

NANOTUBI DI CARBONIO

Gabriele Filosofi

Maggio 2007

Sommario

Per le loro proprietà uniche i nanotubi di carbonio hanno potentemente attratto negli ultimi anni l'interesse dell'industria chimica, fisica ed elettronica, tanto da essere definiti “wonder material of the 21st century”, “the building blocks for the future of electronics” [Avouris, P., *Supertubes*, IEEE Spectrum, August 2004, p. 41]. Questa sintetica introduzione ai nanotubi spiega il perchè, soffermandosi sulle motivazioni topologiche e fisiche che sono alla base delle loro principali proprietà elettroniche.

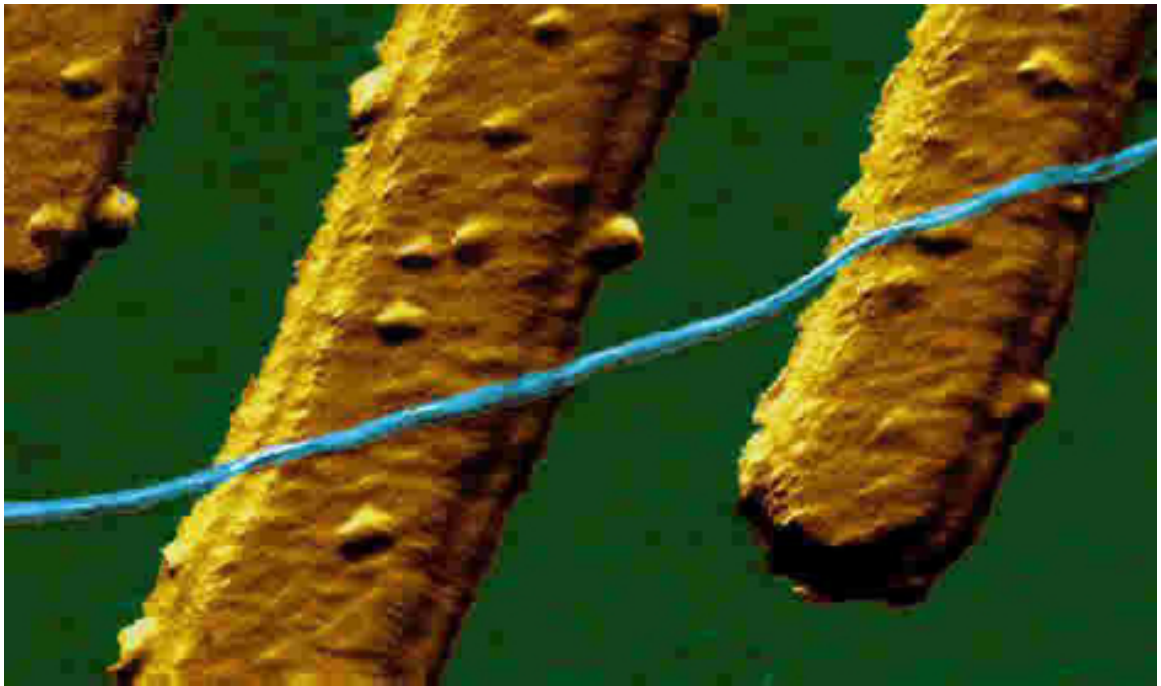


Figura 1: Immagine AFM di un SWNT (diametro 1 nm) appoggiato su due elettrodi di Pt su un substrato Si/SiO_2 [*S.J. Tans e altri, Nature 386, 474 (1997)*]

Indice

1	Introduzione	3
2	Topologia dei fullereni	4
2.1	Struttura statica	4
2.2	Dinamica di crescita	6
3	Proprietà di trasporto	7
3.1	Legami atomici	7
3.2	Chiralità del nanotubo	8
3.3	Reticolo 2D del grafene	10
3.4	Relazioni di dispersione 2D del grafene	12
3.5	Relazioni di dispersione 1D del nanotubo	14
3.6	Criterio di Wilder	16
3.7	Singularità di Van Hove	19
3.8	Conduttanza del nanotubo	19
3.9	Dipendenza dalla temperatura	22
3.10	Differenze tra SWNT e MWNT	23
3.11	Microscopia e spettroscopia a scansione tunnel	23
4	Tecniche di crescita e purificazione	24
4.1	Scarica ad arco	24
4.2	CVD	24
4.3	Ablazione laser	26
5	Parametri meccanici e strutturali	26
5.1	Resistenza alla trazione e rigidità	27
5.2	Elasticità	27
5.3	Corde di CNT	27
5.4	Difettosità	28
6	Applicazioni	29
6.1	CNT-FETs	30
6.2	Nanogiunzioni	32
6.3	Nanoattuatori	32
6.4	Giunzioni CNT-CNT	33

1 Introduzione

I nanotubi di carbonio (*Carbon Nanotube*, CNT) sono grandi macromolecole cilindriche con diametro $d \simeq 1 - 500 \text{ nm}$ e lunghezza $L \simeq 10^3 - 10^6 \text{ nm}$, della famiglia dei *fullereni*.

I fullereni, curiosi composti scoperti nel 1985, prendono il nome dallo scienziato e architetto Richard Buckminster Fuller. Si tratta di superfici chiuse, sfere, ellissoidi o tubi, formate solamente di atomi di carbonio sistemati in esagoni, pentagoni ed ettagoni.

Prima della scoperta dei fullereni le uniche forme cristalline conosciute del carbonio erano il diamante e la grafite. Strutturalmente i CNT possono essere pensati come un foglio di grafene (un singolo strato monoatomico della grafite) avvolto in cilindro. Di solito, almeno una delle due estremità del tubo è chiusa da un cappuccio emisferico.

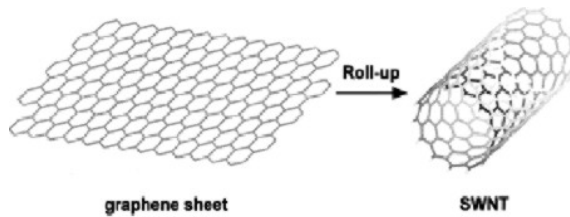


Figura 2: I CNT possono essere pensati come un foglio di grafene avvolto in cilindro.

Si conoscono due tipi di CNT:

Single-walled nanotubes (SWNT) Tipicamente $d \approx 0.5 - 10 \text{ nm}$ e $L \approx 5 - 30 \text{ }\mu\text{m}$.

Multi-walled nanotubes (MWNT) Sono in pratica cilindri dentro cilindri (fino a ≈ 40 SWNT coassiali), oppure singoli fogli di grafene arrotolati, a mò di pergamena. La distanza tra le pareti di un MWNT è paragonabile alla distanza tra i piani della grafite ($\simeq 0.34 \text{ nm}$). Tipicamente il diametro esterno è $d \approx 5 - 20 \text{ nm}$, ma con la CVD si può arrivare a 100 nm .

Lo studio scientifico dei CNT è iniziato alla fine degli anni '50, ma la loro fortunata riscoperta è comunemente accreditata al lavoro di Sumio Iijima della NEC [Iijima S. *Helical microtubules of graphite carbon*. *Nature* 1991; 354:56-8].

I primi nanotubi osservati da Iijima erano MWNT. Nel 1993 il gruppo di Iijima fu in grado di produrre anche SWNT facendo ricorso a catalizzatori metallici. Probabilmente la qualità dei nanotubi realizzati prima del 1991 non era tale da destare l'interesse della comunità scientifica, inoltre non esistevano tecniche di caratterizzazione e visualizzazione adeguate.

I CNT sono decine di volte più resistenti dell'acciaio e conducono ottimamente il calore nella direzione assiale ($\sim 6000 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ a 300 K). Sono flessibili, termicamente stabili ($2800 \text{ }^\circ\text{C}$ nel vuoto, $750 \text{ }^\circ\text{C}$ in aria), chimicamente inerti, generalmente idrofobici. Possono essere metallici o semiconduttori in funzione della chiralità, o torsione (*twist*) e, in opportune condizioni, superconduttivi (SWNT supersottili sotto i 20 K). Le proprietà elettroniche, termiche, ottiche e meccaniche dei CNT cambiano principalmente al variare del diametro d , della lunghezza L , della chiralità.

La conducibilità dei CNT è modulata non solamente dal diametro e dalla chiralità, ma anche dalla presenza di O_2 o di altre sostanze. L'adsorbimento di poche molecole di O_2 da parte di un SWNT può modificarne la conduttività (un tubo semiconduttivo può diventare metallico, oppure una conducibilità prevalentemente *p-type* può diventare prevalentemente *n-type*). Alcune ricerche sottolineano l'importanza dell'adsorbimento in corrispondenza dei contatti metallo/CNT. Molto



Figura 3: Sumio Iijima.

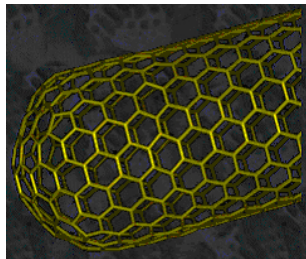


Figura 4: Cappuccio emisferico all'estremità di un nanotubo SWNT. Contiene 6 pentagoni.

attiva è la ricerca sulla caratterizzazione dei CNT come sensori non solo di O_2 , ma anche di H_2 , CH_4 , CO_2 , NH_3 , NO_2 , solventi organici, gas tossici, composti dell'azoto, biomolecole.

I CNT possono essere combinati con molecole organiche (p.es. DNA) all'interno di sospensioni colloidali, allo scopo di modificarne le proprietà elettriche/ottiche, oppure per conferire loro una certa specificità nel realizzare interconnessioni (*funzionalizzazione*).

Il resto di questo documento è incentrato sulle motivazioni topologiche e fisiche che sono alla base delle principali proprietà elettroniche dei CNT.

2 Topologia dei fullereni

2.1 Struttura statica

Cosa può dirci la topologia sui fullereni? Dal punto di vista geometrico un fullerene è un poliedro i cui vertici (gli atomi di carbonio) uniscono tre spigoli reciprocamente disposti a 120° (i legami interatomici). Il fatto che questo poliedro sia una superficie chiusa e senza buchi (tecnicamente, di genere $G = 0$) impone il seguente vincolo sul numero di vertici V , il numero di facce F e il numero di spigoli S

$$V + F = S + 2$$

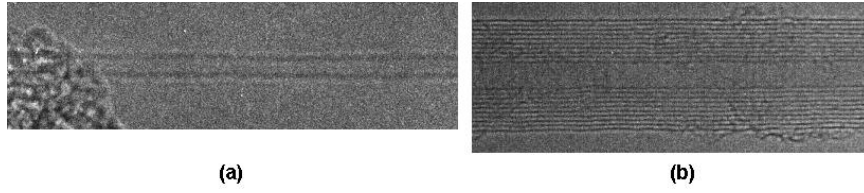


Figura 5: (a) - SWNT; (b) - MWNT.

Si immagini di distorcere plasticamente il poliedro in modo che due sue facce, sufficientemente distanti e con lo stesso numero di spigoli, vadano a coincidere. La successiva eliminazione di questa giunzione produrrà un buco nella struttura, che sarà allora di genere $G = 1$. L'operazione elimina 2 facce, un certo numero di vertici e un eguale numero spigoli, sicchè

$$V + F = S + 2 - 2G \quad (2.1.1)$$

La precedente relazione continua ovviamente a essere valida per un qualsiasi numero G di buchi. Il fatto che nel fullerene ciascun vertice unisca 3 spigoli e che ciascuno spigolo connetta 2 vertici implica

$$3V = 2S$$

La 2.1.1 diventa

$$V = 2(F + 2G - 2) \quad (2.1.2)$$

il numero di atomi in una di queste molecole è *dunque sempre un numero pari*. Possiamo quindi denotare il fullerene con la formula C_{2n} .

Richiediamo ora che le facce siano tutti esagoni. Ciò significa che per ogni faccia abbiamo 6 spigoli. Questo, unito al fatto che ogni spigolo è comune a 2 facce, implica

$$6F = 2S$$

Questa nuova condizione è compatibile con le precedenti solo se $G = 1$, un buco. Il risultato è un toro, come quello mostrato in figura.



Figura 6: Un toro, o un tubo richiuso alle estremità, l'unica soluzione per un poliedro con facce esclusivamente esagonali.

Questa configurazione per un CNT non si forma spontaneamente nella realtà. I CNT reali possono essere aperti agli estremi (con gli atomi di frontiera legati ad atomi H , o a un metallo)

oppure chiusi, ma in quest'ultimo caso, escludendo buchi ($G = 0$) e mantenendo i tre legami per atomo, siamo costretti ad accettare che qualcuna delle facce non sia un esagono. In effetti, i cappucci emisferici che chiudono le estremità di un CNT contengono dei pentagoni.

Quanti pentagoni? Un nanotubo sigillato, con N_e esagoni e N_p pentagoni, ha $N_e + N_p$ facce, $\frac{6N_e + 5N_p}{2}$ spigoli e $\frac{6N_e + 5N_p}{3}$ vertici, quindi la 2.1.1 (con $G = 0$) implica $N_p = 12$. In effetti bastano 12 pentagoni per chiudere il nanotubo, 6 da un lato e 6 dall'altro.

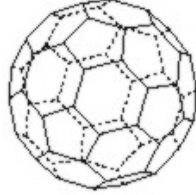


Figura 7: Il C_{60} , Buckminster-fullerene.

Per inciso, riducendo a zero la parte cilindrica del nostro nanotubo restano i due tappi emisferici a formare il noto *Buckminsterfullerene* (C_{60}), scoperto nel 1985 da Kroto e altri [H.W.Kroto e altri *C60: Buckminsterfullerene*. Nature 318, (1985)]. Il C_{60} è anche il più piccolo fullerene. Il successivo isomero, per dimensioni, è il C_{70} , che si ottiene frapponendo all'equatore di un C_{60} un anello di 10 esagoni.

2.2 Dinamica di crescita

Il carbonio è una sostanza che non esiste nella fase liquida, sicchè la crescita dei nanotubi avviene a partire dal carbonio allo stato di vapore.

Durante la fase iniziale di crescita, quando il cluster di atomi è ancora piccolo (questo nucleo iniziale è detto *seme*), esiste un regime prevalente di equilibrio termodinamico dove lo spazio delle configurazioni è abbastanza limitato da lasciare al sistema il tempo di esplorare tutte le configurazioni prima di inserire il prossimo atomo. Ciò significa che le configurazioni assunte nelle prime fasi di crescita sono quasi obbligate.

Ma quando la molecola comprende già un gran numero di atomi, non c'è più il tempo di selezionare termicamente la successiva configurazione di minima energia, e il sistema evolve in modo imprevedibile, in un regime di nonequilibrio che è guidato per lo più dalla cinetica.

Se κ è la curvatura Gaussiana di una superficie, la densità locale di energia elastica del fullerene è $\propto \kappa^2$. Nanotubi con diametro $d < 0.7 \text{ nm}$ cominciano ad essere affetti da instabilità.

Nel paragrafo precedente avevamo detto che con 12 pentagoni è possibile chiudere il nanotubo. In linea di principio anche con 6 quadrati si potrebbe ottenere lo stesso risultato, ma la natura sceglie i pentagoni, dato che il piegamento del foglio di grafene intorno ai quadrati ha un costo energetico circa doppio rispetto ai pentagoni. E' ancora il costo energetico a decidere dove i pentagoni andranno a disporsi. *La condizione per cui due pentagoni abbiano spigoli in comune è energeticamente sfavorevole*. Per rendersene conto basta osservare il C_{60} , Buckminster-fullerene.

La forma finale che la molecola di fullerene in formazione avrà dipende fortemente dal seme. Se il seme contiene da 1 a 5 pentagoni esso ha meno della metà della curvatura Gaussiana necessaria a chiudere il fullerene, pertanto la struttura tende a espandersi come un cono. Durante la crescita qualche altro pentagono può aggiungersi. Se il numero totale di pentagoni raggiunge 12, la molecola ha ottime probabilità di richiudersi. Al contrario, l'aggiunta di un ettagono tende ad espandere la

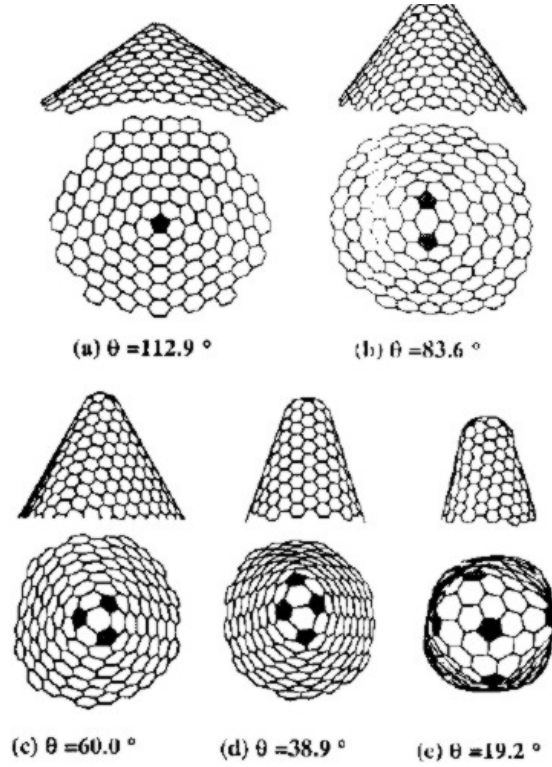


Figura 8: Apertura angolare del grafene in funzione del numero di pentagoni inseriti nel reticolo.

frontiera di crescita, a meno che questo ettagono non sia abbinato a un pentagono. Se l'ettagono e il pentagono sono adiacenti, il diametro del tubo resta costante, ma la direzione di crescita può cambiare.

3 Proprietà di trasporto

Per determinare la struttura a bande di un CNT dobbiamo partire dal tipo di legami che tengono uniti gli atomi di carbonio in questo sistema.

3.1 Legami atomici

Gli atomi di carbonio dei CNT sono uniti insieme da legami sp^2 , simili a quelli della grafite, ma più forti dei legami sp^3 presenti nel diamante. Nell'atomo C isolato la configurazione elettronica è $1s^2 2s^2 2p^2$, ma nel grafene l'interazione coulombiana tra atomi vicini modifica gli orbitali $2s$ e $2p$, creando orbitali leganti e anti-leganti come combinazioni lineari degli stati $2s$ e $2p$. Possiamo pensare a questo processo come a una transizione iniziale di un elettrone da uno stato $2s$ a uno stato $2p$ ($1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^3$), seguita da un rimescolamento. Nella ibridizzazione sp^2 l'orbitale $2s$ si combina con soltanto due dei tre orbitali $2p$ disponibili (diciamo $2p_x$ e $2p_y$), formando 3 orbitali di tipo sp^2 (o σ). Resta un orbitale semplice $2p_z$. Le funzioni d'onda degli orbitali σ sono

$$\psi(\sigma_i) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_c(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_c(\sigma_i 2p) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1.1)$$

dove $\psi_c(2s)$ denota la funzione d'onda dell'orbitale $2s$ atomo di carbonio, e $\psi(\sigma_i 2p)$ denota la funzione d'onda dell'orbitale $2p$ nella direzione dell'asse di σ_i .

I tre orbitali ibridi σ corrispondono a tre lobi di carica complanari reciprocamente a 120° (sul piano $x-y$), che puntano verso i vertici di un triangolo equilatero. Questi uniscono ciascun atomo del reticolo di grafene ai tre atomi più vicini. Il reticolo 2D risultante è a celle esagonali. L'orbitale $2p_z$, con asse ortogonale rispetto al piano dei legami σ ($x-y$) è parzialmente sovrapposto agli orbitali $2p_z$ degli atomi vicini. La sovrapposizione di tutti questi orbitali forma un unico orbitale delocalizzato (di tipo π) energeticamente stabile quando la molecola è perfettamente piana.

In generale, nel caso di metalli si è particolarmente interessati alla forma della *superficie di Fermi*, la superficie a energia costante $E = E_F$ nello spazio \mathbf{k} . Le proprietà elettroniche del metallo sono in gran parte determinate dalla forma della superficie di Fermi perchè la corrente è dovuta a variazioni nel grado di occupazione degli stati vicini ad essa.

Nel grafene la sovrapposizione dei potenziali atomici è maggiore lungo le linee congiungenti atomi vicini, quindi gli elettroni appartenenti agli orbitali σ hanno l'energia più bassa. Tale energia è relativamente distante da E_F ($\approx E_F - 2.5 \text{ eV}$), motivo per cui questi elettroni non contribuiscono alla conduzione.

Il quarto elettrone di valenza si trova nell'orbitale π , che invece è solo leggermente al disotto di E_F (analogamente, l'orbitale di antilegame π^* , combinazione lineare di maggiore energia degli stessi orbitali $2p_z$, è leggermente al disopra di E_F). *E' quindi questo elettrone che controlla, tanto nel grafene quanto nel nanotubo, il trasporto di corrente.*

3.2 Chiralità del nanotubo

Essendo i CNT dei fogli di grafene ripiegati, per definire i loro modelli strutturali, come le loro proprietà di trasporto, è sempre conveniente partire dal reticolo 2D del grafene.

La struttura del nanotubo dipende dal *vettore chirale*

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (3.2.1)$$

dove n e m sono coefficienti interi ≥ 0 e \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 sono i vettori primitivi di base del reticolo del grafene. *La chiralità di un CNT esprime l'orientazione della cella unitaria rispetto all'asse del tubo.* Il vettore chirale si determina mediante l'algoritmo seguente

1. si immagini di praticare un taglio assiale passante per almeno un atomo
2. distendere sul piano Euclideo il foglio di grafene
3. fissare su uno dei due bordi del taglio la posizione di un atomo (punto A)
4. partendo da A tracciare la cosiddetta *linea Armchair*, che attraversa gli esagoni dividendoli in metà uguali
5. determinare sull'altro bordo la posizione dell'atomo più vicino alla linea Armchair (punto B). Quando il tubo è riformato A coincide con B .
6. tracciare da A a B il vettore chirale $\mathbf{C} \equiv \overline{AB}$

7. trovare gli interi $n > 0$ e $m \geq 0$ ($n \geq m$) tali che

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

dove il vettore di base \mathbf{a}_1 origina in A e giace lungo la cosiddetta *linea zigzag* (vedi figura). Il vettore di base \mathbf{a}_2 è diretto secondo la riflessione di \mathbf{a}_1 rispetto alla linea Armchair

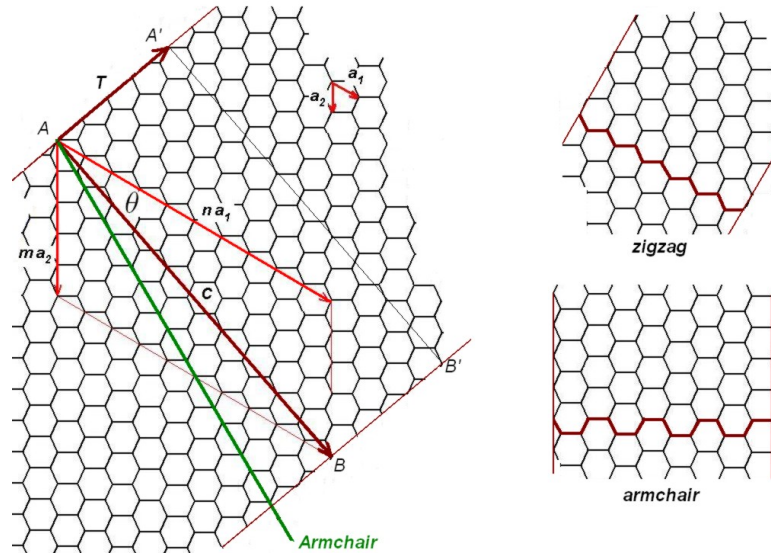


Figura 9: Costruzione geometrica per determinare la chiralità del nanotubo (a sinistra). In questo esempio $n = 10, m = 5$. A destra sono illustrati i casi speciali Armchair e zigzag.

Si consideri l'*angolo chirale* θ , formato da \mathbf{C} e \mathbf{a}_1 ,

- Se $\theta = \frac{\pi}{6}$ (\mathbf{C} giace sulla linea Armchair), il nanotubo è detto di tipo Armchair, e la chiralità è del tipo (n, n) .
- Se $\theta = 0$ il nanotubo è detto di tipo zigzag, e la chiralità è del tipo $(n, 0)$.
- Se $0 < \theta < \frac{\pi}{6}$ il nanotubo è chirale e il valore di n e m ne determina la chiralità.

Per definizione, l'angolo θ misura la torsione (*twist*) del nanotubo rispetto a $(n, 0)$. A causa delle simmetrie del reticolo molte coppie (n, m) corrisponderebbero alla stessa configurazione del tubo, questo è il motivo della restrizione $0 < \theta < \frac{\pi}{6}$ oppure, equivalentemente, $0 \leq m \leq n$.

Un CNT chirale ha due conformazioni speculari. La chiralità a sua volta influenza la conduttanza, la densità, la struttura reticolare, ecc.

E' sempre definito il vettore di traslazione \mathbf{T} , ortogonale a \mathbf{C} , con origine in A e diretto secondo l'asse del tubo. $\mathbf{T} = \overline{AA'}$ dove A' è la posizione atomica più vicina ad A e cristallograficamente equivalente ad A .

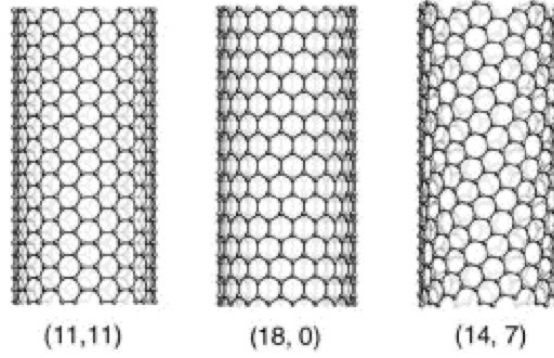


Figura 10: Nanotubi SWNT con differenti chiralità.

Come vedremo in seguito, la porzione di reticolo individuata dai vettori \mathbf{T} e \mathbf{C} può essere considerata la cella primitiva del nanotubo (in figura l'area delimitata dal rettangolo $ABB'A'$).

Assegnati (n, m) , si dimostra che

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m} \right) \quad (3.2.2)$$

Dato che nel tubo gli estremi di \mathbf{C} coincidono ($A \equiv B$), $|\mathbf{C}|$ è la circonferenza della sezione, sicchè il diametro del nanotubo risulta essere $d = \frac{1}{\pi} |\mathbf{C}|$. Ragionando sul triangolo formato dai vettori $n\mathbf{a}_1$, $m\mathbf{a}_2$ e \mathbf{C} si ricava facilmente

$$d = \frac{1}{\pi} |\mathbf{C}| = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} = 0.0783 \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \text{ [nm]} \quad (3.2.3)$$

dove $a_{c-c} \simeq 0.142 \text{ nm}$ è la distanza interatomica nel legame $C-C$. Il diametro medio di un SWNT è $d = 1.2 \text{ nm}$. Tuttavia i nanotubi possono variare in dimensione, e non sempre riescono a mantenere la loro forma cilindrica. I più grandi, come un $(20,20)$ tendono a schiacciarsi e a piegarsi sotto il loro stesso peso, ed eventualmente a formare dei nastri.

3.3 Reticolo 2D del grafene

Il reticolo cristallino del grafene non è annoverato tra i reticoli di Bravais, ma si può costruire a partire dal reticolo di Bravais quadrato obliquo. L'angolo tra i due vettori di base primitivi è 120° . La base di atomi da associare a ciascun punto reticolare è formata da due atomi C . Ne risulta una struttura a nido d'ape (*honeycomb*) con celle esagonali [A. Appenzeller, E. Joselevich, W. Honlein, "Carbon Nanotubes for Data Processing," in R. Waser ed, "Nanoelectronics and Information Technology," Wiley-VCH (2003)].

Per questo reticolo diverse celle unitarie sono possibili, tutte con volume minimo. La cella primitiva di *Wigner-Seitz* è un esagono. Essendo primitiva, questa cella contiene un solo punto reticolare, e quindi 2 atomi.

I vettori di base sono espressi in coordinate cartesiane

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{\mathbf{x}} + \frac{1}{2}a\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{\mathbf{x}} - \frac{1}{2}a\hat{\mathbf{y}} \quad (3.3.1)$$

dove a è la costante reticolare, o la lunghezza dei vettori di base, pari a

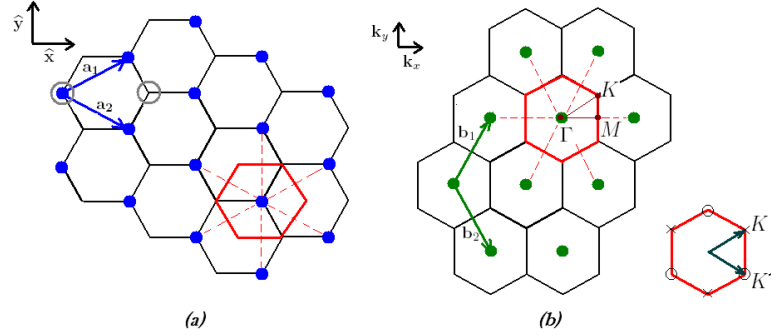


Figura 11: (a) - Reticolo del grafene nello spazio reale, con i vettori di base primitivi. La base di atomi da associare a ciascun punto reticolare (blu) è formata da due atomi (p.es. quelli in grigio). La cella primitiva di Wigner-Seitz è delimitata in rosso. Le linee nere rappresentano i legami covalenti tra atomi C . (b) - Reticolo reciproco, con vettori di base e cella primitiva (*prima zona di Brillouin*). Γ , K e M (talvolta indicato con X) definiscono i principali punti e assi di simmetria del reticolo reciproco. I vertici K e K' rappresentano gli unici due vertici indipendenti della prima zona di Brillouin, infatti gli altri differiscono dall'uno o dall'altro per un vettore dello spazio reciproco.

$$a \equiv |\mathbf{a}_i| = \sqrt{3}a_{c-c} \simeq 0.246 \text{ nm}$$

L'area della cella primitiva è $A_c = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2 = \frac{3\sqrt{3}}{2}a_{c-c}^2$. Avendo a che fare con reticoli periodici (che godono cioè di invarianza traslazionale) nello spazio reale, possiamo rifarci alla nozione di reticolo reciproco nello spazio \mathbf{k} .

I vettori di base primitivi del reticolo reciproco del grafene si ottengono dalle note relazioni

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (3.3.2)$$

dove \mathbf{a}_3 è il versore ortogonale al piano e diretto come $\hat{\mathbf{z}}$. Sostituendo le espressioni cartesiane otteniamo

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{\mathbf{x}} + \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{\mathbf{x}} - \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}} \quad (3.3.3)$$

La lunghezza di questi vettori è

$$b \equiv |\mathbf{b}_i| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \simeq 2.95 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

Il generico vettore d'onda è espresso da

$$\mathbf{k} \equiv k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2$$

con componenti k_1 e k_2 (interi) che soddisfano $2\pi k_i = \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i$, oppure da

$$\mathbf{k} \equiv k_x\mathbf{k}_x + k_y\mathbf{k}_y$$

dove

$$\mathbf{k}_x = \frac{1}{a} \hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{k}_y = \frac{1}{a} \hat{\mathbf{y}} \quad (3.3.4)$$

Sicchè il legame tra le componenti risulta essere

$$2\pi k_1 = \frac{\sqrt{3}k_x}{2} + \frac{k_y}{2}, \quad 2\pi k_2 = \frac{\sqrt{3}k_x}{2} - \frac{k_y}{2} \quad (3.3.5)$$

3.4 Relazioni di dispersione 2D del grafene

La struttura a bande del grafene è abbastanza insolita. Essa presenta stati che attraversano il livello di Fermi in sei punti nello spazio dei momenti \mathbf{k} .

La cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco è la *prima zona di Brillouin*. Gli assi di simmetria della cella lungo cui dobbiamo considerare l'andamento dell'energia sono individuati dai punti Γ , K , M (indicati in figura).

Le relazioni di dispersione, $E(\mathbf{k})$, possono essere calcolate nell'approssimazione del modello *tight-binding* (TB). Questo modello approssima la funzione d'onda totale $\psi(\mathbf{r})$ del singolo elettrone (incognita) con una combinazione lineare degli orbitali dell'atomo isolato che determinano i legami interatomici (normalmente i più esterni)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} c_{i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \quad (3.4.1)$$

Nella 3.4.1 $i = 1 \dots V$ è l'indice atomico (V è il numero di atomi che formano il reticolo), $\alpha = s, p_x, p_y, p_z, \dots$ l'indice di orbitale, e $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})$ l'orbitale di tipo α relativo all'atomo i -esimo, considerato come se fosse isolato e centrato nella posizione $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$. I coefficienti della combinazione lineare possono essere convenientemente sistemati nel vettore \mathbf{c} .

La 3.4.1 deve essere inserita nell'equazione di Schrodinger stazionaria

$$H\psi = E\psi \quad (3.4.2)$$

In generale, seguendo il principio delle minime variazioni, la funzione d'onda ottimale si ottiene minimizzando il funzionale

$$G(\psi) = \int \psi^* H \psi d\mathbf{r} - E \int \psi^* \psi d\mathbf{r} \quad (3.4.3)$$

che equivale a risolvere il problema agli autovalori

$$H\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (3.4.4)$$

dove \mathbf{S} è la matrice degli integrali di sovrapposizione

$$S_{i\alpha j\beta} = \langle i\alpha | j\beta \rangle = \int \phi_{i\alpha}^* \phi_{j\beta} d\mathbf{r} \quad (3.4.5)$$

la quale, nel caso generale in cui le funzioni ϕ non formano una base ortonormale, non coinciderà con la matrice identica. Nella 3.4.4 H è la matrice Hamiltoniana, con componenti

$$H_{i\alpha j\beta} = \langle i\alpha | H | j\beta \rangle = \int \phi_{i\alpha}^* H \phi_{j\beta} d\mathbf{r} \quad (3.4.6)$$

La caratteristica cruciale del modello TB è che gli orbitali sono centrati nelle posizioni degli atomi del reticolo e decadono rapidamente allontanandosi da questi. Quindi gli elementi delle

matrici \mathcal{S} e H sono non nulli solo per $|i - j|$ inferiore a una certa soglia di *cutoff*. Nel grafene, ciascun atomo ha 3 primi vicini, 6 secondi vicini e 3 terzi vicini. In base all'accuratezza desiderata, nel modello questi livelli di prossimità (e di interazione) possono essere progressivamente trascurati.

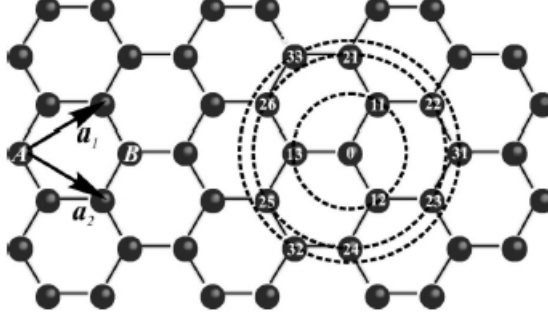


Figura 12: Nella grafite, ciascun atomo (A_0) ha 3 primi vicini (B_{1i}), 6 secondi vicini (A_{2i}) e 3 terzi vicini (B_{3i}). Notare gli atomi della base nelle posizioni denotate A e B.

La prima formulazione del modello TB per il grafene fu data da Wallace nel 1947 [R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947)], il quale trascurò la sovrapposizione delle funzioni di base centrate su atomi differenti, ma considerò interazioni degli orbitali p_z fino ai secondi vicini. Nel calcolo di Wallace la 3.4.1 assume la forma

$$\psi = \phi_1 + \lambda \phi_2 = \sum_A X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) e^{2\pi j \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_A} + \lambda \sum_B X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) e^{2\pi j \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B} \quad (3.4.7)$$

dove la somma \sum_A (\sum_B) si estende all'atomo di base A (B) e a tutti gli atomi che differiscono da esso per un vettore del reticolo reciproco, mentre X è l'orbitale normalizzato $2p_z$ relativo all'atomo isolato.

Un calcolo successivo di Saito e collaboratori (1998) tenne in conto la matrice di sovrapposizione \mathcal{S} , ma considerò interazioni degli orbitali p_z limitatamente ai primi vicini [R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial, London, 1998)].

Seguendo l'approccio di Saito, a partire dall'Hamiltoniana \mathcal{H} e dalla matrice di sovrapposizione \mathcal{S} il calcolo degli autovalori fornisce per la dispersione dell'energia

$$E_{2D}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{f(\mathbf{k})}}{1 \mp s_0 \sqrt{f(\mathbf{k})}} \quad (3.4.8)$$

dove

$$f(\mathbf{k}) = f(k_1, k_2) \equiv 3 + 2 \cos(2\pi a k_1) + 2 \cos(2\pi a k_2) + 2 \cos[2\pi a(k_1 - k_2)]$$

L'integrale di trasferimento γ_0 (*transfer integral*) esprime l'energia di interazione tra orbitali p_z di atomi primi vicini. Il parametro s_0 esprime l'effetto di sovrapposizione. Una stima dei parametri è $2.5 < \gamma_0 < 3$ eV, $s_0 < 0.1$, $\epsilon_{2p} = 0$ eV. Una prima semplificazione consiste nel trascurare s_0 . In tal caso, usando la 3.3.5, l'equazione 3.4.8 può essere riscritta

$$E_{2D}^{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3} k_x a}{2}\right)} \quad (3.4.9)$$

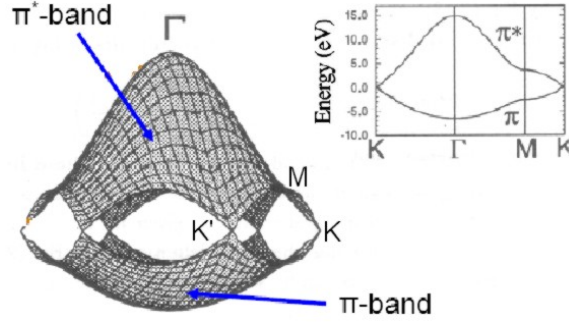


Figura 13: Curve di dispersione del grafene calcolate nell'approssimazione del modello TB e considerando solamente le interazioni degli atomi primi vicini. ($\gamma_0 = 3.033 \text{ eV}$). Le due bande si toccano in 6 punti, vertici di un esagono che è la prima zona di Brillouin. Il grafico a destra rappresenta $E(\mathbf{k})$ lungo le direzioni dei tre lati del triangolo ΓKM .

La superficie inferiore rappresenta l'energia massima della banda di legame π . La superficie superiore rappresenta l'energia minima della banda di anti-legame π^* .

A causa della periodicità del reticolo reciproco la rappresentazione di $E(\mathbf{k})$ non si estende al di fuori della prima zona di Brillouin.

Le due bande si toccano in 6 punti, vertici di un esagono che è la prima zona di Brillouin. Di questi punti, ai quali si riduce di fatto la superficie di Fermi del grafene intrinseco, solo i due punti $\mathbf{K} = (\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a})$ e $\mathbf{K}' = (\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a})$ sono veramente indipendenti, dato che tutti gli altri sono rimappati su di essi sommando un vettore del reticolo reciproco. Essi sono detti *punti di Fermi*. Possiamo facilmente verificare che in essi la 3.4.9 si annulla.

Intorno a ciascun punto di Fermi \mathbf{K} , per $|E - E_F| < 1 \text{ eV}$ la 3.4.9 può essere linearizzata con le superfici coniche

$$E_{2D}^{\pm}(\mathbf{k}) \simeq \pm \hbar v_F |\mathbf{k} - \mathbf{K}| \quad (3.4.10)$$

dove compare la *velocità di Fermi* $v_F = \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2\hbar} \approx 8 \times 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

La 3.4.10 è perfettamente analoga al cono di luce in una teoria relativistica.

Per $T = 0 \text{ K}$ tutti gli elettroni occupano interamente la banda di valenza π , mentre la banda di conduzione π^* è completamente vuota. Tipicamente questo vale per i semiconduttori. Dato che la funzione densità degli stati \mathcal{D} è nulla in $E = E_F$, possiamo dire che *ciascuno strato 2D della grafite è un semiconduttore, ma con $E_g = 0$!* Rispetto al grafene la grafite ha un carattere più metallico, perchè l'interazione tra gli strati di grafene fa sì che le bande si sovrappongano parzialmente e a $T = 0 \text{ K}$ entrambe sono parzialmente occupate.

3.5 Relazioni di dispersione 1D del nanotubo

Passando dal grafene 2D al tubo 1D, il ripiegamento del grafene introduce un ulteriore livello di quantizzazione dovuto al confinamento degli elettroni attorno alla circonferenza del tubo (modi trasversali), in maniera tale che ciascuna banda del grafene viene suddivisa in un certo numero di sottobande 1D, con stati permessi corrispondenti a sezioni della struttura a bande del grafene. Se le sezioni passano su un punto di Fermi della zona di Brillouin del grafene il nanotubo ha carattere metallico, altrimenti il nanotubo è semiconduttivo. Vediamo come ciò avviene.

Quando avvolgiamo il foglio di grafene per formare il SWNT, \mathbf{C} diventa il diametro, \mathbf{T} diventa l'unico vettore di base e il rettangolo $ABB'A'$ diventa la cella unitaria del reticolo (1D) del nanotubo.

Sia

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$$

In coordinate cartesiane (3.3.1)

$$\mathbf{T} = \frac{\sqrt{3}a}{2}(t_1 + t_2)\hat{\mathbf{x}} + \frac{a}{2}(t_1 - t_2)\hat{\mathbf{y}}$$

Dato che $\mathbf{T} \perp \mathbf{C}$, le pendenze di questi vettori sono di segno opposto e in relazione inversa. Imponendo questa condizione otteniamo

$$t_1(2n + m) + t_2(2m + n) = 0 \quad (3.5.1)$$

e in definitiva

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$$

Il divisore

$$d_R = \gcd(2m + n, 2n + m) = \begin{cases} \gcd(n, m) & \text{se } n - m \text{ non è divisibile per } 3 \\ 3\gcd(n, m) & \text{se } n - m \text{ è divisibile per } 3 \end{cases}$$

garantisce che \mathbf{T} sia davvero il più piccolo dei vettori le cui componenti soddisfano la relazione 3.5.1. L'area della cella unitaria è

$$|\mathbf{C} \times \mathbf{T}|$$

Il numero di celle primitive di grafene per cella unitaria del nanotubo è

$$N = \frac{|\mathbf{C} \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = |nt_2 - mt_1| = 2 \frac{n^2 + m^2 + nm}{d_R}$$

Ad esempio, per un CNT (10, 5) è $N = 70$.

Se la cella unitaria del nanotubo contiene N esagoni (e quindi $2N$ atomi) la cella del reticolo reciproco del nanotubo è N volte più piccola di un singolo esagono.

Quando un vettore dello spazio reale viene moltiplicato scalarmente per un vettore del reticolo reciproco, otteniamo sempre un multiplo intero di 2π . Considerando i vettori del reticolo reciproco \mathbf{K}_C e \mathbf{K}_T , diretti rispettivamente come \mathbf{C} e \mathbf{T} , dobbiamo avere

$$\mathbf{K}_C \cdot \mathbf{C} = 2\pi \quad \mathbf{K}_C \cdot \mathbf{T} = 0 \quad \mathbf{K}_T \cdot \mathbf{T} = 2\pi \quad \mathbf{K}_T \cdot \mathbf{C} = 0$$

da cui si ricava

$$\mathbf{K}_C = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_T = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2) \quad (3.5.2)$$

Vettori d'onda che differiscono per $N\mathbf{K}_C$ sono equivalenti, a causa delle condizioni periodiche al contorno. La prima zona di Brillouin del CNT è parallela a \mathbf{K}_T , il vettore d'onda corrispondente a \mathbf{T} . Il CNT è un sistema 1D e infatti la prima zona di Brillouin è un semplice segmento (WW'), e \mathbf{K}_T è un vettore del reticolo reciproco del CNT. Gli N vettori

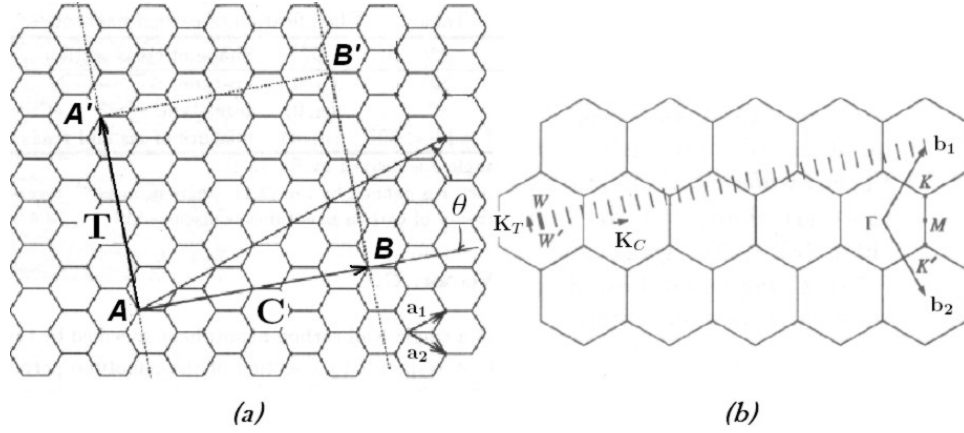


Figura 14: (a) - reticolo (4,2) e cella unitaria del CNT ($ABB'A'$); (b) - prima zona di Brillouin del grafene (esagono) e del CNT (segmento $\overline{WW'}$). $N = 28$.

$$\mathbf{k} = i\mathbf{K}_C \quad i = 1 \dots N$$

determinano invece N vettori d'onda discreti. In altre parole la funzione d'onda $\psi(\mathbf{r})$ dell'elettrone in π deve soddisfare la condizione $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{C}) = \psi(\mathbf{r})$, e quindi i vettori d'onda permessi devono soddisfare $\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi i$. ψ risulta essere discreta a N valori nella direzione della circonferenza e continua nella direzione dell'asse del tubo.

Ciò significa che vi saranno N bande di energia 1D, ciascuna con una sua coppia di curve di dispersione $E_{1D}^{i\pm}(k)$, sezioni delle superfici di dispersione 2D del grafene lungo la retta

$$k \frac{\mathbf{K}_T}{|\mathbf{K}_T|} + i\mathbf{K}_C \quad k \in \mathbb{R}, \quad i = 1 \dots N$$

Quindi

$$E_{1D}^{i\pm}(k) = E_{2D}^{\pm}(k \frac{\mathbf{K}_T}{|\mathbf{K}_T|} + i\mathbf{K}_C) \quad (3.5.3)$$

Le curve di dispersione mostrano come l'energia degli elettroni varia con il vettore d'onda k (scalare). Ciascuna curva corrisponde a una sottobanda quantistica di conduttanza.

3.6 Criterio di Wilder

Nel SWNT a $T = 0 \text{ K}$, stati con $E > E_F$ sono completamente vuoti mentre stati con $E < E_F$ sono completamente occupati. Nel tubo Armchair (5,5) e nel zigzag (9,0), è sufficiente una piccolissima quantità di energia per portare un elettrone su uno stato non occupato. Questi nanotubi hanno carattere metallico. Per un tubo zigzag (10,0) la gap è decisamente maggiore. Questo nanotubo è semiconduttore. Esiste un criterio semplice per distinguere le due classi? Sempre nell'approssimazione *1D tight binding*, Wilder e altri hanno dimostrato che i SWNT perfetti sono metallici o semiconduttivi in base al seguente criterio:

se $n - m = 3l$, con $l \geq 0$ il SWNT è metallico, e $E_g = 0 \text{ eV}$

se $n - m \neq 3l$, con $l \geq 0$ il SWNT è semiconduttivo, e $E_g \sim 1 \text{ eV}$

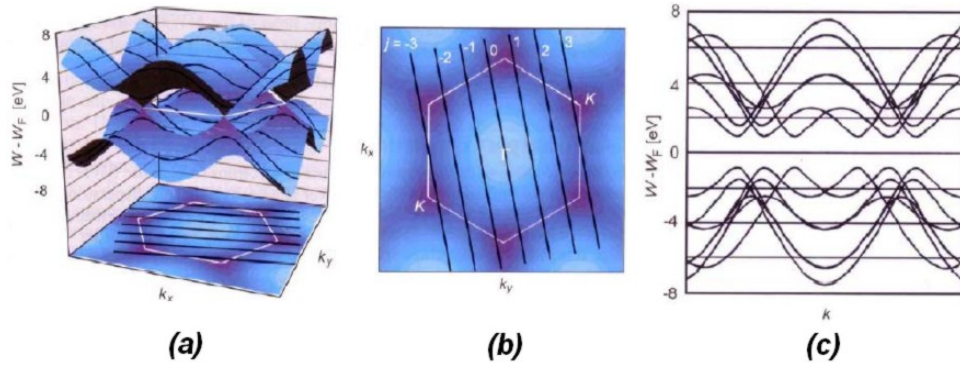


Figura 15: Le curve di dispersione 1D per il CNT, qui un (4,2), sono sezioni delle superfici di dispersione 2D del grafene. In questo caso le linee non passano per i punti K , quindi $E_g > 0$.

Notiamo che il gruppo dei metallici comprende anche i SWNT Armchair ($n = m$). Se i tubi sono formati con valori casuali di n e m , circa $\frac{2}{3}$ saranno semiconduttivi e $\frac{1}{3}$ metallici. Sperimentalmente si trova che in effetti il 30-40% dei SWNT sono metallici. Per quanto riguarda i MWNT, questi sono quasi sempre metallici, infatti è sufficiente che uno solo dei SWNT costituenti sia metallico perchè l'intero tubo sia metallico. In generale la chiralità non può essere controllata al momento della sintesi.

Per i SWNT semiconduttivi l'energia di Fermi E_g dipende dal diametro d secondo la relazione

$$E_g = \frac{4\hbar}{3d} v_F = \frac{4\hbar}{3d} \left(\frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2\hbar} \right) = \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d} \quad (3.6.1)$$

Con $\gamma_0 \simeq 2.7 \pm 0.1$ eV, $a_{c-c} \simeq 0.142$ nm si ottiene $E_g \simeq 0.4 - 0.7$ eV.

Le osservazioni sperimentali di Odom, Huang e Lieber (1998) hanno confermato la 3.6.1.

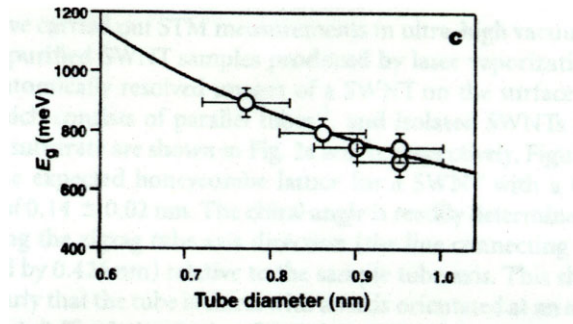


Figura 16: E_g diminuisce all'aumentare del diametro del CNT [Odom, Teri; et. al. Nature 391 p59 1998]

Gli autori predissero inoltre l'esistenza di una gap anche intorno al livello di Fermi dei tubi metallici. Si pensò che ciò fosse dovuto al fatto che l'incurvamento del foglio di grafene quando forma il nanotubo riduce la sovrapposizione degli orbitali π , determinando uno spostamento dei punti di Fermi rispetto alle posizioni valide nel piano, in modo tale che le sottobande 1D non passano più per essi, e si apre una gap. In seguito ciò è stato confermato sperimentalmente da Wilder e altri. Riguardo alla possibile causa di questa gap, anche interazioni elettrone-elettrone e l'effetto Peierls sono stati invocati (nel 1930, Peierls aveva mostrato che fili metallici 1D sono sostanzialmente instabili e tendono a diventare semiconduttori), ma nessuno di questi fenomeni è stato finora documentato sperimentalmente nei SWNT.

L'entità di questa gap secondaria nei nanotubi metallici è poche decine di meV , è $\propto \frac{1}{d^2}$ e nei tubi Armchair è quasi completamente assente dato il loro elevato grado di simmetria (M.Ouyang e altri, Science 292, 702 (2001)).

E_g diminuisce anche all'aumentare della lunghezza del nanotubo, L . Il fatto che la gap possa essere regolata agendo sul diametro e la lunghezza del nanotubo, indipendentemente dal drogaggio, è un fatto insolito per i convenzionali semiconduttori a stato solido, ed è anche uno dei motivi di tanto interesse sui nanotubi.

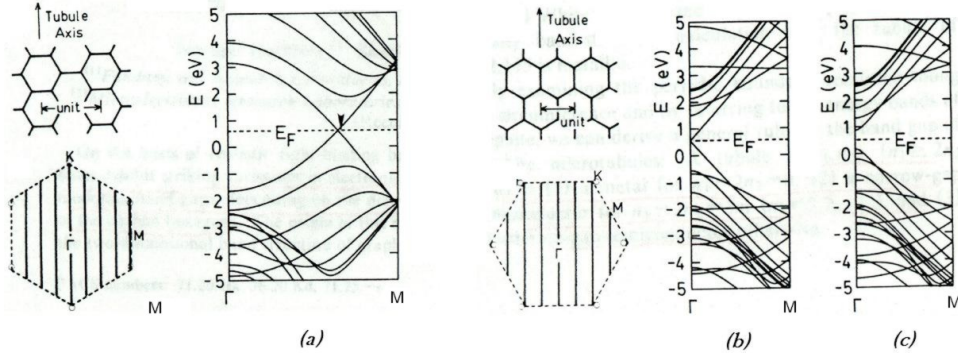


Figura 17: Bande di energia per un SWNT Armchair (a); Zigzag (9,0) (b); Zigzag (10,0) (c) [Hamado, Noriaka, et. al. Physical Review Letters 68(10) p1579 1997]

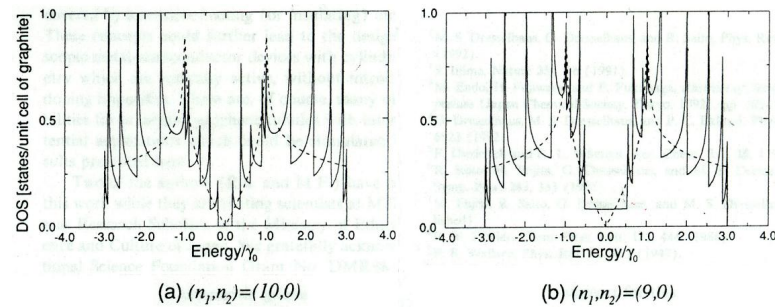


Figura 18: *Density of States* (DOS), \mathcal{D} . (a) - SWNT semiconduttivo; (b) - SWNT metallico [Saito, et. al. Applied Physics Letters 60(18) 1992]. Al livello di Fermi E_F , il livello più alto di energia degli stati occupati a 0 K, la funzione densità degli stati \mathcal{D} è finita per un tubo metallico, mentre è zero in un tubo semiconduttivo.

Al livello di Fermi E_F , il livello più alto di energia degli stati occupati a 0 K, la funzione termodinamica densità degli stati \mathcal{D} è finita per un tubo metallico (anche se molto piccola), mentre è zero in un tubo semiconduttivo.

3.7 Singolarità di Van Hove

Per $E > E_F$ si osservano picchi pronunciati nella $\mathcal{D}(E)$ di un SWNT per specifici valori di energia, le *singolarità di Van Hove* (VHS). Le singolarità nella si presentano in corrispondenza dei massimi o dei minimi di $E(\mathbf{k})$.

Le singolarità di Van Hove furono predette nel 1953 e da allora sono state osservate in molti esperimenti. Per un sistema in d dimensioni

$$\mathcal{D}(E) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int \delta(E - E(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (3.7.1)$$

che può essere riscritta come integrale di superficie sulla superficie $E = E(\mathbf{k})$

$$\mathcal{D}(E) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} dS \quad (3.7.2)$$

dove la quantità al denominatore è la velocità di gruppo. A causa delle simmetrie presenti nel cristallo, per certi momenti \mathbf{k} la velocità di gruppo si annulla. Sebbene ciò avvenga in tutte le dimensioni, nei sistemi 1D e 2D porta a un integrando divergente. In base al teorema di M.Morse (1925), qualunque funzione di $n > 1$ variabili, periodica in esse, come è appunto $E(\mathbf{k})$, deve avere necessariamente un certo numero di punti di sella, numero dipendente solamente da n . Sono questi punti di sella nelle curve di dispersione del CNT che determinano le singolarità di Van Hove. Nei sistemi 1D, quali appunto sono i CNT,

$$\lim_{E \rightarrow E_n} \mathcal{D}(E) \sim \frac{1}{\sqrt{E - E_n}} \quad (3.7.3)$$

Le singolarità di Van Hove marcano l'inizio delle diverse sottobande di energia. L'osservazione sperimentale delle VHS (con STS) sui CNT sono la conferma diretta che questi sistemi sono dei veri conduttori 1D.

3.8 Conduttanza del nanotubo

Abbastanza presto nella ricerca sui nanotubi, Thess e altri calcolarono la resistività delle corde di SWNT metallici dell'ordine di $10^{-4} \Omega \text{cm}$ a 300 K. Frank e altri riuscirono a ottenere una densità di corrente nel tubo maggiore di $10^7 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$. Successivamente, Phaedon Avouris ipotizzò che si potesse arrivare anche a $10^{13} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$.

Nel 1998, Stephan Frank e altri cercarono di misurare la conduttanza dei nanotubi MWNT [Stefan Frank et al., Science 280 1744 (1998)]. Usando un SPM, essi contattarono delicatamente fibre di nanotubi mediante superfici di Hg . Il nanotubo si comportava come un conduttore balistico (libero da *scattering*), in cui un multiplo di sottobande 1D trasporta la corrente. La conduttanza del MWNT variava man mano che altri nanotubi venivano contattati dal mercurio, indipendentemente dal diametro dei nanotubi, per incrementi di G_0 , pari a

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = \frac{1}{12.9 \text{ k}\Omega}$$

Il fattore 2 tiene in conto la degenerazione di spin degli elettroni. Stranamente si vide che il coefficiente per G_0 poteva essere sia intero che non intero, p.es. $0.5 G_0$.

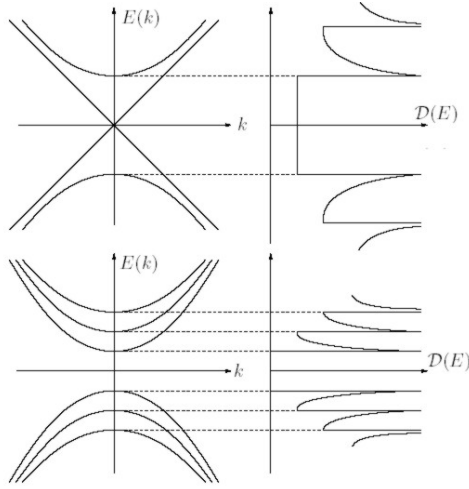


Figura 19: Singolarità di Van Hove in $\mathcal{D}(E)$ su un CNT metallico (sopra) e su un CNT semiconduttivo (sotto).

Nel 1999, Sanvito, Kwon, Tománek, e Lambert usarono la tecnica di scattering per calcolare la conduttanza ballistica dei MWNT [S.Sanvito, Y.. Kwon, D.Tománek, C.J. Lambert, *Fractional Quantum Conductance in Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. 84, 1974 (2000).].

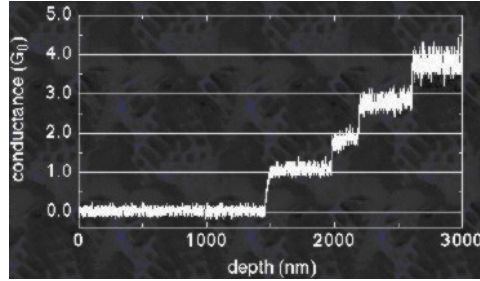


Figura 20: Conduttanza di un nanotubo di carbonio.

I loro risultati spiegarono gli strani valori misurati da Frank nel 1998. Essi affermarono che alcuni dei canali venivano bloccati da reazioni *inter-wall*. Queste reazioni nei MWNT ridistribuiscono la corrente in modo non uniforme tra i vari tubi.

Rispetto a conduttori metallici convenzionali, la resistenza dei CNT è indipendente dalla lunghezza e dal diametro. Ciò vale nella misura in cui il nanotubo è un vero conduttore ballistico, ed è stato effettivamente osservato per tubi di lunghezza anche di qualche μm . In generale, la *formula di Landauer-Buttiker* ci dice che

$$G = G_0 \sum_{i=0}^N T_i \quad (3.8.1)$$

dove T_i è la trasmissività relativa all' i -esimo canale conduttivo. Quando $T_i = 1$ gli elettroni non scatterano nel tubo, nè ai contatti. Se $T_i \neq 1$, ad esempio perchè la polarizzazione del nanotubo

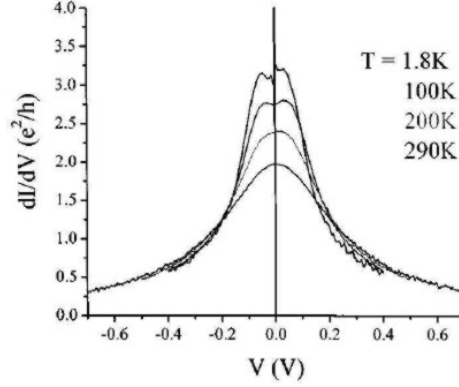


Figura 21: Conduttanza differenziale di un SWNT metallico. A basse temperature e polarizzazioni $\frac{dI}{dT}$ si avvicina a $2G_0$.

è intensa, occorre tenere conto dello scattering. Si può allora introdurre una lunghezza efficace di scattering l_{eff} , comprendente vari contributi secondo la

$$\frac{1}{l_{eff}} = \frac{1}{l_{el}} + \frac{1}{l_{ac}} + \frac{1}{l_{op}}$$

dove l_{el} è il libero cammino medio per scattering elastico, mentre l_{ac} e l_{op} sono il libero cammino medio per scattering anelastico rispettivamente con fononi acustici e ottici.

Nei SWNT metallici lo scattering anelastico dei portatori a bassa energia con fononi acustici non ne limita significativamente il libero cammino medio, infatti $l_{el} \simeq l_{ac} \simeq 1 \mu m$. Il nanotubo è quindi un conduttore ballistico. Quando invece la polarizzazione è forte e i portatori iniziano ad avere energie $> 180 meV$ predomina lo scattering con i fononi ottici essendo $l_{op} \simeq 20 - 30 nm$. La corrente inizia a saturare e il nanotubo può addirittura rompersi.

Per i SWNT semiconduttivi a basse polarizzazioni $l_{eff} \simeq 100 nm$, per i metallici $l_{eff} \simeq 0.1 - 1 \mu m$. Per i MWNT $l_{eff} \simeq 5 - 100 nm$. In generale per un SWNT sussistono tre possibili regimi di conduttività:

- regime ballistico 1D ($l_{el} \gg d, l_{el} > L$)
- regime quasi-ballistico 1D, o diffusivo 1D ($l_{el} \gg d, l_{el} < L$)
- regime diffusivo 2D ($l_{eff} \ll d$)

Il regime quasi-ballistico è diffusivo nella direzione dell'asse del tubo, ma è ballistico lungo la circonferenza.

La formula 3.8.1 ci dà solamente il contributo intrinseco di *bulk* del CNT alla conduttanza. Oltre a questo si deve tenere conto dei contatti (tipicamente si tratta di giunzioni Schottky metallo-nanotubo che oppongono una barriera di potenziale al passaggio dei portatori).

Il fatto che:

- il rapporto tra il diametro e la lunghezza del nanotubo possa assumere valori come $\simeq 10^4 - 10^5$
- d possa essere inferiore alla lunghezza d'onda di De Broglie $\lambda = \frac{h}{mv}$

- l_{el} possa essere molto maggiore della costante reticolare a (anche diversi μm)

sono i criteri normalmente citati in letteratura per considerare i SWNT metallici dei conduttori 1D ideali (*quantum wires*), cioè conduttori con solo pochi canali di conduzione. In un sistema 1D le interazioni coulombiane determinano un gas elettronico fortemente correlato, in cui le interazioni elettrone-elettrone non possono essere trascurate. Gli elettroni di conduzione non sono rappresentati come il classico liquido di Fermi valido per i solidi conduttivi 3D, ma come un *liquido di Luttinger* (LL). Diversamente, i MWNT sono qualcosa di intermedio fra sistemi 1D e 2D.

Per un SWNT metallico perfetto, vicino al livello di Fermi ci sono solo due canali di conduttanza 1D, corrispondenti ai due punti di Fermi \mathbf{K} e \mathbf{K}' . Quindi $G = 2G_0 = \frac{4e^2}{h}$. In teoria, per un MWNT i canali sono di più ($\simeq 10 - 20$) in quanto, ad esempio, come nella grafite, gli elettroni possono passare negli spazi *inter-wall*. In pratica però si osserva che il flusso di corrente si concentra maggiormente nel tubo più esterno, che di solito è quello realmente a contatto degli elettrodi. In generale, la conduttanza nei MWNT non è facilmente correlabile ai parametri geometrici del tubo, e ha un carattere che può variare dal metallico all'isolante.

La peculiare struttura a bande dei CNT, altamente simmetrica, dà a elettroni e lacune la stessa massa efficace, e quindi eguali mobilità. Questa mobilità è dell'ordine di $\mu_e \sim 10^5 \frac{cm^2}{Vs}$ (eccezionalmente elevata se confrontata con i $\sim 1800 \frac{cm^2}{Vs}$ del diamante, o i $\sim 1500 \frac{cm^2}{Vs}$ del Si).

3.9 Dipendenza dalla temperatura

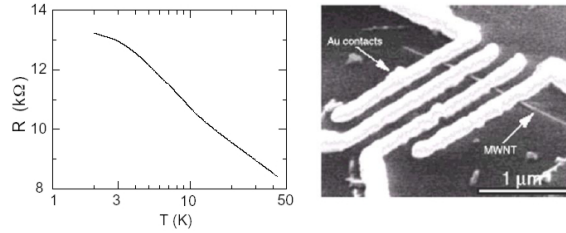


Figura 22: Resistenza in funzione di T misurata con la tecnica del *4-point Probe*. Un MWNT è contattato da 4 fingers di Au (spaziati di $350 nm$). La corrente passa dai contatti esterni e la tensione è misurata tra i contatti interni.

In un singolo MWNT l'andamento della resistenza con la temperatura $R(T)$ al di sotto di $1 - 4 K$ tende a saturare verso un valore che è 2-3 volte quello che si ha a temperatura ambiente.

Assumiamo inizialmente che il trasporto elettronico nel CNT sia un semplice trasporto diffusivo 2D, proprio come in un foglio di grafene. La lunghezza di scattering elastico degli elettroni sia $l_{el} \ll \pi d$. Trascuriamo inoltre la quantizzazione del vettore d'onda lungo la circonferenza del tubo, che porta alle sottobande 1D. Sotto queste ipotesi l'energia degli stati elettronici è data da (confronta con 3.4.10)

$$E(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|$$

dove \mathbf{k} è il vettore d'onda 2D misurato rispetto ai due vertici indipendenti della prima zona di Brillouin, \mathbf{K} e \mathbf{K}' . Con $E_F = 0$ e assumendo $v_F \simeq 10^6 \frac{m}{s}$, la densità degli elettroni risulta essere

$$n_{2D}(E) = \frac{2E}{\pi(\hbar v_F)^2}$$

Usando la *relazione di Einstein*

$$\sigma_{2D} = e^2 n_{2D} D$$

che lega la conducibilità alla costante di diffusione $D = \frac{v_F l_e}{2}$ e alla DOS, si ottiene

$$\sigma_{2D} = \left(\frac{2e^2}{h}\right) \frac{El_e}{hv_F} = G_0 \frac{El_e}{hv_F}$$

All'equilibrio termico $E = k_B T$, quindi $R \propto T^{-1}$. Tuttavia, anche se R aumenta al diminuire di T , la relazione sperimentale non sembra essere quella calcolata. Inoltre, usando $L = 350 \text{ nm}$, $T = 4 \text{ K}$, $d = 20 \text{ nm}$, $R = 10 \text{ k}\Omega$, si trova un valore $l_e \approx 13 \text{ }\mu\text{m}$ troppo grande per essere compatibile con l'ipotesi di diffusione bidimensionale. Per di più $l_e \gg L$.

La soluzione sta nel correggere il modello tenendo in conto la periodicità del cristallo sulla circonferenza del nanotubo. Per $T \rightarrow 0$ non è più $n_{2D} = 0$ (come nel grafene), ma n_{2D} tende a un valore costante in un range di energia $|E - E_F| < \frac{1}{2} \Delta E_{sb}$, dove $\Delta E_{sb} \approx 100 \text{ meV}$ per il tubo più esterno del MWNT. Con questa correzione si ottiene, più realisticamente, $l_e \approx 50 \text{ nm}$.

In definitiva, anche per spiegare la dipendenza della conduttanza dalla temperatura non è possibile trascurare la natura 1D del trasporto e l'esistenza di sottobande di conduttanza quantistiche.

3.10 Differenze tra SWNT e MWNT

Se trascuriamo i tubi interni di un MWNT (il trasferimento di elettroni per effetto tunnel tra questi tubi interni è largamente soppresso per un certo numero di ragioni), la differenza principale tra un SWNT e un MWNT sta nel diametro esterno. I SWNT hanno $d \approx 1 - 2 \text{ nm}$ mentre per i MWNT $d \approx 10 - 40 \text{ nm}$. Questa differenza si traduce in energia: $E_g \approx 1 \text{ eV}$ per un SWNT semiconduttivo di diametro 1 nm ; $E_g \approx 0.1 \text{ eV}$ per un MWNT di diametro 10 nm .

Passando la punta di un AFM lungo un CNT polarizzato, Bachtold ha misurato la resistenza intrinseca e la resistenza di contatto di SWNT e MWNT (A. Bachtold e altri, Phys. Rev. Lett. 84, 6082 (2000)). Gli autori hanno dimostrato che la resistenza nei SWNT metallici era solamente quella di contatto, quindi in questi tubi il trasporto è ballistico su più di $1 \text{ }\mu\text{m}$, anche a temperatura ambiente. Nei MWNT invece si è misurata una caduta lineare di tensione lungo il tubo, e resistenza di contatto trascurabile, sicché in questi tubi il trasporto è perlopiù diffusivo, con una resistenza specifica pari a $\frac{R}{L} \sim 10 \frac{\text{k}\Omega}{\mu\text{m}}$. Resta da capire quali siano le sorgenti di *backscattering* nei MWNT.

3.11 Microscopia e spettroscopia a scansione tunnel

Uno degli strumenti più determinanti nell'affermazione dei CNT come paradigma di ricerca scientifica e tecnologica è il microscopio a scansione tunnel (STM), che permette di risolvere su scala atomica la struttura superficiale dei nanotubi di carbonio.

Inventato da Binnig e Rohrer nel 1981, la STM è basata sull'effetto tunnel. Usando degli attuatori piezoelettrici è possibile posizionare la punta conduttiva del STM a pochi *angstrom* dalla superficie di un substrato conduttore (metallo, semiconduttore o superconduttore). A queste distanze le funzioni d'onda di entrambi si sovrappongono, in modo tale che applicando una tensione di polarizzazione tra la punta e il substrato gli elettroni hanno una probabilità finita di passare dall'una all'altro, dando luogo a una corrente misurabile. Questa corrente può essere calcolata usando la teoria delle perturbazioni e si trova essere proporzionale alla densità degli stati di superficie al livello di Fermi [J. Tersoff e D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 50, 1998 (1983); Phys. Rev. B 31, 805 (1985)]. Oltre a ciò la STM ha importanti potenzialità di costruzione e manipolazione di dispositivi nanoscopici.

Accanto alla STM esiste il microscopio a forza atomica (AFM), dove la punta è connessa a un cantilever di cui viene misurata la deflessione. Il vantaggio della AFM sta nella possibilità di esaminare anche superfici non conduttive.

Per misurare le proprietà elettroniche dei CNT con risoluzioni a basse temperature ($T < 10\text{ K}$) dell'ordine di 1 meV , la tecnica più promettente è la spettroscopia a scansione tunnel (STS). Con indagini combinate STM e STS sullo stesso tubo è possibile misurarne il diametro e la chiralità e correlare queste informazioni alle proprietà elettroniche del tubo. In questo modo sono stati confermati molti dei risultati teorici richiamati in questo documento.

4 Tecniche di crescita e purificazione

4.1 Scarica ad arco

I CNT qualitativamente migliori sono sintetizzati generando una scarica continua ad arco di $50 - 100\text{ A}$ tra due elettrodi di grafite, in atmosfera di He a 400 mBar (*arc discharge*). In corrispondenza del catodo atomi di C evaporano, a causa dell'elevata temperatura, e si producono per crescita i nanotubi. Con questa tecnica, già utilizzata per produrre il C_{60} , è possibile sintetizzare sia MWNT che SWNT. Per produrre i SWNT si devono usare dei catalizzatori magnetici, o aggiungere particolari metalli all'anodo (Co, Ni).

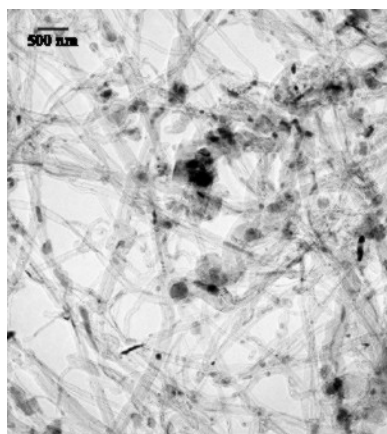


Figura 23: Immagine TEM dei CNT appena sintetizzati, mescolati a sottoprodotti che devono essere separati (K.A.Dunn, 2004).

Un passaggio successivo è la purificazione da residui di grafite, carbonio amorfo, residui di metallo catalizzatore, pezzi incompleti di nanotubi, fullereni, ecc. mediante filtraggio (p.es. centrifugazione), ossidazione controllata ad alta temperatura ($\simeq 3000^\circ\text{C}$), trattamento con acidi (p.es. acido nitrico), ecc. I CNT prodotti sono abbastanza rettilinei, con lunghezze fino a $50\text{ }\mu\text{m}$ e diametri tipici di $\simeq 10\text{ nm}$.

4.2 CVD

La deposizione da fase vapore, o CVD (*Chemical Vapor Deposition*), per la produzione di SWNT e MWNT, nota sin dagli anni '50, prevede la crescita per dissociazione termica di gas organici (p.es. CH_4 , acetilene, etilene, o altri gas contenenti C), su un substrato (SiO_2), in presenza di metalli di

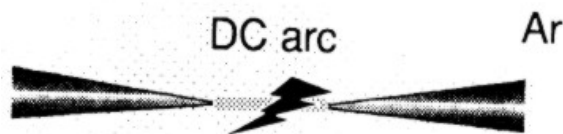


Figura 24: Scarica ad arco, 3900 K, in Ar a 92 atm (da Roger Bacon, 1960)

transizione (*Fe*, *Co*, *Ni*, *Si*, *Co/Mo* ecc.) in forma solida (nano-cristalli) o aeriforme (*ferrocene*), che fungono da catalizzatori a 600–900 °C. La dissociazione degli idrocarburi gassosi è anche detta *condensazione aromatica*. All'interno del reattore, il tubo inizia a formarsi attorno a una particella catalizzatrice, per poi crescere progressivamente con una velocità $\sim 10 \frac{\mu m}{s}$, sempre mantenendo la particella di metallo sulla punta. Eventualmente questa particella può rappresentare il contatto metallico finale a una estremità del tubo. Il diametro del tubo, tipicamente un MWNT, dipende dalla grandezza della particella, e può raggiungere $\simeq 100 \text{ nm}$. Quando il catalizzatore è in fase gassosa, molecole di catalizzatore possono rimanere intrappolate all'interno del tubo.

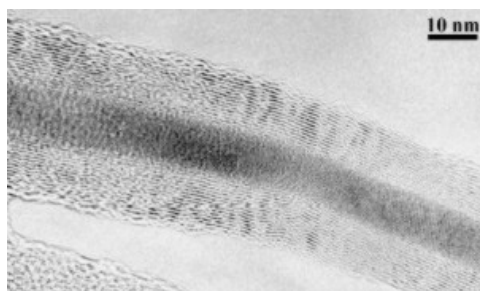


Figura 25: MWNT con molecole di *Fe* catalizzatore incapsulate all'interno (K.A. Dunn).

L'ispezione con TEM rivela normalmente un gran numero di difettosità su questi tubi. La sintesi catalitica produce nanotubi più disordinati rispetto a quelli formati con scarica ad arco, ha però il vantaggio di consentire la produzione in grandi quantità. Nel 1996 si è scoperto che in questo modo si possono produrre anche SWNT. Altri vantaggi della CVD sono l'economicità e la possibilità di creare i nanotubi direttamente sul substrato desiderato.

La direzione di crescita può essere controllata mediante l'applicazione di un intenso campo elettrico, con conseguente formazione di plasma (*plasma enhanced CVD*). Questo permette di realizzare fasci di tubi ad es. perpendicolari al piano del substrato. Senza il plasma i nanotubi crescono in modo disorganizzato, come un mucchio di spaghetti.

Allo scopo di dirigere la formazione dei tubi laddove desiderato si stanno mettendo a punto tecniche di sintesi diretta (*directed synthesis*), consistenti, ad esempio, nel *patterning* del metallo catalizzatore, o del substrato. Ad esempio, se il catalizzatore è aeriforme, i tubi tendono a prodursi su una superficie di SiO_2 , ma non su una di *Si*. Il limite è ovviamente quello imposto dalle correnti tecniche fotolitografiche. Un'altra tecnica (*template-based synthesis*) consiste nel confinare la crescita in nanopori praticati su supporto metallico (p.es. Al_2O_3 anodizzato). Se il nanoporo è sagomato a Y, vi è la possibilità di creare una nanogiunzione.

Talvolta quello che viene prodotto sono fasci di tubi (*ropes*), sicché una successiva operazione di separazione dei tubi singoli è necessaria. Una tecnica è la sonicazione (*sonication*) in un surfattante

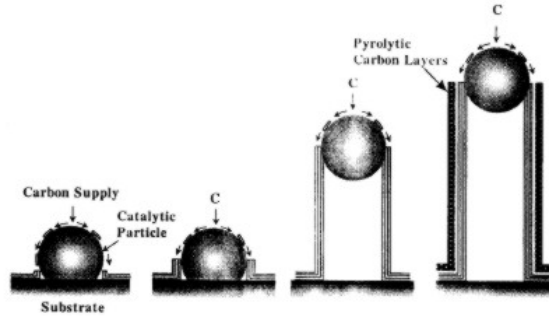


Figura 26: Sintesi per deposizione da fase vapore (CVD). Si noti anche l'aumento dello spessore delle pareti del tubo.

(*surfactant*). Il surfattante supera le forze di van der Waals che tengono uniti tubi nella corda. Un'altra tecnica prevede l'utilizzo della punta di un AFM.

4.3 Ablazione laser

Un terzo metodo, più costoso, consiste nella condensazione di atomi C da fase vapore mediante riscaldamento laser di un target di grafite, in presenza di gas inerte (*laser ablation*). Nel 1995, Smalley scoprì che con questa tecnica si potevano produrre SWNT con una resa dell'80%, molto maggiore di quanto poteva essere fatto con altre tecniche [A. Thess e altri, *Science* 273, 483 (1996)].

5 Parametri meccanici e strutturali

Le proprietà strutturali dei CNT all'equilibrio possono essere determinate con microscopi a sonda di scansione (SPM, *Scanning Probe Microscopy*), microscopi a scansione elettronica a effetto tunnel (STEM, *Scanning Tunneling Electron Microscope*) e microscopi a trasmissione elettronica (TEM, *Transmission Electron Microscope*). Tra gli strumenti di indagine fotofisici vi sono la *Resonant Raman Spectroscopy* (RRS) e la fotoluminescenza (PL).

- diametro medio per i SWNT: $d \simeq 1 - 2 \text{ nm}$
- distanza tra atomi di C opposti (linea 1): 0.283 nm
- analoga separazione tra atomi C (linea 2): 0.2456 nm
- distanza tra legami paralleli (linea 3): 0.245 nm
- distanza di legame (linea 4): $a_{c-c} \simeq 0.142 \text{ nm}$
- superficie per unità di massa: $> 1500 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
- energia di legame $C - C$: $\gamma_0 \simeq 2.5 \text{ eV}$
- gruppo di simmetria per un (10,10) (Armchair): C_{5V}
- reticolo delle corde (*ropes*): triangolare (2D)
- costante reticolare delle corde (*ropes*): 1.7 nm

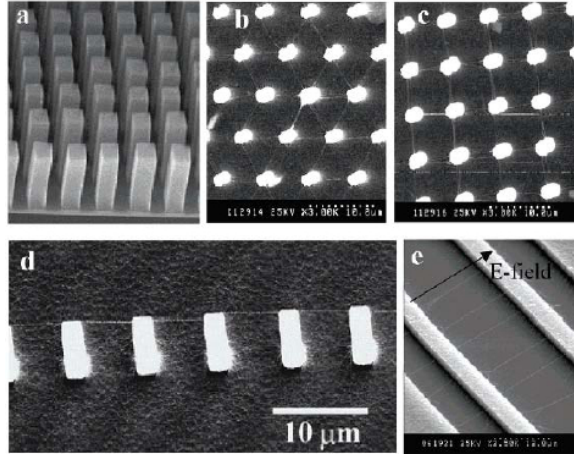


Figura 27: Immagini SEM di CNT sintetizzati con CVD. Notare il controllo dell'orientazione. (a) - ciascuna torre è un fascio di MWNT; (b,c,d,e) - reticoli di SWNT (i nodi di contatto sono in Si) [Dai, H., "Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties", Acc. Chem. Res., 2002, 35, 1035-1044]

5.1 Resistenza alla trazione e rigidità

Nel 2000, su un MWNT è stata misurata una forza di trazione massima σ_f (*Tensile Strength*) di 63 GPa [Min-Feng Yu et. al (2000), *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*, *Science* 287, 637-640]. In letteratura sono riportati valori $\sigma_f \simeq 10 - 150 \text{ GPa}$. L'acciaio ha valori ~ 50 volte inferiori (1.2 GPa).

Per quanto riguarda la rigidità dei SWNT, il modulo elastico (o modulo di Young) è $E \sim 1 \text{ TPa}$ (l'acciaio ha valori ~ 5 volte inferiori), mentre per un MWNT $E \sim 1.28 \text{ TPa}$. Questo valore scende a $\sim 100 \text{ GPa}$ se invece di un tubo singolo consideriamo un fascio di tubi avente diametro di $15 - 20 \text{ nm}$. In letteratura sono riportati valori $E \simeq 0.1 - 1.8 \text{ TPa}$.

Per un raffronto più significativo, questi valori devono essere combinati con la densità del materiale. Dato che i CNT hanno una densità bassa per un solido ($1.3 - 1.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), la sua resistenza specifica alla trazione è la più alta che si conosca ($48462 \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{g}}$). Per l'acciaio si ha $154 \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{g}}$.

5.2 Elasticità

I CNT sono estremamente elastici, grazie alla capacità dei legami sp^2 di re-ibridizzare quando i legami stessi vengono deformati. Un CNT può essere piegato, appiattito, ritorto senza che si rompa. I fasci di CNT (*ropes*) non sono così flessibili.

5.3 Corde di CNT

I nanotubi si allineano spontaneamente per formare delle corde (*ropes*), fasci coassiali di ~ 100 SWNT disposti ordinatamente in un reticolo triangolare, con costante reticolare $\approx 1.7 \text{ nm}$, tenuti insieme da forze di Van der Waals. Nel 1996, Thess e altri misurarono le proprietà delle corde di CNT.

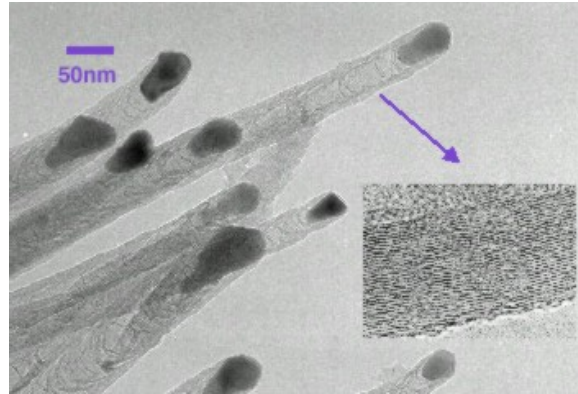


Figura 28: Immagini TEM di MWNT (15-30 walls).

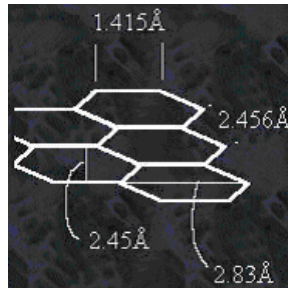


Figura 29: Dimensioni medie delle celle del reticolo.

La densità, il parametro reticolare e la spaziatura interstrato delle corde dipende dalla chiralità dei tubi. Tubi Armchair (10, 10) hanno parametro reticolare 1.678 nm , densità $1.33 \frac{g}{cm^3}$, distanza tra i tubi 0.338 nm . I tubi a zigzag (17, 0) hanno parametro reticolare 1.652 nm , densità $1.34 \frac{g}{cm^3}$, distanza tra i tubi 0.341 nm . Matrici di SWNT (12, 6) hanno parametro reticolare 1.652 nm e una densità $1.4 \frac{g}{cm^3}$. La distanza tra i tubi per $(2n, n)$ è 0.339 nm . Questa distanza è paragonabile a quella tra i fogli della grafite e alla distanza tra i tubi di un MWNT (0.34 nm). Le corde di CNT sono fortemente anisotrope.

5.4 Difettosità

ci sono tre tipi di difettosità che possono alterare le proprietà termiche, elettriche e meccaniche dei CNT

- difetti topologici
- reibridizzazione
- legami incompleti

Due importanti difettosità sono i pentagoni e gli esagoni. Un pentagono attrae un elettrone, mentre un ettagono respinge un elettrone. Due coppie ettagono-pentagono su una superficie di grafene (*difettosità di Stone Wales*) equivalgono a creare un *quantum dot*.

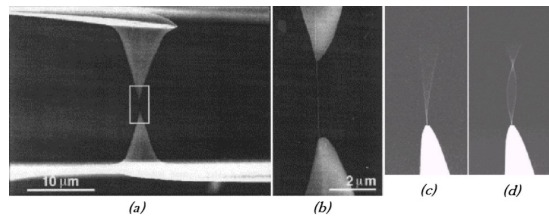


Figura 30: Test meccanici. (a) e (b) - Misura della trazione massima di un SWNT; (c) e (d) - Misura del modulo elastico su un MWNT

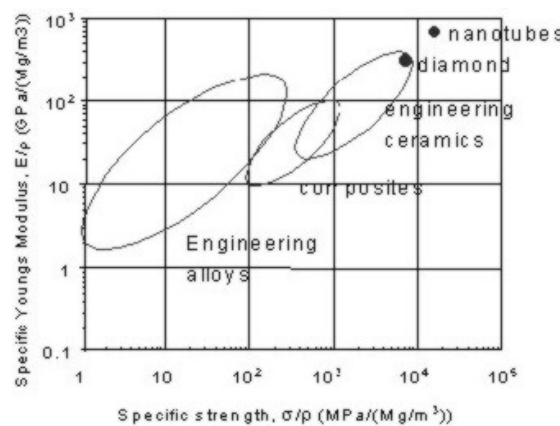


Figura 31: Valori specifici del Modulo di Young e della trazione massima per CNT e altri materiali.

Singole vacanze monoatomiche possono indurre proprietà magnetiche.

6 Applicazioni

Come ha detto Richard Smalley, inventore della tecnica di ablazione laser, “*These nanotubes are so beautiful that they must be useful for something*”.

La diffusione su larga scala dei SWNT nelle future nanotecnologie basate sul carbonio dipenderà dallo sviluppo di tecniche di sintesi meno costose di quelle attualmente disponibili (200\$/grammo).

Tra i potenziali ambiti applicativi dei CNT ci sono

- flat-panel display
- punte per *Scanning Probe Microscopes*
- sensori
- *quantum wires*
- nanorelays
- FET

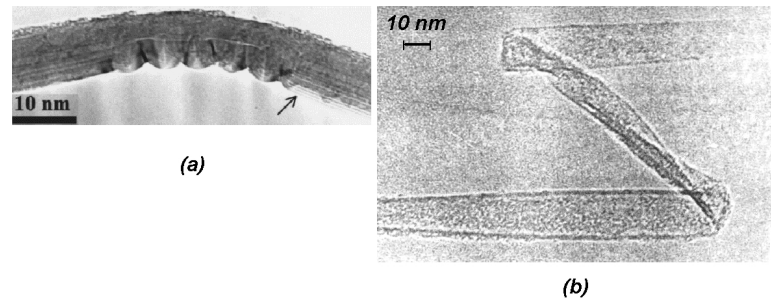


Figura 32: Immagini TEM della flessione di un MWNT. (a) - Pantano e altri (2004); (b) - da Ebbesen (ed.), *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, CRC Press, Boca Raton (1997)

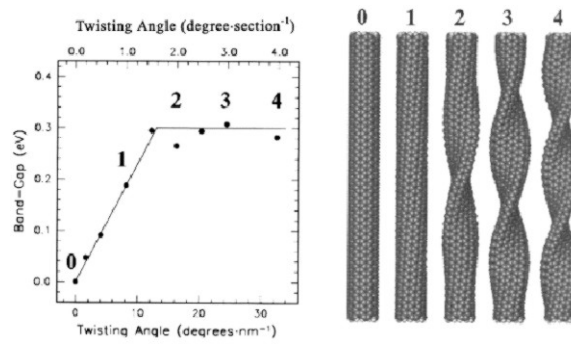


Figura 33: Torsione di un MWNT (J. Gil Sevillano, TECNUN).

- super-capacitors
- nanoelectronic devices (NEMS)
- hydrogen storage
- flash memory
- batterie
- celle combustibili
- emettitori di campo (ESEM)
- nano-attuatori

SWNT sono eccellenti conduttori di elettricità, quindi il primo elemento in un NEMS che essi possono realizzare è un filo elettrico (Dekker, et al., 1999).

6.1 CNT-FETs

SWNT sono stati usati per realizzare i primi FET molecolari (p.es. IBM, Delft e NEC). Questi transistor sono chiamati CNT-FETs.

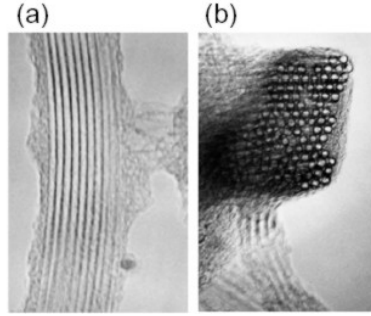


Figura 34: Immagini HRTEM (*High resolution transmission electron microscope*) di una corda di circa 100 SWNT.

Nei primi prototipi, un SWNT semiconduttivo è adagiato su uno strato di SiO_2 spesso ($\approx 100\text{ nm}$) cresciuto termicamente su un substrato di Si fortemente drogato di tipo p che funge da gate. Il nanotubo rappresenta il canale del FET ed è contattato alle estremità da due deposizioni metalliche di source e drain (p.es. Au , Ti , Pd). Lo spessore dell'ossido imponeva di usare elevate tensioni di gate ($\approx 10V$).

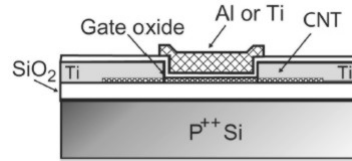


Figura 35: CNT-FET con gate sul top e ossido di gate sottile. Il Ti realizza ottimi contatti ohmici con in CNT mediante la formazione spontanea di legami TiC

SWNT intrinseci presentano una conduzione p -type (p-FET) se esposti all'ossigeno o all'aria, n -type altrimenti (n-FET). Ad esempio, proteggendo dall'esposizione all'aria solamente una metà del SWNT è stato possibile realizzare un gate logico NOT in tecnologia CMOS (Derycke, et al., 2001). Il drogaggio del SWNT con elementi donori (p.es. K) rende la conduzione decisamente n -type.

L'inversione del tipo di conduttività da p -type a n -type è stata ottenuta anche sottoponendo il nanotubo ad *annealing* sottovuoto.

E' anche possibile produrre una conduzione ambipolare. C'è da dire che nei primi esperimenti il comportamento di questi CNT-FETs erano molto eterogenei e le loro performance inaspettatamente basse. Una scoperta molto importante venne quando diversi gruppi misero in luce che l'effetto transistor della maggior parte dei dispositivi costruiti e testati fino a quel momento non era dovuto tanto alla variazione di conduttanza del nanotubo, ma alla variazione della resistenza di contatto drain-CNT e source-CNT! [J.Appenzeller e altri *Carbon Nanotube Electronics*, IEEE Trans. on Nanotech. 1, 184 (2002)]. Sono in particolare le barriere di Schottky metallo-semiconduttore a giocare il ruolo chiave, in quanto cambiando la tensione di gate tali barriere si modificano, modulando il passaggio di elettroni per effetto tunnel dai contatti al nanotubo e viceversa. Diventa pertanto decisivo scegliere il metallo e la geometria dei contatti. Ad esempio, contatti di Pd (metallo con una elevata funzione lavoro), la barriera Schottky risulta estremamente ridotta.

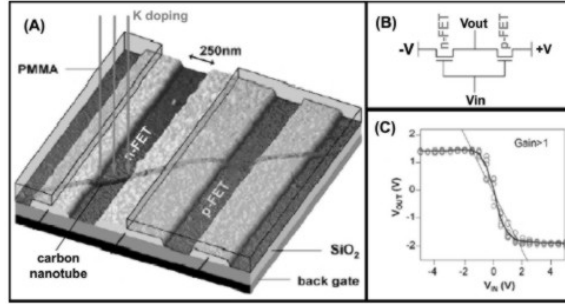


Figura 36: Circuito NOT realizzato con un singolo CNT. La metà p -FET è protetta da polimero PMMA (*poly methyl methacrylate*), mentre l'altra metà è drogata di tipo n per esposizione a K .

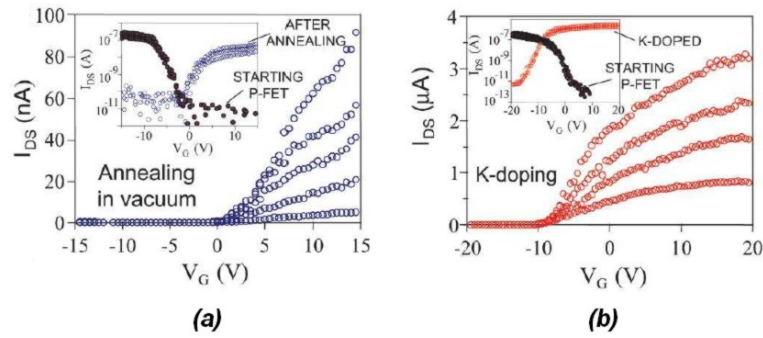


Figura 37: Inversione del tipo di conduttività da p -type a n -type per annealing (a) e per K -drogaggio (b).

I CNT-FETs realizzati più recentemente sembrano avere performance decisamente superiori a quelle dei transistor di Si di ultima generazione. La seguente tabella mostra un confronto.

6.2 Nanogiunzioni

Una coppia pentagono-ettagono permette la giunzione di due CNT di differente chiralità e diametro. Quindi è possibile costruire giunzioni MM, MS, SS.

6.3 Nanoattuatori

I MWNT possono esibire sorprendenti proprietà.

Ad esempio il CNT interno di un DWNT può scivolare sul CNT esterno, quasi senza frizione, creando un cuscinetto rotante o lineare atomicamente perfetto.[John Curnings et al. (2000), Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes, Science 289, 602-604].

	CNT FET Seidel (2004)	TriGate Doyle (2003)	FinFET Yu (2002)	SON Harrison (2003)
Channel Material	CNT	Si	Si	Si
Drive Voltage [V]	1.0	1.3	1.2	0.9
Drive Current [$mA/\mu m$]	2.4-6.4	0.88	0.72	0.914
Transconductance [$\mu S/\mu m$]	2640-6430	920	900	1170
Subthreshold Slope [mV/dec]	105	69.5	101	70
On Resistance [$\Omega/\mu m$]	155-425	1480	1667	985
Gate Length [nm]	600	60	10	70
Gate Oxide Thickness [nm]	8	1.5	1.7	2
Off Current [$nA/\mu m$]	22	120	20	1

Figura 38: Parametri a confronto per un CNT-FET e diversi tipi di *Si*-FET. I valori sono scalati rispetto al diametro del nanotubo o alla lunghezza del canale.

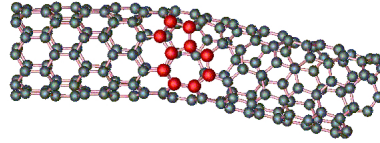


Figura 39: Nanogiunzione.

6.4 Giunzioni CNT-CNT

Le giunzioni CNT-CNT si dividono in due tipi: contatti incrociati (*crossed tube junction*), in cui la connessione avviene per contatto tra due tubi incrociati, e contatti sul tubo (*on tube junction*), in cui la connessione avviene per mezzo di legami chimici.

Lo svantaggio delle giunzioni incrociate è che queste comportano la deformazione del tubo, sicchè la conduzione ballistica può risultare compromessa. Il contatto avviene per effetto tunnel, proprio come avviene tra i tubi di una *rope*.

La teoria predice che i contatti sul tubo a X, a Y e a T sono possibili, anche se non completamente caratterizzati dal punto di vista delle proprietà di trasporto. Giunzioni SWNT X sono state ottenute sovrapponendo due SWNT e irraggiandoli nel punto di incrocio a 800°C con un fascio da 1.25 MeV, $10 \frac{A}{cm^2}$, 100 nm di diametro, in un TEM. Controllando le condizioni di irraggiamento è stato possibile rimuovere uno dei bracci per creare giunzioni Y o T [M. Terrones e altri *Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes*. Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 075505-1].

Le nanogiunzioni a Y e gli anelli che è possibile creare unendo due Y si discostano dalle caratteristiche del tubo semplice in modi diversi e ancora non ben chiariti. In funzione della topologia si osservano in genere la diminuzione dei canali di conduttanza vicino a E_F , effetti quantistici di interferenza costruttiva e distruttiva, l'effetto Aharonov-Bohm.

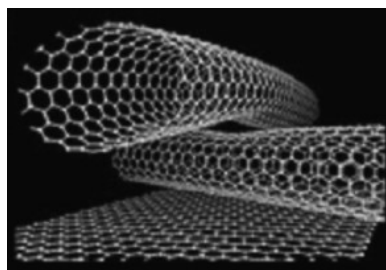


Figura 40: Giunzione incrociata (*crossed tube junction*). Il contatto può essere reso più efficace applicando una pressione, p.es con la punta di un AFM [T. Hertel e altri *Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces*. Phys. Rev., B 1998, 58].

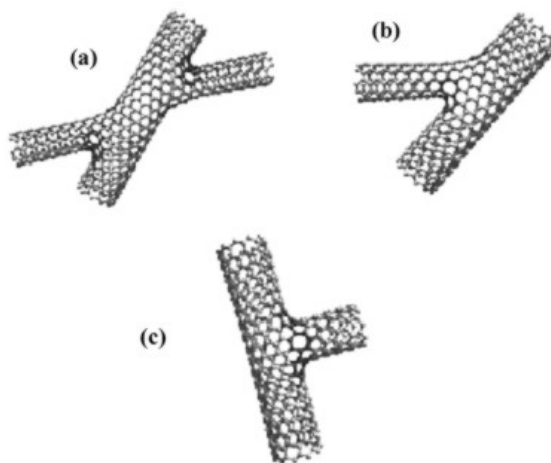


Figura 41: Giunzioni su tubo (*on tube junction*) (a) - a X; (b) - a Y; (c) - a T. [R. Vajtai e altri *Building carbon nanotubes and their smart architecture*. Smart Mater. Struct. 2002, 11, 691].

Riferimenti bibliografici

- [1] M.Endo, M.S.Dresselhaus *Carbon Fibers and Carbon Nanotubes*, 2000.
- [2] S.Reich, J.Maultzsch, C.Thomsen *Tight-binding description of graphene*, PHYSICAL REVIEW B 66, 035412 (2002).
- [3] A.E.Kaloyeros, K.A.Dunn, A.T. Carlsen *Carbon Nanotube Interconnects*, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (2004).
- [4] A.Latgé, R.B.Muniz, D.Grimm *Carbon Nanotube Structures: Y-Junctions and Nanorings*, Brazilian Journal of Physics, vol. 34, no. 2B, June, (2004).
- [5] E.Di Zitti, D.Ricci, D.Caviglia *Nanotecnologie e ICT: potenzialità e prospettive*, Mondo Digitale n.3 - settembre 2004.
- [6] K.Ghosh *Electronic Band Structure of Carbon Nanotubes*, Stanford University - 2005.

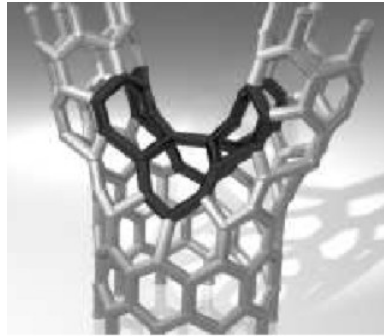


Figura 42: Giunzione a Y contenente 6 ettagoni. La giunzione ha tre rami zigzag, il maggiore $(m,0)$ e gli altri due $(\frac{m}{2},0)$.

- [7] Po-Wen Chiu *Towards Carbon Nanotube-based Molecular Electronics*, genehmigten Dissertation, Fakultät für Physik der Technischen Universität Munchen - 2003.
- [8] F.Ercolessi *Lecture notes on Tight-Binding Molecular Dynamics, and Tight-Binding justification of classical potentials*, Dipartimento di Fisica, Università di Udine - Febbraio 2005.
- [9] S.Huglei *Van Hove Singularities and Resonant Tunneling in Carbon Nanotubes*, Inaugural Dissertation, Heinrich-Heine Universität Dusseldorf - Aprile 2003.