

CORRELATORE

Prof. Carmine Attanasio



CANDIDATO

Laura Iemmo
Matr. 059/100152

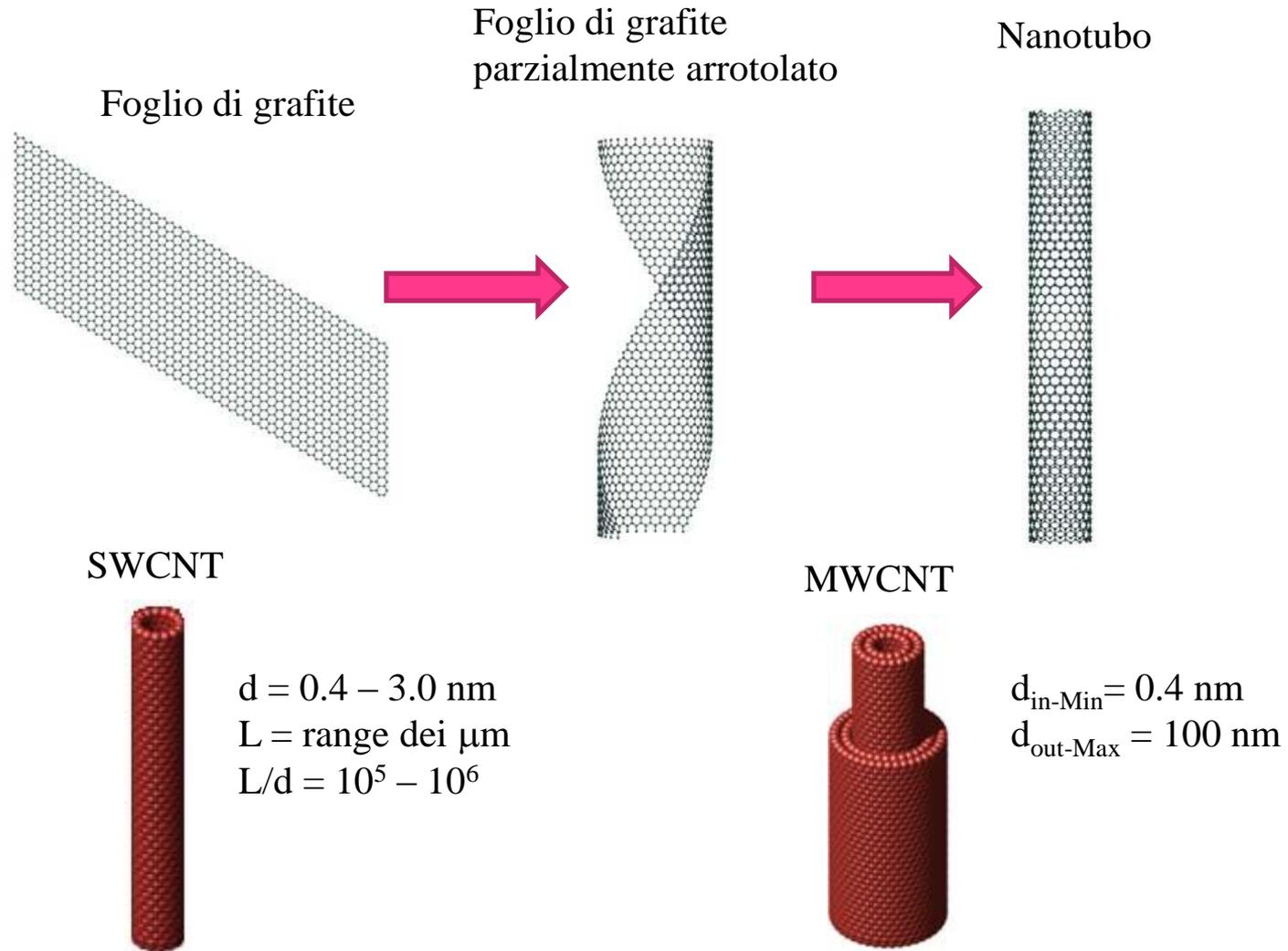
13/12/2007

OUTLINE

- CNT E LORO SINTESI
- RIVELATORE GINT
- CRESCITA CAMPIONI E PROPRIETÀ
- APPARATO SPERIMENTALE E SIMULAZIONE DI E
- TEORIA E MISURE DI F.E.
- MISURE DI FOTOCONDUITIVITA'



NANOTUBI DI CARBONIO



CNT METALLICI O SEMICONDUCTORI

SWCNT

Vettore chirale:

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

- **Armchair**

$n = m$ (nanotubi metallici)

- **Zig-zag**

$m = 0$

- **Chirali**

$n \neq m$

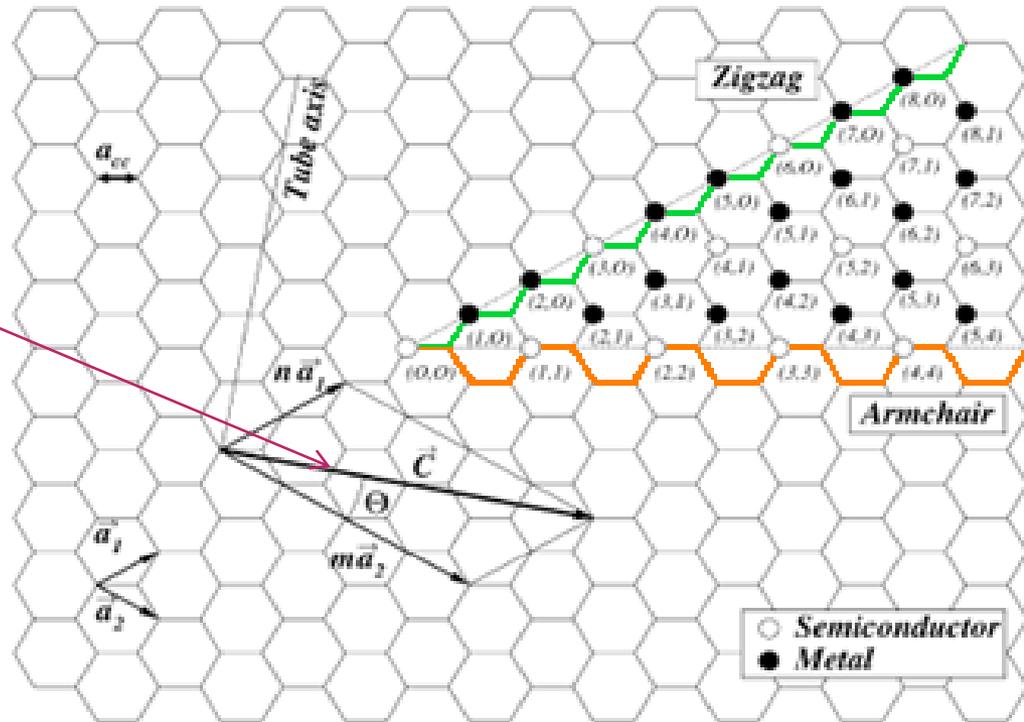
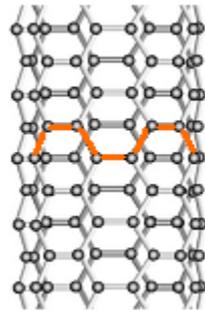
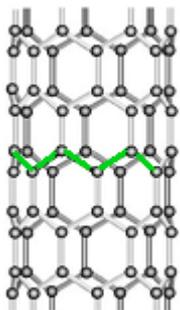
○ **semiconduttori**

○ **metallici** solo se:

$n-m=3q$, con q intero

Zig-zag

Armchair

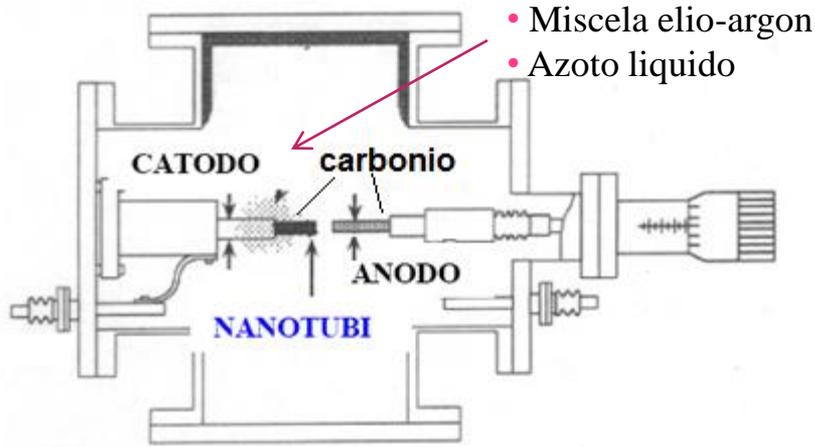


MWCNT: metallici o semimetallici

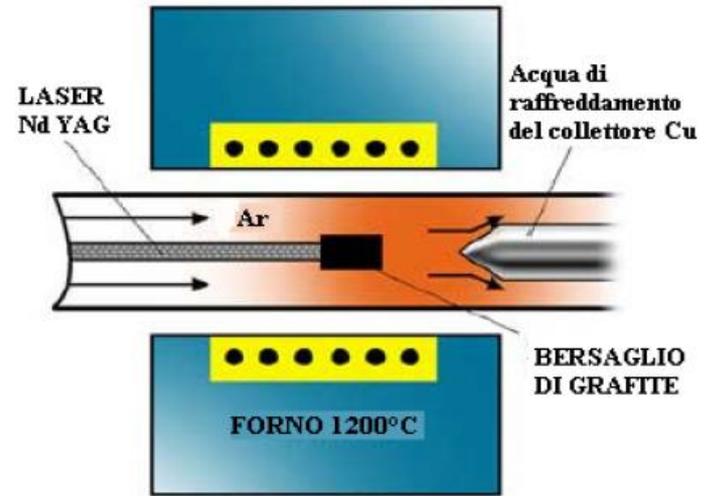


SINTESI DEI CNT

Scarica ad arco

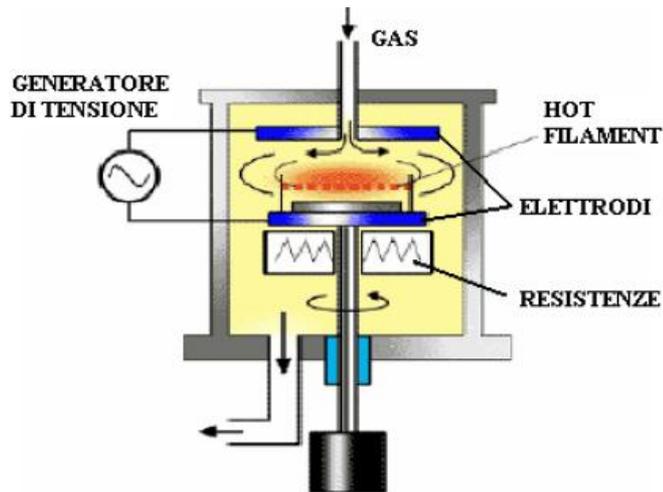


Ablazione laser

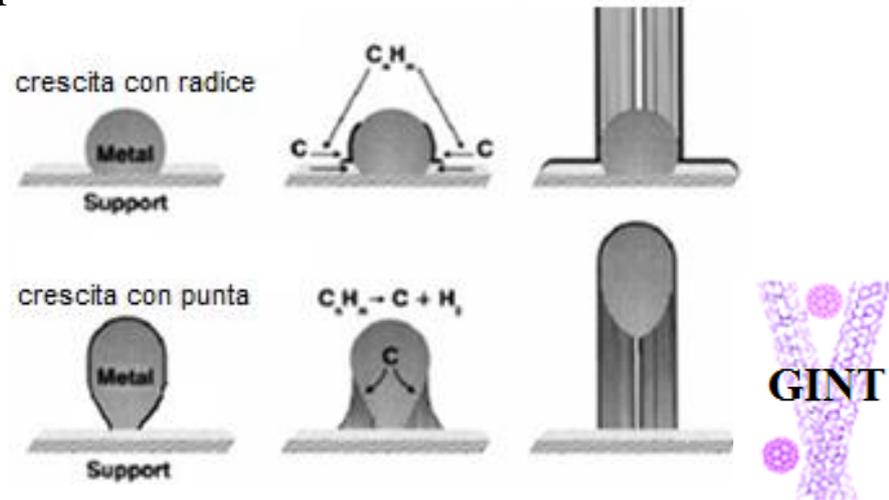


Deposizione chimica da vapore :

- sputtering metallo catalizzatore
- annealing termico per formazione cluster e crescita CNT

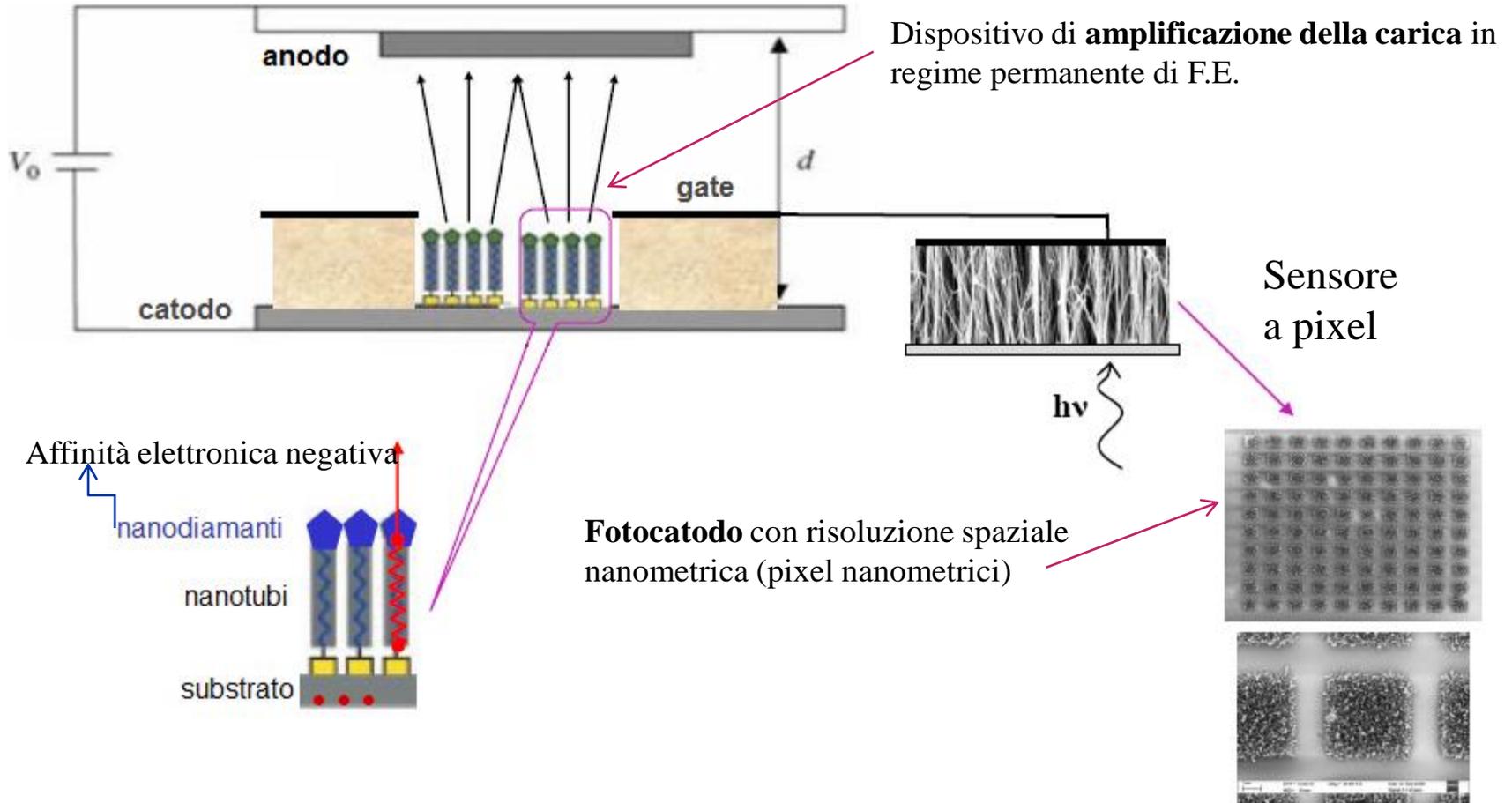


Meccanismi di crescita



RIVELATORE GINT

Struttura a **triordo**



Comportamento esponenziale della F.E. ➔ amplificazione di un piccolo segnale da un fotocatodo nanometrico di CNT

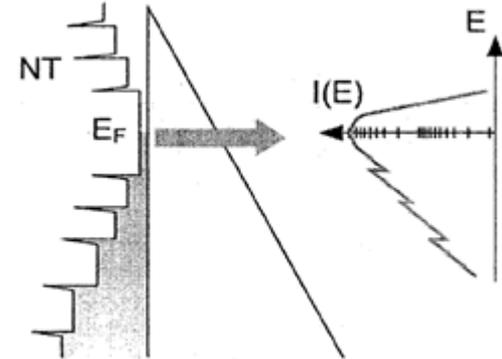


TEORIA DELLA FIELD EMISSION

➤ *Field Emission*: processo di tunnel quanto-meccanico, in cui gli elettroni da un solido attraversano la barriera di potenziale all'interfaccia.

➤ La F.E. è descritta dalla teoria di *Fowler-Nordheim*:

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

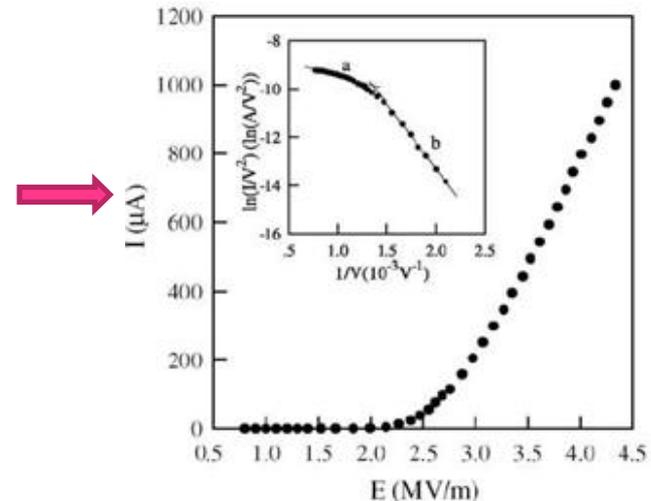


➤ Catodo CNT : campo amplificato intorno agli apici ➔ *fattore di amplificazione del campo* γ :

$$E_s = \gamma \frac{V}{d}$$

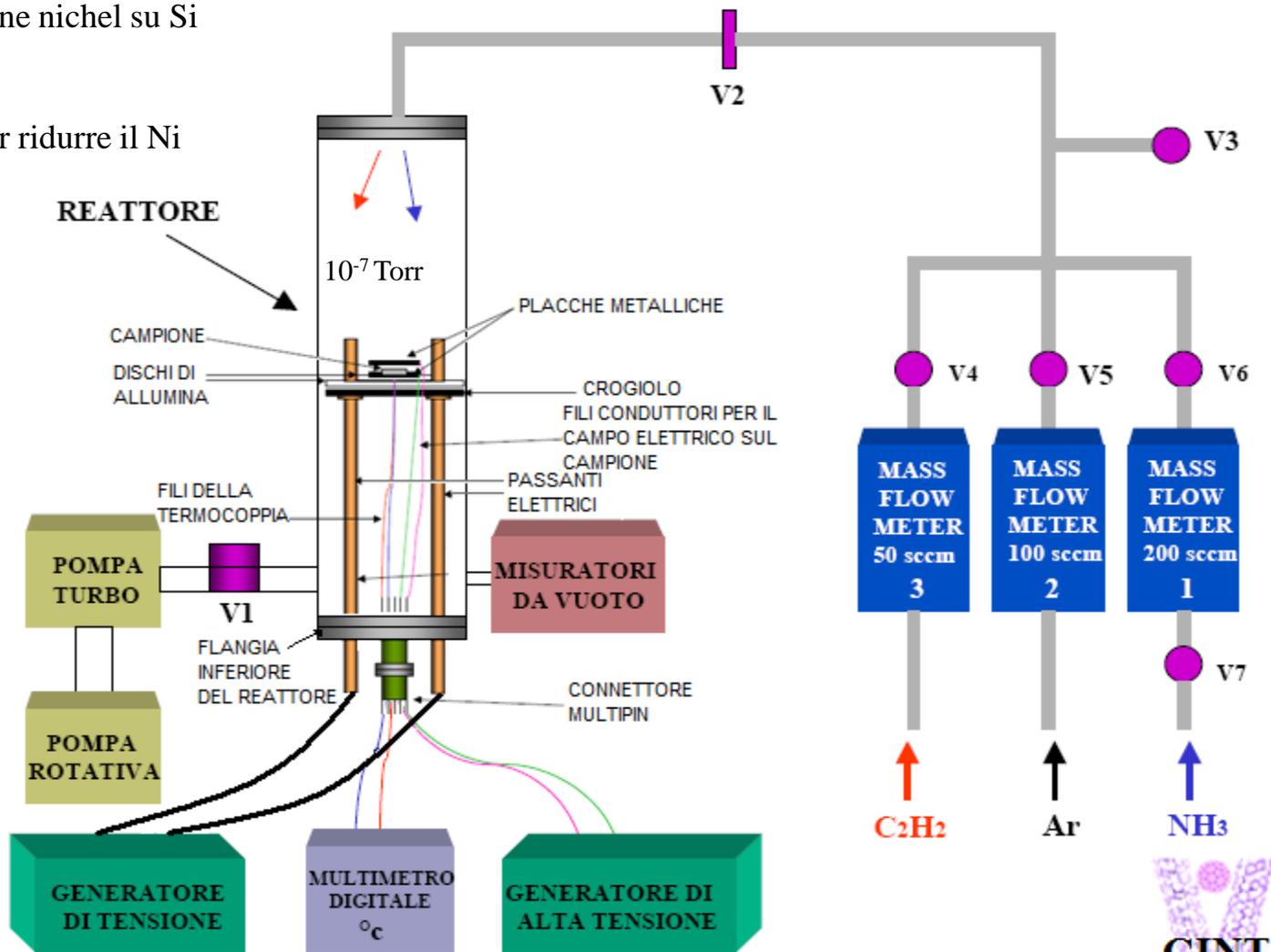
➤ I dati di F.E. si rappresentano in *grafici FN* (**rette di pendenza negativa**):

$$\left. \underbrace{\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left(\frac{aS\gamma^2}{\phi d^2}\right) - \left(b\phi^{3/2} \cdot \frac{d}{\gamma}\right) \frac{1}{V}}_{\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = y_0 + m \frac{1}{V}} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} \gamma &= b\phi^{3/2} \cdot \frac{d}{m} \\ \phi &= \frac{|m|}{b\sqrt{aS}} \exp\left(\frac{y_0}{2}\right) \end{aligned} \right\}$$

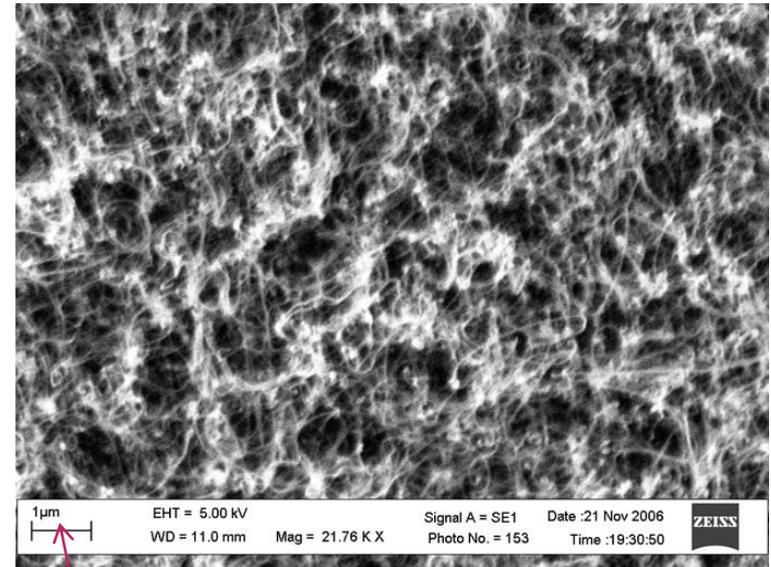
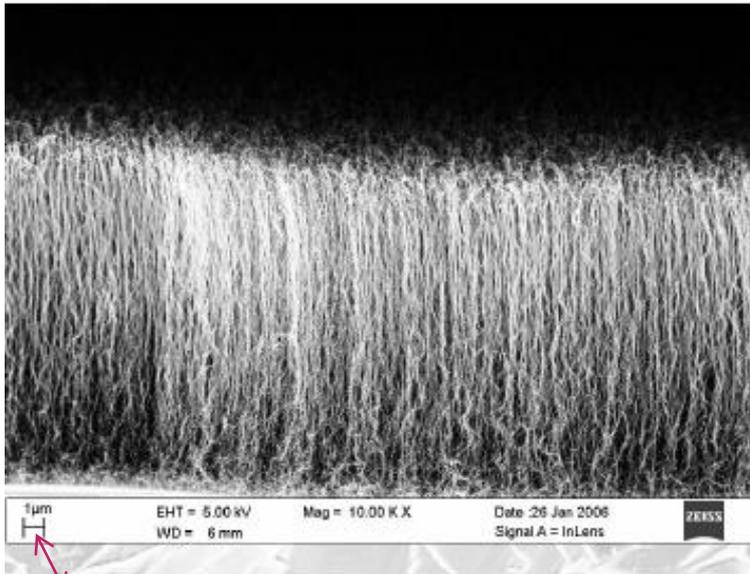


CRESCITA DEI CNT PER CVD

- sputtering: deposizione nichel su Si tipo p (1455°C)
- annealing termico per ridurre il Ni in cluster (700 °C)
- introduzione di acetilene e ammoniaca (700 °C)

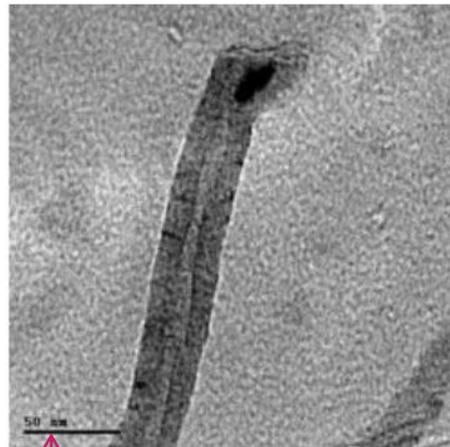


PROPRIETA' DEI CAMPIONI

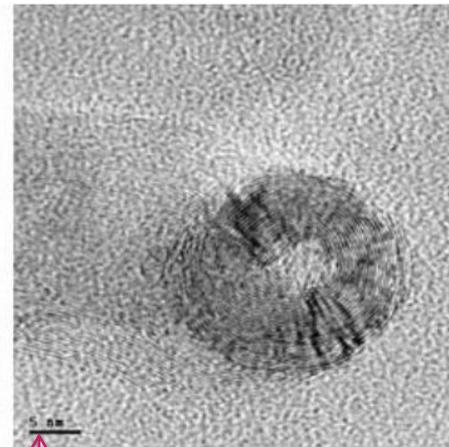


1 μm

1 μm



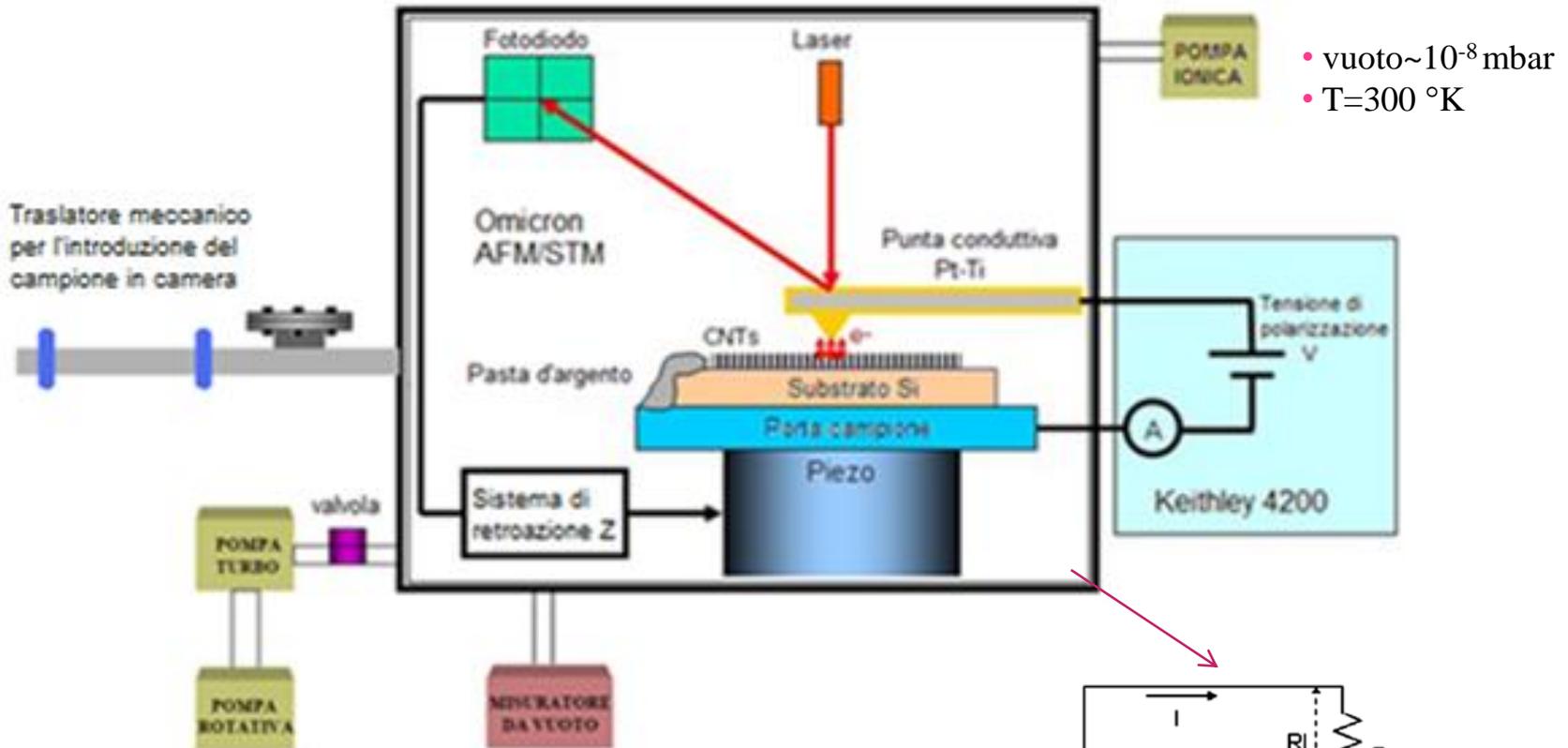
50 nm



5 nm

APPARATO SPERIMENTALE

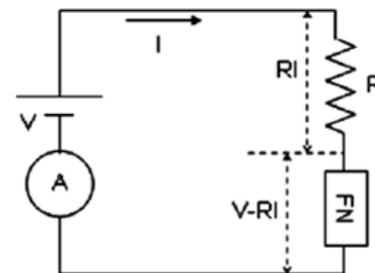
- Sistema convenzionale a lastre parallele → la corrente di F.E. mediata su grande area.
- Tecnica sviluppata: **punta AFM/STM come anodo** → misure di F.E. locali su una regione circolare limitata.



- vuoto $\sim 10^{-8}$ mbar
- $T = 300$ °K

- distanza punta-campione: 0-2 μm
(risoluzione 0.1 Å)
- area max: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$
(risoluzione 0.1 nm)

- range di tensione: (-210, +210)V
- accuratezza in corrente: 1 pA



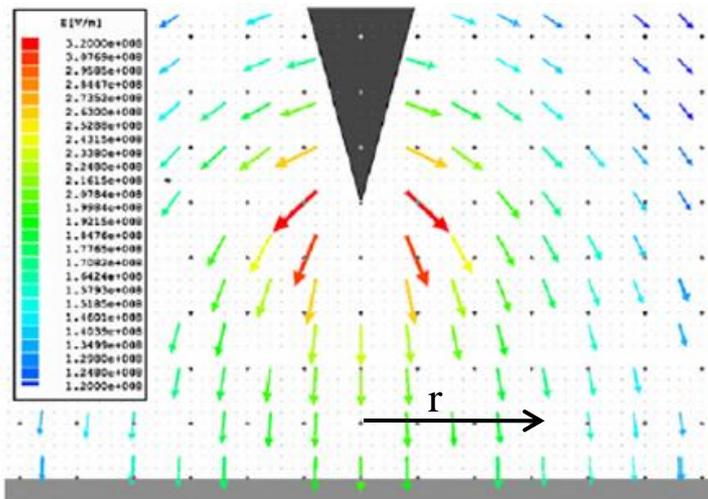
SIMULAZIONE DEL CAMPO ELETTRICO

➤ E_s dipende da r:

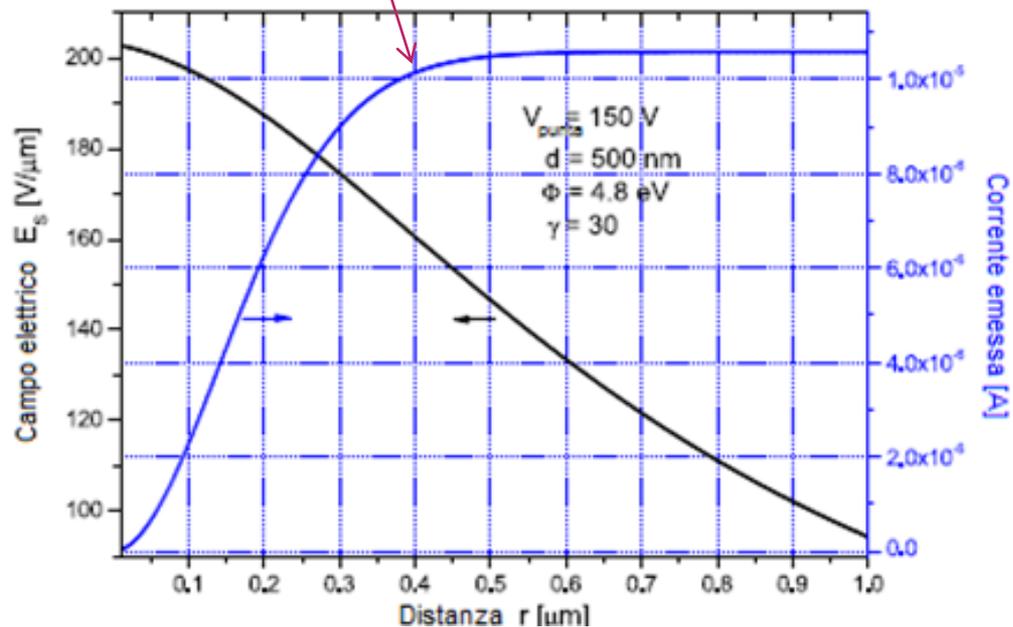
$$E_s = \frac{V}{d} \cdot \frac{1}{k(r)}$$

➤ Simulazione con software MAXWELL

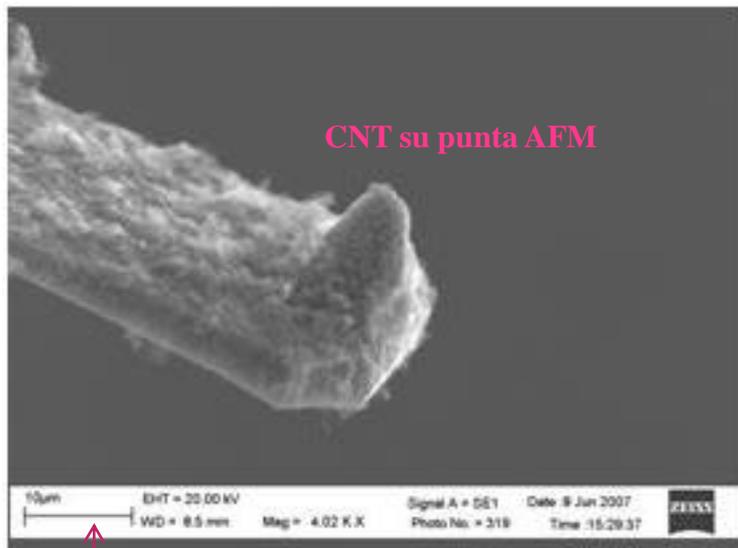
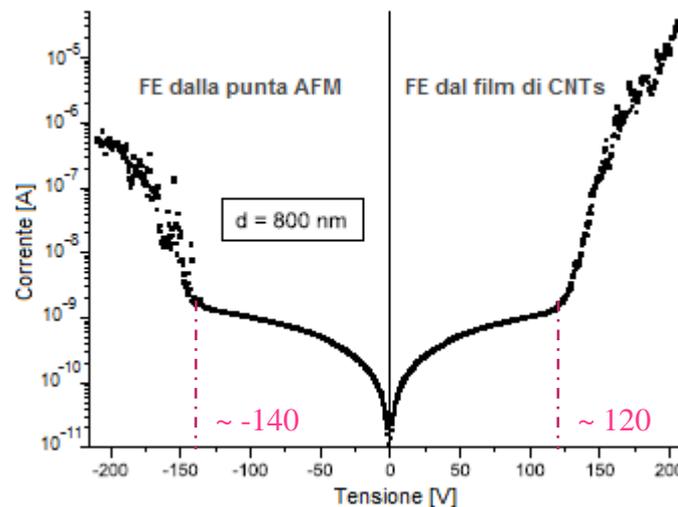
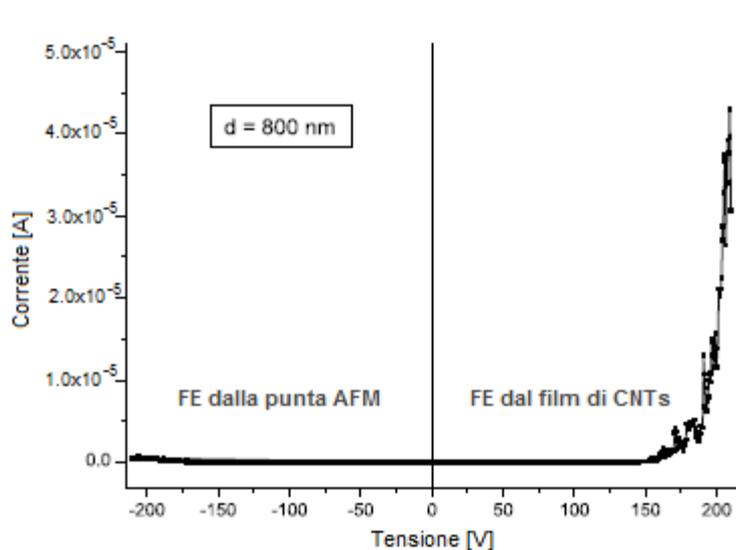
Linee di forza del C.E



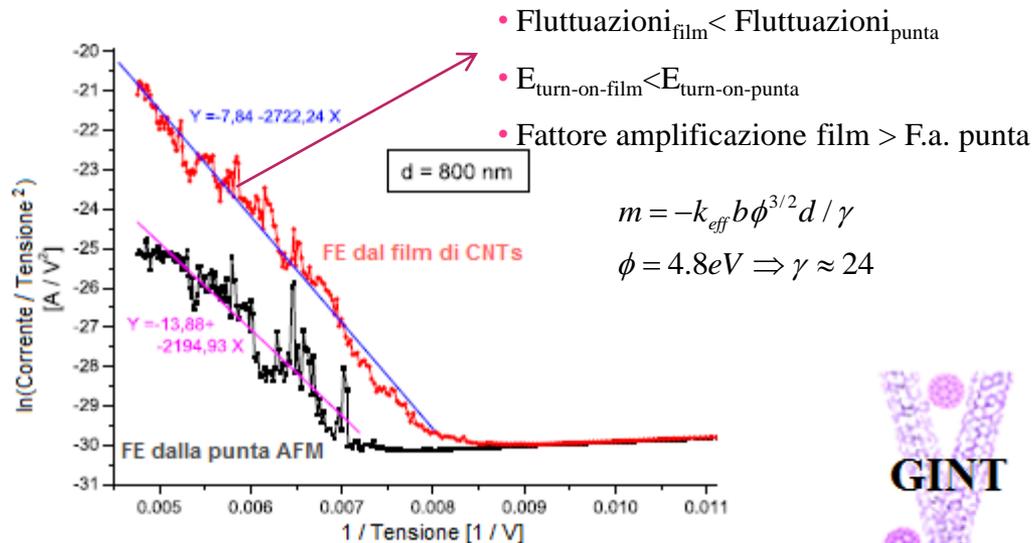
99% I emessa per $r < d$



CURVE I-V E GRAFICI F-N



10 µm



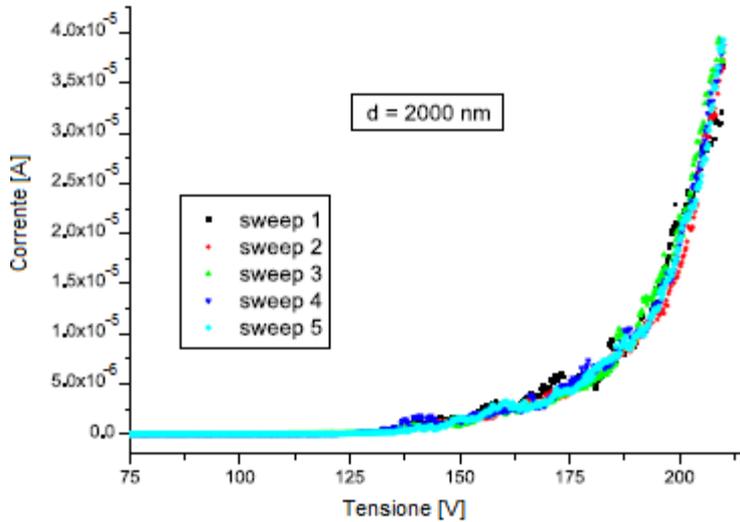
- Fluttuazioni_{film} < Fluttuazioni_{punta}
- $E_{\text{turn-on-film}} < E_{\text{turn-on-punta}}$
- Fattore amplificazione film > F.a. punta

$$m = -k_{\text{eff}} b \phi^{3/2} d / \gamma$$

$$\phi = 4.8 \text{ eV} \Rightarrow \gamma \approx 24$$

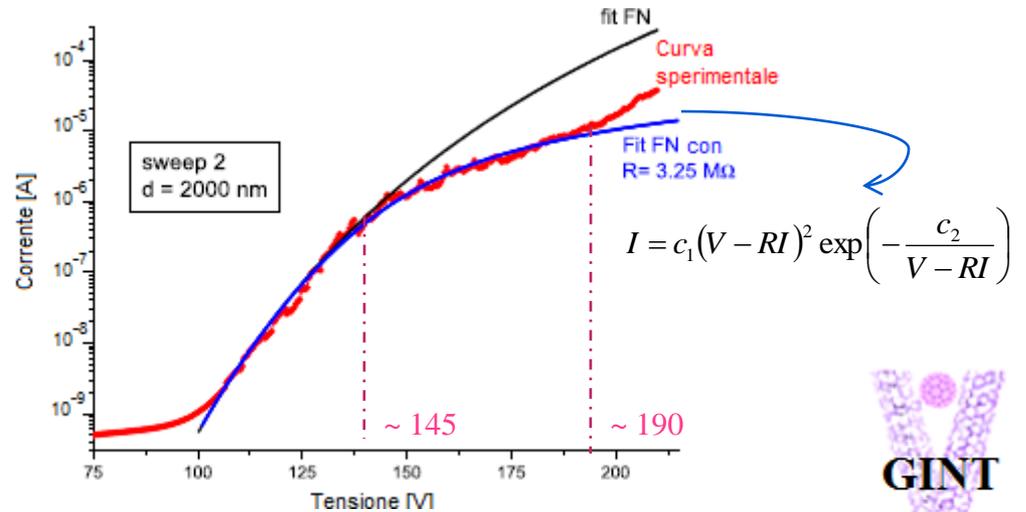
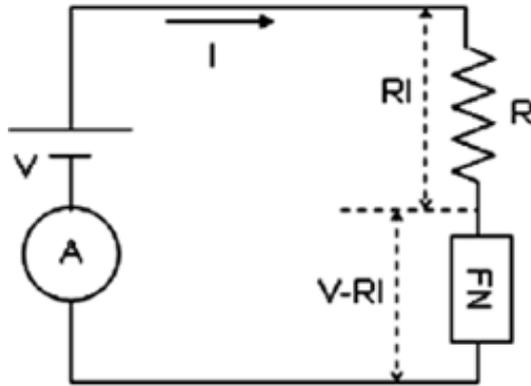
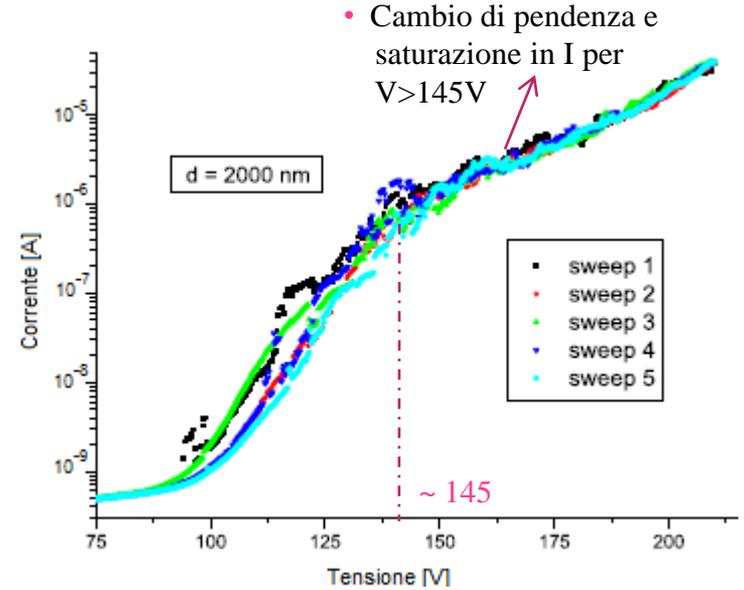


CURVE I-V E GRAFICI F-N



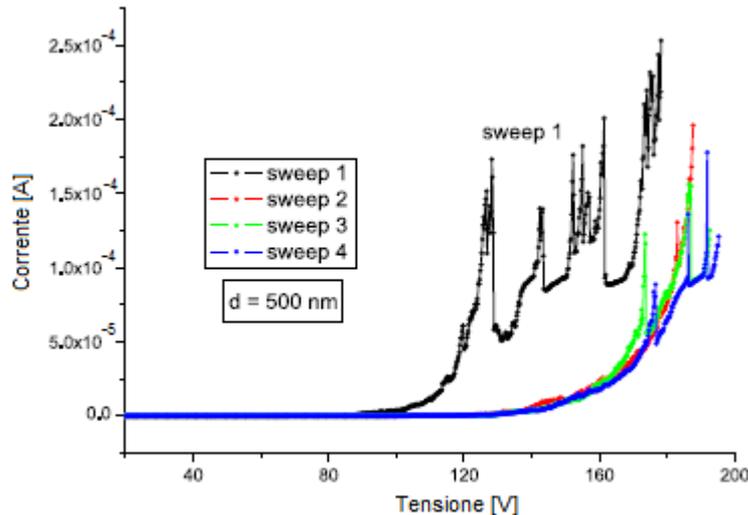
10^{-8} mbar

➤ Fluttuazioni
 $10^{-8} \text{ mbar} \ll$
 \ll fluttuazioni
 10^{-4} mbar



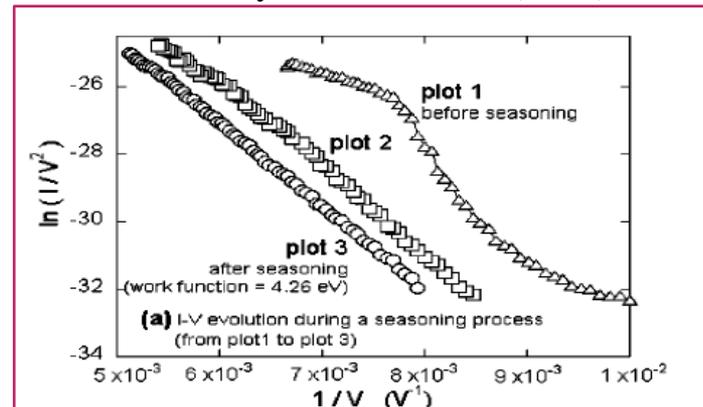
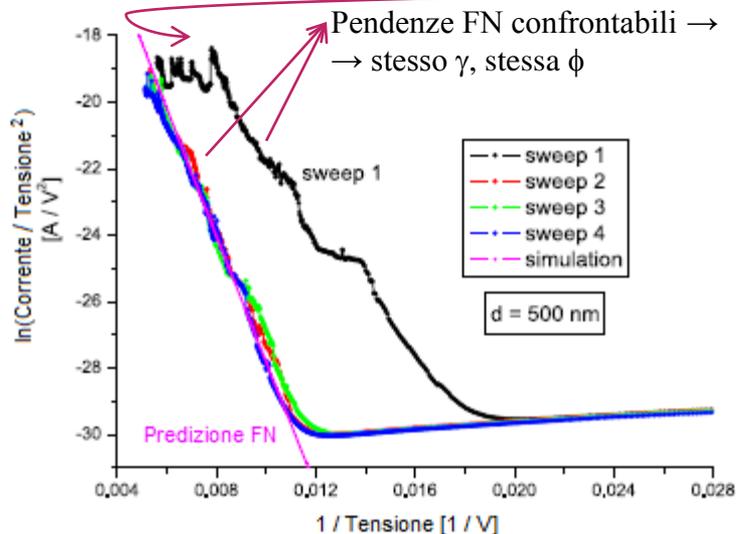
STABILIZZAZIONE ELETTRICA DI F.E.

10^{-8} mbar



- Corrente più alta nel primo sweep:
 - pochi CNT con FE dominante, che a $1\mu\text{A}$ si degradano;
 - presenza di adsorbati, che creano sporgenze nanometriche
- Corrente minore in sweep successivi, FE più stabile:
 - desorbimento degli adsorbati per effetto Joule

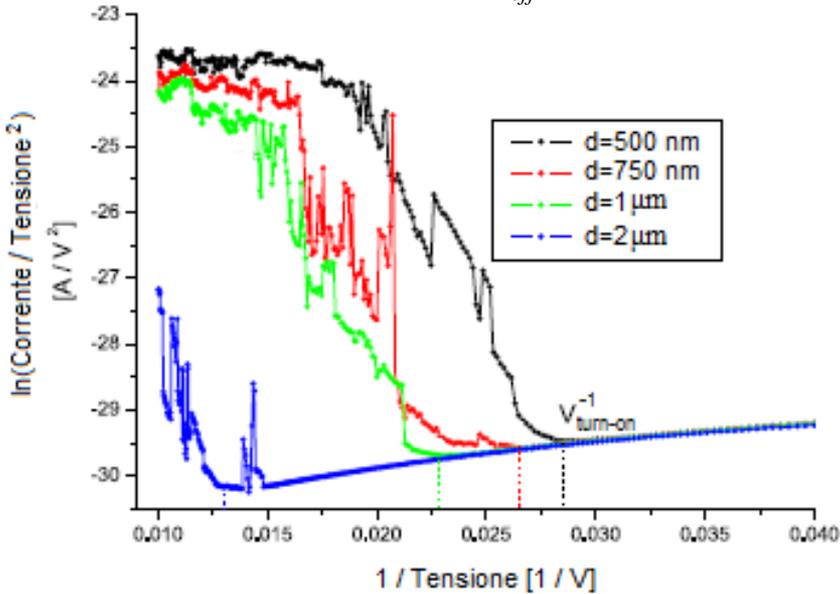
Saturazione sweep 1 riportata in letteratura (V. Semet et al. Appl. Phys. Lett. ,81,343 (2002))



CAMPO DI TURN-ON

DEF : campo corrispondente alla tensione a cui si innesca il regime do Fowler-Nordheim (minimo del ginocchio)

$$E_{turn-on} = \frac{V_{turn-on}}{k_{eff} d}, \quad k_{eff}=1.6 \text{ (fattore di correzione della punta)}$$

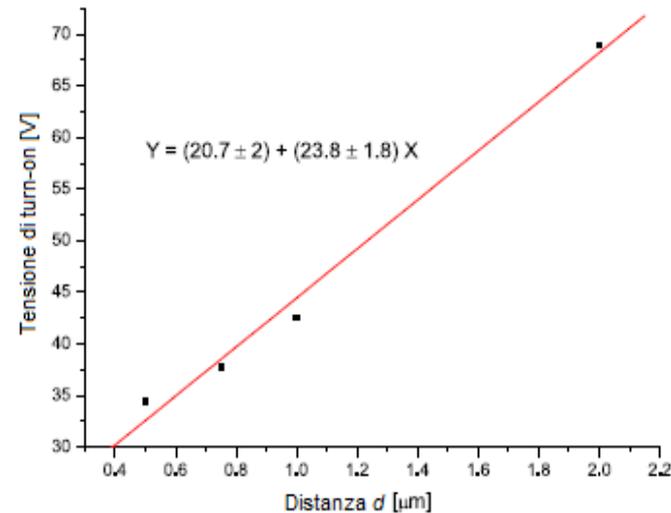


$$E_{turn-on} \approx 15 \text{ V}/\mu\text{m}$$

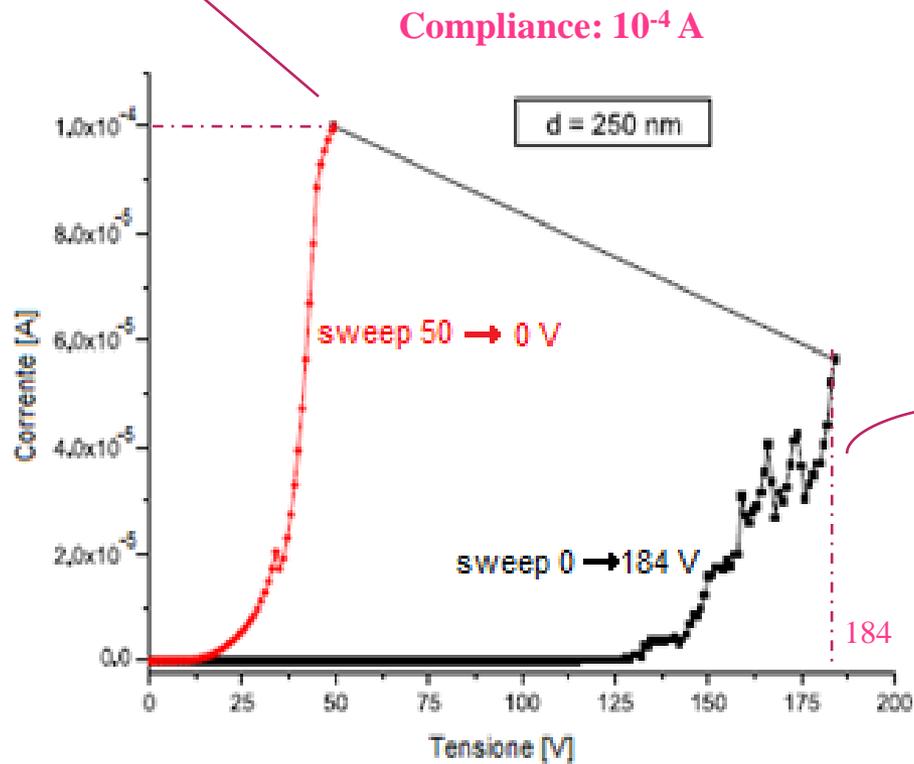


- Stima del campo di turn-on con metodo differenziale:

$$E_{turn-on} = \frac{1}{k_{off}} \cdot \frac{\partial V_{turn-on}}{\partial d}$$

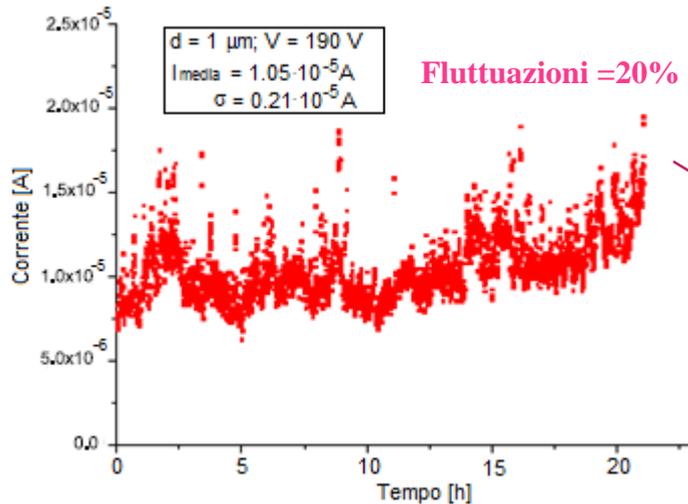


CATTURA DI CNT

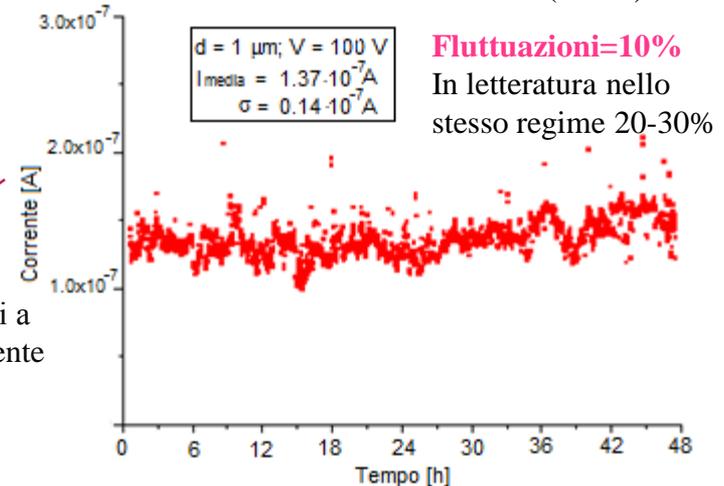


STABILITA' DELLA F.E. NEL TEMPO

REGIME AD ALTA CORRENTE (10^{-5} A)

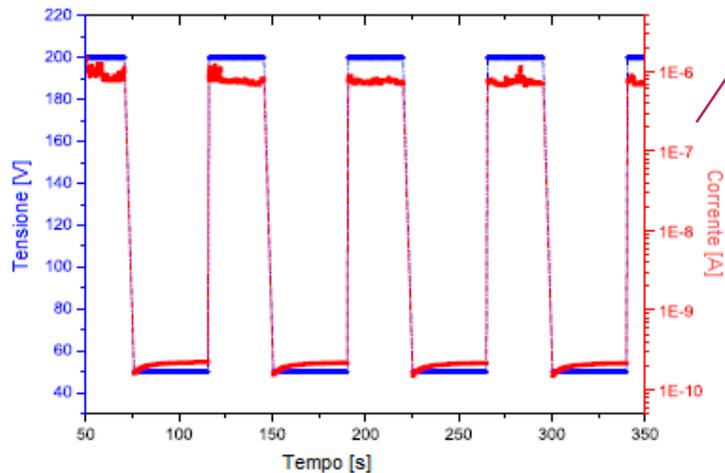


REGIME A BASSA CORRENTE (10^{-7} A)



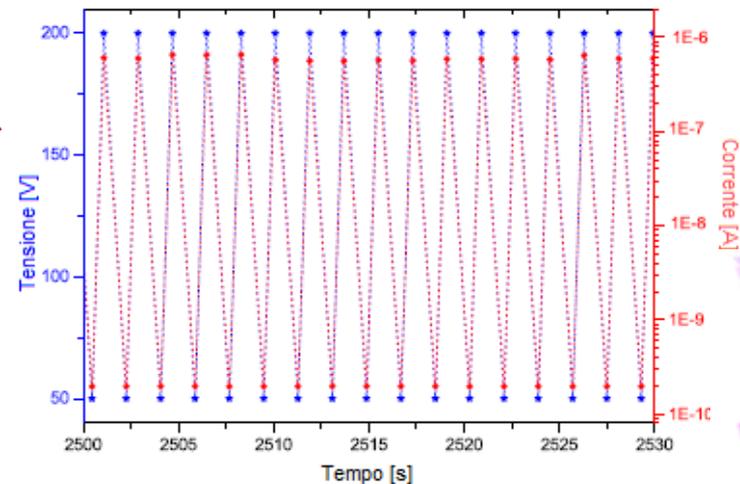
L'aumento di fluttuazioni a tensioni maggiori è coerente col nostro modello circuitale, con R in serie

STABILITA' DI FE CON POTENZIALE IMPULSATO



La corrente di F.E. segue molto bene le variazioni del potenziale applicato

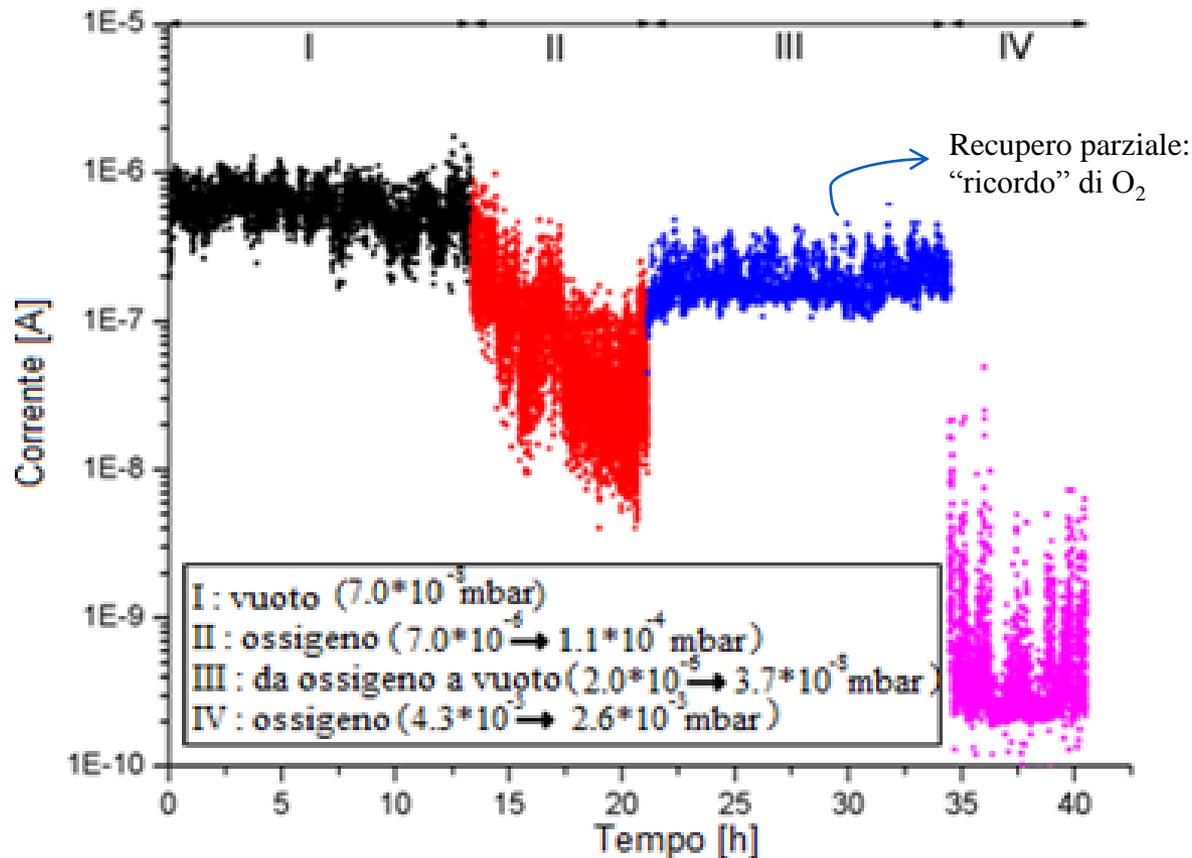
STABILITA' DI FE CON POTENZIALE AD INTERMITTENZA



FIELD EMISSION IN GAS

F.E. IN OSSIGENO :

V=115V, distanza punta-campione = 1 μm



II = 13% I
III = 32% I
IV = 0.1% I

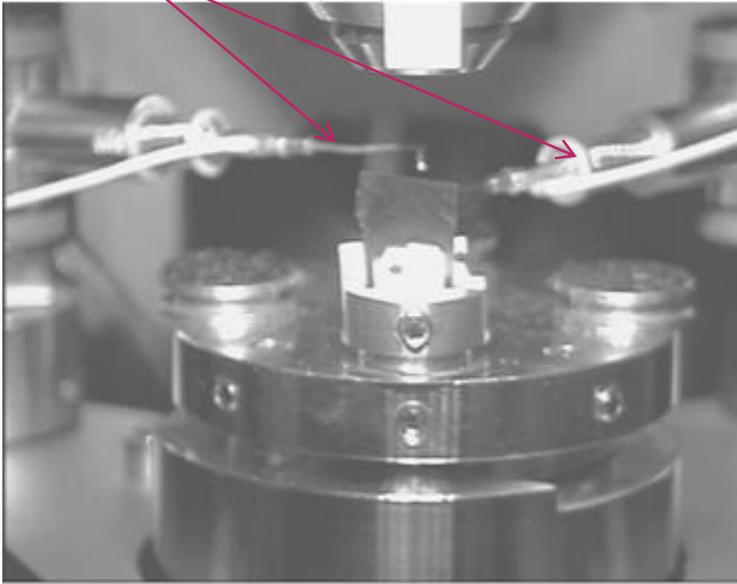
↓
O₂ **sopprime**
nettamente la F.E.,
come riportato il
letteratura

Esperimenti analoghi in AZOTO, ELIO e ANIDRIDE CARBONICA → soppressione



FIELD EMISSION IN SEM

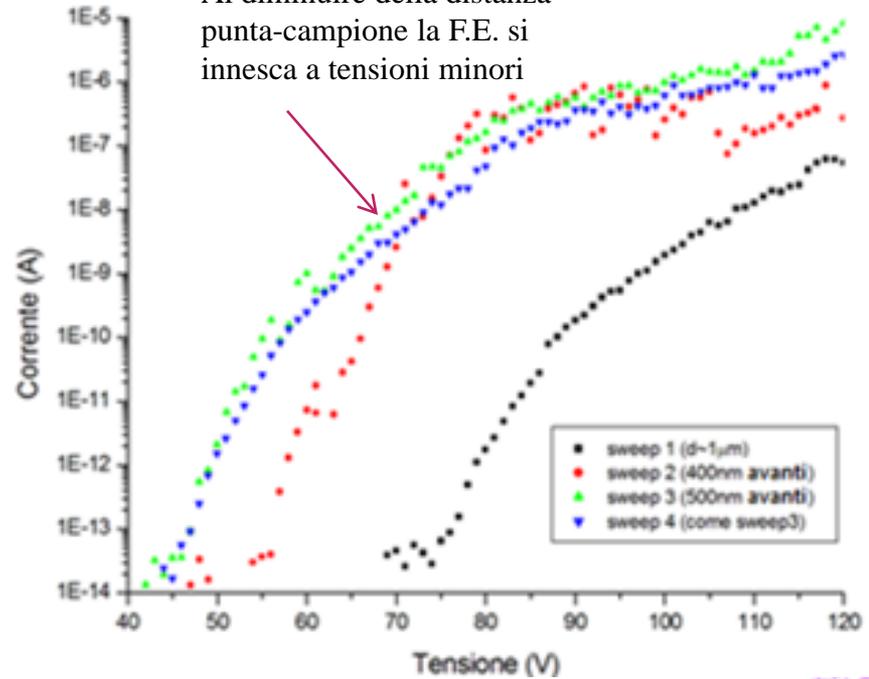
nanomanipolatori



Apparato di misura:

- FESEM con nanomanipolatori (10^{-6} Torr, $T = 300$ °K)
- Keithley connesso con cavi triassiali a basso rumore

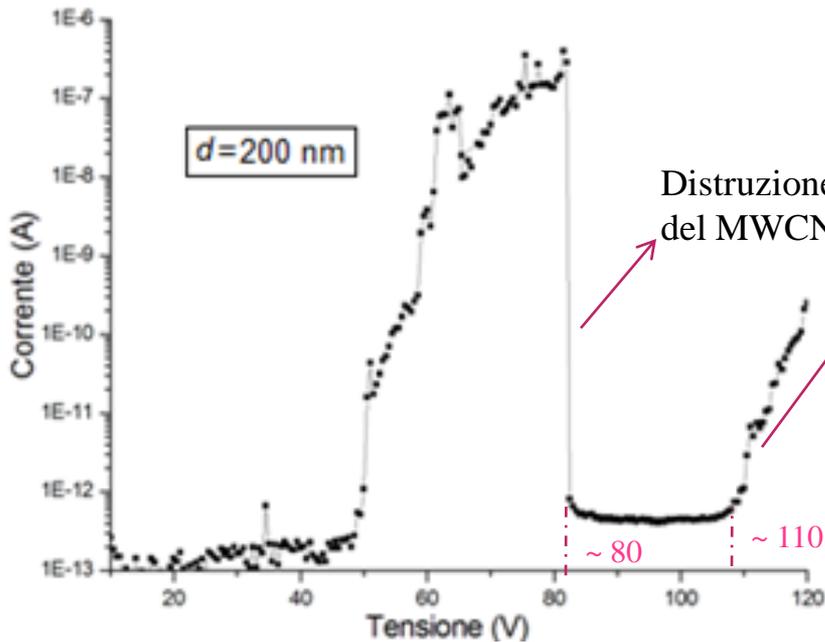
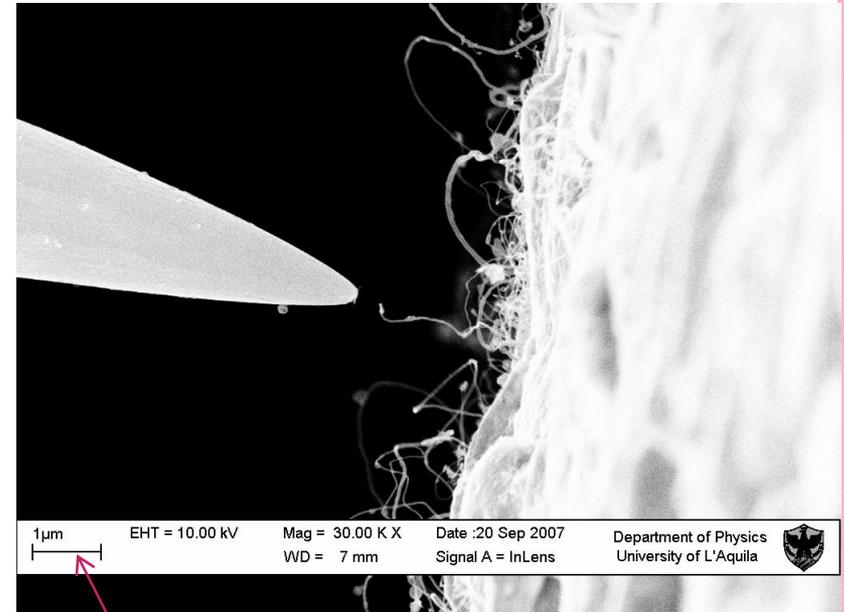
Al diminuire della distanza punta-campione la F.E. si innesca a tensioni minori



2 μm

FIELD EMISSION IN SEM: F.E. DA SINGOLO MWCNT

- Punta di tungsteno
- Campione: punta di tungsteno ricoperta di Ni (catalizzatore) su cui cresciuti “ciuffi” di MWCNT

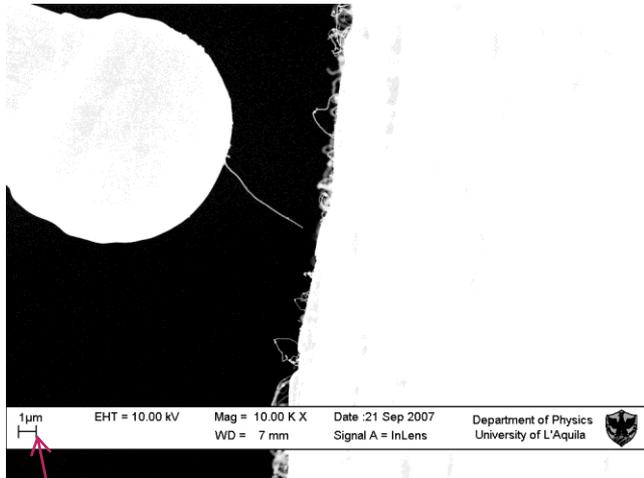


Distruzione
del MWCNT

Nanotubi vicini che
entrano nel regime
di Fowler-Nordheim

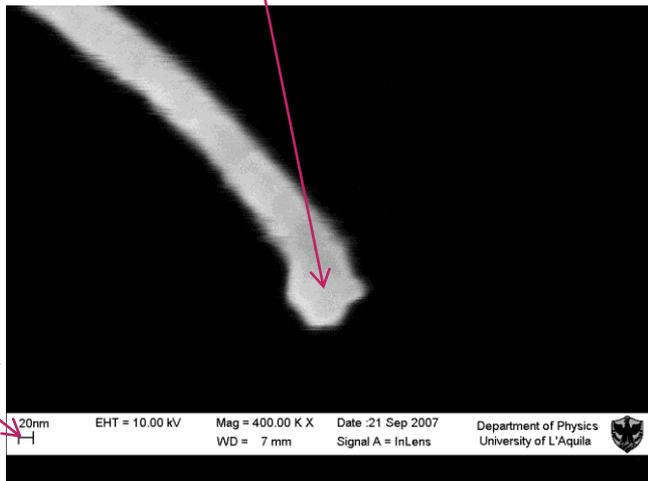
FIELD EMISSION IN SEM: F.E. DA SINGOLO MWCNT

- Per scarica elettrica la punta si è danneggiata e arrotondata
- Forzando una corrente di 1mA, un nanotubo si è saldato alla punta staccandosi dal substrato

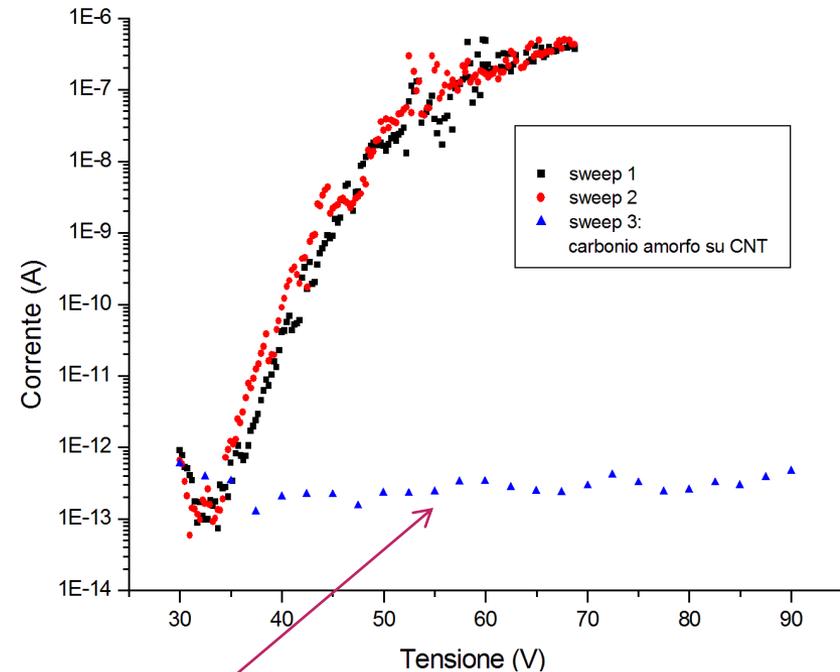


1 µm

Bombardamento con fascio elettronico:
punta CNT amorfizzata



20 nm



Formazione del carbonio amorfo sulla punta del
MWNT ➔ completa soppressione della F.E.

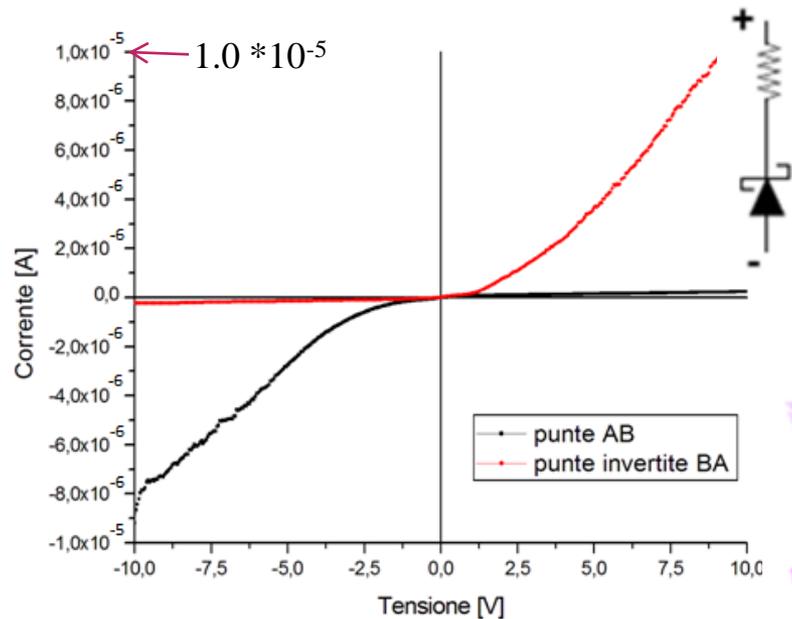
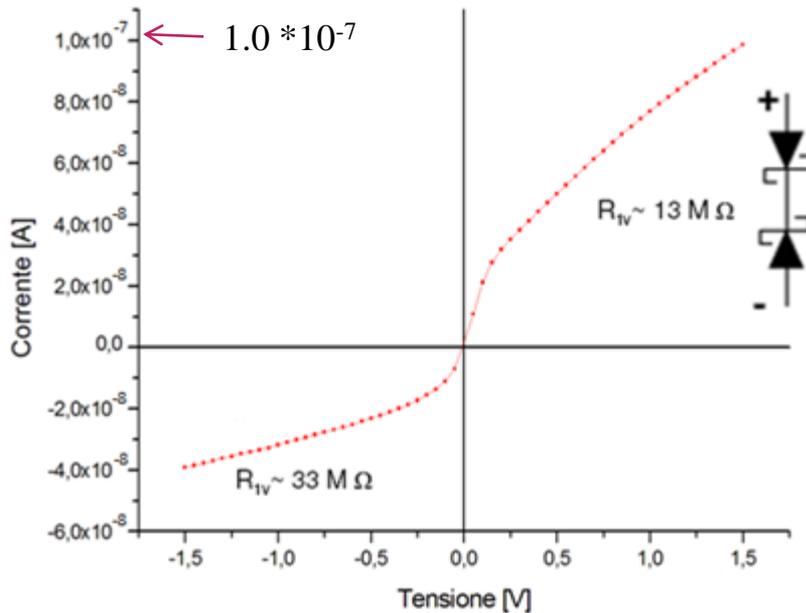
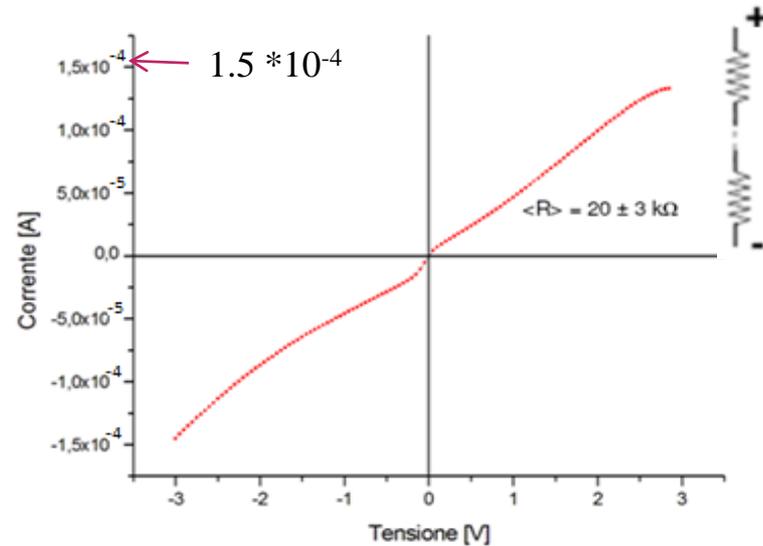
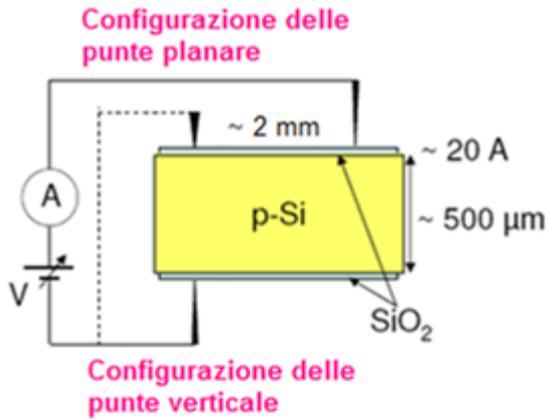


MISURE DI FOTOCONDUTTIVITA' SU STRUTTURE MIS

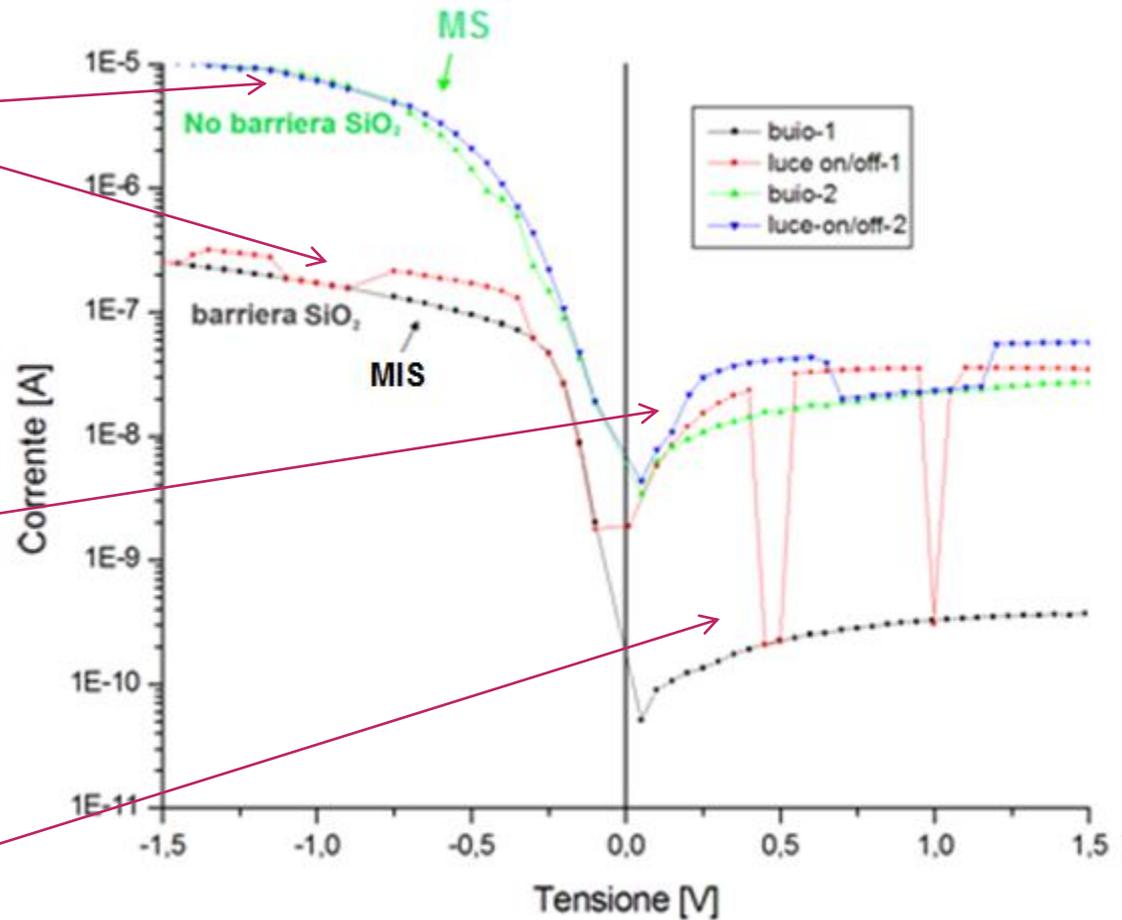
- Durante le misure di F. E. si è scoperto che all'interfaccia tra CNT e silicio si crea un **fotodiodo**
- Nuova idea GINT:
 - **Stadio di rivelazione:** nanotubi
 - **Stadio di amplificazione:** silicio (come nei fotomoltiplicatori SiPM)



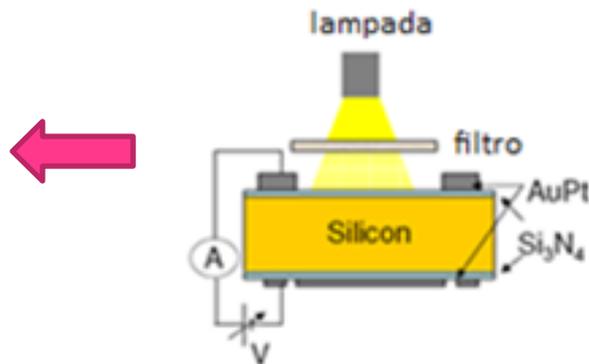
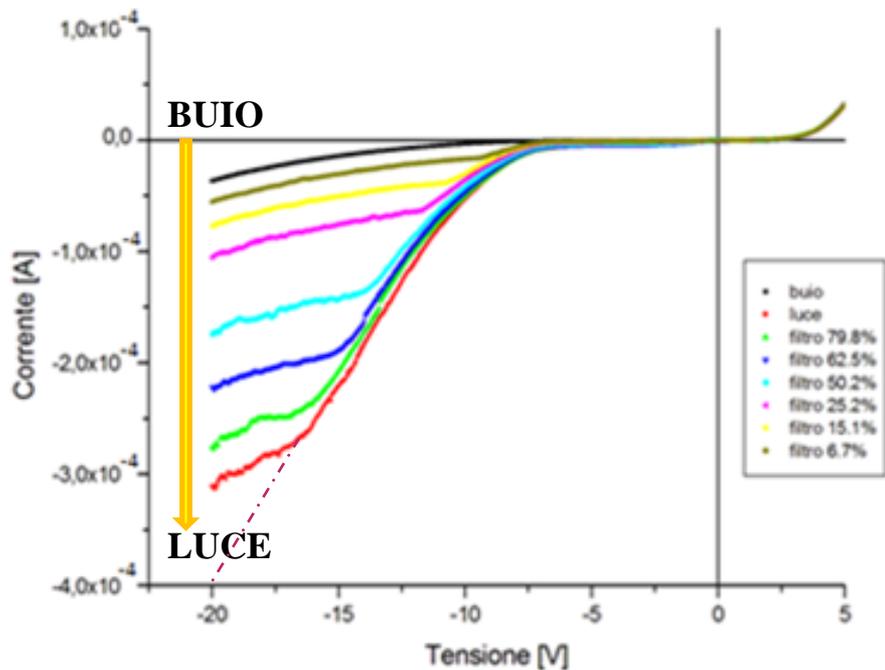
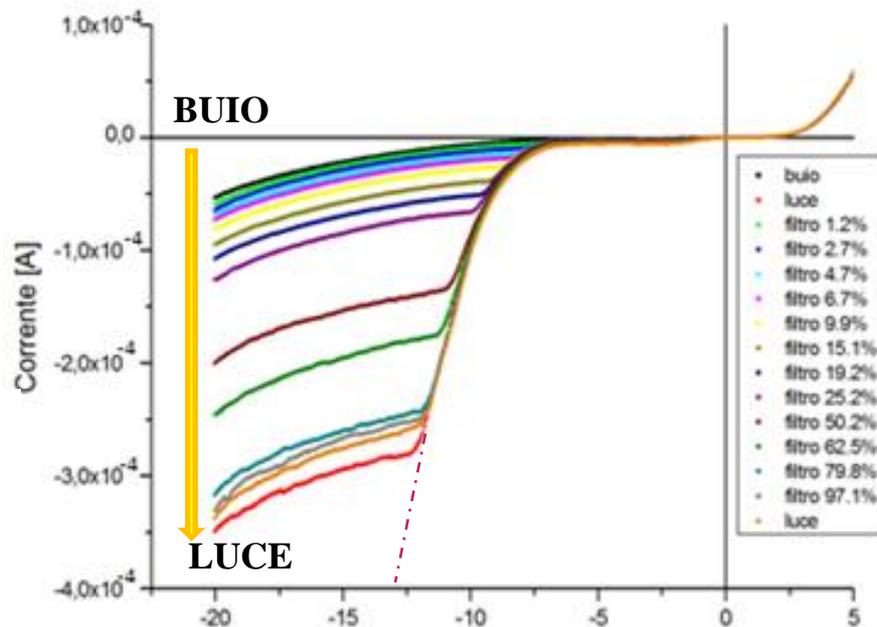
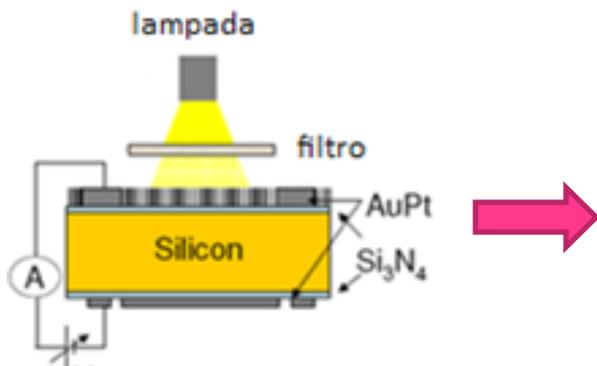
CARATTERIZZAZIONE I-V DI STRUTTURE MIS



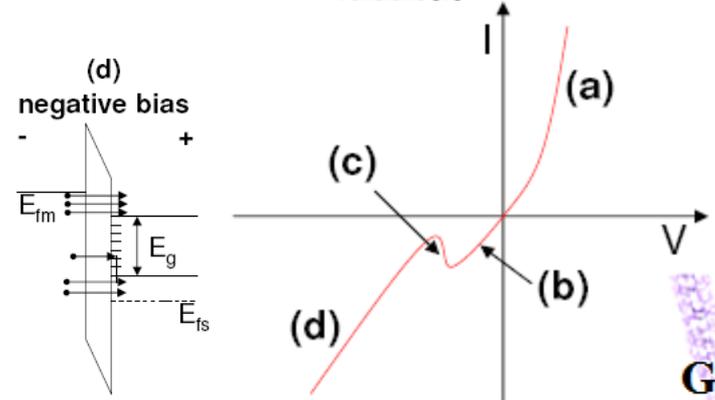
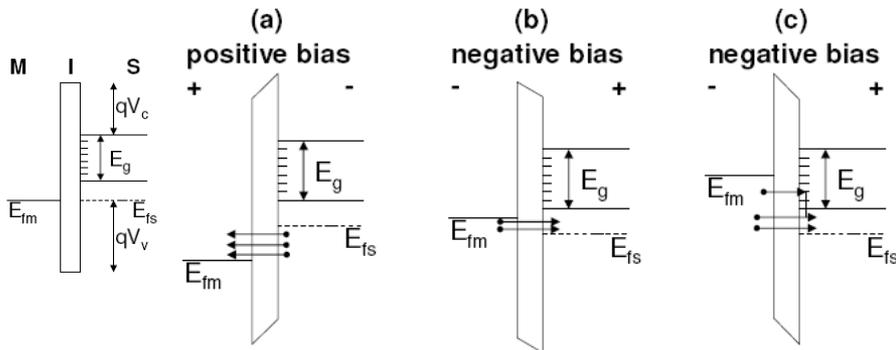
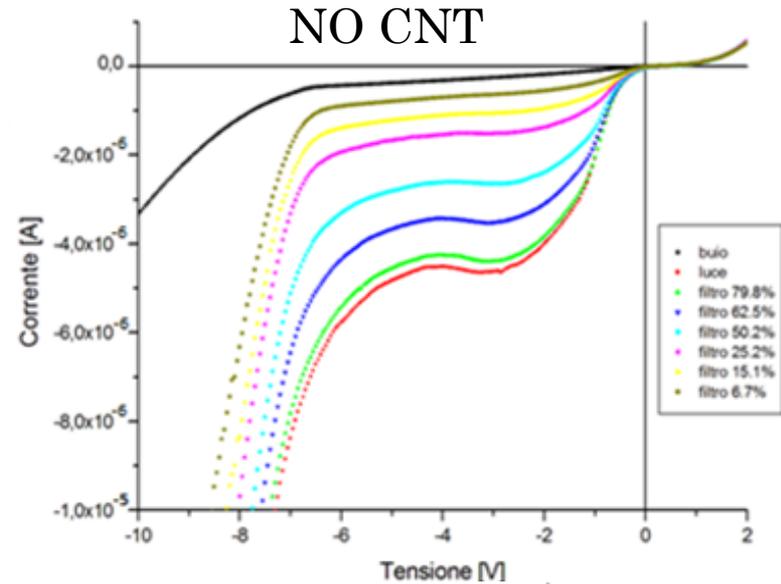
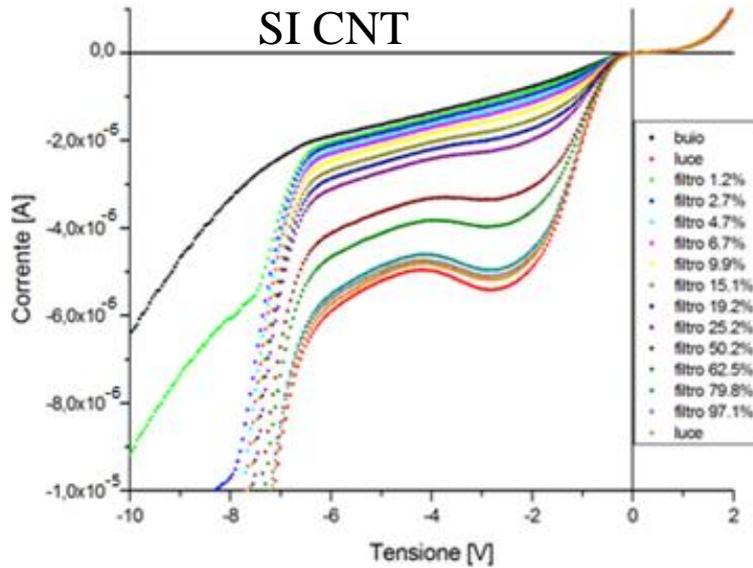
RISPOSTA ALLA LUCE DI STRUTTURE MIS



RISPOSTA ALLA LUCE DI SUBSTRATI CON E SENZA CNT



RISPOSTA ALLA LUCE DI SUBSTRATI CON E SENZA CNT



CONCLUSIONI

- OTTIMI RISULTATI DI FE
 - DATI STATISTICAMENTE SIGNIFICATIVI
 - OTTENUTI PRINCIPALI FENOMENI RIPORTATI IN LETTERATURA: STRESS, ADSORBATI...
 - OTTIMA STABILITA' NEL TEMPO
 - FE DA SINGOLO CNT
- STUDIO PRELIMINARE DI FOTOCONDUTTIVITA' DI CAMPIONI
 - IMPORTANZA DELLO STUDIO DEL SUBSTRATO
 - DELICATEZZA DEI CONTATTI... INDAGINE IN CORSO

