

**Università della Calabria**

**Dipartimento di Fisica**

---

**Tesi di Dottorato di Ricerca**

**FIS/03**

*Emissione di luminescenza, proprietà di trasporto elettrico e proprietà di adsorbimento dell'idrogeno molecolare dei nanotubi di carbonio.*

**Supervisore:**

**Dr. Michele Camarca**

**Dottoranda:**

**Dr.ssa Marianna Barberio**

**Coordinatore del corso di Dottorato**

**Prof. Giovanni Falcone**

**XX ciclo**

**Anno Accademico 2007-2008**

*A Francesco*

*per aver condiviso con me, anche da migliaia di distanza e con fusi orari diversi,  
tutti i momenti e gli istanti di questi tre anni*

## ***Ringraziamenti***

Il primo e più grande ringraziamento va al prof. *Michele Camarca* e alla prof. *Assunta Bonanno*. E' difficile trovare le parole giuste per esprimere loro tutta la mia gratitudine per l'opportunità che in questi anni mi hanno dato, accogliendomi nel loro gruppo e insegnandomi tutto, ricominciando dall'ABC della fisica. Da loro ho imparato tantissimo e non mi riferisco solo al sapere scientifico ma anche e soprattutto al saper fare ricerca e al sapermi muovere in un laboratorio, lavorando in gruppo e affrontando con un sorriso tutti i risultati sia quelli buoni che quelli cattivi. Mi hanno insegnato non solo a fare fisica ma anche a saper presentare e difendere i risultati raggiunti, aiutandomi dalla preparazione all'esame per l'ammissione al dottorato fino alla stesura di questa tesi. Grazie mille!

Un ringraziamento particolare va al prof. *Antonino Oliva*, è stato in questi anni una guida preziosa. Lo ringrazio per tutte le opportunità che mi ha dato, permettendomi di lavorare con lui e con i suoi studenti, seguendo il percorso di master, corsi e tesisti. Ho imparato molto più di quanto abbia insegnato. Lo ringrazio per tutto quello che ho avuto da lui in termini scientifici e umani, per avermi accolto nel suo gruppo dandomi la possibilità di imparare e lavorare.

Xie Xie al prof. *Xu Fang* (e spero che sia scritto in modo corretto!!!). Dovrei fargli una statua! Lo ringrazio per tutto quello che mi ha insegnato, per l'enorme pazienza mostrata tutte le innumerevoli volte che ho sbagliato gli esperimenti o scritto cose illeggibili in inglese! E' stato in questi anni un grande maestro di scienza e anche, come direbbe lui, di non scienza. Ha riso e scherzato con me creando sempre l'ambiente giusto per lavorare e questa è stata veramente una delle cose fondamentali in questi anni.

Un ringraziamento speciale va ai ragazzi con cui in questi anni ho lavorato e ho condiviso fatiche e successi.

Prima fra tutti ringrazio di cuore *Roberta*, è stata, oltre ad una validissima compagna di lavoro, un'amica sincera con cui ho riso, scherzato, spettegolato e che ha saputo ascoltarmi e rincuorarmi nei momenti di sfiducia.

Grazie a *Pasquale* per la grandissima disponibilità sempre avuta nei miei confronti. Senza i suoi programmi di acquisizione e tutto l'aiuto datomi nell'allestimento dei setup sperimentali nulla di quanto scritto in questa tesi si sarebbe potuto realizzare.

Grazie a *Valentino*, un amico sempre disposto a sopportarmi (e so che a volte posso essere veramente irritante) . Grazie per l'aiuto e la disponibilità nell'analisi dati e nel montaggio delle camere da vuoto, per tutti i "confronti-dibattiti" sull'interpretazione dei dati e soprattutto grazie per la serenità e l'allegria che ha saputo creare da quando ha iniziato a far parte del nostro gruppo.

Grazie a *Peppino* per tutto il tempo che mi ha dedicato insegnandomi a programmare in Java e a realizzare applet.

Grazie infinite a *Mario, Davide e Alfonso* per tutte le volte che abbiamo riso, scherzato, spettegolato e "per tutti i bulloni che mi hanno aiutato a stringere".

Grazie a *Vito Fabio* e ad *Eugenio Lipreti* per la disponibilità e la professionalità dimostrate nella realizzazione degli apparati elettronici e meccanici, senza di loro questa tesi mancherebbe di tutti gli apparati sperimentali!

A tutti chiedo scusa per tutte le volte che sono stata nervosa, antipatica, saccente, presuntuosa, ignorante e per tutti gli altri aggettivi che io non ricordo ma voi sicuramente si....chiedo venia per i danni provocati al laboratorio (il buco sul soffitto è ancora evidente).

Spero di aver dato anche solo l'1% di quello che ho ricevuto da tutti voi e che continuerete ad essere pazienti con me anche in futuro.

Ringrazio la mia famiglia. *Mio padre e Domenico* per l'entusiasmo con cui hanno sempre accolto ogni mio piccolo passo in questo lavoro, mi hanno dato una forza e un incoraggiamento fondamentali per superare i momenti difficili e i punti morti. *Mia madre, Rossella, Serena e Andrea* per il sostegno che in questi anni non mi hanno mai fatto mancare.

Ringrazio veramente di cuore la mia nuova famiglia, *i miei suoceri e Adriana* che mi sono sempre stati vicini con entusiasmo e affetto.

E infine (ma solo perché gli ultimi sono primi e non l'ho detto io) ringrazio *Francesco*. In questi anni nonostante i chilometri, il fuso orario, le mie scenate e la sua tesi di dottorato mi è stato vicino, mi ha sopportata, incoraggiata e aiutata più di quanto lui stesso immagini. Saperlo con me è sempre stata la cosa più importante, la molla per superare tutti gli ostacoli.

## Indice

<b>Prefazione</b>	1
<b>Capitolo 1 – Nanotubi di carbonio</b>	3
• Nanotecnologie	3
• Nanomateriali	10
• I Fullereni	12
• Nanofibre di carbonio	13
• Nanotubi a parete singola	13
• Nanotubi a parete multipla	14
• Struttura elettronica dei CNT	14
• Tecniche di produzione dei nanotubi di carbonio	16
• Tecniche di purificazione	17
• Proprietà dei nanotubi di carbonio	17
• Nanotubi utilizzati in questo lavoro	20
<b>Capitolo 2 – Studio della Luminescenza emessa da Nanotubi di Carbonio</b>	22
• Fenomeni di luminescenza	22
• Osservazione di luminescenza emessa da nanotubi di carbonio	24
• Tecniche di luminescenza utilizzate	27
• Apparato sperimentale	28
• Risultati e discussione	31
◆ Termo e Iono Luminescenza emessa da campioni drogati con azoto	31
◆ Termo e Iono Luminescenza emessa da campioni drogati con sodio	33
◆ Confronto di segnali ottenuti con tecniche di luminescenza diverse	35
◆ Catodoluminescenza da nanotubi di carbonio a parete singola e a parete multipla	36
• Conclusioni	38
<b>Capitolo 3 - Studio delle Proprietà di Trasporto Elettrico</b>	39
• Struttura elettronica e proprietà elettriche dei nanotubi di carbonio	39
• Proprietà di trasporto dei sistemi unidimensionali – Modello a Liquido di Luttinger (LL)	40

• Proprietà elettriche dei nanotubi a parete multipla	41
• Apparato sperimentale	45
• Risultati sperimentali	48
♦ Campione pristine	48
♦ Campione cleaned	50
♦ Studio del parametro di Luttinger	51
♦ Transizione a Liquido di Fermi	53
♦ Soluzione alternativa. Modello a LL con hopping inter-shell	54
• Conclusioni	56
<b>Capitolo 4 – Studio delle Proprietà di Adsorbimento dell’Idrogeno</b>	<b>57</b>
<b>Molecolare</b>	
• Problemi connessi con il sistema da vuoto di LHC	58
• Materiali criosorbenti	62
• Thermal Desorption Spectroscopy	63
• Apparato Sperimentale	69
• Risultati e Discussione	70
♦ Misure in funzione della dose di H <sub>2</sub>	71
♦ Misure in funzione della quantità di nanotubi sul criostato	72
♦ Confronto con il charcoal	72
♦ Studio in funzione del rate di temperatura	73
♦ Studio in funzione della temperatura di esposizione	74
• Conclusioni	76
<b>Conclusioni</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>82</b>

## Prefazione

Negli ultimi anni l'interesse della comunità scientifica si è concentrato sullo studio delle nanotecnologie e sulle possibilità di applicazione e sviluppo che queste possono determinare in tutti i campi della tecnica e della scienza.

Le nanotecnologie costituiscono un ambito di interessi molto vasto che coinvolge settori scientifici che vanno dalla medicina alla fisica (sia applicata che teorica) ed a molti settori dell'ingegneria. Ciò che si cerca di fare è riuscire a manipolare atomi e molecole, cioè oggetti le cui dimensioni sono dell'ordine del nanometro, per creare nanorobot, nanotubi, nanovettori portatori di farmaci che possano attaccare direttamente le cellule malate, nanocatalizzatori chimici e tantissimi altri oggetti con applicazioni varie sia nella scienza che nella tecnica.

Si può pensare di fissare la data di nascita (simbolica ed ideale se non reale) delle nanoscienze e nanotecnologie nel dicembre 1959 quando Richard Feynman tenne una conferenza dal titolo "*There's Plenty of Room at the Bottom*" (c'è un sacco di spazio laggiù) nella quale il premio nobel introdusse, per la prima volta, l'ipotesi che dal mondo dell'ultra piccolo sarebbero potuti arrivare grandi cambiamenti a livello macroscopico. Era solo un'idea utopistica nel 1959 ma è diventata realtà negli ultimi decenni e certamente continuerà a svilupparsi, portando grandissimi vantaggi alla tecnologia attuale.

Le potenzialità offerte dalle nanotecnologie sono moltissime perché a livello molecolare la materia con bassa dimensionalità ha proprietà completamente diverse da quelle ordinarie consentendo la realizzazione di oggetti molto potenti e precisi. Per poter fabbricare nanostrutture vengono usati due approcci praticamente antitetici: il top-down e il bottom-up. L'approccio *top-down* che inizia da strutture più grandi che devono poi essere ridotte a strutture nano, è l'approccio che viene utilizzato in ambito ingegneristico ed elettronico, per la costruzione di microchip. Al contrario l'approccio *bottom-up* parte da componenti piccole come atomi e molecole e tramite processi di "autoassemblaggio" costruisce strutture più grandi sia di tipo organico che inorganico: quest'ultimo è utilizzato in chimica e fisica per costruire nanostrutture.

Tra i tanti "prodotti" delle nanoscienze, uno in particolare ha attratto l'interesse della comunità scientifica per le sue sorprendenti proprietà fisico-chimiche, i nanotubi di carbonio (CNT). Questi hanno caratteristiche eccezionali di elasticità,

stabilità termica, resistenza alla trazione e una elevatissima conducibilità elettrica (circa 1000 volte superiore a quello del rame) e per questi motivi si pensa di poterli utilizzare in molteplici campi, dalla creazione di nanocircuiti a quella di sonde chimiche o di nanobalance.

Finora essi sono già stati utilizzati nell'industria automobilistica per perfezionare le materie plastiche ma ci si aspetta grandi risultati anche dallo studio delle proprietà elettriche e ottiche.

A partire dalla data della loro scoperta nel 1991 da parte di Sumio Iijima, moltissimi gruppi di ricerca si sono dedicati allo studio dei CNT raggiungendo grandissimi risultati, pur tuttavia, moltissimi aspetti sono rimasti pressoché inesplorati mentre altri mostrano ancora risultati contrastanti e non interamente compresi.

In questa tesi di dottorato è stato affrontato lo studio di 3 proprietà dei nanotubi di carbonio: l'emissione di luminescenza nel visibile, le proprietà di trasporto elettriche e le proprietà di adsorbimento dell'idrogeno molecolare in condizioni di basse pressioni e temperature. Lo scopo è quello di cercare di dare delle risposte ad aspetti ancora poco chiari della fisica dei nanotubi (quali quelli legati al trasporto elettrico) e di studiare aspetti completamente nuovi di queste strutture (come l'emissione di luminescenza e la fisica alla base dell'adsorbimento dell'idrogeno in condizioni di basse pressioni e temperature).

La tesi è organizzata in 4 sezioni, la prima è dedicata alla presentazione e all'analisi dei nanotubi di carbonio e delle loro proprietà, nella seconda viene illustrata la tecnica di analisi della luminescenza, le sue applicazioni allo studio delle superfici e dei materiali e i risultati raggiunti sui CNT. Nella terza sezione vengono affrontati i problemi relativi alle proprietà di trasporto e vengono mostrati i risultati ottenuti in condizioni estreme di temperature, nella quarta parte, infine, sono esposti i risultati ottenuti in esperimenti di Thermal Programmed Desorption di  $H_2$  da parte dei CNT.

I risultati ottenuti, pur non definitivi, costituiscono senza dubbio un contributo nella comprensione di queste nanostrutture e danno utili indicazioni per un loro possibile utilizzo, necessitando d'altra parte di ulteriori approfondimenti e ricerche.



# Capitolo 1

## Nanotubi di Carbonio

### 4.1 Nanotecnologie

Non esiste ancora una definizione universalmente accettata delle nanoscienze e nanotecnologie, ma ve ne sono diverse simili tra loro. Possiamo ritenere valida quella data nel 2004 dal Royal Society & The Royal Academy of Engineering (UK), secondo la quale: *“Nanoscience is the study of phenomena and manipulation of materials at atomic, molecular and macromolecular scales, where properties differ significantly from those at a larger scale”* e *“Nanotechnology is the design, characterisation, production and application of structures, devices and systems by controlling shape and size at nanometre scale”*[1-2].

Analoga è la definizione data nel 2000 nell’ambito della National Nanotechnology Initiative (NNI) USA:

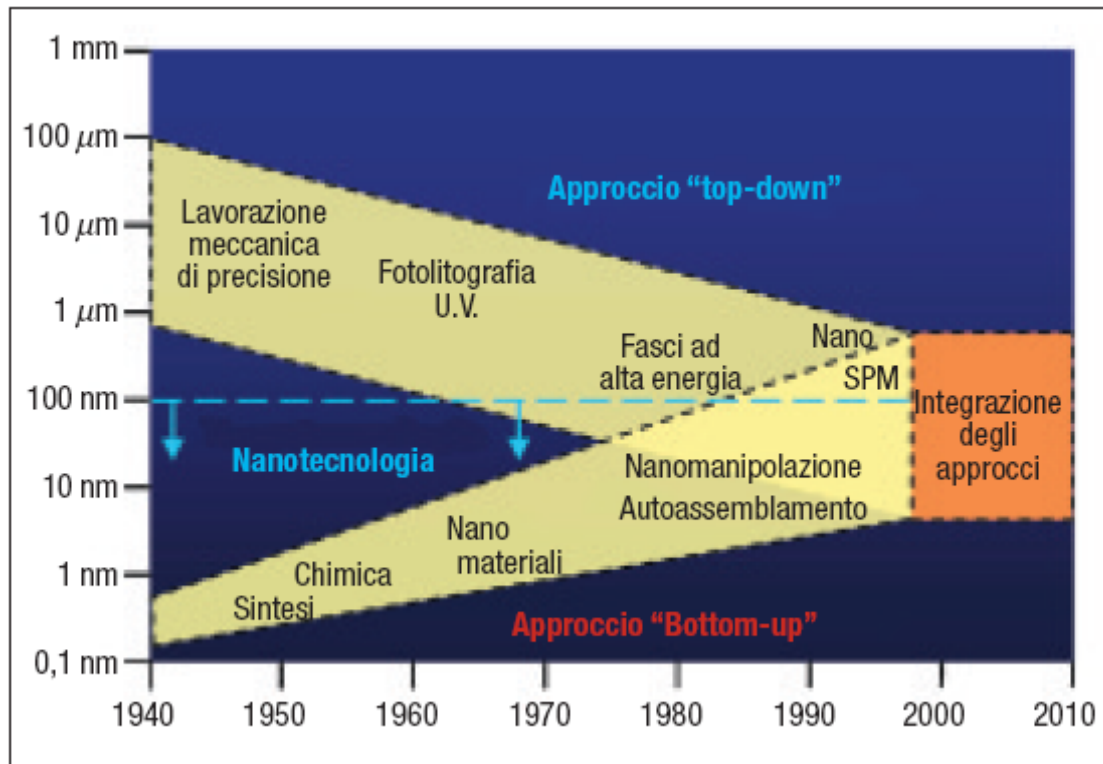
*“Nanotechnology is the understanding and control of matter at dimensions of roughly 1 to 100 nanometres, where unique phenomena enable novel applications... At this level, the physical, chemical, and biological properties of materials differ in fundamental and valuable ways from the properties of individual atoms and molecules or bulk matter”*. [3]

Le nanoscienze costituiscono il punto di incontro di discipline diverse che vanno dalla fisica quantistica, alla chimica supramolecolare, dalla scienza dei materiali alla biologia molecolare e rappresentano una realtà ormai affermata nel mondo della ricerca. Le nanotecnologie, che sono invece ancora nella fase iniziale del loro sviluppo, puntano a sfruttare e ad applicare i metodi e le conoscenze derivanti dalle nanoscienze. Esse fanno riferimento ad un insieme di tecnologie, tecniche e processi che richiedono un approccio multidisciplinare e consentono la creazione e l’utilizzazione di materiali, dispositivi e sistemi con dimensioni a livello nanometrico.

In sintesi, con nanotecnologie si intende la capacità di osservare, misurare e manipolare la materia su scala atomica e molecolare.

Diremo pertanto che il mondo delle nanotecnologie è quello compreso tra 1 e 100 nanometri e vengono considerati “nanoprodotti” quei materiali o dispositivi nei quali vi è almeno un componente funzionale con dimensioni inferiori a 100 nm.

Le prospettive rivoluzionarie associate alla nanotecnologie derivano dal fatto che con queste scale di grandezza, comportamenti e caratteristiche della materia cambiano drasticamente; le nanotecnologie rappresentano, quindi, un modo radicalmente nuovo di produrre materiali, strutture e dispositivi con proprietà e funzionalità migliorate o del tutto nuove.



**Figura 1.1** evoluzione temporale degli approcci alle nanotecnologie, top-down e bottom-up

Due sono le strade per operare a livello nanometrico. Una fa riferimento all'approccio cosiddetto "top down" [4-6], che indica la riduzione con metodi fisici delle dimensioni delle strutture verso livelli "nano". Le tecniche proprie della microelettronica, come per esempio la litografia a fascio di elettroni o a raggi X, sono riconducibili a questo approccio e, proprio per questo, costituiscono la strada di immediato utilizzo per entrare nel mondo "nano". La nanoelettronica e la nanoingegneria sono le aree di elezione di questo approccio ed in effetti la nanoelettronica costituisce, al momento, l'applicazione più diffusa delle nanotecnologie. Bisogna, tuttavia, far presente che non sempre la bassa dimensionalità è sufficiente per parlare di nanoprodotti. Secondo una interpretazione restrittiva della definizione data dalla NNI, per esempio, i circuiti integrati sotto i 100 nm realizzati con tecniche di litografia, non sono inclusi tra i "prodotti nanotecnologici".

L'altra via è invece quella cosiddetta "bottom up"[4-5]. Essa sta ad indicare l'approccio secondo il quale, partendo da piccoli componenti (normalmente molecole o aggregati di

molecole) si cerca di controllarne o indirizzarne l'assemblaggio utilizzandoli come "building blocks" per realizzare nanostrutture (sia di tipo inorganico che organico/biologico).

Le aspettative maggiori, quelle che più si identificano con le nanotecnologie e le loro potenzialità, sono associate all'approccio bottom up, ossia alla realizzazione di strutture a livello nanometrico replicando in maniera controllata processi che già avvengono in natura per ottenere quelle proprietà che sono proprie della scala nanometrica. Allo stato attuale le tecniche "top down" sono quelle generalmente più consolidate, mentre per ciò che riguarda le tecniche "bottom up" si è ancora, in genere, in una fase di sviluppo nei laboratori di ricerca[5].

### **Nanotecnologie in natura**

La natura vivente è il principale modello di ispirazione per i nanotecnologi [6]. In effetti, nei suoi quattro miliardi di anni di esistenza, la natura ha trovato soluzioni a volte sorprendenti ai suoi problemi. Una caratteristica frequente è la capacità della materia



**Figura 1.2** forze di adesione tra nanoparticelle

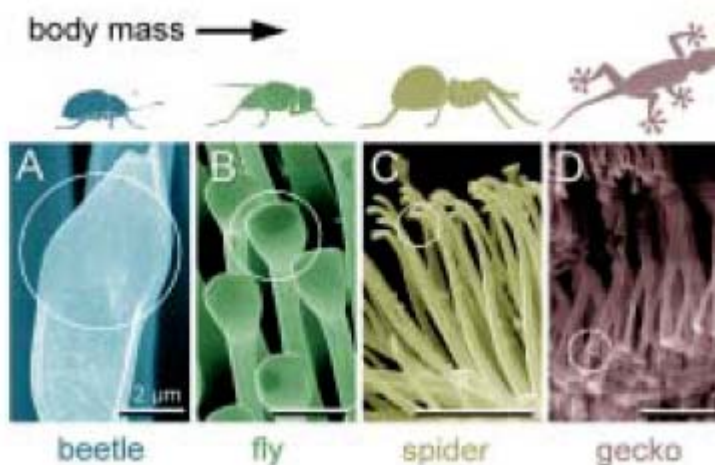
vivente di autostrutturarsi fino al livello più fine, e cioè al livello degli atomi. Ed è precisamente quello che vogliono fare anche i nanotecnologi. Esistono tantissimi esempi di nanotecnologie naturali: basti pensare, ad esempio, alle tecniche di nano adesione utilizzate da moltissimi animali o alla biomineralizzazione [6]. L'esempio più noto è quello dei gechi che riescono a camminare sui soffitti sconfiggendo la forza di gravità proprio grazie ad una "nanotecnologia". Infatti, i polpastrelli di un gecko sono ricoperti di peli finissimi talmente adattabili che possono avvicinarsi a qualche nanometro dal

supporto, entrando in contatto con superfici molto ampie. A questo punto entra in gioco il legame di Van der Waals, che sostiene il peso del gecko.

Il legame si scioglie facilmente per "spellatura", nello stesso modo in cui si stacca un nastro adesivo. Il gecko riesce così a correre sul soffitto. Gli esperti in scienza dei materiali si rallegrano già all'idea di riuscire a produrre un tessuto a zampa di gecko sintetico (la "tuta dell'uomo ragno" di cui molto si è parlato negli ultimi tempi).

La nanotecnologia, quindi, è propria degli esseri viventi. Tuttavia le possibilità della materia vivente sono limitate: non può ad esempio sopportare le alte temperature, come

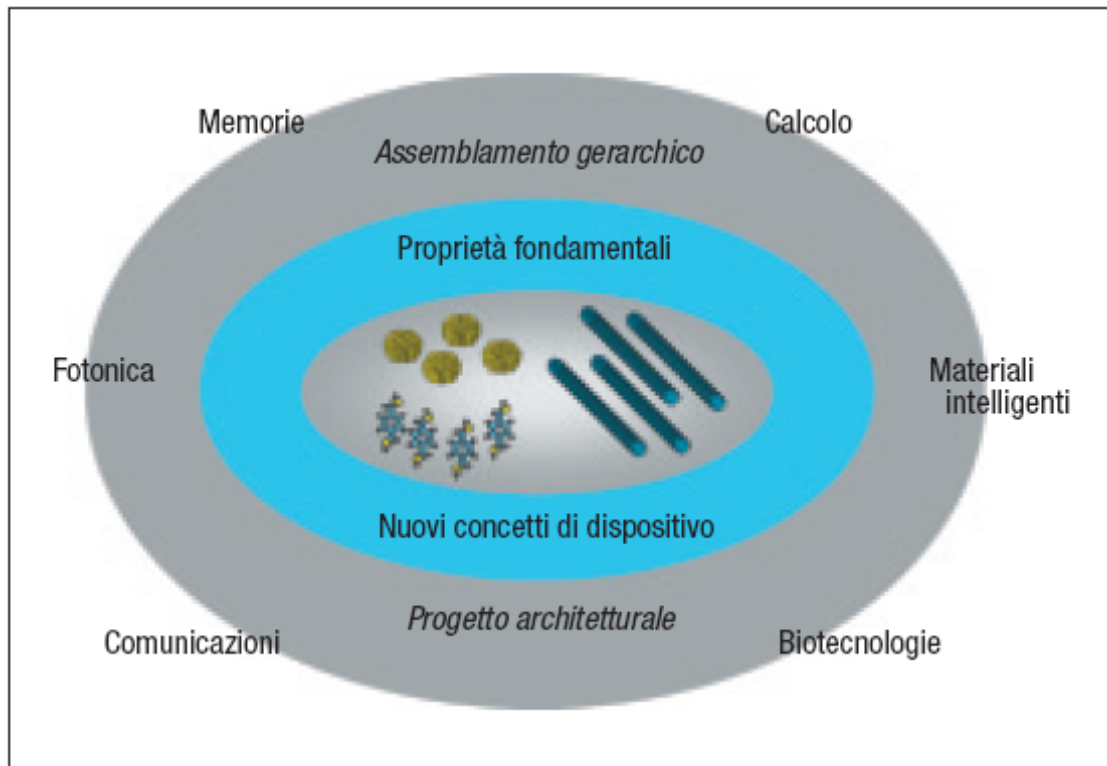
la ceramica, e non può condurre rilevanti intensità di corrente elettrico. Le tecnologie moderne permettono invece di creare condizioni artificiali estreme, in termini di purezza, bassa temperatura e vuoto, nelle quali la materia rivela proprietà sorprendenti. Quando le scale degli oggetti si avvicinano al nanometro, essi acquistano nuove proprietà. Così i metalli possono diventare semiconduttori o isolanti. Alcune sostanze, come il tellururo di cadmio (CdTe), nella scala nanometrica appaiono fluorescenti in tutti i colori dell'iride, mentre altre sostanze convertono la luce in corrente elettrica. Quando le particelle diventano nanoscopiche, la percentuale degli atomi di superficie aumenta considerevolmente. Gli atomi di superficie, tuttavia, hanno spesso proprietà diverse da quelli confinati nel volume della particella (di norma essi sono molto più reattivi). L'oro, ad esempio, su scala nanoscopica diventa un buon catalizzatore per celle a combustibile. I materiali nano strutturati presentano proprietà fisiche molto diverse da quelle dei materiali nei quali non vi sono nanoparticelle. Ad esempio le ceramiche nanostrutturate con involucro organico riducono la tensione superficiale dell'acqua e vengono utilizzate per rivestire gli specchi da bagno in funzione anticondensa. Rivestite in modo particolare, le nanoparticelle di magnetite formano con l'olio un ferrofluido, un liquido che può essere plasmato da campi magnetici. I ferrofluidi trovano sempre maggiore applicazione, ad esempio come sigillanti per giunti rotanti, per contenitori sotto vuoto e per le custodie dei dischi rigidi, oppure per gli ammortizzatori di vibrazione regolabili per macchine o automobili [6].



**Figura 1.3** dimensioni nanoscopiche in natura

### Campi applicativi delle nanotecnologie

Vediamo ora alcuni campi in cui le nanotecnologie sono già applicate e quelli in cui si spera di poterli applicare per realizzare una nuova rivoluzione nel campo della tecnologia così come sono presentati nella brochure distribuita dalla comunità europea [6].



**Figura 1.4** Campi applicativi delle nanotecnologie

### Nanoelettronica

La tecnologia dei transistor utilizzata attualmente nei processori dei calcolatori è denominata CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), ed è stata sviluppata, tra l'altro, per i primi orologi elettronici allo scopo di consumare una minore quantità di energia elettrica. A partire dagli anni '70, gli esperti vanno ripetendo che lo sviluppo tecnologico raggiungerà i suoi limiti nei prossimi 10 o 15 anni [7]. Ma questa volta l'industria elettronica ha un valido motivo per prevedere una brusca interruzione del processo costante di miniaturizzazione delle sue strutture: infatti avanzando sulla via del

microcosmo si comincia a intravedere la grana stessa della materia, la sua struttura atomica. Gli involucri di elettroni dell'atomo sono però i componenti più piccoli che possano essere assemblati in condizioni normali per formare strutture tecniche durevoli. Ci si sta dunque approssimando ad un limite di fondo: il circuito di un conduttore non può essere più sottile di un atomo. Per altro la tecnologia CMOS è da tempo soggetta a vincoli che a volte risultano piuttosto curiosi. I circuiti che collegano i transistor di un chip sono già così piccoli che gli atomi di alluminio sarebbero instabili a causa dell'elettromigrazione. La risposta al problema sono i circuiti in rame, che è anche un migliore conduttore, il che accelera il flusso dei segnali su un chip [8-9]. I circuiti sono oggi così ravvicinati che si crea una notevole capacità elettrostatica, come nei condensatori. Se questo effetto non fosse preso in considerazione al momento della progettazione dei chip potrebbero sorgere dei problemi di sincronia. Alcune componenti

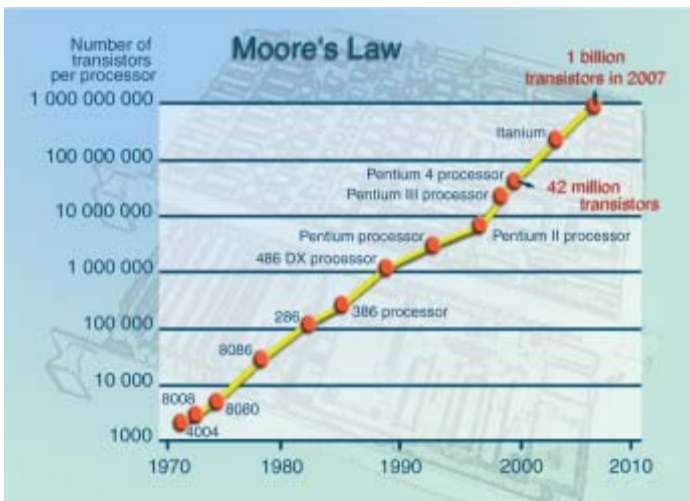


Figura 1.5 Legge di Moore

dei transistor dei chip si stanno riducendo a dimensioni inferiori ai 20 nanometri. Si entra così nel mondo dominata dalla teoria quantistica e comincia così ad operare l'effetto tunnel: nei componenti circolano correnti che in transistor di maggiori dimensioni non sarebbero presenti. Nel sistema di sbarramento elettronico compaiono delle falle. Anche se si tratta di correnti minime, mettendo

insieme milioni di transistor le perdite diventano considerevoli e il processore si riscalda. Inoltre queste cariche vaganti causano errori nei livelli logici che possono risultare fatali. Con strutture molto fini comincia poi a diventare visibile anche la natura ondulatoria dell'elettrone [8-9]. Questo potrebbe essere anche un'ottima occasione per sviluppare un tipo di elettronica totalmente nuovo arrivando alla realizzazione di un calcolatore quantico in grado di esplorare universi matematici del tutto nuovi (per esempio, un intero studio televisivo potrebbe stare su un'unghia, o un chip multimediale con controllore per la regolazione dello schermo ad alta risoluzione con un consumo di energia pari a quello di una torcia tascabile [6]).



Nanotecnologia	Vantaggi	Inconvenienti/problemi aperti
Nanowire a semiconduttore	Facilità di manipolazione (drogaggio, contatti ohmici ecc.) Compatibilità con le tecnologie microelettroniche	Layout multistrato
Elettronica basata su nanotubi	Ottimi conduttori/interconnessioni Semplicità nello sviluppo di dispositivi a commutazione Compatibilità con le tecnologie microelettroniche	Difficoltà di controllo della chiralità Controllo del posizionamento Alte resistenze di contatto
Circuiti nanoelettronici di tipo quantistico	Autoassemblaggio guidato Elaborazione non convenzionale	Funzionamento criogenico
Elettronica molecolare/organica	Capacità di autoassemblamento Funzionamento a bassa potenza	Creazione di strutture di interconnessione Interfacciamento col mondo macroscopico
Quantum computing	Elaborazione parallela di tipo massivo e non convenzionale Azione a distanza	Funzionamento a temperature prossime allo zero assoluto Decoerenza Gestione dei segnali di ingresso/uscita

**Tabella 1.1** applicazioni generali della nanotecnologia all'elettronica

### Celle a combustibile

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha fatto vasti sforzi per lo sviluppo di nuovi concetti e tecnologie per una nuova generazione di dispositivi fotovoltaici. Il concomitante sviluppo delle nanotecnologie ha portato a creare strategie alternative al convenzionale approccio per celle solari. Infatti, una varietà di nuove strutture di dimensioni nanometriche apre la strada alla conoscenza di nuovi effetti fisici per la produzione di elettricità con radiazione nella banda del visibile [11].

In questo caso lo scopo generale è lo studio del meccanismo di generazione della fotocorrente in sistemi a basse dimensioni ottenuti utilizzando nuovi approcci ibridi. Come parte centrale dei sistemi fotovoltaici si è scelto di investigare: 1) nanotubi di carbonio funzionalizzati con molecole organiche, come la porfirina, e nanoparticelle inorganiche di elementi metallici; 2) carbonio nano poroso e 3) layers di grafene [12].

La prima classe di queste nanostrutture è stata recentemente studiata e ha mostrato un interessante comportamento fotovoltaico nel range visibile molto simile a quello di una giunzione p-n. Il meccanismo di base di questo effetto non è ancora interamente

compreso. Come conseguenza lo scopo secondario di questi progetti è la completa comprensione delle proprietà fisiche per la realizzazione degli obiettivi applicativi [13]. I nanotubi infatti posseggono proprietà uniche poiché crescono, nello stesso processo di sintesi, sia come strutture semiconduttrici che metalliche. Si tenta così di sfruttare su larga scala questa peculiarità per spiegare il loro comportamento come giunzione p-n. Le altre due classi di nano strutture non sono ancora mai state studiate sotto questi aspetti e possono presentare comportamenti simili [11-13].

## 4.2 Nanomateriali

Negli ultimi quarant'anni, lo sviluppo delle tecnologie dell'informazione è avvenuto

Nanomateriali tipici	Dimensione	Materiali
(0-D) Nanocristalli e cluster (quantum dot)	diametro 1-10 nm	Metalli, semiconduttori, materiali magnetici
Altre nanoparticelle	diametro 1-100 nm	Ossidi ceramici
(1-D) Nanowire	diametro 1-100 nm	Metalli, semiconduttori, ossidi
Nanotubi	diametro 1-100 nm	Carbonio
(2-D) Matrici di nanoparticelle	svariati nm <sup>2</sup> -μm <sup>2</sup>	Metalli, semiconduttori, materiali magnetici
Superfici e film sottili	Spessori 1-1000 nm	Materiali vari (organici e non)
(3-D) Strutture tridimensionali	diversi nm nelle 3 dimensioni	Metalli, semiconduttori, materiali magnetici

**Tabella 1.2** principali classi di nanomateriali

impiegando come componenti attivi quasi esclusivamente materiali inorganici, tra i quali il silicio ha assunto il ruolo di protagonista. Da un lato, si prevede che tale ruolo guida permanga ancora nel breve e medio termine, mentre dall'altro esiste la concreta possibilità che il silicio possa essere progressivamente rimpiazzato da materiali di tipo organico. La situazione che si va delineando per il lungo termine riguarda invece il contemporaneo impiego di silicio e materiali organici per lo sviluppo di dispositivi di tipo ibrido organico-silicio. Ciò che rende così interessante l'utilizzo di materiali organici è la loro grande varietà e disponibilità, la possibilità di sintetizzare o funzionalizzare molecole con proprietà ad hoc per usi specifici ed i bassi costi di produzione. La vera limitazione allo sviluppo della tecnologia dei circuiti integrati al silicio è, infatti, il fattore economico, per cui la sfida è quella di riuscire a sviluppare tecnologie a basso



costo fondata sull'impiego di nanomateriali. A seconda della dimensionalità si definiscono alcune tipologie tipiche quali: nano cristalli, strutture a filamento, strutture stratificate (monostrato o multistrati) o lamellari, materiali nanostrutturati (materiali i cui elementi costitutivi hanno almeno una dimensione inferiori a 100 nm).

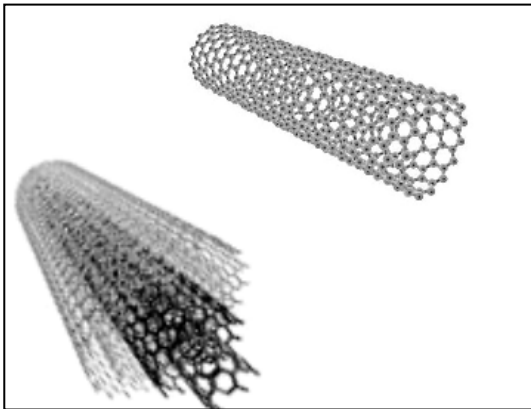
Le prime tre sono quelle più interessanti per le applicazioni nell'ambito delle tecnologie dell'informazione mentre i materiali nano strutturati possono essere utilizzati sia sotto forma di manufatti o polveri finemente divise, sia come pellicole sottili (thin films) per rivestire le superfici di materiali convenzionali [13-15]. Questi materiali, a prima vista, non differiscono dai materiali strutturati su scala convenzionale (per esempio un pezzo metallico o ceramico dove le dimensioni lineari dei "grani" costituenti possono variare tipicamente tra 0,01 e 0,1 mm), ma le loro proprietà vengono modificate manipolando le loro strutture a livello delle particelle che le compongono. Per fare alcuni esempi, le ceramiche nanostrutturate sono molto più dure e resistenti di quelle a grana grossa, i metalli a nanofase hanno proprietà meccaniche migliori di quelli convenzionali, ed infine la granulometria nanometrica presente in alcuni cosmetici rende molto più efficace l'azione di schermo nei confronti della radiazione solare. Ricordando quanto si è discusso in precedenza sull'elevato rapporto tra superficie di interfaccia e volume, i nanomateriali possono essere progettati in modo da sfruttare specifici effetti legati alla ridotta scala (controllata) delle particelle presenti. Si possono così evidenziare i fatti più salienti in relazione alle applicazioni possibili per le tecnologie dell'informazione. L'effetto di confinamento quantico dovuto alla diversa forma della funzione densità degli stati elettronici genera una discretizzazione dei livelli energetici degli elettroni nelle relative nanostrutture 2-D (pozzi quantici o quantum well), 1-D (fili quantici o quantum wire) e 0-D (punti quantici o quantum dot) e trova i principali sbocchi applicativi nella progettazione di eterostrutture a semiconduttore, nell'optoelettronica e nell'ottica non lineare. Le proprietà di tunneling possono essere, inoltre, modulate variando la lunghezza delle catene molecolari di tipo isolante disposte tra nano particelle o molecole conduttive; in questo modo, analogamente al caso delle etero-strutture realizzate con semiconduttori composti, si possono realizzare dispositivi e nano strutture quantistiche. A differenza dei materiali macroscopici nei quali vengono a crearsi domini magnetici multipli, nelle nanostrutture ferromagnetiche viene a formarsi un singolo dominio magnetico, aprendo, così, la strada per la realizzazione di nuovi tipi di memorie.

Di importanza chiave risultano nell'ambito dei nano materiali e delle loro applicazioni i nanotubi di carbonio [16-21].

Nel 1985 il chimico americano Smalley ha scoperto una forma allotropica del carbonio, il fullerene, costituito da atomi di carbonio ordinati a formare una struttura di forma sferoidale [22]. La struttura del fullerene dopo una iniziale fase di rilassamento tende ad arrotolarsi su se stessa dando luogo ad una struttura cilindrica nota come nanotubo di carbonio (CNT) [22-25].

Esistono due tipi di nanotubi:

- I nanotubi a parete singola (single wall carbon nanotubes - SWCNT), costituiti da un singolo foglio di grafite avvolto su se stesso
- I nanotubi a parete multipla (multi wall carbon nanotubes – MWCNT), costituiti invece da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro.



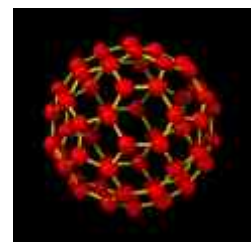
**Figura 1.6** SWCNT e MWCNT

Il primo a scoprire l'esistenza dei nanotubi è stato nel 1991 il giapponese Sumio Iijima della NEC Corporation.

Nel seguito di questo capitolo discuteremo dei vari aspetti della fisica dei nanotubi di carbonio, delle problematiche di crescita e purificazione, delle particolari proprietà elettroniche e delle teorie e i modelli che ne descrivono le proprietà ottiche ed elettriche[22-25].

### 1.3I Fullereni

Fino al 1985 erano noti solamente due forme allotropiche del carbonio, il diamante e la grafite. Nel 1985 il premio Nobel R. E. Smalley ha scoperto una terza forma di disposizione regolare degli atomi di carbonio: i fullereni. essi sono delle strutture approssimativamente sferiche formate da esagoni e pentagoni di carbonio. La quantità di poligoni presenti determina la forma e la dimensione del fullerene. Il primo fullerene scoperto è stato il C<sub>60</sub> dalla tipica forma da pallone da calcio. Essi vengono prodotti artificialmente facendo vaporizzare il carbonio ad alta temperatura (ma ne sono state trovate tracce presenti in natura in una miniera di carbone in Cina (Yinpinglang) ) [25].



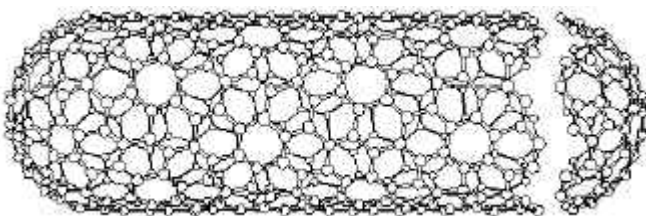
**Figura 1.7** fullerene

## 1.4 Nanofibre di carbonio

Le nanofibre di carbonio sono strutture fibrose il cui diametro è compreso tra qualche decina e qualche centinaio di nanometri. Esse sono formate da strati di grafite impilati uno sull'altro e lasciando uno spazio tra ogni coppia. Gli strati possono essere disposti in modi diversi che danno origine a forme differenti: piccole placche impilate una sull'altra in gran numero danno luogo ad una struttura a pila; placche allungate e affiancate formano una sorta di nastro a più strati mentre le placche a pila possono poi deformarsi formando un elica [26].

Una delle caratteristiche più rilevanti di queste strutture è la presenza di un gran numero di bordi che costituiscono siti adatti alle interazioni sia chimiche che fisiche ed all'adsorbimento. In particolare, quest'ultima funzione si esplica nei riguardi dell'idrogeno che ha una molecola piccola abbastanza per essere ospitata negli spazi tra i piani di grafite, che misurano circa  $3.4 \text{ \AA}$ , ma non di altri gas come, ad esempio, l'ossigeno e l'azoto. Le nanofibre di carbonio sono note fin dagli anni '70, ma si sono imposte all'attenzione solo quando si è mostrato che esse hanno la capacità di adsorbire idrogeno fino ad un valore pari al 70% in peso che è pari a 10 volte il valore massimo del miglior mezzo di accumulo conosciuto [25-26].

## 1.5 Nanotubi a parete singola



**Figura 1.8** nanotubo a parete singola chiuso e aperto

I primi SWCNT sono stati prodotti nel 1993 per mezzo di un sistema ad arco elettrico con elettrodi composti da una miscela di carbone – cobalto. Un SWCNT ideale può essere descritto come un tubo in

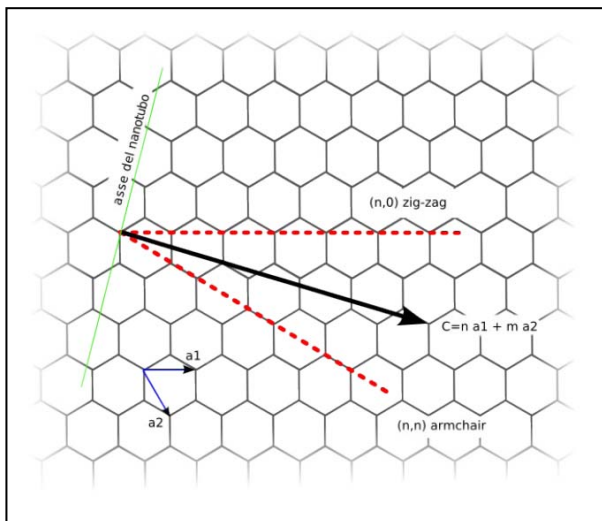
carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro chiuso alle due estremità con due calotte emisferiche. Un nanotubo è formato da soli

esagoni mentre le due emisfere che lo chiudono possono essere formate sia da pentagoni che da esagoni come i fullereni. Il diametro di un SWCNT è compreso tra un minimo di 0.7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm. L'elevato rapporto ( $10^4$ - $10^5$ ) tra la lunghezza e il diametro permette di considerare i nanotubi come delle strutture monodimensionali, fatto fondamentale per spiegarne le proprietà elettroniche ed elettriche [27-28].

## 1.6 Nanotubi a parete multipla

I MWCNT sono nanotubi formati da più SWCNT coassiali. In essi potrebbero essere presenti dei legami tra le varie pareti che stabilizzano la crescita dei nanotubi (interazioni

lip-lip). Il diametro dei MWCNT è normalmente maggiore di quello dei SWCNT ed esso cresce con il numero di pareti, arrivando fino a qualche decina di nanometri [28].



**Figura 1.9** vettore chirale sul foglio di grafite e direzioni di arrotolamento

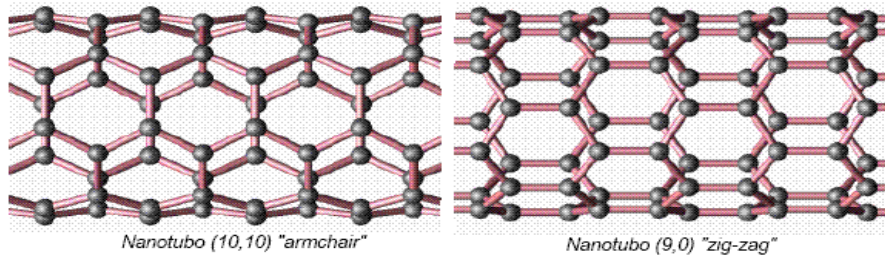
(Fig. 1.9) [28]. Un foglio di grafite risulta quindi caratterizzato da un vettore chirale  $c$  che può essere espresso come combinazione lineare dei vettori del reticolo della grafite:  $c = na_1 + ma_2$ . Per ottenere un SWCNT è necessario arrotolare il foglio di grafite in modo che il vettore chirale diventi la circonferenza del cilindro. Risulta quindi che un SWCNT può essere caratterizzato dai due interi  $n$  e  $m$  che compaiono nel vettore chirale della grafite, definendo così il vettore chirale del CNT  $(n,m)$ . Noti  $n$  e  $m$  è possibile ottenere la lunghezza della circonferenza del nanotubo definita come:

## 1.7 Struttura elettronica dei CNT

Un foglio di grafite è una struttura altamente simmetrica, con una periodicità traslazionale in due direzioni, l'asse principale di rotazione e il piano perpendicolare al layer

$$L = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

dove  $a = 1.42 \text{ \AA}$  è la costante del reticolo diretto della grafite. Dalla lunghezza della circonferenza è quindi

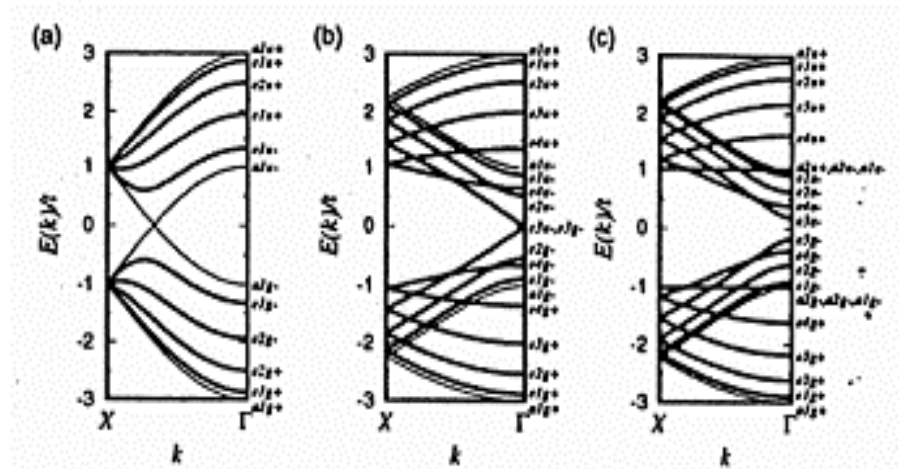


**Figura 1.10** Nanotubi armchair e zig-zag

possibile ottenere il diametro del CNT come  $d=L/\pi$ . I casi particolari per i quali il vettore chirale risulta  $(n,0)$  e  $(n,n)$  sono noti, rispettivamente, come nanotubo a *zig-zag* (*Z*) e tubi *armchair* (*A*), Fig. 1.10 [28].

Nei fogli di grafite i legami fra gli atomi sono realizzati attraverso 3 orbitali ibridi  $sp^2$ , mentre gli orbitali  $p$  perpendicolari al piano sono, invece, responsabili delle proprietà elettroniche. In un nanotubo l'arrotolamento induce una debole reibridizzazione dei legami atomici. Nei tubi con diametro più grande di  $7 \text{ \AA}$  la reibridizzazione è debole e le proprietà elettroniche continuano ad essere, in prima approssimazione, quelle della grafite. Nei tubi più stretti invece la reibridizzazione diventa importante ed il modello corretto risulta

essere quello  $sp^3$  con un orbitale  $2s$  e tre orbitali  $2p$  del carbonio. Utilizzando queste informazioni la struttura elettronica dei

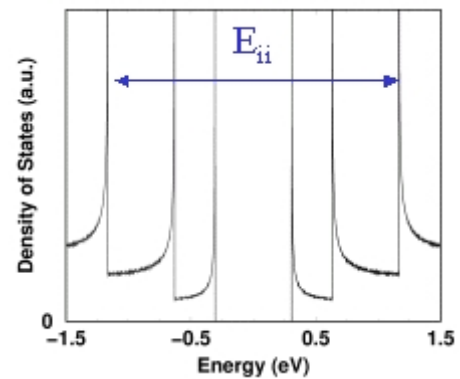


**Figura 1.11** struttura elettronica di nanotubi con  $(n,m)$  diversi, ottenuta attraverso un tight binding

nanotubi di carbonio può essere ottenuta attraverso un semplice calcolo mediante il metodo di tight-binding per gli elettroni  $\pi$  degli atomi di carbonio. In particolare si ottiene che la struttura di un nanotubo di carbonio può essere metallica o semiconduttiva a secondo del valore del diametro e della chiralità dei nanotubi.

La struttura elettronica di un SWCNT può essere ottenuta semplicemente partendo da quella grafite[27-28]. Utilizzando condizioni di periodicità nella direzione della circonferenza, caratterizzata dal vettore chirale  $\mathbf{c}$ , il vettore d'onda associato alla direzione di  $\mathbf{c}$  viene quantizzato mentre il vettore  $\mathbf{T}$  che definisce le traslazioni lungo

l'asse del nanotubo resta continuo (per un nanotubo di lunghezza infinita). In questo modo si ottiene che la struttura metallica o semiconduttiva dipende specificatamente dalla coppia  $n$  e  $m$  ed in particolare che i nanotubi che presentano un'alta conducibilità sono quelli con strutture armchair. La dispersione in energia mostrata in Fig. 1.11 mostra come variano le proprietà elettroniche in funzione della coppia  $(n, m)$  del CNT. In particolare i tubi con  $(n-m)$  multiplo di 3 sono metallici mentre gli altri sono semiconduttivi [29-30].



**Figura 1.12** singolarità di van Hove nella densità degli stati di un nano tubo a parete singola

I nanotubi a parete multipla, invece, sono composti sia da nanotubi metallici che semiconduttivi ed il loro comportamento globale è legato poi all'interazione tra i diversi gusci.

Per tutti i nanotubi metallici, indipendentemente dal loro diametro e dalla loro chiralità, la densità degli stati per unità di lunghezza lungo l'asse del tubo è costante ed è data da:

$$N(E_f) = \frac{8}{\sqrt{3\pi a|t|}}$$

dove  $a$  è la costante reticolare della grafite e  $t$  è l'energia di interazione tra atomi primi- vicini nella grafite. Inoltre la bassa dimensionalità dei CNT genera nella funzione densità degli stati una serie di discontinuità sia nella banda di conduzione che nella banda di valenza dette "singolarità di van Hove" Fig. 1.12 [27-30].

## 1.8 Tecniche di produzione dei nanotubi di carbonio

I metodi di produzione dei nanotubi sono diversi e richiedono tutti la presenza di una sorgente di carbonio. I metodi di produzione dei CNTs sviluppati fin ora non permettono, però, di ottenere dei campioni puri al 100%. Nei campioni prodotti, infatti, sono sempre presenti come impurezze sostanze come il carbonio amorfo, la grafite e i residui dei metalli utilizzati come catalizzatori. Sostanze che, in genere, si cerca di eliminare tramite metodi di purificazione [27-28].

Esistono diverse tecniche di crescita dei CNT. I tre più comuni sono la scarica ad arco, l'ablazione laser e la chemical vapor deposition (CVD). In tutti e tre i metodi la crescita, avviene in ambiente inerte o in alto vuoto.



Il metodo di scarica ad arco consiste nella scarica innescata tra due elettrodi di grafite in presenza di un gas inerte. Il metodo di ablazione laser prevede, invece, un bersaglio di grafite colpito da una sorgente laser che lo porta in sublimazione. Infine nel metodo di chemical vapor deposition i nanotubi di carbonio si formano a partire da un gas precursore e da particelle catalitiche (Fe, Ni, Co,...) depositate su un substrato di Si o SiO<sub>2</sub>. Con i primi due metodi si ottengono campioni che presentano, oltre ai CNT, del carbonio amorfo, del carbon onions e dei fullereni. Il prodotto finale si ottiene sotto forma di polveri o di fogli detti *buckypaper*. Con la tecnica CVD si possono ottenere anche campioni di nanotubi orientati che contengono, tuttavia, impurezze dei metalli di catalisi.

I vari meccanismi di crescita dei nanotubi sono ancora sconosciuti e vi sono grandi differenze tra la formazione di SWCNT e dei MWCNT. L'unico dato certo è, che la formazione dei nanotubi è legata alla presenza di particelle di dimensioni nanometriche come promotori della crescita [31-32].

## **1.9 Tecniche di Purificazione**

I sistemi di purificazione dei nanotubi sono numerosi, ma tutti presentano il problema del danneggiamento dei nanotubi, infatti, purificazioni molto spinte possono portare ad una perdita di più del 90 % dei nanotubi prodotti. Per separare i nanotubi dalle altre forme di carbonio presenti nei campioni vengono utilizzati diversi metodi fisici o chimici: filtrazione, centrifugazione o microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni, cromatografia, ossidazione/riduzione selettiva [33].

L'ossidazione e la riduzione vengono effettuate in ambienti con ossigeno o idrogeno ad alta temperatura sfruttando delle reazioni chimiche di ossidoriduzione. Entrambe sfruttano la maggiore reattività chimica del carbone amorfo e dei fullereni rispetto ai nanotubi, ma a causa della presenza dei legami pentagonali, le parti terminali dei nanotubi sono più reattive di quelle centrali e tendono ad essere distrutte dando così origine a nanotubi aperti.

Per eliminare i residui di particelle di catalisi o del supporto invece è necessario attaccare i campioni con acidi (distruggendo più del 70-80% del campione di partenza)[27-28].

## **1.10 Proprietà dei nanotubi di carbonio**

### **Resistenza meccanica**

La resistenza meccanica di un oggetto dipende da molti fattori, tra cui la forza di legame atomo – atomo e la presenza o meno di difetti nel reticolo cristallino.

La presenza di difetti diminuisce la forza necessaria per rompere un campione (le forze di coesione della superficie sono ridotte in intensità dalla presenza dei difetti e questo rende più facile la rottura) .

Per rompere un nanotubo privo di difetti occorre spezzare tutti i legami carbonio – carbonio che lo compongono ma, dato che questi sono tra i più forti conosciuti in natura, ne segue che i nanotubi hanno una resistenza meccanica elevatissima. E' stato calcolato che il modulo di Young teorico di un nanotubo possa arrivare a 4 TPa e ad una resistenza a trazione di circa 220 GPa (circa 100 volte più grande di quella dell'acciaio ma con un peso 6 volte minore). I nanotubi, inoltre, sono estremamente flessibili e possono essere piegati fino a circa 90° senza rompersi o danneggiarsi. L'estrema resistenza e flessibilità consentono quindi l'utilizzo dei CNT come fibre di rinforzo nei materiali ad alte prestazioni, in sostituzione delle normali fibre di carbonio amorfo o di vetro [27].

### **Orientazione in campo elettrico**

I nanotubi sono estremamente sensibili ai campi elettrici. Riescono ad allinearsi nella direzione del campo piegandosi fino ad angoli 90° riprendendo poi la forma originale non appena il campo elettrico viene tolto. Sottoponendoli ad un campo oscillante i nanotubi vibrano e possono essere portati in risonanza utilizzando la giusta frequenza di oscillazione. La frequenza di risonanza dipende dalla lunghezza, dal diametro e dalla loro morfologia [28].

### **Conduttività**

La struttura elettronica dei nanotubi è molto simile a quella della grafite. Quest'ultima è dotata di buone capacità di conduzione in direzione planare mentre i nanotubi mostrano delle proprietà elettriche completamente diverse. Le loro proprietà di conduttività cambiano, come già accennato, con la geometria. E' stato dimostrato che i nanotubi a parete singola sono conduttori balistici: questo li rende dei conduttori ideali e degli ottimi candidati alla sostituzione del silicio nel campo dei materiali per l'elettronica (con



conseguente passaggio dalla micro alla nano elettronica). Le proprietà di conduzione dei nanotubi possono essere variate drogandoli con azoto, boro o metalli alcalini. Per i MWCNT i risultati presenti in letteratura sono contrastanti come sarà mostrato più diffusamente nella terza sezione [27-28].

### **Adsorbimento di gas**

Il grande rapporto superficie/peso rende i CNT teoricamente ideali per l'adsorbimento di gas. L'adsorbimento è comunque legato all'apertura delle estremità dei nanotubi. Quest'ultima può essere effettuata mediante ossidazione con ossigeno, CO oppure mediante l'attacco con acidi ossidanti come  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Come vedremo in seguito, le proprietà di adsorbimento dei nanotubi di carbonio sono state studiate nel caso dell'idrogeno, in vista di un suo possibile utilizzo nelle "celle a combustibile". Vedremo nella quarta sezione come il processo di adsorbimento dell'idrogeno sia molto efficace anche a basse pressioni e basse temperature e come questo consenta di utilizzare i CNT come criosorbenti [27-28].

### **Fluorescenza**

La fluorescenza ha luogo quando una sostanza assorbe fotoni di una certa lunghezza d'onda e successivamente li riemette con lunghezza d'onda più grande.

Un team della Rice University, guidato da Richard Smalley (Nobel per la scoperta nel 1985 della molecola di fullerene) e dal chimico R. Bruce Weisman, ha scoperto che i nanotubi assorbono ed emettono luce nel vicino infrarosso, il che può rivelarsi estremamente utile sia in applicazioni biomediche che in nanoelettronica.

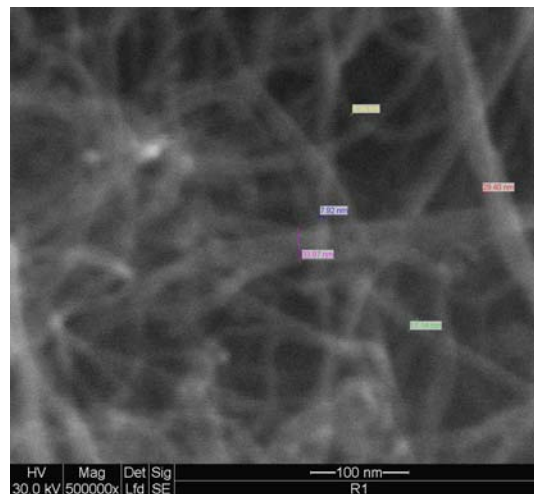
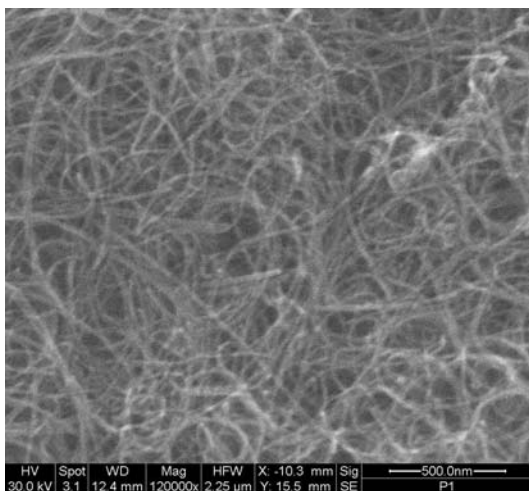
Biosensori ottici basati sui nanotubi potrebbero essere utilizzati per rilevare bersagli specifici all'interno del corpo umano, come cellule tumorali o tessuti infiammati. Il metodo potrebbe consistere nell'avvolgere i nanotubi con una proteina in grado di legarsi esclusivamente con determinate cellule bersaglio. Poiché nanotubi di diverso diametro darebbero una fluorescenza per lunghezze d'onda diverse, si potrebbero ottenere informazioni diagnostiche differenti impiegando, in un unico test, un determinato insieme di nanotubi di diverso diametro.

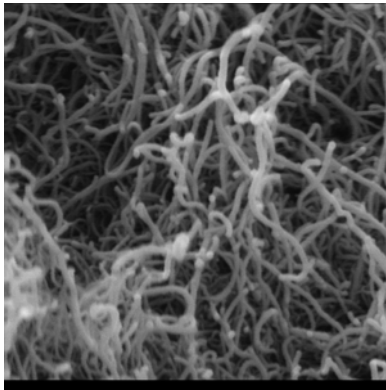
E' inoltre possibile sfruttare la luminescenza emessa dai nanotubi di carbonio per stabilire la presenza di difetti estrinseci o intrinseci come sarà mostrato nel prossimo capitolo[27-28].

## 1.11 I nanotubi utilizzati in questo lavoro

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati sheets commerciali di nanotubi di carbonio sia a parete multipla che a parete singola commerciali prodotti dalla Nanolab Co. I nanotubi a parete multipla hanno un diametro esterno massimo di circa 30 nm e una lunghezza dell'ordine delle decine di micron, mentre i nanotubi a parete singola hanno un diametro dell'ordine di 5-6 nm e la medesima lunghezza. Entrambi presentano come impurezze residui dei metalli di catalisi (Ni – Fe – Co).

Sono stati inoltre utilizzate polveri di nanotubi a pareti multiple prodotte dal prof. Naji del Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università della Calabria. Nel seguito sono mostrate delle immagini realizzate con microscopi TEM e SEM dei CNT utilizzati.





## Capitolo 2

### Studio della Luminescenza emessa da nanotubi di carbonio

Quando gli elettroni di una sostanza vengono eccitati termicamente, otticamente o cinematicamente, essi rilassano attraverso l'emissione di radiazione elettromagnetica con frequenze tipiche nel visibile e nel vicino infrarosso. Questi processi, noti come processi di luminescenza hanno un enorme valore scientifico, poiché attraverso il loro studio, è possibile ottenere informazioni dettagliate sulla struttura elettronica dei campioni in esame e sulla loro composizione chimica e morfologica [27,34]. La recente scoperta di emissione di foto luminescenza da nanotubi di carbonio [35] ha aperto la strada allo studio della luminescenza emessa da questi materiali.

Nella prima parte di questo capitolo verranno presentati il fenomeno della luminescenza ed i risultati fino ad ora ottenuti nello studio della luminescenza emessa da CNT. Nella seconda parte saranno invece presentati gli esperimenti di luminescenza eseguiti nel lavoro di dottorato nonché l'apparato sperimentale utilizzato e verranno discussi i risultati ottenuti.

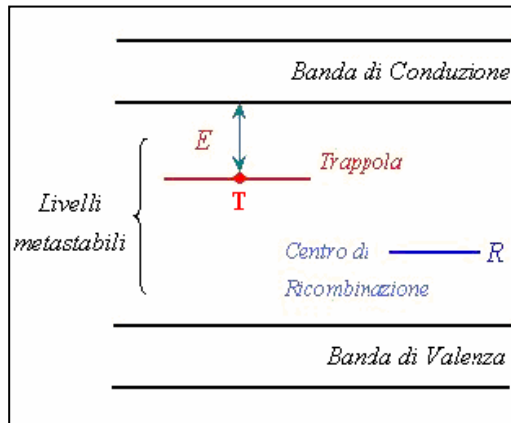
#### 2.1 Fenomeni di luminescenza

Per luminescenza si intende l'assorbimento di energia nella materia e la sua riemissione come radiazione visibile o vicina al visibile [34,36-38]. L'eccitazione iniziale può essere ottenuta con luce, bombardando con particelle, mediante sforzi meccanici o reazioni chimiche o mediante riscaldamento. Se si ha emissione durante l'eccitazione o entro  $10^{-8}$  secondi da questa, il processo viene chiamato fluorescenza. Si sceglie l'intervallo  $10^{-8}$  secondi poiché esso è dell'ordine di grandezza della vita media di uno stato atomico per una transizione permessa nella regione visibile dello spettro. Se l'emissione avviene dopo che l'eccitazione è terminata, il processo è chiamato fosforescenza. In questo caso il tempo di ritardo può essere anche dell'ordine che va dai microsecondi alle ore [36].

Molti solidi sono luminescenti con bassa efficienza per la conversione dell'energia di eccitazione in altre forme di energia. La capacità di un solido di mostrare capacità di

luminescenza con alta efficienza è connessa con la presenza di attivatori essendo questo processo strettamente legato alla struttura elettronica del materiale.

Isolanti e semiconduttori hanno una densità degli stati caratterizzata dalla presenza di una gap di energia proibita tra la banda di valenza e quella di conduzione. La presenza di



**Figura 2.1** livelli donori e accettori nel gap di energia proibita

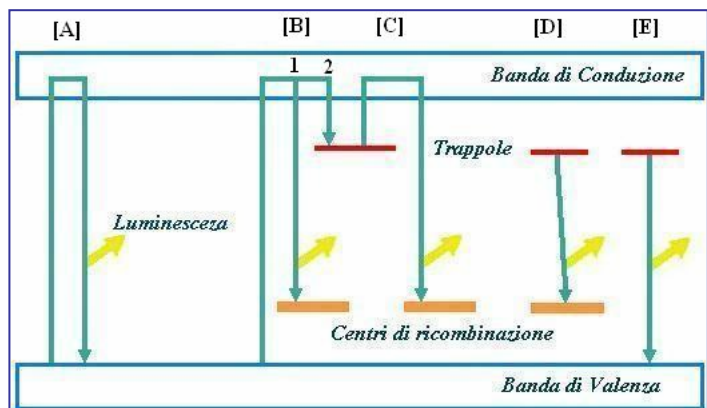
difetti nel reticolo, sia intrinseci (vacanze reticolari, imperfezioni strutturali) che estrinseci (atomi di elementi adsorbiti o sostituzionali) causano la nascita di livelli energetici all'interno della gap proibita chiamati centri di luminescenza. Questi possono posizionarsi, a livello energetico, o nelle prossimità della banda di conduzione (ed in questi casi sono chiamati trappole o livelli donori) o nelle vicinanze della banda di

valenza (e in questo caso sono chiamati centri di ricombinazioni o livelli accettori) [36].

A causa dell'esposizione di un campione a radiazione (anche la semplice radiazione cosmica) oppure a causa di particolari processi di crescita dei materiali, elettroni della banda di valenza possono essere "intrappolati" nei livelli donori che funzionano come una buca di potenziale. Per "liberare" questi elettroni dalle trappole è necessario fornirgli l'energia sufficiente per superare la barriera del livello donore. A secondo del modo in cui l'energia viene fornita, si parla di:

- Termoluminescenza (energia fornita sotto di forma di calore)
- Catodoluminescenza (energia fornita per bombardamento elettronico)
- Ionoluminescenza (energia fornita per bombardamento ionico)
- Chemoluminescenza (energia fornita per reazione chimica)
- Fotoluminescenza (energia fornita per bombardamento con laser o con altre sorgenti luminose)

Il trasferimento di energia al materiale induce l'eccitazione di un elettrone dallo stato fondamentale allo stato eccitato e la successiva diseccitazione lo porta in uno degli stati a più bassa

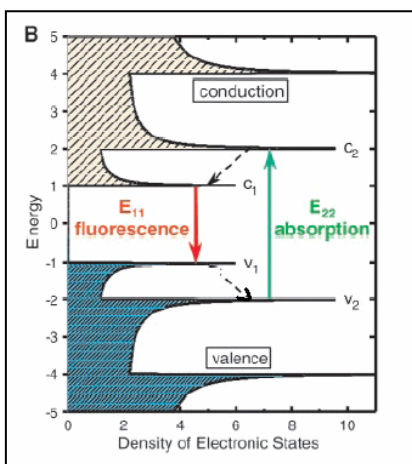


**Figura 2.2** Canali di decadimento che generano luminescenza

energia nella gap proibita con conseguente riemissione di radiazione luminosa [39-40]. In fig. (2.2) sono mostrati tutti i possibili canali di decadimento. Nel primo canale un elettrone della banda di valenza viene eccitato fino alla banda di conduzione e da qui si diseccita ritornando nuovamente nella banda di valenza. Se la differenza in energia tra le due bande è dell'ordine del visibile (quindi solo per alcuni semiconduttori) si ha luminescenza. Nel canale B l'elettrone eccitato nella banda di conduzione cade in un centro di ricombinazione o in una trappola liberando gli elettroni ivi contenuti e generando un processo a cascata. Negli ultimi due processi l'assorbimento di energia fa eccita direttamente gli elettroni contenuti nelle trappole che decadono verso centri di ricombinazione o verso la banda di valenza sempre emettendo fotoni [36].

Gli studi sulla luminescenza emessa da materiali conduttivi e semiconduttivi permette di ricostruire la struttura elettronica della banda proibita, individuare i difetti presenti nel reticolo cristallino, distinguere tra difetti intrinseci ed estrinseci in modo da individuare la presenza di eventuali impurezze esterne al campione, di datare i campioni (l'intensità del segnale emesso è proporzionale al numero di elettroni intrappolati e quindi alla dose di radiazione assorbita nel tempo)[34-36]. Questa tecnica viene, di conseguenza, utilizzata in archeometria per la datazione dei reperti ceramici (non databili con la tecnica del carbonio 14) [38-42], in petrologia e gemmologia per la determinazione della presenza di impurezze nelle pietre preziose (per esempio, è molto utilizzata dall'industria orafa per la determinazione della bontà dei diamanti artificiali) [34] ed infine nella fisica dei semiconduttori per costruire la mappatura della banda proibita (principalmente nel caso di composti del Si, fortemente luminescenti, come per esempio il SiC) [43].

Le tecniche di luminescenza utilizzate in questo lavoro sono la termoluminescenza, la ionoluminescenza e la catodoluminescenza.



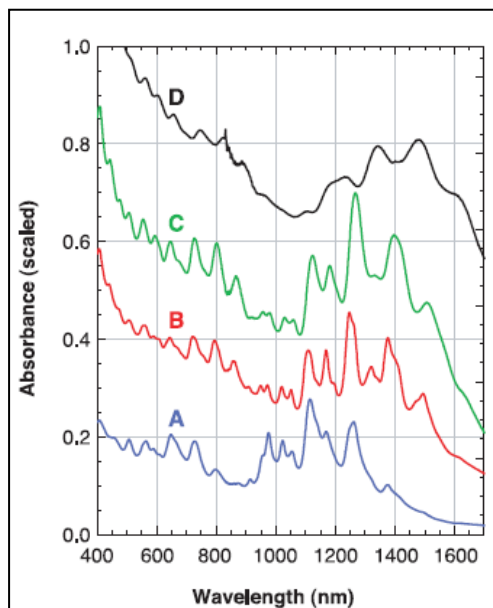
**Figura 2.3** Densità degli Stati per un CNT [35]

## 2.2 Osservazioni di luminescenza emessa da nanotubi di carbonio

Come già detto nella sezione precedente la struttura elettronica di un CNT è fortemente dipendente dalla struttura fisica del nanotubo [27]. Poiché in un campione di CNT gli SWCNT presenti non appartengono tutti alla stessa famiglia ma a specie con diametri e chiralità diverse, in uno stesso

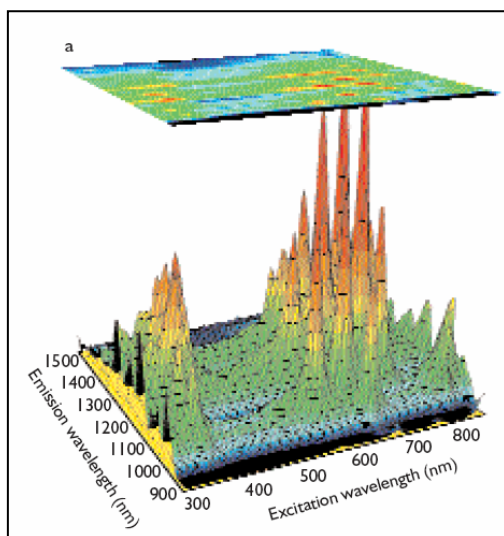


sheet ci si aspetta di trovare una distribuzione di nanotubi con varie coppie  $(n,m)$ . risulta, quindi, fondamentale riuscire a distinguere quale tra le varie specie è statisticamente predominante [28]. A questo scopo può essere particolarmente utile l'utilizzo delle tecniche di luminescenza. Il diagramma in figura 2.3 mostra la densità degli stati di un CNT semiconduttivo [35]. Come si può notare sia la banda di valenza che quella di conduzione sono caratterizzate dalla presenza di massimi nella DOS, detti singolarità di van Hove. Le singolarità di van Hove di un singolo CNT e la larghezza della gap di energia proibita, dipendono



**Figura 2.4** Luminescenza emessa da nanotubi di carbonio [35]

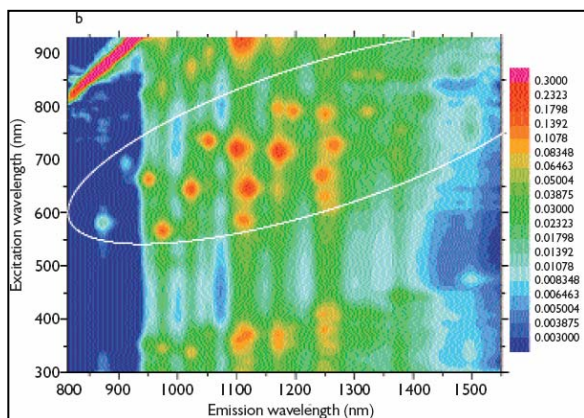
strettamente dagli indici  $(n,m)$  che caratterizzano il nano tubo. Riuscire, quindi, a misurare la larghezza della gap proibita significherebbe individuare la famiglia di appartenenza del CNT. Come si vede dalla precedente figura per misurare la larghezza della gap è sufficiente fornire al nanotubo l'energia necessaria a far sì che uno o più elettroni dalla banda di valenza passino ad uno dei livelli di van Hove della banda di conduzione [44]. Una volta portato l'elettrone nello stato eccitato questo si rilassa prima con processi non radiativi fino a raggiungere la prima van Hove della banda di conduzione e da qui si diseccita radiativamente nella prima van Hove della banda di valenza con l'emissione di un fotone di frequenza proporzionale alla larghezza della gap [35,44].



**Figura 2.5** Spettri di luminescenza per famiglie aggregate di CNT

Da quanto detto fin qui ci si aspetta che lo spettro di luminescenza di un campione di CNT sia costituito da una sovrapposizione di strutture distinte, ciascuna proveniente dal decadimento di una particolare famiglia di CNT e con intensità proporzionali alle quantità di nanotubi appartenenti alle varie famiglie presenti nel campione.

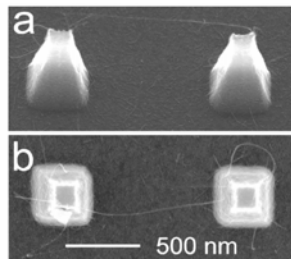
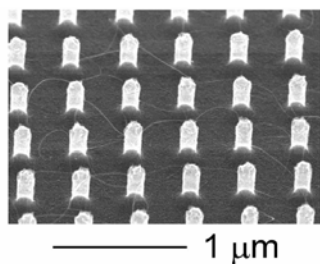
Nei primi esperimenti di luminescenza condotti su CNT non si sono raggiunti risultati di rilievo. Questo probabilmente per il fatto che i nanotubi non erano opportunamente purificati e si trovavano in stati di



**Figura 2.6** Distribuzione dei picchi di luminescenza [35]

isolati in miscela acquose a pH variabile trattate con ultrasuoni, mentre non veniva rilevato nessun segnale proveniente da nanotubi in stati di aggregazione [35]. I risultati ottenuti (fig. 2.4) mostrano per gli spettri di assorbimento la presenza di più sovrapposti nel vicino infrarosso. L'assenza di luminescenza proveniente dagli stati aggregati di nanotubi viene spiegata con il fatto che in queste strutture, la presenza della fase metallica dei nanotubi (statisticamente in campioni di CNT aggregati 1/3 dei nanotubi sono conduttivi mentre i restanti 2/3 sono semiconduttivi) limita l'eccitazione elettronica di quelli semiconduttivi limitandone la luminescenza [35,44].

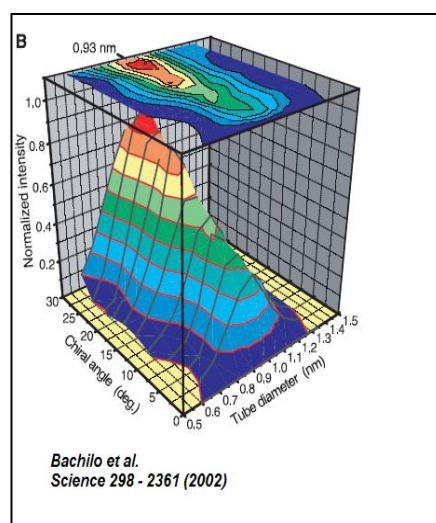
Nello medesimo anno lo stesso gruppo di ricerca pubblicava un lavoro su Science [44-45] (che può essere considerato il lavoro fondamentale nello studio della luminescenza da nanotubi di carbonio) in cui, combinando le misure ottiche con misure Raman, riescono ad assegnare a circa 30 famiglie di CNT (con indici (n,m) diversi) una serie di righe di luminescenza (fig. 2.5-2.6). In questo modo riescono ad ottenere un grafico che mette in correlazione il diametro del nanotubo, l'angolo chirale e l'intensità di



**Figura 2.8** Nanotubi sospesi [46]

aggregazione molto densi. Ciò comportava che i processi di luminescenza imputabili ai nanotubi semiconduttivi fossero resi meno efficienti dalla presenza di nanotubi conduttivi [44].

I primi ad osservare emissione di luminescenza da nanotubi di carbonio sono stati O'Connell et al. nel 2002 [35]. La luminescenza è stata osservata in nanotubi



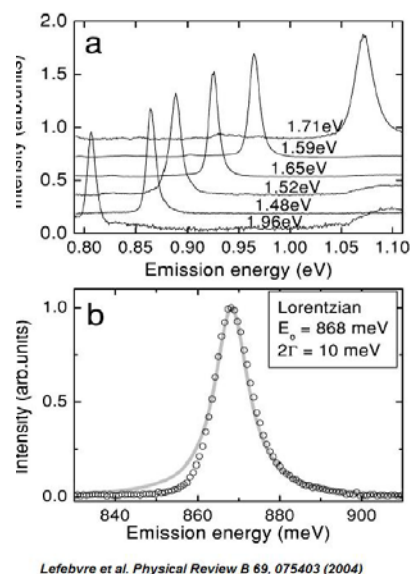
**Figura 2.7** Distribuzione di luminescenza con (n,m)

fotoluminescenza (fig.2.7) [44-45].

Lefebvre et al. in studi successivi (del 2003 - 2004) [46-47] effettuati su nanotubi isolati e su matrici di nanotubi (fig. 2.8) mostrano, utilizzando la tecnica di



micro-fotoluminescenza, come gli spettri ottenuti da campioni di nanotubi isolati siano costituiti da un unico picco asimmetrico (l'asimmetria del picco è legata alla corrispondente asimmetria nella forma delle van Hove), mentre quelli ottenuti da campioni contenenti più nanotubi sono una sovrapposizione di più strutture ciascuna legata ad una determinata famiglia (fig. 2.9) [45-46]. A questi lavori sono seguiti altri lavori sullo studio della luminescenza emessa da CNT [47-49] volti soprattutto al possibile utilizzo dei nanotubi di carbonio come strumenti optoelettronici ( con particolare interesse, quindi, all'analisi dei tempi di decadimento dei segnali di luminescenza) , allo studio della polarizzazione della luce emessa (un lavoro del 2004 di Lefebvre et al. [46] dimostra che i nanotubi emettono segnali luminosi prevalentemente lungo la direzione dell'asse) e all'utilizzo delle tecnica di luminescenza per l'individuazione di difetti estrinseci (molecole adsorbite o residui di metalli di catalisi) [49] per il controllo del drogaggio e delle fasi di purificazione e pulizia del campione. E' in questo ultimo filone che si inseriscono le misure effettuate in questo lavoro di tesi. In particolare sarà dimostrato come, contrariamente a quanto visto in tutti i lavori precedenti, è possibile ottenere segnali di luminescenza (catodo-, termo- e ione- luminescenza) nella banda del visibile da campioni in cui i nanotubi si trovano in stati fortemente aggregat (come i mat di bundles di CNT) [49-52]. Un bundle di CNT, infatti, è una struttura fortemente aggregata nella quale più CNT, di specie diverse, sono tenuti assieme attraverso forze di van der Waalls.



**Figura 2.9** spettri di luminescenza da CNT isolato [46]

### 2.3 Tecniche di luminescenza utilizzate

In questo lavoro di tesi sono state effettuate misure di luminescenza (termo- catodo- e ione- luminescenza) su campioni di nanotubi sia a parete multipla che a parete singola, pristin (così come arrivano dal produttore), puliti (attraverso diverse fasi di annealing ad alte temperature) e drogati con azoto (esposizione e bombardamento) e con sodio (esposizione a getter e bombardamento).

Si parla di termoluminescenza quando il materiale viene eccitato per mezzo di energia termica, riscaldandolo opportunamente fino a temperature in generale comprese tra i 300 e i 600 °C [36]. L'intensità di termoluminescenza è legata all'energia di attivazione del livello donore e all'età del materiale. Risulta quindi essere una tecnica efficace per la determinazione della struttura dei livelli donori, cioè per l'individuazione dei difetti intrinseci ed estrinseci presenti nel campione nonché per la loro datazione (questa tecnica, infatti, è la più utilizzata in archeometria nella datazione di reperti ceramici e metallici) [36].

La catodoluminescenza e la ionoluminescenza sono invece delle tecniche nelle quali il segnale di luminescenza viene ottenuto per bombardamento elettronico o ionico [34]. Al contrario della termoluminescenza queste forniscono informazioni locali e non sull'intero campione (l'analisi è, infatti, limitata alla zona colpita dal fascio elettronico o ionico). Con queste tecniche è quindi possibile conoscere l'esatta mappatura dei difetti sulla superficie del campione e la loro concentrazione (l'intensità di luminescenza è infatti legata alla concentrazione dei difetti presenti nel punto colpito). Inoltre, la sensitività della tecnica di catodoluminescenza è elevatissimo più di altre tecniche utilizzate nell'analisi di superficie, ed è in grado di determinare la presenza di difetti fino ad un livello di 0.1 ppm (è infatti correntemente utilizzata in petrografia per stabilire la purezza delle gemme [34]).



Figura 2.10 camera da UHV

## 2.4 Apparato sperimentale

Tutte le misure sono state effettuate in camera da ultra alto vuoto (UHV) con una pressione inferiore ai  $10^{-9}$  torr. Uno sheet di nanotubi delle dimensioni di  $6 \times 10$  mm<sup>2</sup> e

dallo spessore di 0.1 mm, viene posizionato tra due elettrodi di acciaio inox in modo da poter essere riscaldato da una corrente elettrica per effetto Joule.

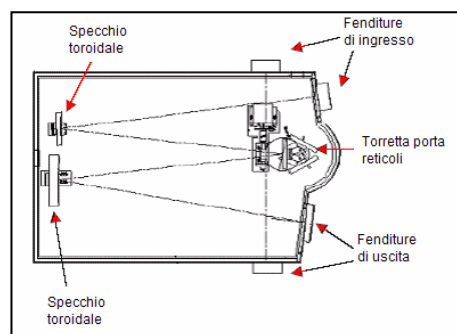


Figura 2.11 Spettrofotometro e ccd

La luce emessa dal campione viene raccolta da una lente e trasmessa ad uno spettrometro attraverso una fibra ottica (la lente e la fibra sono entrambe ottimizzate per trasmettere luce nell'intervallo 200 - 900 nm ). Gli spettri vengono poi analizzati attraverso un sistema di rilevazione ottica per luminescenza (Triax 320 della Jobin-Yvon) composto da uno spettrometro e una ccd in serie.

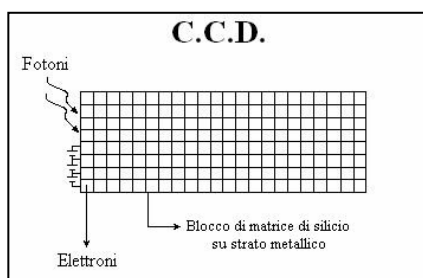
### Sistema di rilevazione Ottica

Il sistema di rilevazione ottica è composto da un monocromatore (fig. 2.12) in serie con una ccd (fig. 2.13). Il monocromatore è uno strumento dotato di due fenditure una in ingresso per la raccolta del segnale luminoso proveniente dal campione e una in uscita, per l'invio del segnale analizzato alla ccd. All'interno del monocromatore sono inseriti una serie di specchi toroidali che focalizzano il segnale in ingresso su una torretta sulla quale sono alloggiati 3 diversi reticoli di diffrazione (ciascuno in grado di analizzare intervalli di lunghezze d'onde diversi, in modo da coprire una zona dello spettro molto vasto che va dal vicino UV fino al vicino IR). Questi specchi scompongono il segnale nelle sue componenti a varie lunghezze d'onda. La torretta è controllata per via remota in modo che si possa utilizzare il reticolo di diffrazione che meglio si adatta all'analisi degli spettri in arrivo (ovviamente questo richiede una prima fase di preparazione all'esperimento in cui lo stesso segnale viene raccolto con i diversi reticoli per poter scegliere quello che meglio si adatta).



**Figura 2.12** Schema Triax

Il segnale in uscita dalla torretta viene poi raccolto da un altro specchio toroidale e inviato alla ccd. Il detector ccd è un wafer al Si con una risoluzione di 1024 X 128 pixel che ha il compito di trasformare il segnale ottico in arrivo in segnale elettrico (interpretabile da un calcolatore) per effetto fotoelettrico.



**Figura 2.13** Schema CCD

### Posizionamento campione in camera

Il campione è posizionato su un manipolatore di precisione ad una distanza di circa 5 cm dalla lente (questa è la distanza focale della lente opportunamente misurata nella fase preliminare degli esperimenti). Il campione e la lente vengono posizionati in modo tale che l'area vista dalla lente sia contemporaneamente quella investita dai fasci elettronici e ionici e lontana dalla parte colpita dalla luce dei filamenti dei cannoni a catodo caldo che potrebbero falsare i risultati della misura. Prima di ogni esperimento viene eseguito uno spettro di fondo della camera che viene poi sottratto a tutti gli spettri acquisiti in fase sperimentale.

### **Misure di Luminescenza**

#### **Termoluminescenza**

Per gli esperimenti di Termoluminescenza il campione viene riscaldato per effetto Joule, attraverso il passaggio di una corrente dell'ordine di 1-2 A, in un intervallo compreso tra 300 e 600 K. Il riscaldamento per effetto Joule è stato reso necessario dal fatto che il riscaldamento all'interno di un fornetto (quindi per irraggiamento da un filamento caldo) provoca un innalzamento non uniforme della temperatura del campione e non consente quindi di raggiungere temperature superiori ai 500 K. Inoltre gli elettroni energetici provenienti dal filamento caldo possono generare effetti secondari di catodoluminescenza e falsare le misure.

La temperatura viene misurata attraverso l'acquisizione e l'analisi dello spettro di corpo nero. Infatti una eventuale misura attraverso termocoppie di tipo J o K risulterebbe poco attendibile a causa dell'impossibilità di fissare la stessa mediante un contatto diretto con il campione (la misura effettuabile tra l'elettrodo di acciaio e il nanotubo fornisce solo una misura del valor medio tra la temperatura dell'acciaio e quella del campione).

Per temperature superiori ai 600 K lo spettro di corpo nero si sovrappone al segnale di luminescenza fino a coprirlo completamente [49-50].

#### **Ionoluminescenza**

Per gli spettri di Ionoluminescenza sono stati utilizzati fasci di ioni  $N_2^+$  a 2 keV e fasci di ioni  $Ne^+$  a 700 eV. Entrambi i fasci ionici sono stati generati da una sorgente a catodo

freddo in modo da non avere sorgenti luminose in camera che potessero disturbare la misura [49].

### Catodoluminescenza

Gli spettri di catodoluminescenza sono stati ottenuti bombardando il campione con fasci di elettroni di 3 keV e correnti dell'ordine del  $\mu\text{A}$ . Lo spot del fascio era dell'ordine di un  $\text{mm}^2$  [50].

### Pulizia del campione

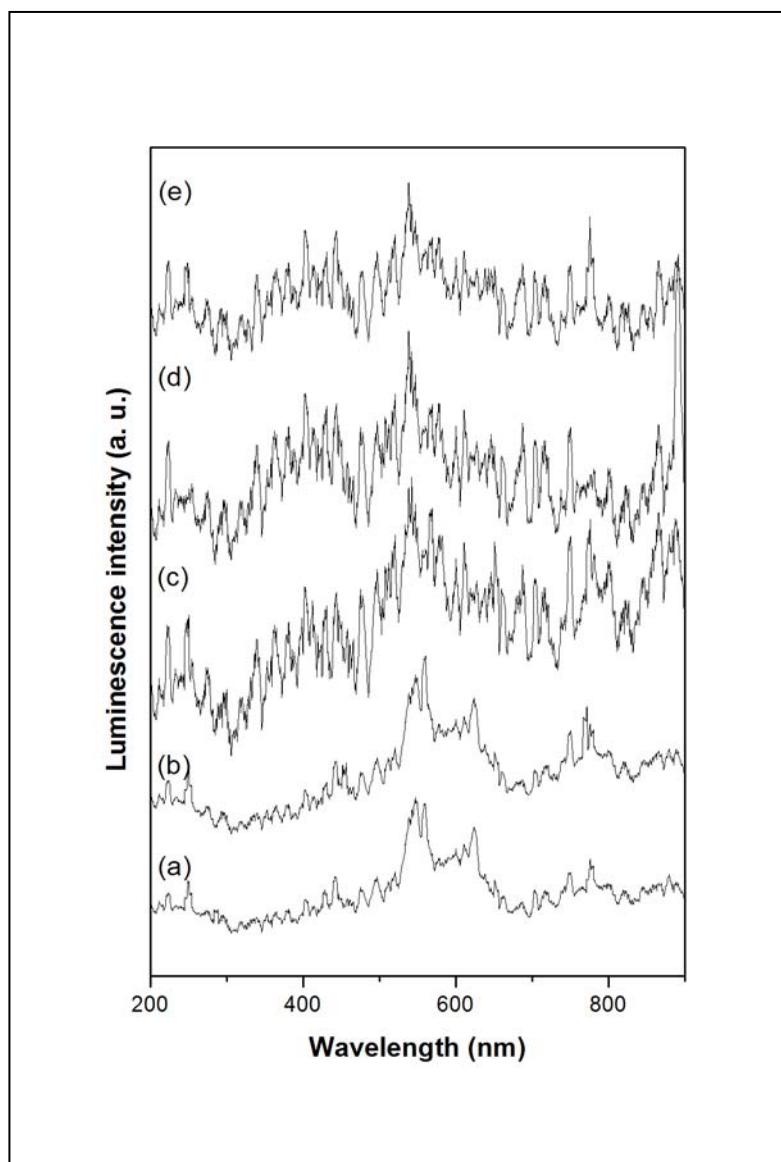
I campioni pristine (così come arrivano dalla fabbrica) sono in genere inquinati da residui dei metalli di catalisi non rimossi nei processi di purificazione e dalla presenza di  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbiti dall'atmosfera. Per eliminare i componenti adsorbiti i campioni vengono sottoposti ad un annealing per effetto Joule della durata di circa 2 ore dopo averli portati ad una temperatura di 1800 K. Il controllo della pulizia viene effettuato attraverso spettroscopia a raggi X (XPS) e un campione è ritenuto pulito quando la quantità di ossigeno e di azoto risulta inferiore al 2% (a fronte di una percentuale del 30-40% sul campione pristine).

## **2.5 Risultati e discussione**

### Termo e ione luminescenza emessa da campioni drogati con azoto

Scopo di questa prima parte dell'esperimento di luminescenza è verificare se in qualche modo il segnale di luminescenza emesso da CNT a parete multipla cambia con l'esposizione e/o il bombardamento con azoto, in modo da realizzare un primo studio sui possibili legami che l'azoto forma con i nanotubi [49,51].

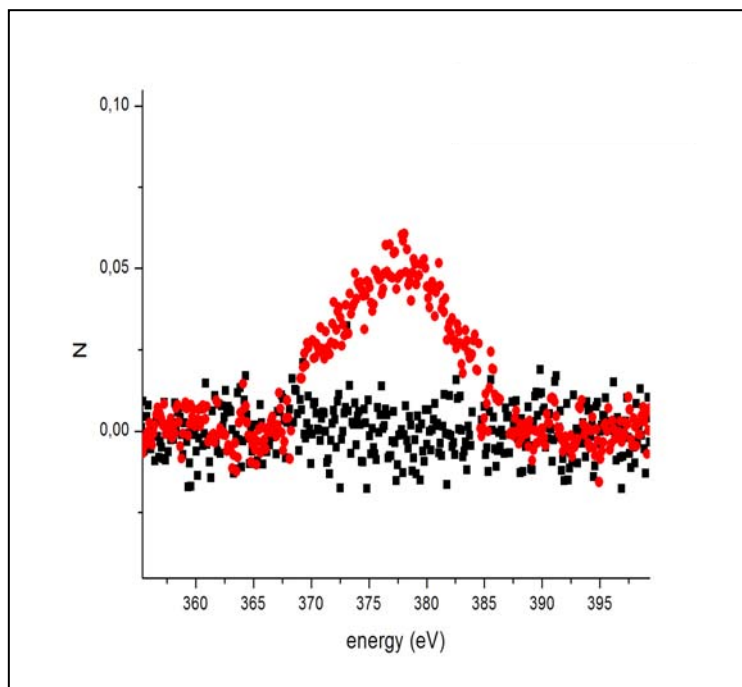
In fig.2.14a e fig. 2.14b sono mostrati gli spettri di termoluminescenza di un campione di MWCNT pulito prima e dopo l'esposizione a 1000 L di N<sub>2</sub> (1 L= 10<sup>-6</sup> torr s). Si nota chiaramente che i segnali di luminescenza sono simili eccetto che per le righe a 605, 760 e 840 nm che risultano molto più intensi dopo l'esposizione. Ciò può essere attribuito ad



**Figura 2.14** spettri di luminescenza da MWCNT mat (a) TL su pristine (b) TL dopo esposizione a 1000 L di N<sub>2</sub> (c)-(d)-(e) IL dopo bombardamenti successivi con N<sub>2</sub><sup>+</sup>

un debole incremento dell'azoto sul campione indicando quindi che, la semplice esposizione con azoto a temperatura ambiente, non è sufficiente per il drogaggio del campione. Per aumentare la quantità di azoto adsorbito si è quindi proceduto attraverso il bombardamento con un fascio di ioni N<sub>2</sub><sup>+</sup> a 2 keV per 90 minuti e a 300 eV per 16 ore. I risultati (fig. 2.14c – 2.14e) mostrano una graduale decrescita dell'intensità di luminescenza con l'aumentare del tempo di bombardamento. Questo risultato è consistente con l'ipotesi di una progressiva crescita del drogaggio con azoto, così come

confermato dai risultati ottenuti mediante spettroscopia Auger (fig. 2.15) che mostrano assenza di azoto prima dell'inizio del bombardamento (segnale nero) ed un successivo incremento del segnale di azoto a fine bombardamento (segnale rosso). Dopo averlo



**Figura 2.15** spettroscopia auger su CNT prima (nero) e dopo (rosso) bombardamento con  $N_2^+$

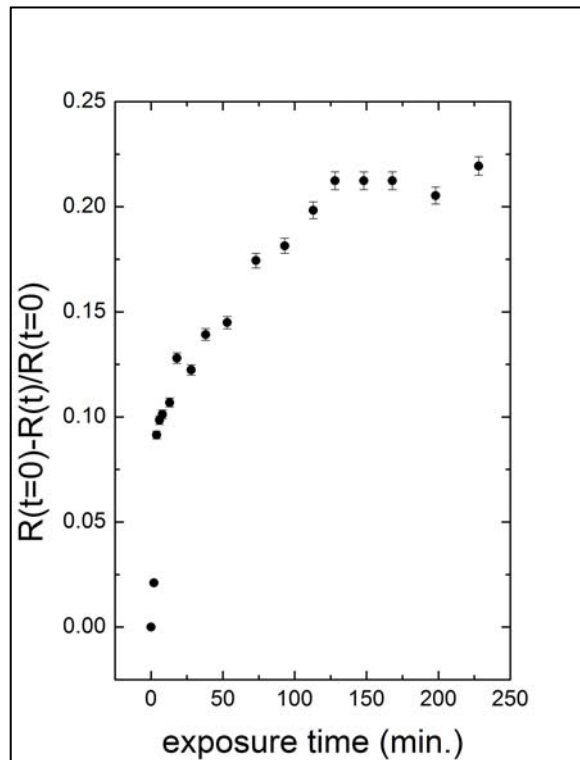
bombardato il campione è stato sottoposto ad una fase di annealing a 1900 K per 2 ore. È stato riscontrato che il segnale di luminescenza non viene ripristinato e l'analisi in spettroscopia Auger continua a mostrare notevole presenza di azoto. Questo secondo suggerisce che il legame che l'azoto forma con il nanotubo di carbonio è di tipo sostituzionale e chimicamente stabile [49-51].

### **Termo e ione luminescenza emessa da campioni drogati con sodio**

Per testare l'interazione con i metalli alcalini, il campione è stato esposto a sodio evaporato da getter per 3 intervalli uguali di tempo. Durante l'esposizione è stata misurata la resistenza del campione (fig. 2.16) mentre alla fine di ogni esposizione è stato misurato anche lo spettro di ionoluminescenza ottenuto con un fascio di ioni  $Ne^+$  a 700 eV (fig. 2.17a – 2.17c).

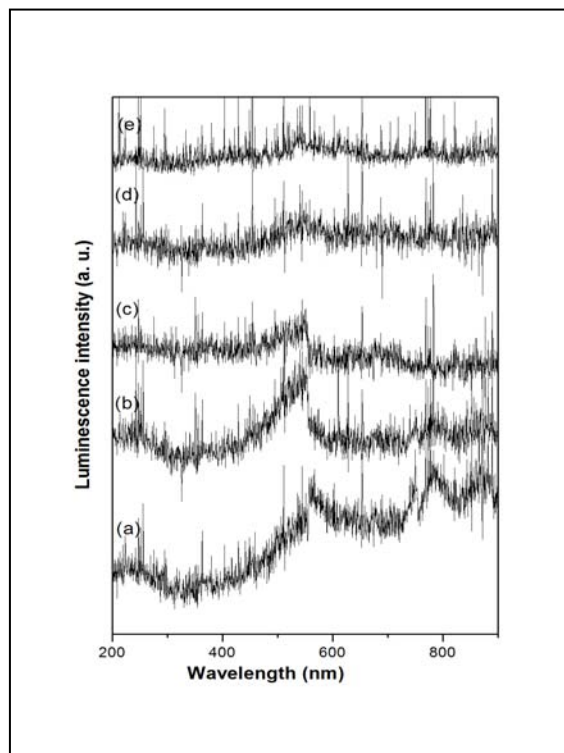


Si osserva che il segnale di luminescenza decresce con il crescere del tempo di esposizione, in particolare si nota una forte riduzione nell'intervallo compreso tra 500 e



**Figura 2.16** Cambiamento percentuale della resistenza con l'esposizione a Na

900 nm. Contemporaneamente si osserva una forte decrescita (di circa il 20%) del valore



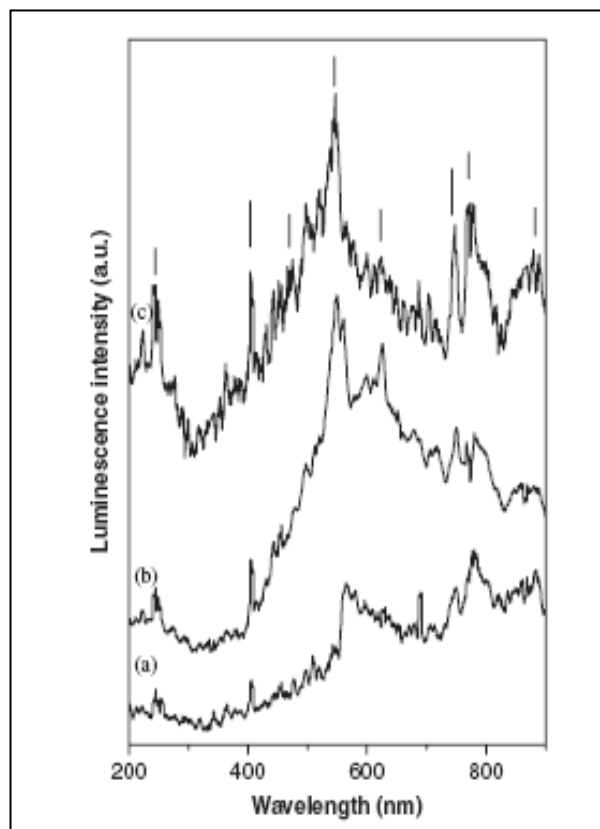
**Figura 2.17** Spettri di luminescenza ottenuti dopo drogaggio con Na (a)-(b)-(c) IL ottenuta dopo esposizione successive a getter di Na (d)-(e) IL ottenuta in seguito a bombardamenti successivi con Na<sup>+</sup>



della resistività del campione con il tempo di esposizione. La decrescita nel segnale di luminescenza unitamente alla decrescita della resistività può essere attribuito ad una graduale metallizzazione del campione causata dall'aumento della quantità di metallo alcalino adsorbito. Infatti, numerosi studi dimostrano che gli atomi di sodio adsorbiti nel campione sono rediffusi tra i layers di carbonio. Successivamente alla fase di esposizione, il campione è stato bombardato con ioni  $\text{Na}^+$  a 700 eV e dopo ogni fase di bombardamento sono stati acquisiti gli spettri di ionoluminescenza indotta da ioni  $\text{Ne}^+$  (fig. 2.17d-2.17e). Si vede chiaramente che dopo il bombardamento l'intensità di luminescenza diminuisce fortemente fino ad azzerarsi, prova di una ormai completa metallizzazione del CNT [49,51].

### Confronto di segnali ottenuti con tecniche di luminescenza diversi

In Fig. 2.18 è mostrato il confronto tra differenti spettri di luminescenza ottenuti su un campione di MWCNT pulito, lo spettro (a) è uno spettro di termoluminescenza, lo



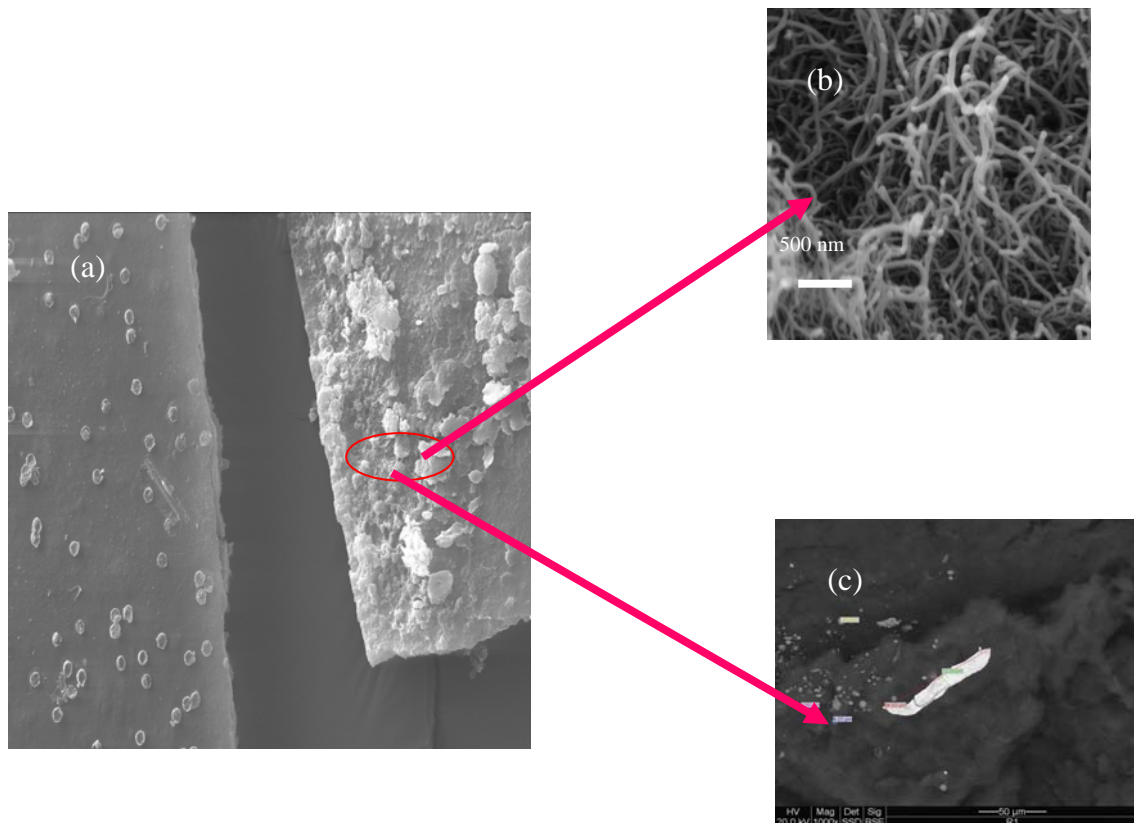
**Figura 2.18** confronto fra spettri su campione pulito ottenuti con diverse tecniche di luminescenza

spettro in (b) è ottenuto con ionoluminescenza indotta da ioni  $\text{N}_2^+$  mentre quello in (c) è ottenuto con ionoluminescenza indotta con ioni  $\text{Ne}^+$ . È interessante notare che molti picchi sono comuni a tutti e tre gli spettri (240, 249, 405, 547, 747, 771 e 870 nm),

suggerendo che queste strutture possono essere associate a difetti intrinseci dei bundles di CNT o alle tracce di metalli di catalisi [49,51].

### Catodoluminescenza da nanotubi di carbonio a parete singola e a parete multipla

I campioni di CNT utilizzati in questo studio sulla luminescenza si presentano come dei fogli con una composizione molto diversa tra le due facce.

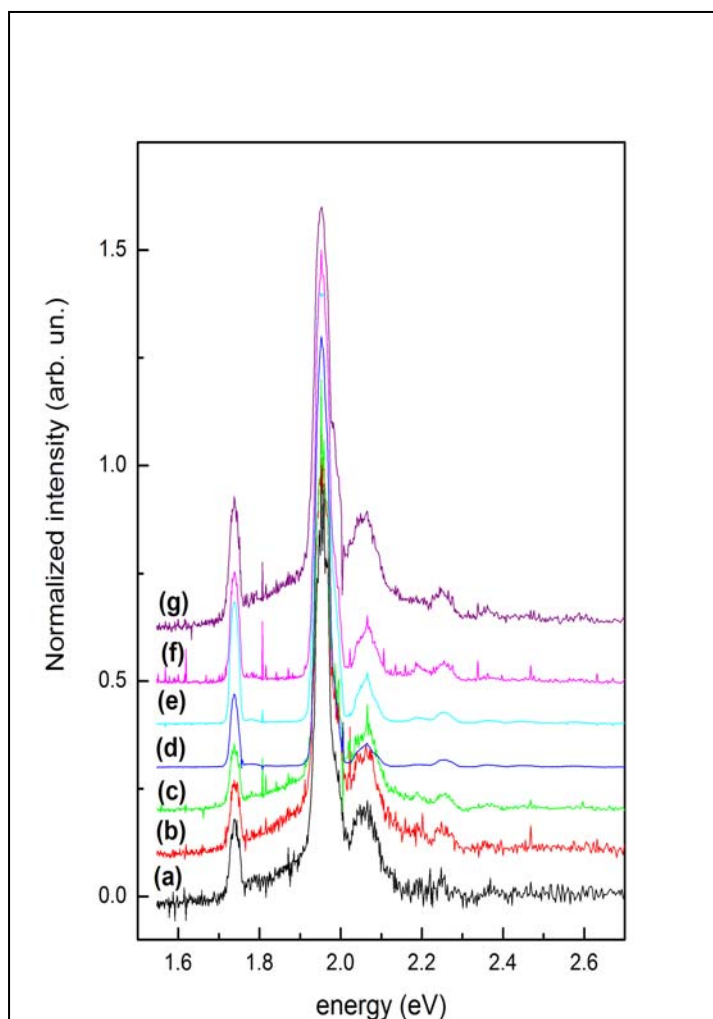


**Figura 2.19** Immagini SEM ottenute su punti diversi del campione, (a) lato del campione su cui sono state effettuate le misure, (b) struttura a nanotubi (c) particella di metallo pesante presente sul campione

Immagini SEM (fig. 2.19a) mostrano infatti che uno dei due lati si presenta come composto essenzialmente da carbonio amorfo mentre l'altro lato mostra strutture tipiche dei nanotubi di carbonio e cluster di metalli pesanti (fig. 2.19b – 2.19c). Le misure di catodoluminescenza (CL) effettuate su entrambi i lati del campione mostrano un forte segnale proveniente dal lato con i nanotubi mentre non viene rilevato nessun segnale dal lato con struttura tipica del carbonio amorfo.

E' inoltre evidente dalla figura 14 b che i nanotubi pristine sono chiusi e contengono particelle di carbonio amorfo.

La figura 2.20 illustra i risultati ottenuti bombardando campioni pristine di SWCNT (spettri a – b - c ) e di MWCNT (spettri d – f – g). Si vede chiaramente che tutti gli spettri mostrano la stessa forma di riga con strutture ben definite a 1.76, 1.94, 2.06, 2.22 eV. Ciò indica chiaramente che queste strutture non son dovute a difetti intrinseci dei CNT ma piuttosto a difetti estrinseci presenti sia nei SWCNT che nei MWCNT. In particolare si nota che lo spettro ottenuto dai CNT è identico a quello ottenuto da un

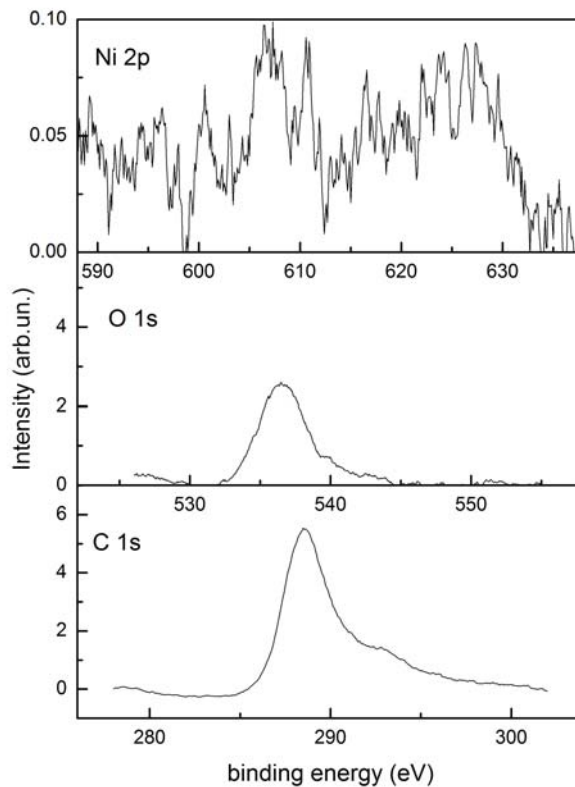


**Figura 2.20** Spettri di catodoluminescenza ottenuti su diversi punti di SWCNT (a-b-c) MWCNT (d-e-f) e su Ni (g)

campione di Nichel ossidato (spettro g). Questo lascia presupporre che il segnale di CL sia interamente dovuto alla presenza di NiO nei campioni (il Nichel è presente come residuo dei metalli di catalisi). In particolare misure di XPS (X ray photo spectroscopy) e EDX (electron diffraction X ray spectroscopy) mostrano chiaramente che i campioni pristine presentano isole di Nichel e una forte presenza di ossigeno (30%), fig. 2.21 – 2.22.

Il segnale di luminescenza sparisce completamente dopo una fase di annealing del campione a 1000°C per un'ora. Questo è consistente con il completo svuotamento dei

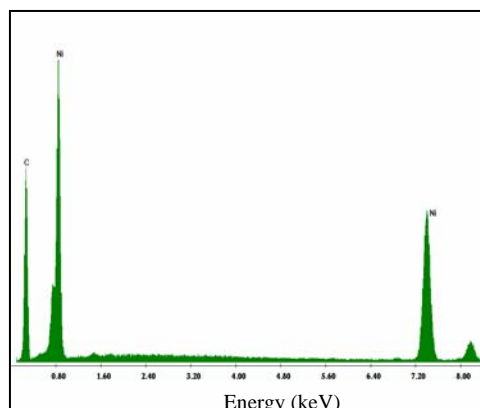
livelli di donore a temperature superiori a 500-600 °C, come previsto dalla teoria della termoluminescenza [50, 52].



**Figura 2.21** Spettri di XPS ottenuti da CNTs prstine

## 2.6 Conclusioni

In conclusione in questa prima parte è stato dimostrato che CNT sia a parete multipla che a parete singola e in stati aggregati emettono segnale di luminescenza nel visibile. Questo segnale è fortemente legato alla presenza di difetti estrinseci (come i residui dei metalli di catalisi) e permette di seguire le fasi di drogaggio, di purificazione e di annealing dei CNT.



**Figura 2.22** Misure di EDX sulle strutture metalliche visibili all'analisi SEM su CNT

## Capitolo 3

### Studio delle proprietà di trasporto elettrico

La scoperta dei circuiti integrati presso Texas Instruments ha permesso negli ultimi 40 anni di fare moltissimi progressi nella microelettronica basata sulla tecnologia al silicio. Tuttavia, l'elettronica basata sul silicio ha ormai raggiunto i limiti delle dimensioni micrometriche e non può raggiungere livelli più piccoli. E' quindi necessario sviluppare tecnologie diverse per scendere su scale nanometriche. La ricerca in questo campo si è distinta secondo due approcci molto diversi tra di loro. Il primo propone una tecnologia completamente nuova e, allo stato attuale, futuristica (come per esempio strumenti con terminali su scala molecolari, la spintronica oppure i computer quantistici). L'altro approccio è invece basato su un nuovo concetto di transistor che utilizza nanotubi di carbonio al posto di silicio [27].

In questo capitolo discuteremo i risultati già raggiunti nella comprensione delle proprietà elettriche dei nanotubi di carbonio soffermandoci soprattutto sugli aspetti ancora controversi. Saranno successivamente mostrati i risultati ottenuti nello studio della resistività dei nanotubi di carbonio a parete multipla per grandi valori della temperatura (range tra 300 e 2000 K) ed infine il confronto tra i risultati sperimentali e le previsioni teoriche nonché il confronto con gli altri risultati presenti in letteratura [27].

#### 3.1 Struttura elettronica e proprietà elettriche degli SWCNT

Come già visto nei capitoli precedenti un SWCNT può essere immaginato come un foglio di grafene arrotolato a formare un cilindro. Di conseguenza le proprietà elettroniche e quelle elettriche possono essere direttamente derivate da quelle della grafite con l'unica variante costituita dalla redistribuzione degli atomi di carbonio lungo la circonferenza del cilindro. Come già detto l'arrotolamento può essere descritto in termini del vettore chirale  $\mathbf{c}$  e quindi degli indici  $n$  e  $m$  che lo determinano e la densità degli stati elettronici mostra bande di conduzione e bande di valenze che presentano dei massimi detti singolarità di van Hove. Le regole generali per individuare se un CNT è metallico o semiconduttivo sono basate sugli indici  $n$  e  $m$  ed in particolare si ha che se  $n=m$ , il tubo è metallico,

mentre, se  $n-m=3i$  (con  $i$  indice intero diverso da zero) il tubo è un semiconduttore con una piccola gap; in tutti gli altri casi i tubi sono semiconduttori. La gap dei nanotubi semiconduttori è inversamente proporzionale al diametro del tubo (essa risulta quindi dell'ordine di qualche eV). La conduttività di un CNT metallico è data dalla formula di Landauer-Buttiker per i conduttori monodimensionali:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_i^N T_i$$

dove  $T_i$  è il coefficiente di trasmissione dell' $i$ -esimo canale e  $2e^2/h$  è il quanto di conduttività. Quando  $T_i=1$  (corrispondente al caso in cui non ci sono scattering nel tubo o sui contatti) un tubo metallico ha resistenza  $R=1/G=h/4e^2$ , poiché nelle vicinanze dell'energia di Fermi vi sono 2 canali che contribuiscono alla conduttività totali [28,55-57]. Il trasporto di elettroni nei conduttori è generalmente descritto attraverso una teoria nota come Liquido di Fermi, dato che presuppone che i livelli energetici in prossimità del livello di Fermi non siano alterati dalle interazioni coulombiane tra gli elettroni. In un sistema monodimensionale, invece, deboli interazioni coulombiane possono causare forti perturbazioni. Così il sistema risultante è conosciuto come modello a Liquido di Luttinger. Grazie all'elevato rapporto diametro lunghezza gli SWCNT possono essere considerati come sistemi unidimensionali che presentano tutte le proprietà di trasporto elettrico di questi sistemi.

Nel caso di scattering all'interno del CNT, si può utilizzare nella descrizione dei processi di diffusione una lunghezza efficace di scattering,  $\lambda_{eff}$ . A causa del confinamento monodimensionale degli elettroni sulla superficie del nanotubo, lo spazio delle fasi disponibile per lo scattering è molto piccolo:  $\lambda_{eff} \sim \mu m$ , e ciò questo rende il trasporto balistico per distanze inferiori o prossime al micron [55-57].

### **3.2 Proprietà di trasporto dei sistemi unidimensionali – Modello a Liquido di Luttinger (LL).**

La necessità di introdurre un modello teorico diverso da quello di Fermi per l'analisi delle proprietà di trasporto dei sistemi unidimensionali nasce dal fatto che per questi sistemi il modello a Liquido di Fermi presenta delle anomalie [58]. Le anomalie (dei punti di divergenza sulle frequenze dell'infrarosso che invece restano finiti) sono generate dall'ipotesi che siano presenti sistemi di fermioni non interagenti. Il problema può essere

risolto correggendo queste ipotesi tramite la introduzione un termine di interazione fermione-fermione ciò comporta la nascita di un nuovo modello noto come modello a Liquido di Luttinger [58].

L'insieme delle ipotesi del modello di Luttinger è basato sui seguenti punti chiave:

- Le eccitazioni elementari del sistema sono mediate da bosoni non interagenti
- Il valor medio della corrente fermionica,  $j$ , è quantizzato
- Tutte le funzioni di correlazione possono essere esplicitamente calcolate.

Questo modello è stato proposto da Luttinger nel 1963 [59] ma ha subito modifiche e correzioni e moltissimi riadattamenti nel corso degli anni a seconda dei particolari sistemi a cui è stato applicato. Ancora oggi molti fisici teorici utilizzano le ipotesi del modello e le riadattano ai propri scopi (come vedremo nel seguito con l'applicazione ai MWCNT).

Tale liquido è caratterizzato da un parametro noto come parametro di Luttinger ( $g$ ) che descrive l'interazione; il suo valore è negativo se l'interazione è di tipo attrattiva, mentre risulta positivo se l'interazione è repulsiva, risultando comunque sempre minore piccolo di uno [59].

Possono essere considerati sistemi monodimensionali (descrivibili mediante il modello a liquido di Luttinger) tutta una classe di sistemi tra i quali fermioni spinless interagenti, fermioni a spin  $\frac{1}{2}$  interagenti, fluidi di Bose, un gas di solitoni di Sine-Gordon, sistemi di spin uni-assiali, sia antiferromagnetici che ferromagnetici. Per tutti questi sistemi esistono modelli esattamente risolvibili con l'ansatz di Bethe (Bethe 1930), ed il comportamento secondo un modello a Liquido di Luttinger può essere facilmente verificata e testata [63].

In recenti lavori la dipendenza della conduttività dalla temperatura per nanotubi a parete singola è stata discussa in termini di LL [64-65]. Una chiara evidenza della presenza di stati a LL in un SWCNT è l'esistenza di una legge a potenza che descrive l'andamento della conduttività in funzione della temperatura  $G \sim T^\alpha$ . Bockrath et al. [66] riportano per la prima volta una misura della conduttività per SWCNT nell'intervallo di temperatura compreso tra 8 e 300 K ottenendo un valore per l'esponente compreso tra 0.33 e 0.38.

### 3.3 Proprietà elettriche dei nanotubi a parete multipla

I nanotubi di carbonio a parete multipla sono molto più semplici da produrre e da manipolare rispetto ai SWCNT e quindi più interessanti per le applicazioni pratiche.



Tuttavia i modelli fisici che stanno alla base di questi sistemi è molto più complesso e spesso i risultati sono di difficile interpretazione.

Le proprietà di trasporto elettrico sono quelle che presentano un maggior numero di problemi sia dal punto di vista sperimentale che da quello teorico a causa della complessità del sistema e delle interazioni shell-shell [27].

Purtroppo studi sia teorici che sperimentali sul trasporto elettrico di MWCNT mostrano risultati diversi e contrastanti [64-72]. Da alcuni risultati sembra che il comportamento dei MWCNT debba essere ohmico [73] mentre altri mostrano un loro comportamento a liquido di Luttinger [68]. Altri ancora presentano un comportamento da sistemi altamente disordinati (Weak Localization e Variable Range Hopping Parameter) oppure un comportamento con caratteri percolativi [72-77]. Allo scopo di tentare di mettere ordine massa di dati in parte discordanti si è iniziato un lavoro per ottenere informazioni sulla fisica dei MWCNT in intervalli di temperatura alti ed ancora inesplorati (300-2000 K) confrontandoli con quelli attesi dai modelli teorici.

Nel seguito di questo vedremo i tre principali modelli teorici e risultati sperimentali presenti in letteratura.

### **Comportamento a Liquido di Luttinger nei MWCNT**

Recentemente è stato proposto un modello teorico [68] che suggerisce che stati a LL possano essere presenti in nanotubi a parete multipla con un valore dell'esponente  $\alpha$  ridotto rispetto a quello di un nanotubo a parete singola a causa dell'interazione tra le shell metalliche che costituiscono un MWCNT. Il modello è stato proposto e pubblicato da Egger nel 1999 e costituisce una teoria a low-energy su un MWCNT composto da  $N$  shell metalliche con raggi  $R_1 < R_2 < \dots < R_N$ .

La teoria è basata sulla presenza di interazioni colombiane esterne non schermate, effetti di schermo interni shell-shell e tunneling elettronico inter-shell. La sua validità su una scala  $KT$  è vincolata alla condizione  $eV \ll v/R_N$  (in unità  $\hbar$ ) dove  $v \sim 8 \times 10^5$  m/sec è la velocità di Fermi. Il modello prevede inoltre una transizione verso stati a liquido di fermi per valori molto grandi di  $N$ . I parametri inseriti nel modello sono tutti basati sul fatto che il libero cammino medio per gli elettroni nei MWCNT risulta essere di qualche  $\mu\text{m}$  (dimostrato da dati sperimentali) e che i MWCNT sono rigidi e strutturalmente uniformi (simulazioni di meccanismi molecolari).

La costruzione del modello prevede che l'hamiltoniana del sistema sia costituita da due termini, uno che descrive il moto dell'elettrone come particella libera e l'altra che include le interazioni coulombiane elettrone – elettrone ed il tunneling intershell.

Si ottiene che l'elemento di matrice che descrive l'interazione shell – shell è legato alle caratteristiche geometriche del nanotubo secondo la relazione:

$$U_{nm} = \frac{8e^2}{\pi v k_{nm}} \ln\left(\frac{L}{2\pi R_{nm}}\right)$$

Dove  $L$  è la lunghezza del nanotubo,  $R$  il raggio medio e  $k_{nm}$  la costante dielettrica della grafite. Dal calcolo degli esponenti critici si ottengono per la densità degli stati (DOS) e per la conduttività ( $G$ ) leggi a potenza con lo stesso esponente critico. In particolare:

$$DOS \approx E^\alpha$$

$$G \approx T^\alpha$$

L'esponente critico è legato al tipo di contatti che si vengono a creare tra il nano tubo e gli elettrodi. Per contatti di tipo bulk (gli elettrodi sono posti in posizioni casuali lungo il tubo e l'elettrone è iniettato direttamente nel bulk), l'espressione è:

$$\alpha = \frac{1}{8N} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right)$$

Inoltre il parametro di Luttinger  $g$  è legato al numero di shell metalliche e all'elemento di matrice di interazione tramite la relazione:

$$g = (1 + NU)^{-1/2}$$

Verificare sperimentalmente questo modello significa verificare che entrambi gli andamenti, della DOS e della conduttività, siano leggi a potenza e che gli esponenti critici abbiano il medesimo valore, calcolando poi il parametro di Luttinger e da questi l'elemento di matrice in modo da verificare che esso sia compatibile con quello ottenuto utilizzando le caratteristiche geometriche del campione utilizzato.

In questo lavoro è stata verificato l'andamento della conduttività in funzione della temperatura, calcolando il parametro di Luttinger e confrontando i risultati sperimentali con i valori attesi teoricamente.

### **Weak Localization: effetti del disordine del sistema sulle proprietà di trasporto**

Studi sperimentali presenti in letteratura mostrano che i difetti intrinseci ed estrinseci giocano un ruolo predominante nella determinazione delle proprietà di trasporto elettrico [72-74]. In particolare 3 sono i fattori che maggiormente influenzano il trasporto: lo scattering con impurezze sostituzionali, lo scattering elettrone – elettrone e lo scattering elettrone – fonone. Questi fenomeni generano, a basse temperature, la formazione di stati “debolmente localizzati” (weak localization – WL) nella funzione densità degli stati, molto simili alle singolarità di van Hove di un sistema unidimensionale; ne segue che sistemi disordinati dominati da WL e sistemi unidimensionali a LL presentano proprietà elettriche molto simili. In particolare anche nel modello a WL si ottiene una legge a potenza che descrive l’andamento della conduttività in funzione della temperatura ma con valori dell’esponente indipendenti dal sistema, a differenza del modello a LL dove il valore dell’esponente dipende dalle caratteristiche geometriche del sistema e dal parametro di Luttinger.

In particolare l’espressione teorica che si ottiene per la resistenza in funzione della temperatura ( $R(T)$ ) [78] è pari a :

$$\frac{R(T) - R_0}{R_0} = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar \sigma_u} [6.1L_\varphi(T) + 4.91\beta L_T(T)]$$

Dove  $\sigma_u$  è la conduttività del sistema unidimensionale per unità di lunghezza,  $\beta$  è il fattore di screening elettronico,  $L_T = (\hbar D / 2\pi k_b T)^{1/2}$  nota come lunghezza termica e  $L_\varphi \sim T^{1/3}$  è la cosiddetta lunghezza di coerenza di fase dell’elettrone [78].

I valori degli esponenti che legano R a T sono ben definiti e testare il modello a WL significa quindi verificare la correlazione tra i valori degli esponenti ottenuti sperimentalmente e le previsioni teoriche.

Studi recenti effettuati da K. Liu et al. [78] mostrano che bundles di MWCNT drogati con boro (quindi con una forte presenza di impurezze esterne) presentano il comportamento caratteristico della WL mentre non c’è alcuna correlazione tra i dati sperimentali e il modello di LL previsto da Egger.

### **Conduzione a “variable Range hopping” in bulk di CNTs**

Una dipendenza a legge di potenza della conduttività dalla temperatura è anche spiegabile in termini di un terzo modello detto a “variable range hopping (VRH)”.

Questo modello fu introdotto da Y. Yoshida et al. [69] per spiegare l'andamento della conduttività nei bundles o nei ropes di SWCNT nel 1999, prima che fosse chiaro che queste strutture seguivano l'andamento a LL. Il modello VRH prevede che a partire da una data temperatura avvengano hoppings elettronici tra nanotubi vicini.

Lo schema si estende facilmente anche ai nanotubi a parete multipla, ipotizzando che l'hopping avvenga non semplicemente tra nanotubi vicini ma pure tra le diverse shell che compongono il MWCNT.

In questo modello si ottiene per la resistenza in funzione della temperatura la legge di Mott [79] sotto riportata:

$$R = R_0 \exp[(T_0 / T)^{1/4}]$$

dove  $R_0$  e  $T_0$  sono rispettivamente la resistenza a temperatura ambiente e la temperatura di attivazione del meccanismo di hopping.

In questa parte della tesi è stato studiato l'andamento della resistenza in funzione della temperatura su un campione di MWCNT bundles in un intervallo di temperature compreso tra 300 e 2000 K (range ancora mai studiato), in modo da poter confrontare i risultati con tutti e tre i modelli esposti cercando una loro eventuale transizione di fase a liquido di Fermi.

### 3.4 Apparato Sperimentale

Il setup sperimentale utilizzato in questa parte della tesi è stato completamente progettato e realizzato nel nostro laboratorio [80-83]. Come già detto sopra è stata misurata la resistenza di uno sheet di MWCNT bundles in un range di temperature da 300 a 2000 K. La difficoltà di lavorare a temperature così alte è principalmente costituita dal meccanismo necessario per riscaldare il campione, mantenere costante la temperatura ed effettuare la misura di resistenza con correnti che siano dell'ordine del micro/nano ampère (il limite della teoria di Luttinger prevede  $eV \ll kT$ ).

Tutti gli esperimenti sono stati condotti in camera da UHV e il campione è stato riscaldato per effetto Joule utilizzando correnti dell'ordine degli ampère provenienti da un generatore a potenza costante. Per ogni valore della temperatura è stata misurata la resistenza con il metodo volt-amperometrico con correnti variabili da 100

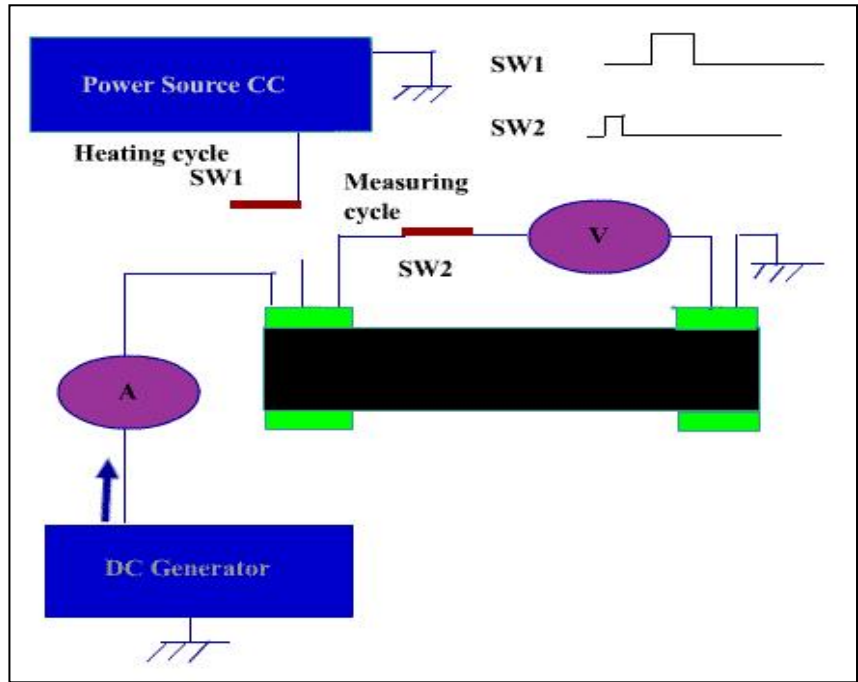


Figura 3.1 Apparato di misura

nA a 1  $\mu$ A. L'apparato sperimentale (fig.3.1) è basato essenzialmente sull'utilizzo di due switch elettronici a 50 Hz controllati via remote e sincronizzati fra loro. Il primo switch (SW1) abilita il passaggio dell'alta corrente (di riscaldamento) proveniente dal

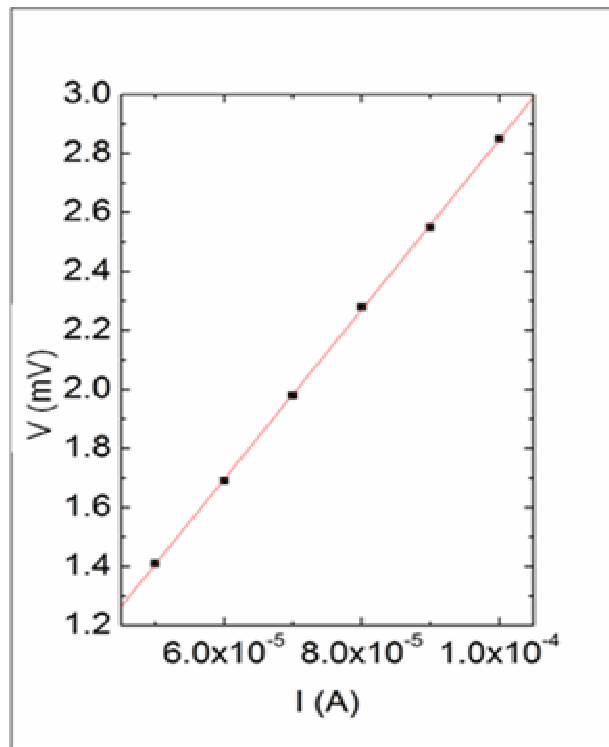
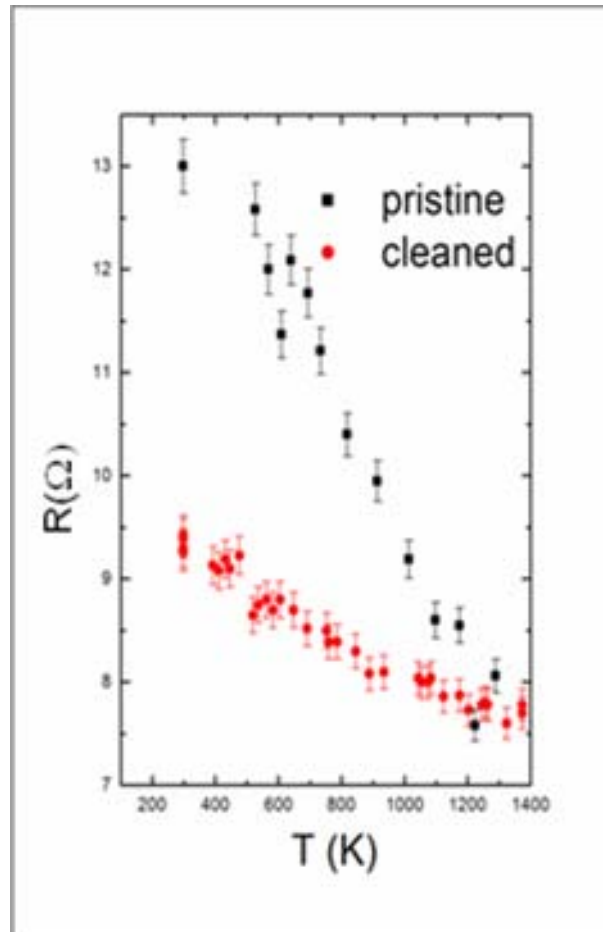


Figura 3.2 Caratteristica tensione corrente a T fissata

generatore di potenza che scalda il campione per effetto Joule. Alla temperatura

desiderata SW1 si apre impedendo alla corrente alta di passare mentre il secondo switch (SW2) si chiude permettendo il passaggio della bassa corrente utilizzata per la misura. I tempi di apertura e chiusura dei due switch sono molto diversi. In particolare il tempo di apertura dello SW2 è molto più piccolo del tempo di apertura dello switch SW1; ciò



**Figura 3.3** Caratteristica R – T sul campione pristine e sul campione pulito

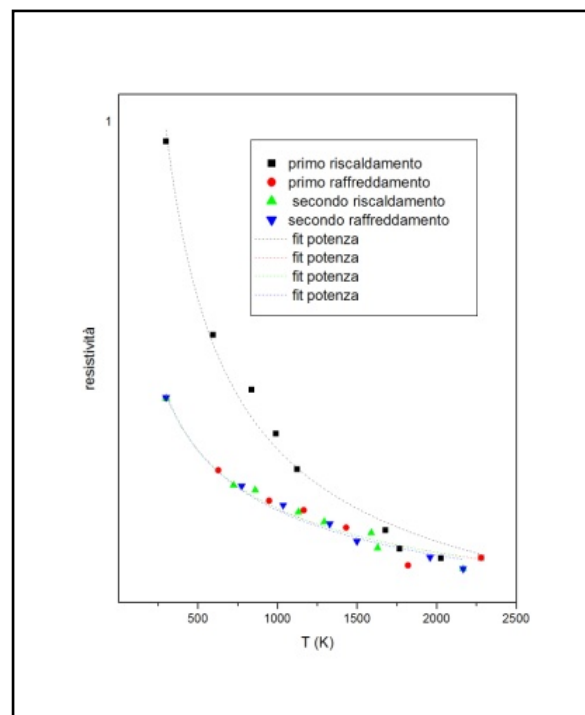
per far in modo che in fase di misura la temperatura resti costante . Tutto l'apparato è controllato via remote attraverso un calcolatore che, per ogni data temperatura, effettua un migliaio di volte la misura della caduta di potenziale ai capi dello sheet in concomitanza con il passaggio della bassa corrente di misura. Successivamente viene effettuata un'analisi statistica che restituisce il valore medio del potenziale per ogni corrente. In questo modo fissata la temperatura T la caratteristica tensione – corrente e si calcola il valore della resistenza (fig.3.2).

### 3.5 Risultati sperimentali

Le misure sono state effettuate sia su campioni pristine (così come arrivati dal produttore) sia su campioni sottoposti ad annealing. I risultati ottenuti sono fra loro molto diversi (fig. 3.3) ed i dati confrontati con i modelli teorici sono solo quelli relativi ai campioni puliti. La resistività  $\rho(T)$  è ottenuta normalizzando la resistenza  $R(T)$  misurata alla temperatura  $T$  con la resistenza  $R_0$  misurata a 300 K.

#### Campione pristine

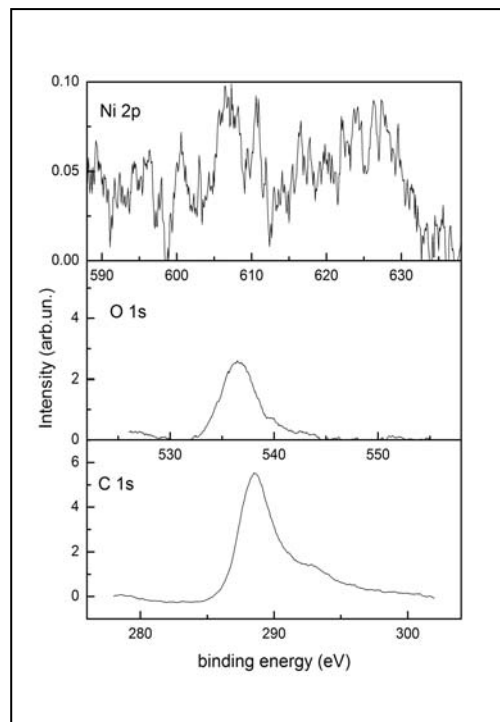
I risultati ottenuti su un campione pristine presentano una forte isteresi fra la curva misurata in fase di riscaldamento e quella misurata durante la fase di raffreddamento (fig.



**Figura 3.4** Caratteristiche  $R/T$  a diverse fasi di raffreddamento e fit con legge a potenza

3.4). L'isteresi sparisce solo dopo un ciclo di riscaldamento a 2000 K per circa due ore. La conclusione che se ne può trarre è che in un campione pristine le proprietà di trasporto siano fortemente legate alla presenza delle impurezze esterne. Misure di spettroscopia a raggi X (X ray spectroscopy – XPS) mostrano infatti che un campione pristine contiene fino a circa il 30 % di ossigeno e fino al 2% di Ni (utilizzato in questi campioni come metallo di catalisi), fig.3.5. Subito dopo il ciclo di annealing invece l'XPS non rileva alcuna presenza né di ossigeno né di altri metalli di catalisi, a prova del fatto che le impurezze sono state eliminate o si trovano comunque al di sotto del limite sperimentale

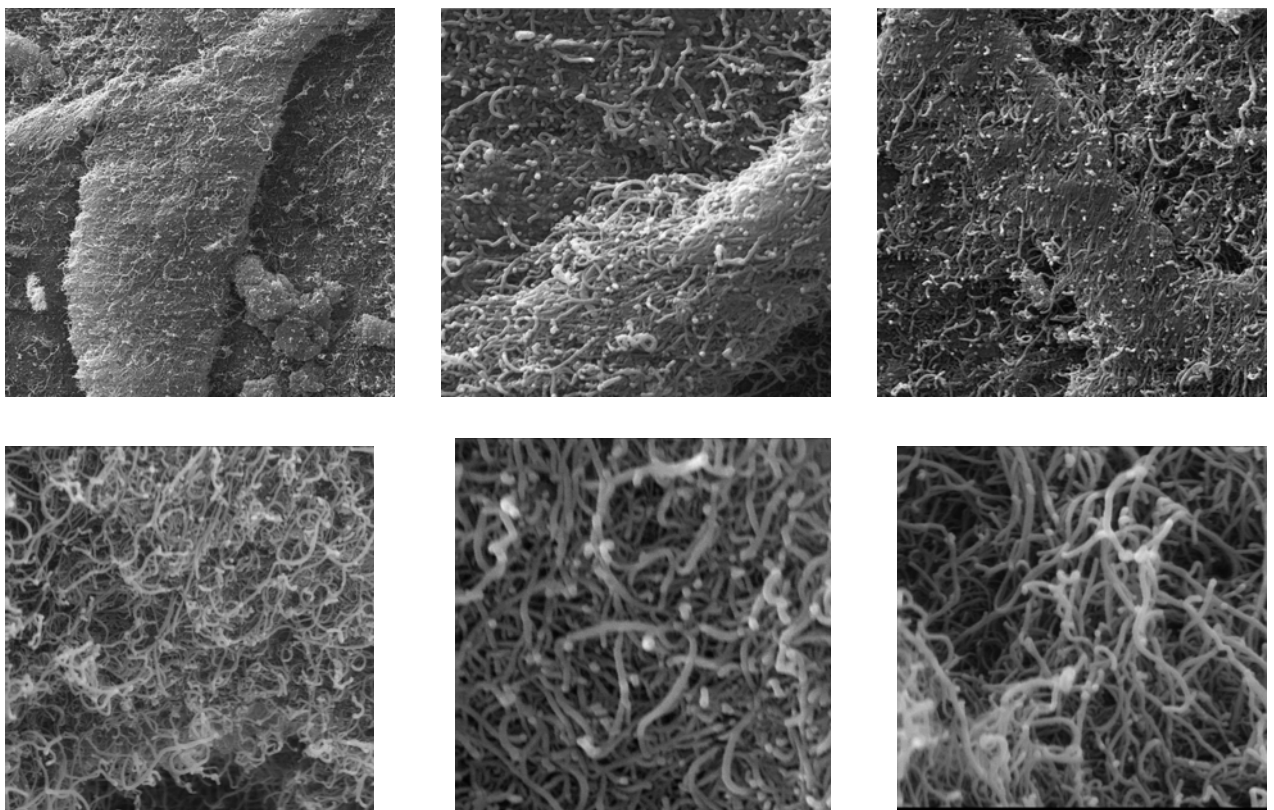




**Figura 3.5** Misure di XPS su campione pristino

della tecnica (1%). Inoltre, immagini SEM e TEM mostrano che un campione pristino contiene forme di carbonio amorfo che rendono la struttura disomogenea e altamente disordinata. Anche il carbonio amorfo sparisce completamente con l'annealing fig. 3.6-3.7.

Con campione pulito o "cleaned" intenderemo quindi nel seguito, un campione



**Figura 3.6** Immagini SEM dei campioni pristino (3 in alto) e pulito (3 in basso)

sottoposto ad uno o più cicli di annealing a 2000 K per 2 ore e per il quale le spettroscopie di controllo (XPS-SEM-TEM) non mostrano presenza di sostanze adsorbite quali O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> e residui di metalli di catalisi come Ni o carbonio amorfo.

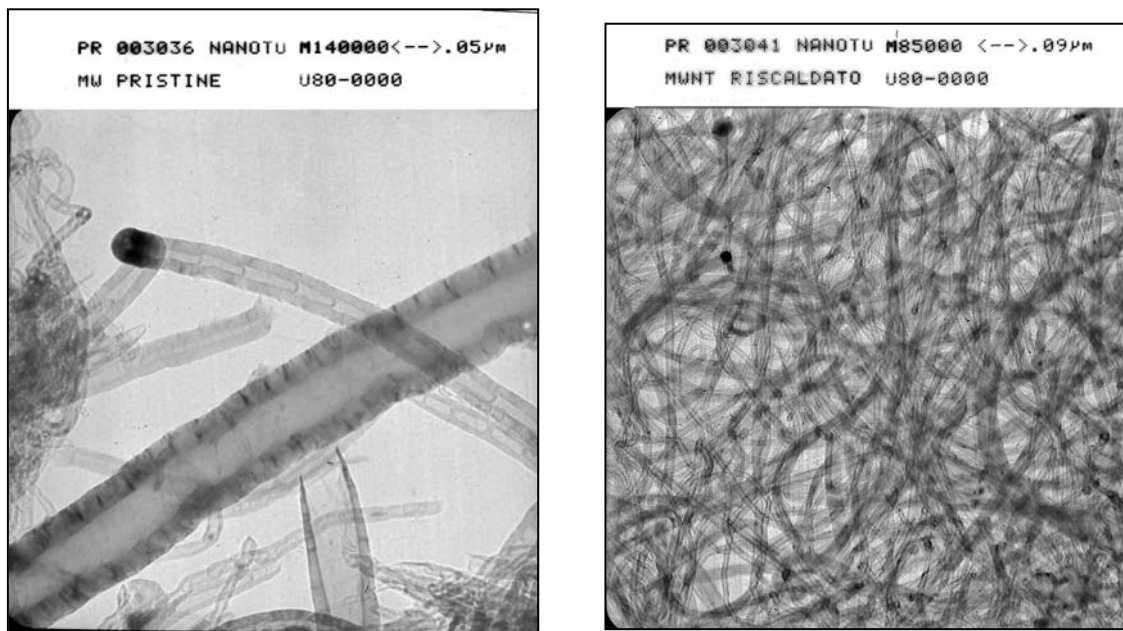


Figura 3.7 Immagini TEM del campione pristino e pulito

### Campione cleaned

I risultati ottenuti per un campione cleaned sono mostrati in fig. 3.8. Essi mostrano

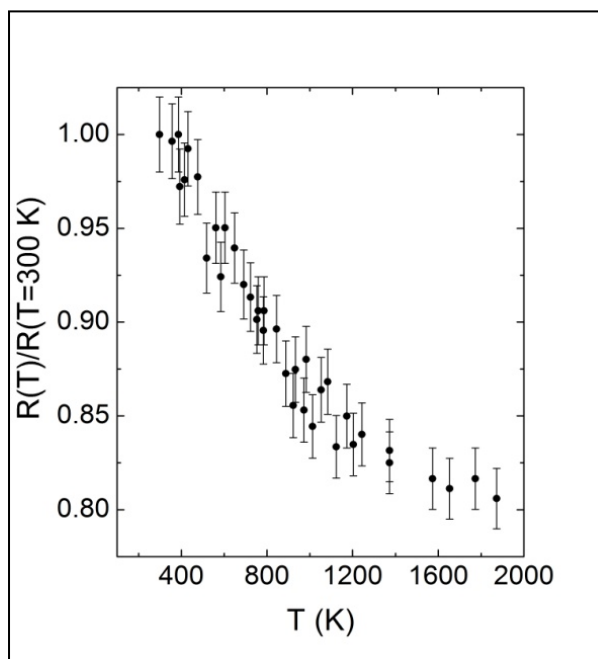
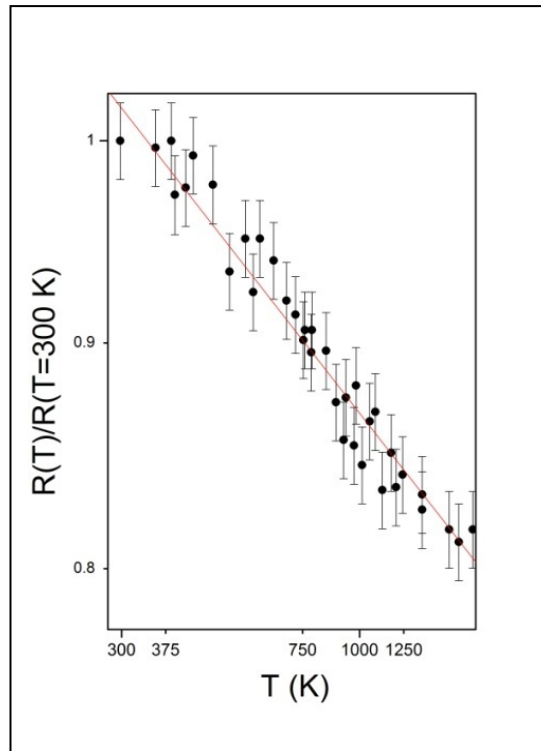


Figura 3.8 Caratteristica resistività-temperatura

chiaramente un comportamento non ohmico e non semiconduttivo ( $\sim 1/T$ ). Nel primo caso infatti ci si attende un comportamento lineare crescente con la temperatura nell'altro un decadimento con legge  $1/T$ . L'andamento rilevato invece è un decadimento secondo una legge di potenza, come si vede meglio dal grafico log-log in fig. 3.9 [80-83].

Vanno quindi esclusi sia i comportamenti metallici sia quelli previsti dal modello a VRH,



**Figura 3.9** Caratteristica R/T in scala log-log, fit con modello di Luttinger

verificando però se ci si trova è nel quadro previsto dal modello WL o del modello LL.

Dal fitting dei dati con la legge prevista dal modello WL si ottiene una bassa correlazione (inferiore all'80%) tra la relazione teorica ed i valori sperimentali. Mentre il fit con una legge di potenza mostra una correlazione del 99% lasciando così presupporre che il comportamento sia proprio quello del modello a LL.

### Studio del parametro di Luttinger

Dal fitting dei dati con un decadimento a legge di potenza si può determinare il parametro di Luttinger [80].

Dai nostri dati otteniamo una  $\rho \sim T^{0.13}$ . Il basso valore dell'esponente (0.13), addirittura minore di quello ottenuto con i SWCNT, è in con il fatto che per i MWCNT ci si aspetta, a causa della presenza dell'interazione shell-shell, un esponente di valore più basso. Per

determinare il parametro di Luttinger si può quindi utilizzare la relazione di Egger per contatti di tipo bulk:

$$\alpha = \frac{1}{8N} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right)$$

Tenendo presente che nel nostro caso non si ha un semplice contatto elettrodo-nanotubo-elettrodo ma piuttosto un contatto elettrodo-catena di nanotubi-elettrodo, la teoria di



**Figura 3.10** Immagine TEM dei MWCNT dello sheet

Egger prevede un ulteriore fattore 2 a denominatore ottenendo sì:

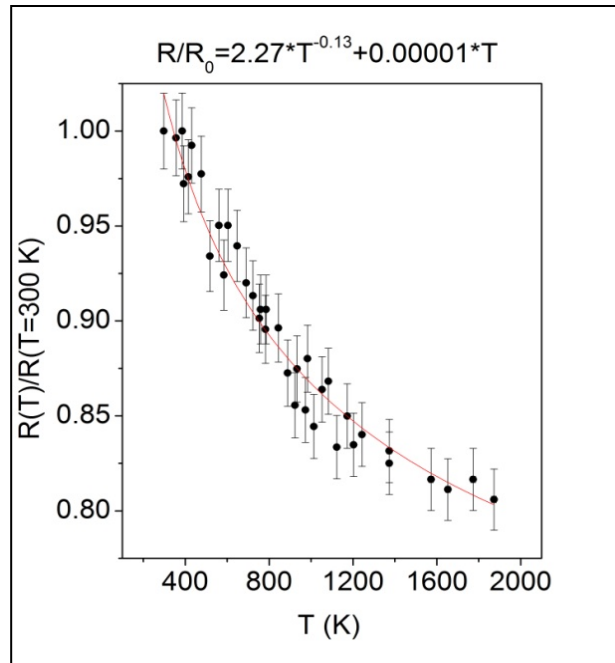
$$\alpha = \frac{1}{16N} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right)$$

dove N, come già detto, è il numero delle shell metalliche del campione. Considerando ora che da immagini TEM risulta che il numero di shell di un MWCNT del nostro campione è circa 10 (fig. 3.10) e che le shell che costituiscono un nanotubo sono per 2/3 semiconduttive e per 1/3 metalliche, possiamo valutare un N pari a 3. Con questi dati si ottiene per il parametro di Luttinger un  $g=0.31$  che è un numero positivo e minore di 1 e che quindi risulta in pieno accordo con quanto richiesto dal modello di Egger.

Per confermare ulteriormente il modello sarebbero comunque necessari ulteriori studi sulla densità degli stati elettronici in prossimità del livello di Fermi per verificare che i due esponenti coincidano.

### Transizione a liquido di Fermi

Molti lavori teorici prevedono per i nanotubi di carbonio una transizione dalla fase a Liquido di Luttinger alla fase a liquido di Fermi per alte temperature. Dal punto di vista



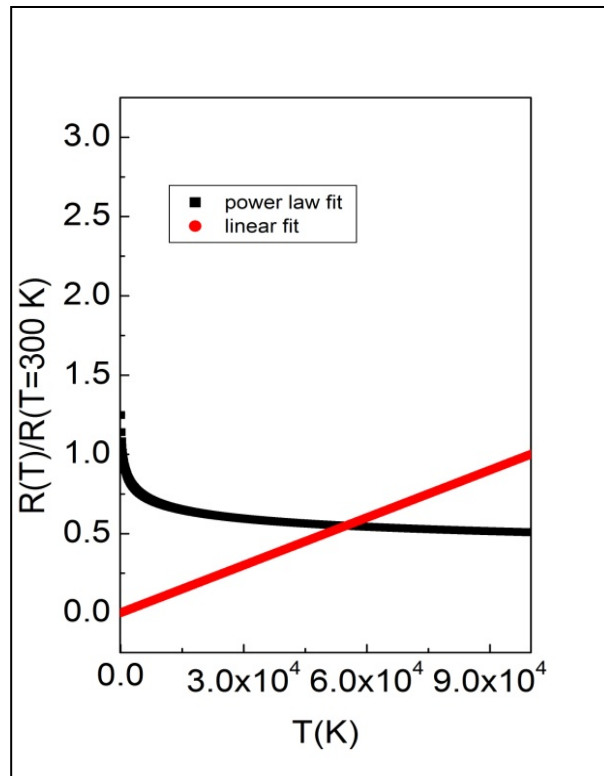
**Figura 3.11** Caratteristica R/T con fit somma del contributo di fermi e del contributo di luttinger

delle proprietà di trasporto questo implica per la resistività in funzione della temperatura l'esistenza di un minimo che segni il passaggio da un decadimento a legge a potenza (tipico di un sistema a liquido di Luttinger) ad una legge di crescita lineare (tipico, invece, di un sistema a Liquido di Fermi).

I dati ottenuti in questo lavoro non mostrano fino a 2000 K nessun segnale di upturn, nessun minimo. Inoltre dal fitting dei dati con una legge che preveda la sovrapposizione di un decadimento a potenza e di un incremento lineare (fig. 3.11) si ottiene:

$$\rho = 2.27T^{0.13} + 0.00001T$$

Questo risultato mostra chiaramente che il termine lineare è trascurabile rispetto a legge a potenza ( $0.00001 \ll 2.27$ ) [82-83].



**Figura 3.12** Intersezione tra i due contributi per il calcolo della temperatura di turn up

Si ottiene inoltre, dall'intersezione tra i due singoli contributi, che l'eventuale temperatura di upturn sarebbe prevista per una temperatura inverosimile di 50000 K (fig. 3.12). Possiamo quindi ragionevolmente escludere per i MWCNT una temperatura upturn ed una transizione di fase a Liquido di Fermi [81].

### **Soluzione alternativa: modello a LL con hopping inter-shell**

I dati ottenuti ci permettono, tuttavia, di proporre un modello alternativo a quello a Liquido di Luttinger che meglio si adatta a descrivere lo stato del sistema di bundles di MWCNT che è altamente disordinato [80].

Il modello a Liquido di Luttinger prevede che solo la prima shell metallica partecipi alla conduzione perché essa è l'unica che garantisca il contatto bulk con gli elettrodi. La soluzione proposta prevede, invece che il comportamento sia un puro LL solo fino ad una temperatura di attivazione, a partire dalla quale, si abilita un meccanismo di hopping elettronico inter shell che permetta la conduzione di una o più shell metalliche successive alla prima.

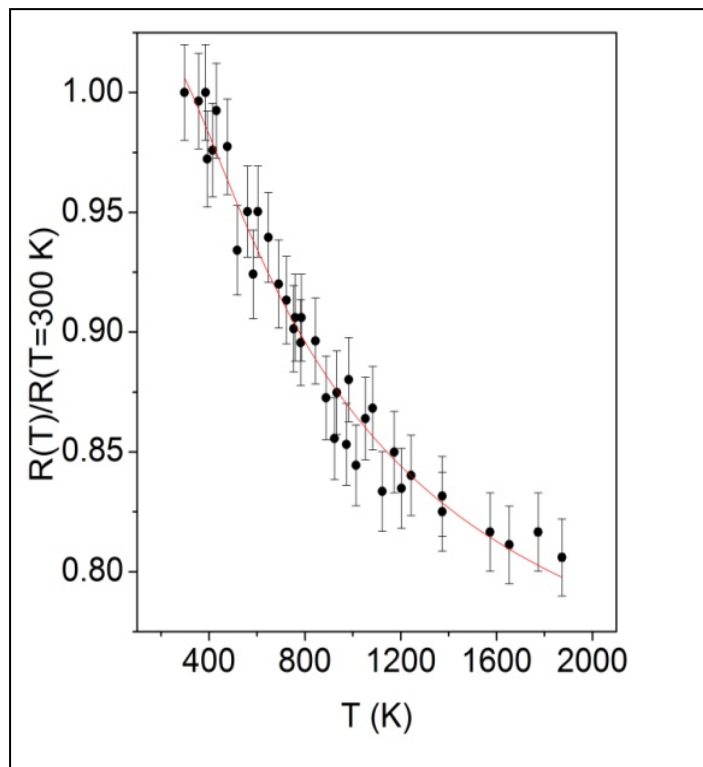
In questo nuovo modello la conduttività in funzione della temperatura è espressa dalla legge:



$$\sigma \propto N_0 + \langle N_{inner} \rangle e^{-\frac{E_0}{KT}}$$

Dove  $N_0$  è il numero intrinseco di shell che partecipano alla conduzione (nel nostro caso il valore atteso è 1, come previsto dal modello a LL) mentre  $\langle N_{inner} \rangle$  è il numero di shell che vengono cominciano a condurre alla temperatura di transizione ( $E_0/K$ ).

Il fitting con questa legge mostra una buona correlazione con i dati (circa il 95%) e permette di ricavare per  $N_0$  un valore prossimo ad 1 (0.975), per  $\langle N_{inner} \rangle$  un valore 2 (indicando che viene attivata la conduzione solo per la seconda shell) e per la temperatura di attivazione un valore di 950 K. Dati che confermano le previsioni fatte dal modello di puro LL per la conduzione della sola prima shell metallica e che sono compatibili con i dati SEM e TEM indicanti la presenza di non più di tre shell metalliche per MWCNT. Il fatto che venga attivata solo la seconda shell e non anche la terza, ed il



**Figura 3.13** fit con modello a hopping intershell attivato termicamente

valore elevato della temperatura di attivazione, indicano che il processo di hopping è reso poco efficiente dalla presenza di shell semiconduttive tra le shell metalliche; e ciò limita il processo di conduzione.

In questo modello non si prende in considerazione il contributo alla conduzione delle shell semiconduttive. Ciò è giustificato dal fatto che per questi valori di temperatura, e quindi di energia, la gap semiconduttiva dei CNT (che è dell'ordine di qualche eV)



risulta completamente superata e quindi fornisce un contributo completamente trascurabile rispetto a quello dovuto alle shell metalliche.

### **3.6 Conclusione**

In questa parte della tesi sono stati mostrati i risultati ottenuti da misure di resistività su un campione di MWCNT bundles in un intervallo di temperatura superiore a quelli fino ad ora indagati (tra 300 e 2000 K).

I risultati ottenuti mostrano chiaramente che il comportamento dei MWCNT non è né metallico né semiconduttivo e non prevede nessuna transizione dalla fase di liquido di Luttinger a quella di liquido di Fermi. Mostra invece un comportamento a legge a potenza. Dallo studio dell'esponente critico si ottiene che il comportamento non è spiegabile né termini di WL né di VRH ma esso è compatibile sia con un modello a LL puro e sia con un comportamento a Liquido di Luttinger con attivazione hopping ad una data temperatura.

## Capitolo 4

### Proprietà di Adsorbimento dell'Idrogeno Molecolare

I nanotubi di carbonio (come già detto nel primo capitolo) possiedono una elevata capacità di adsorbire gas dovuta al loro elevato rapporto superficie-volume [27-28].

Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi di carbonio sono studiate soprattutto nel caso dell'adsorbimento dell'idrogeno ed in particolare in vista di un suo possibile utilizzo nelle "celle a combustibile", dato che tutti i sistemi fino ad oggi utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno (bombole, idruri, carboni attivi) richiedono di lavorare ad alta pressione e a bassa temperatura per poterne immagazzinare una sufficiente quantità [84-85]. Gli studi sulla capacità di adsorbimento dell'idrogeno da parte di nanotubi e nanofibre hanno fornito risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori ed anche le simulazioni al computer danno risultati differenti a seconda dei modelli e delle approssimazioni usate.

In questo lavoro le proprietà di adsorbimento dell'idrogeno da parte dei nanotubi sono state studiate per un loro eventuale utilizzo come criosorbenti negli acceleratori di particelle. Infatti come è noto uno dei problemi fondamentali negli acceleratori di particelle (come per esempio il Large Hadron Collider –LHC ) è costituito dal deterioramento del vuoto indotto da vari processi superficiali indotti dalla radiazione di sincrotrone emessa dal fascio circolante all'interno dell'anello. Poiché nei collider sono generalmente presenti delle parti con



**Figura 4.1** Vista dell'anello dell'LHC

temperature prossime a quelle dell'elio liquido, una possibile soluzione per i problemi del



**Figura 4.2** Sistemazione dell'anello nei tunnel del CERN

deterioramento del vuoto è l'installazione di criosorbenti all'interno degli elementi criogenici dell'anello. Negli ultimi anni sono stati studiati molti tipi di criosorbenti e in particolare materiali a base di carbonio poroso (a causa della loro alta superficie specifica e dell'elevato volume dei pori) [86-88]. Come già visto, tra i vari materiali a base di carbonio, i nanotubi e le nanofibre mostrano una elevata capacità di assorbire idrogeno già a temperature prossime a quella ambiente o nel caso peggiore a quella dell'azoto liquido. Recentemente sono apparsi in letteratura molti lavori relativi all'adsorbimento di idrogeno da parte di nanotubi di carbonio a parete singola [89-91]. Non sono però stati reperiti dati relativi all'adsorbimento di idrogeno a temperature inferiori a quelle dell'azoto liquido da parte né di SWCNT né di MWCNT e neanche di nanofibre di carbonio.

Nel corso di questa tesi di dottorato sono stati caratterizzati campioni di nanotubi di carbonio per l'impiego nel criopompaggio. La loro efficienza è stata confrontata con quella dei più comuni criosorbenti con la tecnica della Thermal Desorption Spectroscopy. I risultati raggiunti mostrano che i nanotubi di carbonio adsorbono molto più idrogeno dei comuni criosorbenti a base di carbonio (almeno un ordine di grandezza in più rispetto al charcoal). Dagli studi sull'ordine cinetico del desorbimento (sperimentalmente si ottiene un primo ordine cinetico come atteso dalle previsioni teoriche) si è trovato un valore dell'energia di desorbimento di circa 3 kJ/mol come previsto da molti lavori teorici relativi ai nanotubi a parete multipla, ma che ancora non era stato verificato sperimentalmente. Questi primi risultati sperimentali confermano l'efficacia di tali materiali per le applicazioni criogeniche e impongono ulteriori indagini su materiali nanoporosi, che opportunamente condizionati (pretrattati con metalli alcalini o funzionalizzati con opportune molecole) possano notevolmente migliorare le loro prestazioni [92-94].

### 4.1 Problemi connessi con il sistema da vuoto del LHC

Il progetto del Large Hadron Collider (ora in avanzata fase di costruzione al CERN di Ginevra) prevede due anelli con fasci di 7 TeV. Questi anelli saranno montati nel tunnel del LEP avente una circonferenza di 26.7 km e richiederanno un campo magnetico di 8.4 T con 14 m di magneti superconduttori. Questi magneti che lavorano ad una

temperatura di 1.9 K, possono funzionare quindi come delle vere e proprie criopompe [86].

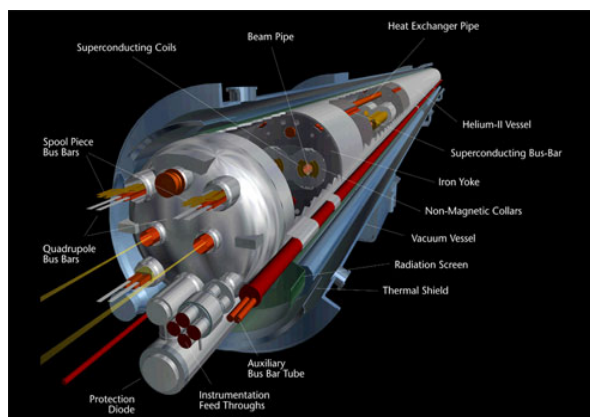
Al fine di permettere il cammino dei protoni all'interno degli anelli circolari, il fascio viene curvato tramite un intenso campo magnetico che genera una forte accelerazione centripeta.

Conseguentemente, ogni fascio emette, all'interno degli anelli magnetici, una radiazione di sincrotrone con un flusso di circa  $10^7$  fotoni  $s^{-1}m^{-1}$  ad un'energia critica di 45.4 eV ed ad una potenza di  $0.22 Wm^{-1}$ . La radiazione emessa dai protoni relativistici deteriora il sistema da vuoto poiché, a causa dello scattering dei fotoni con il gas residuo, si produce il desorbimento di gas e di elettroni dalle pareti dell'anello.

Bisogna, inoltre, tenere in considerazione la possibilità che le particelle desorbite possano rideposarsi nelle spire magnetiche superconduttrici, interrompendo le operazioni della macchina.

Il criopompiaggio sulle superfici fredde fornisce un buon livello di vuoto in camera, ma bisogna assicurare che la pressione di vapore delle molecole criosorbite (di cui  $H_2$  e He sono le specie critiche) rimanga entro limiti accettabili.

Questo problema riveste un'importanza centrale, in quanto potrebbe seriamente compromettere il funzionamento dell'LHC [86].



**Figura 4.3** Schema dei tubi di LHC in cui circola il fascio di particelle accelerate

### Sistema da vuoto di LHC

Il sistema da vuoto del LHC risulta suddiviso in due parti, a seconda della differenti condizioni di vuoto cui deve essere sottoposto l'apparato [87]:

- il vuoto di isolamento criogenico (con pressioni dell'ordine dei  $10^{-6}$  mbar);
- il vuoto proprio della camera dove circola il fascio (vuoto dinamico), necessario a garantire un buon tempo di vita del fascio ed adeguate condizioni di base per gli esperimenti. Questo richiede pressioni dell'ordine  $10^{-10}$  mbar.

Vuoto di isolamento criogenico

La separazione del vuoto è ottenuta mediante l’utilizzo di specifiche valvole da vuoto che suddividono un criostato della lunghezza di 3 Km in sottosezioni (celle), pompate e controllate indipendentemente.

Nella fase iniziale di accensione della macchina il pompaggio è effettuato con un convenzionale gruppo turbo-molecolare mentre nelle fasi di lavoro il criopompaggio sulla superficie fredda del magnete è sufficiente a mantenere l’isolamento statico del vuoto.

Pompaggi aggiuntivi, ottenuti nel caso in cui si osservino eccessive perdite di elio, possono essere effettuati connettendo pompe esterne o installando crio-pannelli rivestiti di charcoal, dotati di elevate capacità di adsorbimento per l’elio.

Vuoto dinamico

Il condotto all’interno del quale corre il fascio (“beam pipe”), localizzato nel centro della spira magnetica superconduttiva è in diretto contatto con elio ad 1.9 K (“cold bore beam pipe”).

A queste temperature le pareti della camera da vuoto divengono un’efficiente criopompa con una capacità praticamente infinita di

adsorbimento di tutti i gas, ad eccezione dell’elio e dell’idrogeno.

Come già detto, a causa dell’accelerazione centripeta all’interno degli anelli magnetici, il fascio di protoni emette una radiazione di sincrotrone con un flusso di circa  $10^7$  fotoni  $s^{-1}m^{-1}$  ad un’energia critica di 45.4 eV e ad una potenza di  $0.22 Wm^{-1}$ . Il flusso di tale radiazione dipende dalla corrente e dall’energia del fascio, oltre che dal raggio di curvatura del sistema. Il flusso di gas foto-desorbito é proporzionale al flusso di fotoni ed allo yield (numero di particelle emesse per particella particella incidente) di desorbimento molecolare delle pareti.

Fra i gas desorbiti dalle pareti, le specie che risultano maggiormente critiche per il vuoto sono  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  e  $CH_4$ .

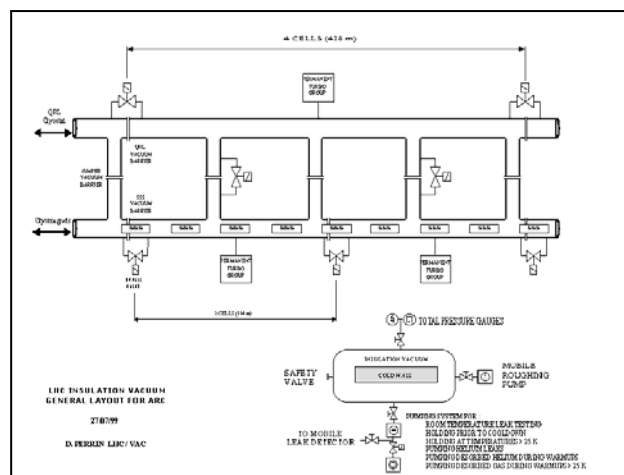


Figura 4.4 Schema del sistema da vuoto di LHC

Le seguenti tabelle mostrano i valori degli yields di desorbimento molecolare relativi a differenti gas per temperature comprese 4.2 K e 300 K.

T (K)	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
300	5.0 10 <sup>-4</sup>	1.6 10 <sup>-3</sup>	2.5 10 <sup>-4</sup>	2.2 10 <sup>-4</sup>
77	2.5 10 <sup>-4</sup>	4.0 10 <sup>-6</sup>	1.5 10 <sup>-5</sup>	7.0 10 <sup>-6</sup>
4.2	3.5 10 <sup>-5</sup>	8.0 10 <sup>-7</sup>	6.0 10 <sup>-6</sup>	7.0 10 <sup>-6</sup>

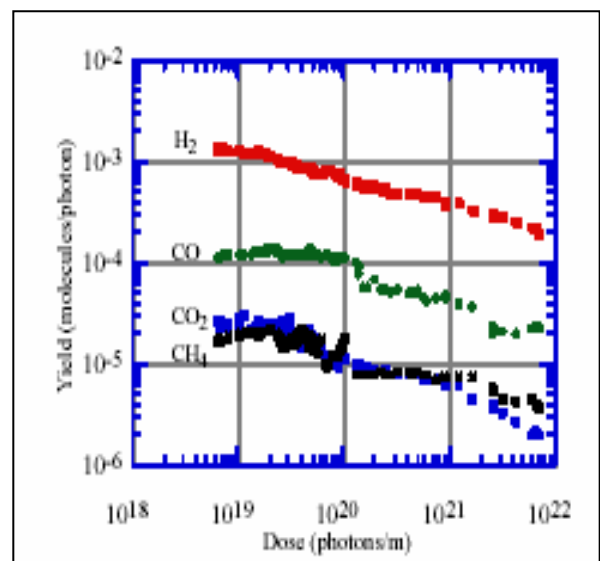
Gas	S/s <sub>H<sub>2</sub></sub>	N (m <sup>-3</sup> ) for τ = 100 h
H <sub>2</sub>	1	1 10 <sup>15</sup>
He	1.26	7.8 10 <sup>14</sup>
CH <sub>4</sub>	5.4	1.8 10 <sup>14</sup>
H <sub>2</sub> O	5.4	1.8 10 <sup>14</sup>
CO	7.8	1.2 10 <sup>14</sup>
CO <sub>2</sub>	12.2	8.0 10 <sup>13</sup>

Dai risultati sopra riportati si osserva un decremento dello yield molecolare all’aumentare della temperatura, con valori significativi anche a temperature molto basse.

In fig. 4.5 è possibile osservare l’andamento degli yields di desorbimento in funzione della dose, dopo 3.6 h di funzionamento di LHC a 7 TeV [86-87].

Lo yield molecolare per H<sub>2</sub> da una superficie di rame e ad una temperatura pari a 10 K è tipicamente dell’ordine di 5 10<sup>-4</sup> molecole per fotone che risulta essere un valore considerevolmente maggiore rispetto a quello osservato per le altre specie.

A causa dell’impatto del flusso di fotoni sulla superficie interna del beam screen , le



**Figura 4.5** yields delle principali molecole desorbite da un acceleratore di particelle

molecole del gas criopompato sullo schermo potrebbero essere nuovamente desorbite, dando vita ad un fenomeno meglio noto come desorbimento secondario.

Misure per il coefficiente di desorbimento secondario (coefficiente di “recycling”) per H<sub>2</sub> ne mostrano un incremento proporzionale alla quantità di superficie ricoperta, fino a raggiungere approssimativamente il valore di una molecola per fotone rispetto con un ricoprimento di monostrato; in particolare, per rilevanti ricoprimenti della superficie

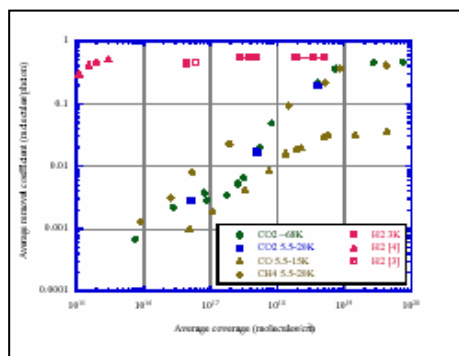


Figura 4.6 coefficienti di Ryciling

dello schermo, l’effetto secondario per H<sub>2</sub> supera di diversi ordini di grandezza il desorbimento primario.

Si è osservato, inoltre, che per gas più pesanti, quali CH<sub>4</sub>,CO e CO<sub>2</sub>, i coefficienti di recycling per sottili strati fisorbite (10-20 monostrati) assumono valori molto piccoli e sono indistinguibili rispetto ai coefficienti relativi al desorbimento primario, contrariamente a quanto accade per H<sub>2</sub> per il quale rimangono costanti (fig.

4.6).

L’idrogeno risulta quindi una specie critica sia per il desorbimento primario che per quello secondario [86-87].

## 4.2 Materiali criosorbenti

Negli ultimi anni sono stati analizzati numerosi materiali, al fine di indagarne le proprietà criogeniche [88, 95].

Il charcoal è uno fra i materiali criosorbenti più noti e presenta una capacità di cattura sufficientemente alta; tale materiale comporta, però, alcuni svantaggi nel suo utilizzo all’interno di una camera da vuoto: presenta, infatti, poca superficie libera

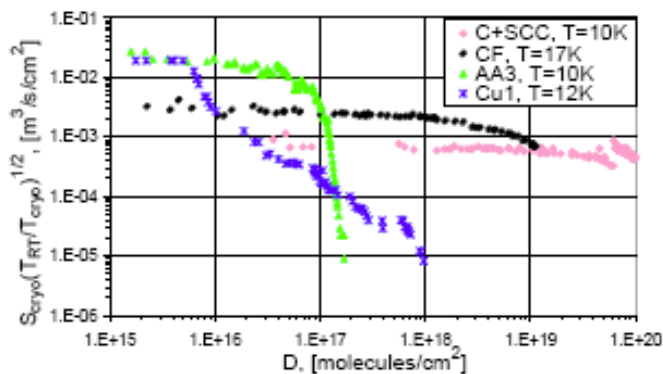


Figura 4.7 capacità di criosorbimento per diversi materiali



ed è difficile creare legami in superficie.

La zeolite ed i filtri di silicati hanno un'efficacia di adsorbimento inferiore a quella del charcoal e non sono facilmente manipolabili; la zeolite, inoltre, presenta come svantaggio addizionale, che la sua capacità di adsorbimento mostra una forte dipendenza dalla pulizia della superficie porosa.

Recenti studi sperimentali relativi a differenti materiali criosorbenti (ad una temperatura di 4.2 K) mostrano come la capacità adsorbente di filtri di alluminio anodizzato o di altri materiali sia bassa rispetto a quella del charcoal e solo quest'ultimo risulti essere adatto all'utilizzo nell'LHC.

Ulteriori tipologie di criosorbenti, quali rame poroso e materiali a base di charcoal, sono stati studiati nel criopompaggio di H<sub>2</sub> a temperature comprese fra i 10 K ed i 20 K. Fra i materiali che rispettano le caratteristiche di un criosorbente da utilizzare nell'LHC ricordiamo, inoltre, le fibre di carbonio.

La figura 4.7 mostra la velocità di pompaggio, a differenti temperature, in funzione della densità superficiale di molecole adsorbite (molecole/cm<sup>2</sup>) per vari materiali, sottoposti ad un raffreddamento veloce : alluminio anodizzato (AA3), rame poroso (Cu 1), charcoal dotato di ceramiche superconduttrici (C+ SCC) e fibre di carbonio ricoperte di un sottile strato di acciaio inox.

Comparando i risultati ottenuti è possibile notare come la capacità di adsorbimento per H<sub>2</sub> supera il valore di 1017 molecole/cm<sup>2</sup> soltanto nel caso dei campioni di charcoal e delle fibre di carbonio, mentre per gli altri materiali la densità superficiale di molecole adsorbite non raggiunge risultati apprezzabili. Ciò conferma il fatto che fra i materiali analizzati soltanto il charcoal e le fibre di carbonio hanno caratteristiche necessarie per essere sfruttati come criosorbenti nel LHC [88, 95].

### **4.3 Thermal Desorption Spectroscopy**

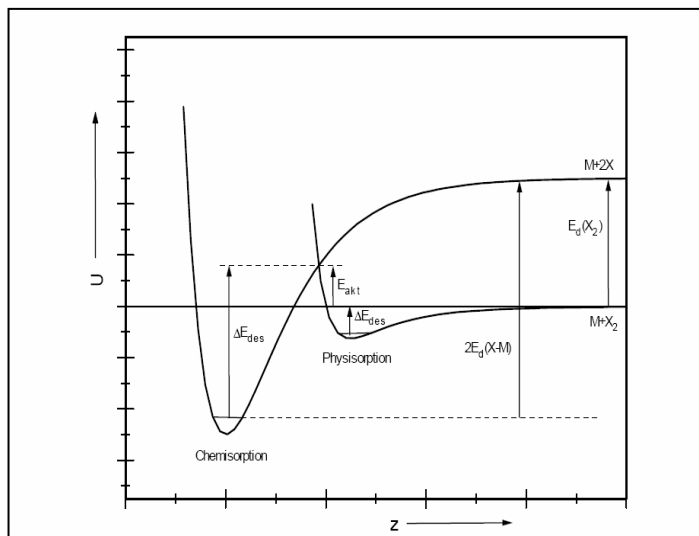
Le tecniche di desorbimento termico programmato (TPD), o Thermal Desorption Spectroscopy (TDS), sono importanti nella determinazione dei parametri cinetici e termodinamici caratterizzanti i processi di desorbimento e le reazioni di decomposizione [95].

L'adsorbimento ha luogo quando l'interazione attrattiva tra le particelle e la superficie del campione è sufficientemente forte da superare gli effetti del disordine termico.

E' necessario operare una distinzione tra i meccanismi di fisorbimento e chemisorbimento, in termini della forza dei legami che li caratterizzano (fig 4.8).

Nel caso in cui l'interazione sia principalmente il risultato delle forze di Van-der-Waals, generate dai momenti di dipolo dovuti all'interazione tra substrato ed adsorbito, è possibile parlare di fisorbimento; i legami che caratterizzano questo processo presentano energie di dissociazione inferiori ai 50 kJ/mol. Si osservano, invece, fenomeni di chemisorbimento, quando la sovrapposizione tra gli orbitali delle particelle adsorbite e gli atomi superficiali consente la formazione di legami chimici caratterizzati da energie di adsorbimento tipicamente superiori ai 50 kJ/mol. Inoltre il chemisorbimento rappresenta spesso un processo attivato, ovvero un processo per il quale si richiede per la formazione del legame il superamento di una certa barriera di potenziale.

L'adsorbimento è un processo che avviene in due stadi: lo stadio precursore e quello dissociativo. Il primo stadio ha tutte le caratteristiche del fisorbimento, ma risulta metastabile; in questo stato le molecole possono evaporare nuovamente o restare sulla superficie per un tempo sufficientemente lungo da determinarne la trasformazione irreversibile in uno stato chemisorbito. Le energie di adsorbimento per lo stadio precursore sono simili a quelle che caratterizzano il fisorbimento dei gas rari, ma contengono contributi addizionali dovuti ai dipoli ed alla polarizzabilità delle molecole [95].



**Figura 4.8** Diagrammi dell'energia di legame per fisorbimento e chemisorbimento

### Cinetiche di adsorbimento e desorbimento

Le teorie da cui prendono spunto gli studi circa i fenomeni di adsorbimento e desorbimento si basano essenzialmente sulle seguenti assunzioni [95]:

- L'adsorbimento è un fenomeno localizzato restando le particelle adsorbite immobili sulla superficie;
- Il substrato superficiale è saturo quando tutti i siti risultano essere occupati; ossia quando viene depositato un monolayer,  $\Theta = 1ML$ , con

$$\Theta = N_{ads} / N_{surf}$$

dove  $N_{ads}$  è il numero di particelle adsorbite, mentre  $N_{surf}$  rappresenta il numero di siti di adsorbimento presenti sulla superficie.

- Non esistono interazioni tra le particelle adsorbite

La più importante isoterma nella discussione dei fenomeni di adsorbimento/desorbimento è l'isoterma di Langmuir, descritta dal seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} r_{ad}(\Theta) = A_n p (1 - \Theta)^n \\ r_{des}(\Theta) = B_n \Theta^n \end{cases}$$

con  $A_n, B_n = \text{const.}$ ,  $n=1,2$ .

Dalla condizione di equilibrio dinamico  $|r_{ad}| = |r_{des}|$  segue che:

$$\Theta_n = \frac{(b_n p)^{1/n}}{1 + (b_n p)^{1/n}}$$

Per  $n=1$  si parla di adsorbimento e desorbimento al primo ordine, mentre per  $n=2$  si osserva un processo al secondo ordine, corrispondente ad un adsorbimento dissociativo ed ad un successivo desorbimento ricombinante per molecole diatomiche. Si osserva, inoltre, che la dissociazione di molecole può essere ridotta diminuendo la temperatura alla quale si trova la superficie.

Ulteriori isoterme di desorbimento, comunemente utilizzate, sono quelle di Freundlich e di Brunauer- Emmett- Teller (BET).

L'isoterma BET estende le assunzioni osservate per l'isoterma di Langmuir a strati multipli. Si assume che soltanto il primo strato monoatomico sia legato al substrato superficiale e che, conseguentemente, tutti gli strati adsorbiti siano governati dagli stessi legami che tengono insieme le molecole adsorbite in fase liquida. Tale modello descrive catene non interagenti di molecole adsorbite che crescono perpendicolarmente alla superficie. Quindi si assume che ogni molecola della catena abbia un numero di coordinazione pari a 2. Si noti, però, che per ricoprimenti a strati multipli i risultati ottenibili mediante l'isoterma BET differiscono notevolmente da quelli riscontrati sperimentalmente [95].

### Equazione di Polanyi-Wigner

Il principio di reversibilità microscopica richiede che una reazione passi attraverso i medesimi stati sia che si proceda in un senso che nell'altro [95].

L'adsorbimento e il desorbimento possono quindi essere descritte dallo stesso set di equazioni. Il rate di desorbimento è usualmente espresso attraverso una legge di ordine ennesimo (con  $n = 0,1,2$ ):

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \cdot \Theta^n$$

Dove la costante  $k_n$  è descritta dall'equazione di Arrhenius

$$k_n = \nu_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}^{PW}}{RT}\right)$$

con  $\nu_n$  frequenza di desorbimento. Sostituendo  $k_n$  in  $r_{des}$  si ottiene l'equazione di Polanyi-Wigner:

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}^{PW}}{RT}\right) \cdot \Theta^n$$

che definisce l'energia di attivazione del desorbimento  $\Delta E_{des}^{PW}$  ed è utile nell'interpretazione spettrale.

### **Caratteristiche degli ordini cinetici:**

#### i) Ordine cinetico 0 ( $n=0$ )

Il rate di desorbimento non dipende dal ricoprimento

Il desorbimento cresce esponenzialmente con la temperatura

Al crescere della dose il picco di desorbimento si sposta verso le alte temperature

#### ii) Primo ordine cinetico ( $n=1$ )

Il rate di desorbimento è direttamente proporzionale al ricoprimento

All'aumentare del ricoprimento la temperatura di picco massimo resta costante

Il picco risulta essere asimmetrico

#### iii) Secondo ordine cinetico ( $n=2$ )

Il rate di desorbimento varia con il quadrato del ricoprimento

La temperatura di picco massimo cresce al decrescere del ricoprimento

Il picco risulta essere simmetrico

### **Tecniche di analisi**

Un'importante condizione per la determinazione di dati accurati è che il segnale di desorbimento osservato risulti proporzionale al rate di desorbimento; ogni step del processo di desorbimento deve, quindi, accadere molto più lentamente di qualunque altra reazione secondaria coinvolta [96-97].

Come è possibile notare nell'equazione di Polanyi-Wigner i parametri di attivazione generalmente dipendono dalla superficie ricoperta, ma è spesso riscontrabile una dipendenza dalla temperatura, più precisamente dal rate di riscaldamento  $\beta$ . E' ragionevole pensare, quindi, che la TPD offra informazioni sulla natura dell'adsorbito in condizioni molto lontane dall'equilibrio ed a temperature più basse della temperatura di desorbimento; ne consegue che l'equazione di Polanyi-Wigner può risultare insufficiente nell'analisi e ad essa si affiancano equazioni basate sulla simulazione di spettri di desorbimento con complessi modelli statistici per la descrizione delle interazioni cui è soggetto l'adsorbato.

Gli spettri di desorbimento, poi possono essere trattati con svariati metodi. Il più comune dei quali è l' Heating Rate Variation Method. Tale metodo è basato sull'acquisizione di una serie di spettri relativi allo stesso ricoprimento superficiale impiegando differenti rate di riscaldamento

$$\beta = dT/dt = \text{cost.}$$

Da ognuno di questi spettri si ricava la temperatura corrispondente alla massima rate di desorbimento ( $T_{\max}$ ), per poi ottenere le espressioni relative al primo ed al secondo ordine cinetico.

Riarrangiando l'equazione di Polanyi-Wigner, a partire dalla definizione della rate di riscaldamento ed imponendo la condizione di massimo

$$\left. \frac{dr_{des}}{dT} \right|_{T=T_{\max}} = 0$$

si ottengono le seguenti equazioni per il I° e il II° ordine cinetico [95, 97-100]:

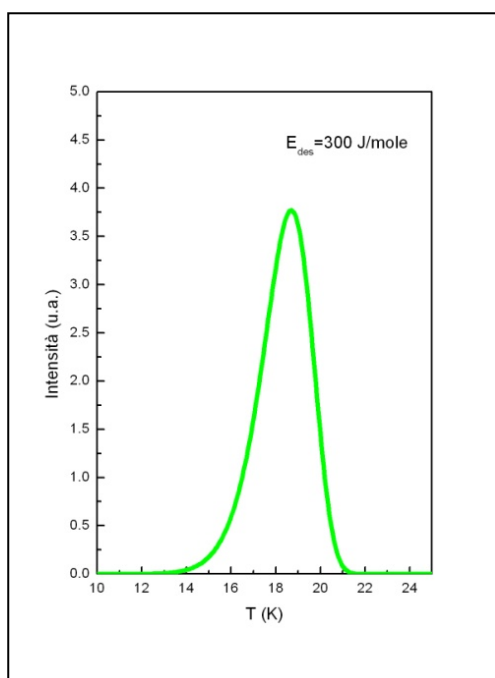


Figura 4.9 Plot teorico della Polanyi -Wigner

$$\ln \frac{\tilde{T}_{\max}^2}{\beta} = \frac{\Delta E_{des}}{RT_{\max}} + \ln \frac{\Delta \tilde{E}_{des}}{\tilde{\nu}_1 \cdot \tilde{R}}$$

$$\ln \frac{\tilde{T}_{\max}^2}{\beta} = \frac{\Delta E_{des}}{RT_{\max}} + \ln \frac{\Delta \tilde{E}_{des}}{\tilde{\nu}_2 \cdot \tilde{R} \cdot \Theta_0}$$

Si noti come al primo ordine il desorbimento dipende dalla rate di riscaldamento  $\beta$ , ma non dal ricoprimento  $\Theta$ ; quest'ultima dipendenza si presenta, invece, nell'equazione per il secondo ordine. Dal grafico di  $\ln(\beta/T_{\max})^2$  in funzione  $1/T_{\max}$  è possibile determinare l'energia di attivazione dallo studio della pendenza della retta e la frequenza di desorbimento dall'intercetta.

Nella figura 4.9 è riportato il plot dell'equazione di Polanyi-Wigner al primo ordine, per un

particolare valore dell'energia di attivazione del desorbimento. Come precedentemente osservato, è chiaramente visibile un'asimmetria del picco.

#### 4.4 Apparato Sperimentale

L'apparato sperimentale (fig. 4.10 e 4.11) utilizzato in questa terza parte della tesi è costituito da un criostato operante a temperature prossime a quello dell'elio liquido, da uno spettrometro di massa e da un riscaldatore ad effetto Joule, tutto controllato per via

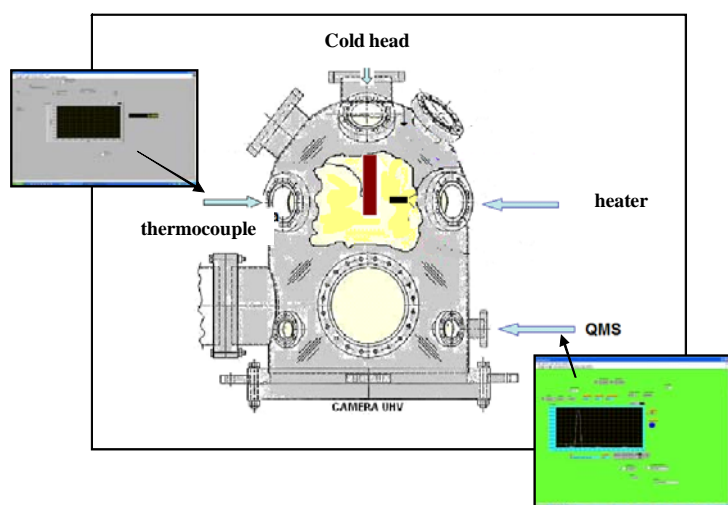


Figura 4.10 Apparato sperimentale

remota attraverso due calcolatori sincronizzati con due software realizzati in codice Labview in grado di registrare temperatura, tempo e intensità di desorbimento.

Gli esperimenti sono stati condotti con la tecnica della Thermal Desorption: il

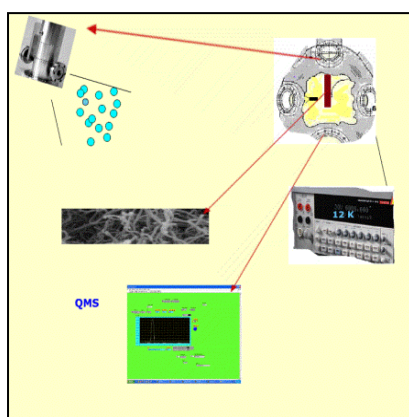


Figura 4.11 Apparato sperimentale

campione è stato portato a bassa temperatura, quindi esposto al gas di interesse e successivamente scaldato con una rampa lineare di temperatura (controllata per via

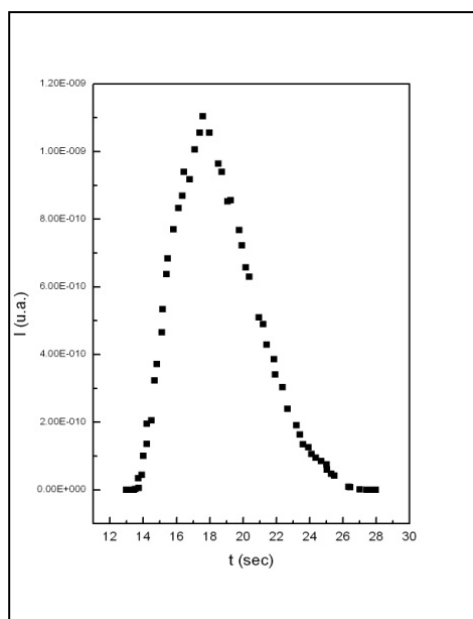


remote). Durante il riscaldamento la quantità di materiale desorbito è stata misurata tramite uno spettrometro di massa per diversi intervalli temporali. Sono state, quindi utilizzate nanotubi di carbonio a parete multipla in polvere purificati a 120° C sintetizzati da CH<sub>2</sub>. Il sistema è stato portato in ultra alto vuoto e il campione è stato raffreddato fino a temperature comprese tra 10 e 30 K e quindi esposto ad H<sub>2</sub>. Il desorbimento è stato studiato, quindi, in funzione dei seguenti diversi parametri sperimentali:

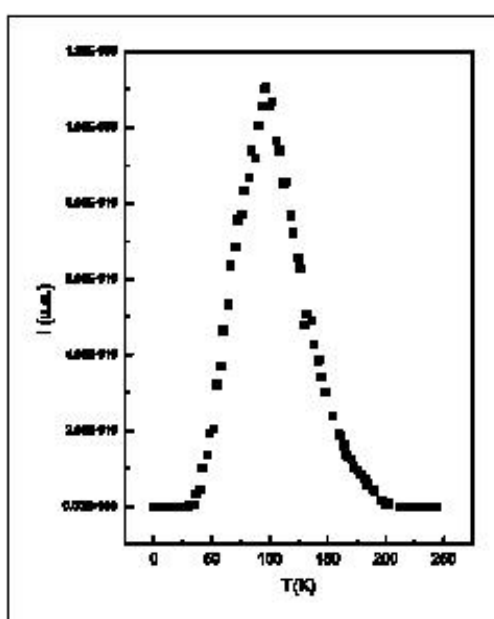
- La quantità di nanotubi presente sul criostato
- La dose di idrogeno a cui i campioni sono stati esposti
- La temperatura di adsorbimento
- Il rate di desorbimento.

#### 4.5 Risultati e discussione

Le misure effettuate per via remota mediante lo spettrometro di massa permettono di costruire il grafico della dose desorbita in funzione del tempo acquisizione (fig. 4.12)



**Figura 4.12** curva di desorbimento in funzione del tempo

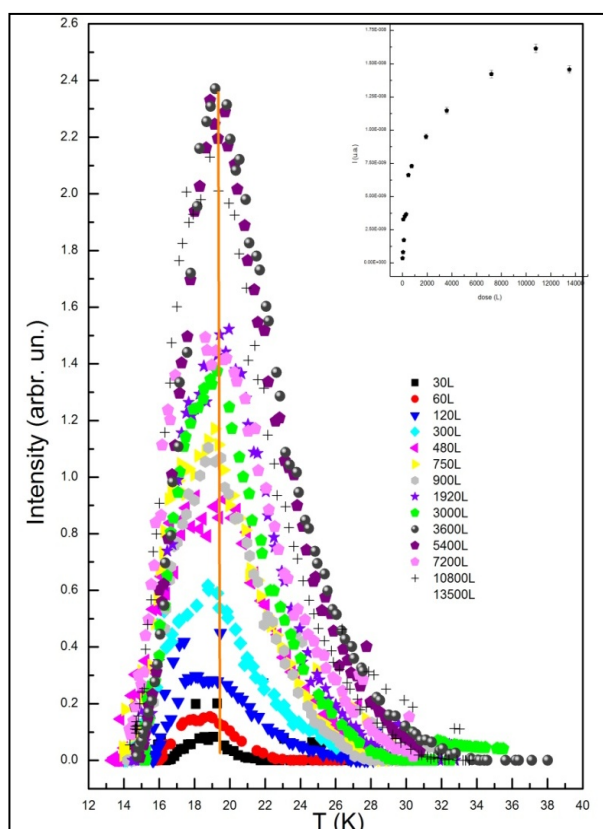


**Figura 4.13** curva di desorbimento in funzione della temperatura

mentre le misure di temperatura in funzione del tempo permettono di ricostruire il rate di desorbimento. Come già accennato prima, i due controlli sono sincronizzati cosicchè combinando i due risultati è possibile ottenere il grafico desorbimento versus temperatura (fig. 4.13). L'integrale di quest'ultima curva fornisce il desorbimento totale che può essere analizzato al variare dei parametri sperimentali.

**Misure in funzione della dose di H<sub>2</sub>**

La dose di H<sub>2</sub> assorbita aumenta linearmente con la dose a cui il campione viene esposto fino al raggiungimento di un valore di saturazione (legato al raggiungimento di un ML), come

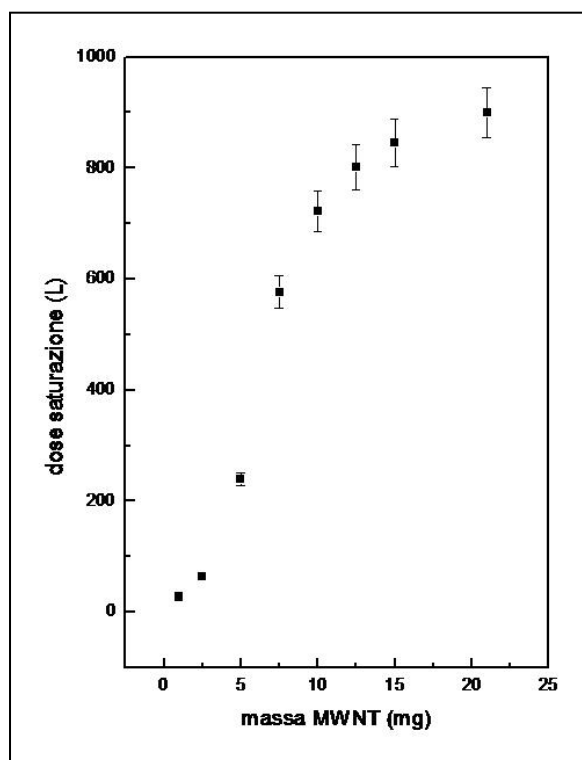


**Figura 4.14** curva di desorbimento in funzione della dose di H<sub>2</sub> fornita al sistema

chiaramente visibile dall’inset in fig. 4.14. E’ possibile notare come tutte le curve abbiano un picco intorno ad un valore di temperatura di circa 20 K; ciò è dovuto al fatto che all’aumentare del ricoprimento (quindi della dose di gas fornita) la temperatura del picco massimo resta costante per curve relative alla medesima temperatura di esposizione. Questo aspetto costituisce una conferma di come il desorbimento sia caratterizzato da un primo ordine cinetico. Oltre un certo valore della dose, però, il sistema non è più grado di adsorbire il gas, in quanto i siti risultano completamente occupati e non essendovi più possibilità di ulteriore adsorbimento, il sistema va incontro alla saturazione (come si può notare dall’andamento costante dell’emissione per dosi di H<sub>2</sub> superiori ai 1000 L).

### Misure in funzione della quantità di nanotubi presenti sul criostato

Quando la massa dei nanotubi depositata sul criostato è stata variata tra 2 e 20 mg il rate di desorbimento è stato aumentato linearmente con la quantità di CNT come chiaramente visibile dalla fig. 4.15.

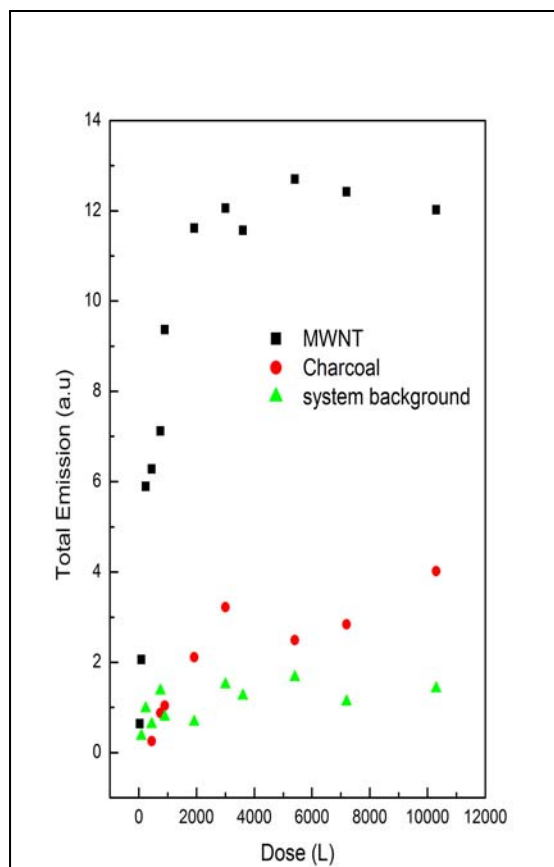


**Figura 4.15** dose di saturazione in funzione della massa di nanotubo depositata sul criostato

L'aumento dell'adsorbimento è legato al fatto che aumentando la massa dei nanotubi aumenta pure il numero di siti disponibili.

### Confronto con il charcoal

Dal confronto con il charcoal (fig. 4.16) si vede chiaramente che i MWCNT risultano essere più efficienti di circa 5 volte rispetto al carbonio attivo il quale mostra invece un contributo di poco superiore a quello dell'apparato sperimentale.



**Figura 4.16** confronti dei rate di desorbimento tra MWCNT, charcoal e background sperimentale

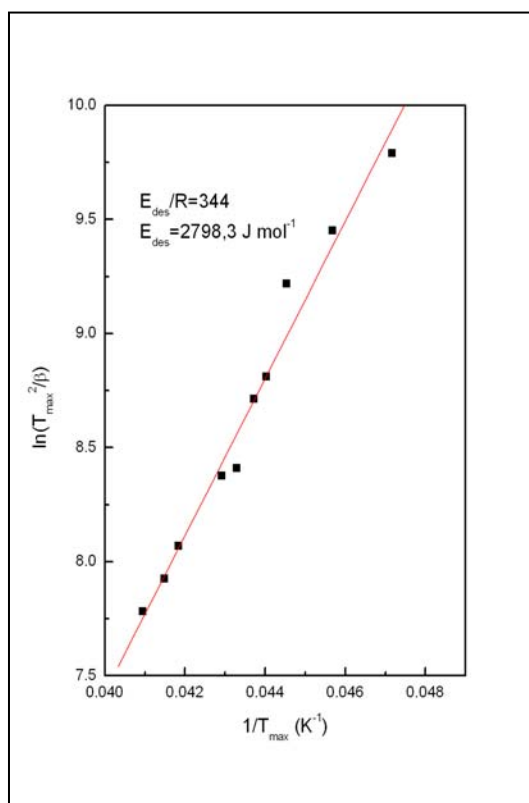
Da questo risultato si può concludere che i MWCNT sono adsorbitori molto più efficaci di quelli attualmente utilizzati negli acceleratori di particelle.

**Studio in funzione del rate di temperatura**

Il rate di temperatura è stato variato tra 2 e 16 k/min utilizzando un riscaldatore resistivo comandato per via remota in grado di realizzare rampe lineari di temperatura e i dati ottenuti sono stati confrontati con l'equazione di Polanyi-Wigner:

$$\ln \frac{\tilde{T}_{\max}^2}{\beta} = \frac{\Delta E_{des}}{RT_{\max}} + \ln \frac{\Delta \tilde{E}_{des}}{\tilde{v}_1 \cdot \tilde{R}}$$

Analizzando l'andamento del logaritmo di  $\tilde{T}_{\max}^2 / \beta$  in funzione dell'inverso della temperatura del picco massimo per diversi  $\beta$  si osservano i risultati in fig. 4.17.



**Figura 4.17** plot teorico dell'equazione di polanyi wigner per diversi valori di  $\beta$  (variabile tra 1 K/min e 16 K/min)

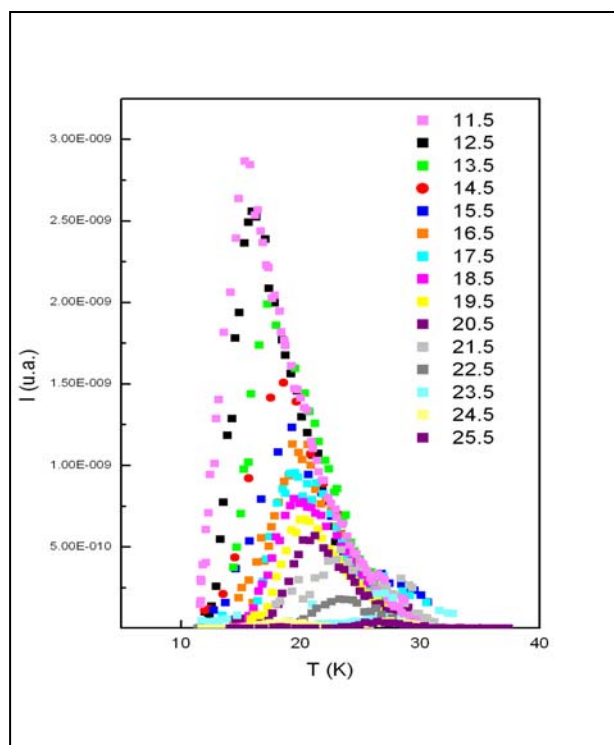
Dalla pendenza della retta è possibile determinare l'energia di desorbimento che risulta essere 2798,32 J/mole, in buon accordo con il valore atteso teoricamente per i CNTs, che infatti è compreso tra 1 kJ/mol e 9 kJ/mol.

### Studio in funzione della temperatura di esposizione

La figura 4.18 mostra come la quantità di idrogeno emessa dal campione vari con la temperatura, per differenti temperature di esposizione.

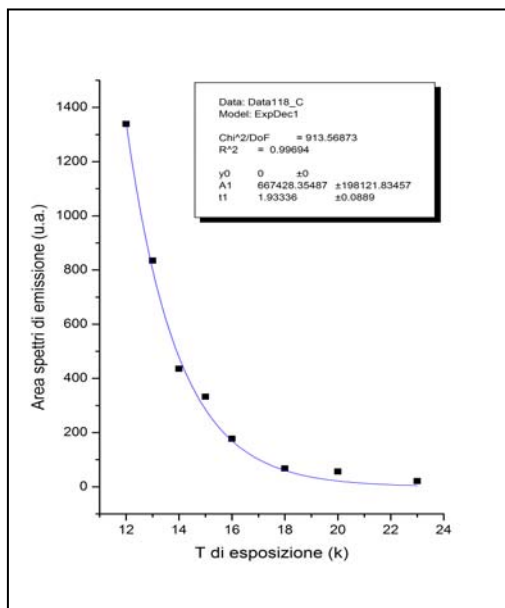
La curva di emissione mostra valori poco rilevanti per temperature di esposizione superiori ai 25 K ed in particolare si osserva un decadimento esponenziale all'aumentare della temperatura di adsorbimento (fig.4.19).

Si osserva, inoltre, uno shift della temperatura del picco massimo. Ciò è probabilmente dovuto all'esistenza di una precisa distribuzione energetica dei siti di adsorbimento che ,



**Figura 4.18** curve di desorbimento in funzione della temperatura di esposizione a gas

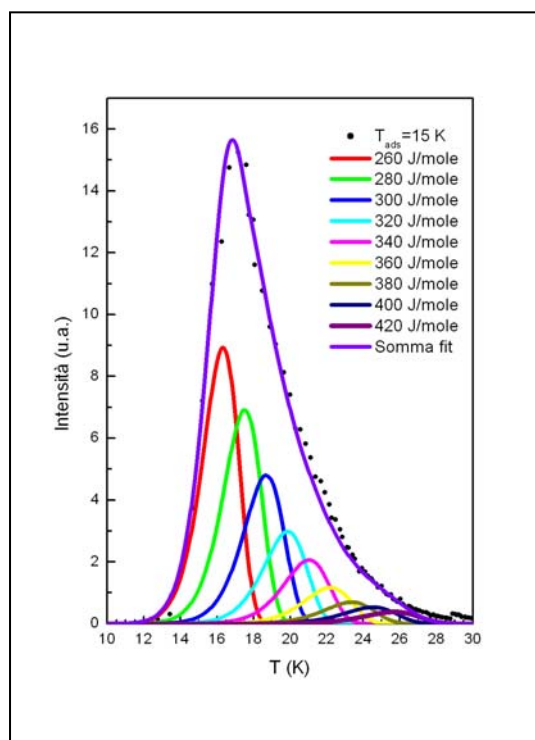
all'aumentare della temperatura, riduce il numero di siti con bassa energie di dissociazione. In questo modo tanto minore è la temperatura, tanto più piccola risulterà l'energia di dissociazione e per tanto ciò condurrà ad un maggior numero di siti disponibili. A temperature più alte, invece, sono coinvolti soltanto siti caratterizzati da energie di attivazione alte dato perché gli altri vengono occupati prima.



**Figura 4.19** intensità di desorbimento in funzione della temperatura di esposizione

La figura 4.20. mostra il confronto tra le curve descritte dall’equazione di Polanyi-Wigner ed i dati sperimentali ottenuti ad una data temperatura di adsorbimento.

Come si può osservare, ad ogni temperatura corrisponde un’energia di attivazione, caratteristica di una certa porzione di siti di adsorbimento ed in particolare, a temperature più basse cresce l’intensità di emissione perché i processi vengono attivati ad energie minori (risultando quindi disponibili un maggiore numero di siti di adsorbimento relativi a quelle energie di attivazione).Il grafico risulta dalla sovrapposizione delle curve relative per le varie energie di desorbimento, pesate con la percentuale dei siti relativi a quelle particolari energie; l’andamento che ne risulta é nettamente asimmetrico e mostra un allargamento della campana verso la destra del picco, contrariamente a quanto accade per le altre curve. Da questo confronto, si osserva come gli andamenti siano pienamente coerenti e con una netta sovrapposizione sulle code.



**Figura 4.20** Plot teorici della Polaneyi-wigner a diverse temperature di esposizione

Il modello teorico utilizzato trova, quindi, piena verifica sperimentale.

### **4.6 Conclusioni**

I risultati raggiunti mostrano che i nanotubi di carbonio adsorbono molto più idrogeno dei comuni criosorbenti a base di carbonio (almeno un ordine di grandezza in più rispetto al charcoal). Dagli studi sull'ordine cinetico del desorbimento (sperimentalmente si ottiene un primo ordine cinetico come atteso dalle previsioni teoriche) si è trovato un valore dell'energia di desorbimento di circa 3 kJ/mol in pieno accordo con molti lavori teorici relativi ai nanotubi a parete multipla, ma ancora non verificati sperimentalmente [97-101]. Questi primi risultati sperimentali confermano l'efficacia di tali materiali per le applicazioni criogeniche e impongono ulteriori indagini su materiali nanoporosi, che opportunamente condizionati (pretrattati con metalli alcalini o funzionalizzati con opportune molecole) possano notevolmente migliorare le loro prestazioni.



### Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state studiate diverse proprietà e caratteristiche dei nanotubi di carbonio sia a parete multipla che a parete singola.

In particolare, l'obiettivo della tesi era quello di eseguire un'approfondita analisi delle proprietà di luminescenza, di resistività ad alta temperatura e di adsorbimento dell'idrogeno in condizioni di basse pressioni e basse temperature, al fine di poter far luce su aspetti ancora poco chiari della fisica di base di questi nano materiali e poter fornire informazioni utili per un futuro impiego dei nanotubi di carbonio nella nanooptoelettronica e nella fisica delle criopompe e dei sistemi da vuoto.

Il lavoro è stato interamente svolto nel laboratorio di Interazioni Ioni Superfici che ha consentito l'utilizzo di svariate tecniche di analisi superficiale e di bulk per la caratterizzazione completa dei campioni. Tutti gli apparati sperimentali (dalle parti meccaniche ed elettroniche fino ai software di gestione e di acquisizione) sono stati interamente progettati e realizzati in questo laboratorio e sono quindi apparati unici che permettono di studiare in modo diretto le proprietà desiderate superando i limiti degli apparati convenzionali e permettendoci di indagare intervalli di pressione e temperatura fin ora non studiati proprio per i limiti imposti dai settaggi sperimentali standard.

La tesi si compone essenzialmente di tre parti, una prima parte dedicata allo studio dell'emissione di luminescenza da parte dei nanotubi a parete multipla, la seconda all'analisi delle proprietà di trasporto elettrico ad alte temperature ed, infine, la terza allo studio delle proprietà di adsorbimento criogenico.

Esperimenti preliminari eseguiti su un campione di alluminio bombardato con sodio ed esposto in aria, hanno mostrato come la luminescenza ottenuta mediante bombardamento elettronico (catodoluminescenza) permetteva di individuare gli elementi inquinanti presenti sulla sua superficie e la loro posizione sul campione.

Gli studi di luminescenza sui nanotubi permettono quindi di individuare le caratteristiche strutturali dei nanotubi, di seguirne le fasi di pulizia, di determinare sia le proprietà elettriche (studio di resistività, conduttività e trasporto elettrico) sia quelle ottiche.

La luminescenza è stata indotta con varie tecniche: bombardamento elettronico (catodoluminescenza), innalzamento della temperatura (termoluminescenza) e bombardamento ionico (ionoluminescenza).

I dati presenti in letteratura sembravano non prevedere l'esistenza della luminescenza proveniente da bundles di MWNT. Nel corso di questo lavoro sono state effettuate misure di termoluminescenza, ionoluminescenza e catodoluminescenza su un campione di bundles di MWNT ed è stata analizzata la variazione dell'emissione di luce nelle diverse fasi di pulizia e drogaggio del campione sia con azoto sia con sodio (una delle possibili applicazioni dei nanotubi è infatti quella di poter essere utilizzati sensori chimici, è quindi interessante studiare come cambia la luminescenza emessa in funzione del deposito di azoto o di metalli alcalini come il sodio). I risultati ottenuti mostrano che lo studio della termoluminescenza permette di seguire le fasi di pulizia del campione (l'emissione è massima nella fase in cui il campione è sporco e via via diminuisce con i cicli di riscaldamento) ed inoltre che è possibile distinguere nello spettro di termoluminescenza delle righe intrinseche del MWNT (campioni diversi mostrano forme di riga simili). E', inoltre, possibile seguire la metallizzazione di un campione quando esso viene esposto a bombardamento sia con azoto che sodio utilizzando tecniche di ionoluminescenza. In una fase successiva è stato effettuato uno studio con la tecnica della catodoluminescenza (luminescenza indotta dal bombardamento elettronico) sia su nanotubi a parete multipla che su nanotubi a parete singola ed i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti attraverso spettroscopia SEM, TEM, XPS e EDX. Questi mostrano sia per SWCNT che per MWCNT gli stessi spettri, il che lascia presupporre che il segnale di luminescenza sia legato solo alla presenza di difetti estrinseci. Infatti, le spettroscopie SEM, TEM e XPS mostrano la presenza sul campione di NiO mentre misure di catodoluminescenza effettuate direttamente su campioni di NiO mostrano uno spettro con le stesse strutture del CNT. Questo ci ha permesso di associare la luminescenza emessa dai nanotubi di carbonio alla presenza di ossido di nichel. In futuro si proseguirà con lo studio della luminescenza e in particolare si andranno a studiare le correlazioni tra il segnale emesso e i difetti reticolari estrinseci presenti nel nanotubo, al fine di poter individuare la migliore funzionalizzazione del CNT capace di permetterne l'utilizzo come strumenti optoelettronici.

Nella seconda parte della tesi l'attività di ricerca si è concentrata sull'analisi delle proprietà di trasporto dei nanotubi di carbonio a singola parete (SWNT) ed a parete multipla (MWNT) mediante misure di resistività.

A tal fine è stata analizzata la variazione della resistività in funzione della temperatura in regime di equilibrio ( $eV \ll kT$ ) sia per MWNT che SWNT (intervallo di temperatura tra 300 K e 2000 K).

I risultati ottenuti sia sui MWNT che sui SWNT mostrano che attraverso lo studio della resistività è possibile seguire le varie fasi di pulizia del campione: la resistenza del campione di nanotubi decresce con i cicli di annealing fino a raggiungere un valore costante quando il campione è definitivamente pulito; inoltre la curva resistenza in funzione della temperatura mostra una forte isteresi passando da un annealing all'altro fino a quando il campione non è completamente pulito. Lo scopo delle misure di resistività è quello di verificare se il comportamento dei bundles di MWNT possiede un carattere di unidimensionalità necessario per poter soddisfare le condizioni di un liquido di Luttinger (come in letteratura è dimostrato per i singoli SWNT e solo teorizzato per i MWNT) o se al contrario presenta i caratteri dei sistemi disordinati (seguendo quindi le leggi della teoria della localizzazione debole come si può prevedere per i bundles) o ancora se essi si comportino come normali semiconduttori. I risultati raggiunti ci hanno portato ad escludere sia il comportamento semiconduttivo puro sia quello di un sistema completamente disordinato. Essi ci hanno portato a concludere invece che i bundles mostrano un comportamento che è vicino a quello di un liquido di Luttinger ovvero quello di un sistema termicamente attivato nel quale fino a temperature dell'ordine dei 1000 K conduce solo la prima shell metallica, mentre per temperature maggiori anche la seconda shell partecipa alla conduzione. Studi ulteriori sono necessari per discriminare tra i due modelli proposti, analizzandone meglio le proprietà di trasporto in regime non stazionario e studiando l'andamento della densità degli stati in prossimità del livello di Fermi.

Infine nella terza parte della tesi sono stati studiati, nell'ambito di un progetto INFN, i problemi legati al deterioramento del sistema da vuoto negli acceleratori di particelle in generale e nel LHC in particolare. Questo deterioramento è indotto dai vari processi superficiali causati dallo stesso fascio circolante all'interno dell'anello. Poiché nell'LHC, e nei collider in genere, sono presenti delle parti con temperature prossime a quelle dell'elio liquido, una possibile soluzione per i problemi del deterioramento del vuoto è l'installazione di criosorbenti all'interno degli elementi criogenici dell'anello. A causa dell'alta superficie specifica e dell'elevato volume dei pori, negli ultimi anni sono stati studiati molti tipi di criosorbenti e in particolare materiali a base di carbonio poroso.

Tra i vari materiali a base di carbonio, i nanotubi e le nanofibre mostrano una elevata capacità di assorbire idrogeno già a temperature prossime a quella ambiente. Recentemente sono apparsi in letteratura molti lavori relativi all'adsorbimento di idrogeno da parte dei nanotubi di carbonio a parete singola. Non erano però disponibili dati relativi all'adsorbimento dell'idrogeno a temperature inferiori a quelle dell'azoto liquido da parte né di nanotubi a parete singola né di nanotubi a parete multipla o di nanofibre di carbonio.

Nel corso dell'ultimo anno, sono stati caratterizzati campioni di nanotubi di carbonio per l'impiego nel criopompaggio confrontando la loro efficienza quella dei più comuni criosorbenti.

Gli esperimenti sono stati condotti con la tecnica del Thermal Desorption: il campione è stato portato a bassa temperatura, quindi esposto al gas di interesse e successivamente scaldato con una rampa lineare di temperatura (controllata via remote). Durante il riscaldamento la quantità di materiale desorbito è stata acquisita tramite uno spettrometro di massa e per diversi intervalli temporali. I nanotubi sono stati portati in condizioni di ultra alto vuoto a temperature comprese tra 10 e 30 K e quindi esposti ad  $H_2$ . Il desorbimento è stato studiato in funzione dei seguenti parametri sperimentali:

- La quantità di nanotubo
- La dose di idrogeno a cui i campioni sono esposti
- La temperatura di adsorbimento
- Il rate di desorbimento
- La superficie esposta.

I risultati raggiunti mostrano che i nanotubi di carbonio adsorbono molto più idrogeno dei comuni criosorbenti a base di carbonio (almeno un ordine di grandezza in più rispetto al charcoal). Dagli studi sull'ordine cinetico del desorbimento si è trovato un valore dell'energia di desorbimento di circa 3 kJ/mol come previsto da molti lavori teorici relativi ai nanotubi a parete multipla, ma ancora non verificati sperimentalmente. Questi primi risultati sperimentali confermano l'efficacia di tali materiali per le applicazioni criogeniche ed impongono ulteriori indagini su materiali nanoporosi, che opportunamente condizionati (pretrattati con metalli alcalini o funzionalizzati con opportune molecole) possano notevolmente migliorare le loro prestazioni, in modo da essere efficientemente utilizzati come criosorbenti.

Considerati i risultati fino ad ora ottenuti si intende in futuro studiare l'adsorbimento di idrogeno a basse temperature da parte di altri materiali nanocompositi a base di

carbonio, nanotubi a parete singola, nanofibre, carbonio nanoporoso e materiali nanostrutturati. In particolare per ogni materiale nanostrutturato si studierà come l'adsorbimento sia legato al trattamento e alla purificazione della superficie. Per i diversi campioni si faranno studi di adsorbimento sui pristine, su campioni purificati con attacco da parte di acidi o con riscaldamento ad alte temperature.

Altro campo di interesse è lo studio delle proprietà di adsorbimento di altri gas quali He, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, tutti gas che creano problemi di vuoto nei collider.

Per ciascun gas e per ciascun materiale sarà necessario verificare non solo l'efficienza di adsorbimento ma anche le dosi di saturazione, i tempi e le temperature di rigenerazione, in modo da poter valutarne i costi e i vantaggi. Scopo finale è quello di arrivare a determinare un materiale (o un gruppo di materiali) che inserito nelle parti criogeniche dei collider possa risolvere i problemi del vuoto legati al desorbimento se non di tutti, almeno la maggior parte dei gas provenienti dalle pareti dell'anello. Risolvere questi problemi ridurrebbe di molto i costi di gestione (in termini sia economici che di tempo) dei grandi sistemi di acceleratori di particelle, avendo così ricadute positive non solo nel campo dei problemi del vuoto e del deterioramento del fascio di particelle ma in generale migliorerebbe di molto le condizioni sperimentali.

## Bibliografia

1. Nanotechnology and the next 50 years – R. E. Smalley Presentation University of Dallas – Board of Councilors (1995) -  
[http://smalley.rice.edu/smalley.cfm?doc\\_id=5336](http://smalley.rice.edu/smalley.cfm?doc_id=5336)
2. Nanoscience and Nanotechnologies: opportunity and uncertainties, The Royal Society & the Royal Academy of Engineering, 2004
3. National Nanotechnology Initiative: past, present and future?, M.C. Roco, NNI, 2006
4. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology, E. Drexler, Anchor Books, New York, 1986
5. There's plenty of room at the bottom. Feynman, R. 1960. Engineering and Science, Vol. 23, No. 5, February, pp. 22-36.
6. Cosa sono le nanotecnologie – opuscolo informativo della Comunità Europea
7. Baldi L., Cerofolini G.: La legge di Moore e lo sviluppo dei circuiti integrati, Mondo Digitale, n. 3, 2002, p. 3-15.
8. Chen Y., Jung G., Ohlberg D., Li X., Stewart D.R., Jeppesen J.O., Nielsen K.A., Stoddart J.F., Williams R.S.: Nanoscale molecular-switch crossbar circuits. Nanotechnology, Vol. 14, 2003, p. 462–468
9. Gallagher W.J., Kaufman J.H., Papworth S.S., Scheuerlein R.E.: Magnetic memory array using magnetic tunnel junction devices in the memory cells. U.S. Patent 5 640 343 (IBM), June 1997
10. Technology Roadmap for Nanoelectronics: Editor: R. Compano (European Commission), Luxemburg, Office for Official Publications of the European Communities, 2001
11. M. De Crescenzi, F. Tombolini, M. Scarselli, S. Del Gobbo, E. Speiser, P. Castrucci, M. Diociaiuti, S. Casciardi, E. Gatto, M. Venanzi, Visible and near ultraviolet photocurrent generation in carbon nanotubes, Surface Science 601 (2007) 2810–2813

12. Castrucci, P.; Tombolini, F.; Scarselli, M.; Speiser, E.; Del Gobbo, S.; Richter, W.; de Crescenzi, M.; Diociaiuti, M.; Gatto, E.; Venanzi, M., Large photocurrent generation in multiwall carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, Volume 89, Issue 25, id. 253107 (2006).
13. Y. H. Ahn, A. W. Tsen, Bio Kim, Yung Woo Park, and Jiwoong Park, Photocurrent Imaging of p-n Junctions in Ambipolar Carbon Nanotube Transistors, *Nano Lett.*, ASAP Article 10.1021/nl071536m S1530-6984(07)01536-6
14. Safety of Manufactured Nanomaterials: About,” OECD Environment Directorate, OECD.org, 18 July 2007, [http://www.oecd.org/about/0,3347,en\\_2649\\_37015404\\_1\\_1\\_1\\_1\\_1,00.html](http://www.oecd.org/about/0,3347,en_2649_37015404_1_1_1_1_1,00.html)
15. Small Sizes that Matter: Opportunities and Risks of Nanotechnologies, Joint report of the Allianz Center for Technology and the OECD International Futures Programme, ed. Dr. Christoph Lauterwasser, OECD.org 18 July 2007 <http://www.oecd.org/dataoecd/37/19/37770473.pdf>
16. Drexler, K.E. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1981, 78, 5275.
17. LARTA newsletter, June 24, 2002; [www.larta.org/LAVOX/ArticleLinks/020624\\_nano.asp](http://www.larta.org/LAVOX/ArticleLinks/020624_nano.asp) (access date: Feb. 5, 2003).
18. Murray, C.B. et al. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000, 30, 545 and references therein.
19. Alivisatos, A.P. *Science* 1996, 271, 993.
20. Hahn, K.H.; Bedula, K. *Scripta Metall.* 1989, 23, 7.
21. Haubold, T. et al. *Mater. Sci. Eng. A* 1992, A153, 679.
22. Zheng, L.A. et al. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 3242.
23. Zheng, L.A.; Barrera, E.V. *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 523.
24. Sawamura, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9354.



25. Arndt, M.; O. Nairz, J. Voss-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw, A. Zeilinger (14 October 1999). "Wave-particle duality of C60". *Nature* **401**: 680-682.
26. [http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Idrogeno\\_2005/frame\\_nano.htm](http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Idrogeno_2005/frame_nano.htm)
27. S. V. Rotkin, S. Subramoney (Eds.), *Applied Physics of Carbon Nanotubes, fundamentals of theory, Optics and Transport Devices*, Springer (2005)
28. A. Jorio, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus (Eds.), *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Topics in Applied Physics 111, 155-182 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2007)
29. M. Damjanovic, T. Vukovic, I. Milosevic, *J. Phys. A* 33 (2000) 65, 61
30. C. Kane, E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1932
31. A. batchold, P.Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* 294 (2001), 1317
32. V. Derycke, R. Martel, J. appenzeller, P. Avorionic, *NanoLetters* 1 (2001) 453
33. Z. H. Chen, X. Du, M. H. Du, C.D. Rancken, H. P. Cheng, A. G. Rinzler, *NanoLetters* 3 (2003) 1245
34. U. Zinkernagel, *cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology*, E. Schweizerbart'sche verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1978)
35. S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R. H. hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* 298 (2002) 2361
36. C. Furetta, *Handbook of Thermoluminescence*, World Scientific (2003)
37. C.Furetta, *Thermoluminescence processes – Theory and methods*, Taiwan 1983.
38. M.J.Aitken, *Archaeological involvements of Physics*, *Physics Reports C* 40, N. 5 (1978), 277
39. M.J.Aitken, *Thermoluminescence dating*, Academic Press, 1985
40. Lalou, C., Valladas, G., *Chapitre IX : la thermoluminescence dans Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels - Applications*, sous la direction d'E. Roth et de B. Poty, Collection CEA, Série scientifique, Ed. Masson, 1985.

41. Aitken, M.-J., Science-based dating in archaeology, Longman, Londres, 1990, 274 .
42. Fleming, S., Thermoluminescence techniques in archaeology, Clarendon Press, Oxford, 1979, 233 .
43. Choyke, W. J.; Hamilton, D. R.; Patrick, Lyle, 10.1103/PhysRev.133.A1163
44. M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. Moore, M. S. Strano, E. Haroz, K. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, Science 297, 593 (2002)
45. S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Science 298, 2361 (2002)
46. J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, Y. Homma, Physical Review B 69, 075403 (2004)
47. J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, Phys. Rev. Lett. 90, 217401 (2003)
48. I-Min Chan, Franklin C.Hong, Thin Solid Films 450 (2004) 304–311
49. M. Barberio, P. Barone, A. Bonanno, M. Camarca, A. Oliva, F. Xu, Radiation Physics and Chemistry 76, 492-492 (2007)
50. M. Barberio, P. Barone, A. Bonanno, M. Camarca, A. Oliva, V. Pingitore, F. Xu, *Visible Cathode- Luminescence from Carbon Nanotubes: The Role of Impurities*, NANOSMAT 2007 , Physica Status Solidi A (submitted)
51. M. Barberio, P. Barone, A. Bonanno, M. Camarca, A. Oliva, F. Xu, *“Preliminary results on luminescence induced by thermal treatment and by N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion bombardment on MWNT bundles”*, CEPAS 2005
52. M. Barberio, P. Barone, A. Bonanno, M. Camarca, A. Oliva, V. Pingitore, F. Xu, *Visible Cathode- Luminescence from Carbon Nanotubes: The Role of Impurities*, TNT 2007
53. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito Phys. Rev. B 45 (1992) 6234
54. J. W. Mintimire, B. I. Dunlap, C. T. White, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 631
55. T. Ando, J. Phys. Soc. Japan 66 (1996) 1066

56. Z. Yao, C.L. Kane, C. dekker, Phys. Rev. Lett., 61 (2000) 2941
57. A. Javey, J. Guo, M. Paulson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrum, H. Dai, Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 106804-1
58. F. D. M. Haldane, J. Phys. C: Solid State Phys., 14 (1981) 2585
59. J. M. Luttinger J. Math. Phys. 15 (1963) 609
60. F. D. M. Haldane J. Phys. C: Solid State Physics, 12 (1979) 4791
61. F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 1358
62. F. D. M. Haldane Phys. Lett. 81A (1981) 153
63. H. A. Bethe Z. Phys. 71 (1930) 205
64. C. Kane et al., PRL 79 5086 (1997)
65. Langer et al., PRL 76 479, (1996)
66. M. Bockrath et al., Nature 397, 598 (1999)
67. Dong Jae Bae et al. PRB 64 233401 (2001)
68. R. Egger, PRL 83 5547, (2003)
69. Y. Yoshida et al. J. Appl. Phys. 86 999, (1999)
70. M. Bruzzi et al, Eur. Phys. J. B 36 3, (2003)
71. Wang et al., IEEE TRANS. NAN. 3 1536, (2004)
72. V. Berl, I. Huc, J. M. Lehn, A. DeCian, J. Fisher, Eur. J.Inorg. Chem. 3089 (1999)
73. A. Bachtold et al., PRL 84 6082 (2000)
74. Peng Li et al, APL 82 1763, (2003)
75. N. Kang et al., PRB 67 033404, (2003)
76. Akinobu Kanda et al, PRL 92 036801, (2004)
77. F. Zhou et al, Solid State Communication 129 407, (2004)

78. K. Liu et al, PRB 63, 161404(R), (2001)
79. M. Bruzzi et al, Eur. Phys. J. B 36 3, (2003)
80. M. Barberio, M. Camarca, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, F. Xu, “*Electric Resistivity of Multi-walled Carbon Nanotubes at High Temperatures*”, Surface Science 601 (2007) 2814–2818
81. “*Electric Transport Properties of Carbon Nanotubes mat*”, NanoSea 2006 (Aix en Provence, luglio 2006 )
82. M. Barberio, M. Camarca, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, F. Xu, “*Preliminary results on transport properties of alkali-metal-doped Single-Wall carbon Nanotubes mats*”, Ecos 2006
83. M. Barberio, M. Camarca, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, F. Xu, “*Electric Transport Properties of Multi Walled Carbon Nanotubes mat*”, ICNTE 2007
84. S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley, Int. J. Hydrogen Energy 22, 601 (1997)
85. J.S. Noh, R.K. Agarwal, J.A. Schwarz, Int. J. Hydrogen Energy 12 693 (1987)
86. V. Baglin, Vacuum Performances Estimation of the cryosorbers to be installed in the LHC LSS, Vacuum technical Note 04-06 EDMS N0: 478338, CERN – AT division (2004)
87. B. Angerth, F. Bertinelli, J.-C. Brunet, R. Calder, J. Gomez-Goni, O. Grobner, A. Mathewson, A. Poncet, C. Reymermier and E. Wallen, the Cold vacuum System of the Large Hadron Collider, CERN, AT Division 1211 Geneva 23, 2467.
88. Takefumi Horiuchi and Tsutomu Ooi, Cryogenic properties of composite materials, Cryogenics 35, 677 (1995)
89. Peng-Xiang Hou, Shi-Tao Xu, Zhe Ying, Quan-Hong Yang, C. Liu, Hui-Ming Cheng, Carbon 41 (2003) 2471
90. Hui-Ming Cheng, Quan-Hong Yang, Chang Liu, Carbon 39 (2001) 1447
91. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresslhaus, Science 286 (1999) 1127

92. M. Barberio, R. Vasta, P. Barone, A. Oliva, L. Papagno, F. Xu, and V. Pirronello *Hydrogen Cryosorption on Multi Walled Carbon Nanotubes*, Journal of Physics (in press)
93. M. Barberio, R. Vasta, P. Barone, A. Bonanno, L. Papagno, F. Xu, *Molecular Hydrogen Adsorption on MWCTs at Low Temperature and Low Pressure*, NANOSMAT 2007
94. M. Barberio, R. Vasta, P. Barone, A. Oliva, L. Papagno, F. Xu, V. Pirronello, *Hydrogen Cryosorption on Multi Walled Carbon Nanotubes*, IVC 2007
95. R. Vasta, Proprietà di adsorbimento dell'idrogeno molecolare da parte dei nanotubi di carbonio a parete multipla, Tesi di Laurea, Università della Calabria (2007)
96. K. Tada, S. Furuya, K. Watanabe, Physical Review B, 63 (2001)155405
97. A. C. Dillon, K. M. Jones, T.A. Bekkedahl, C. H. Klang, D. S. Bethune, M. J. Heben, Nature 386 (1997), 377
98. Y.-Y. Fan, B. Liao, Y.-L. Wei, M.-Q. Lu, H.M. Cheng, Carbon 37 (1999) 1649
99. R. Strobel, L. Jorissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schultz, K. Bohmamm, G. Wolf, J. Garche, J. Power Sources 84 (1999) 25
100. Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Kiu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2307
101. T. Wilson, A. Tyburski, M. R. DePies, O.E. Vilches, D. Becquet, M. Bienfait, Journal of Low temperature Physics, 126 (2002) 403