

Appunti & trasparenze - Parte 6

Versione 2, Novembre 2003

Francesco Fuso, tel 0502214305, 0502214293 - fuso@df.unipi.it

<http://www.df.unipi.it/~fuso/dida>

Metodi di preparazione di nanoclusters e nanocristalli isolati o ancorati. Nanofili metallici e semimetallici. Fabbricazione e proprietà di nanotubi; nanostrutture di carbonio (fullereni e nanotubi di carbonio): sintesi, proprietà strutturali e funzionali (elettroniche e meccaniche)

04/11/2003 ITI G 9.30+1

05/11/2003 ITI G 9.30+1

Alcuni metodi di preparazione di nanoclusters

Table 3.2. Methods for cluster generation

a) Condensation of atoms (supersaturation in vapor, liquids, solids)		
Atoms produced by		
	heating: sputtering:	resistive, laser or electron beam by photon, atom, molecule, or ion impact, electric pulses, electric discharges
In beams	On surfaces	In matrices
<i>Continuous:</i>		
• gas aggregation	• atom deposition with subsequent surface diffusion	• co-evaporation of atoms with matrix material (matrix isolation)
• adiabatic expansion (with/without carrier gas)		• diffusion in/into matrix
• field emission (liquid-metal sources)	• soft landing	• photoreduction (photographic material)
• spraying techniques		• spraying techniques into liquid matrix (solvent extraction)
<i>Pulsed:</i>		
• laser vaporization		• chemical reduction in liquids (with or without nuclei): colloid generation
• pulsed nozzles for carrier gas		metallorganic compounds: ligand shells
b) Dispersion of bulk material or deposition		
• sputtering	• cluster deposition from cluster beam	• co-evaporation of clusters with matrix material
• electric pulses, exploding wire	• nanocrystalline material by densification	• arc discharges in liquids
• arc discharges (Svedberg)		• pressing into porous matrix
• laser vaporization, ablation		• chemical reduction in zeolites
		• dispersion by ultrasound (emulsions)

Clusters: sistemi (mesoscopici) composti da un numero relativamente basso di componenti elementari (es., atomi o molecole)

Possono avere comportamento “nanocristallino” o no (es.: carattere metallico? Proprietà ottiche?)

Studi di carattere fondamentale o applicazioni (catalizzatori, sensori, lubrificanti, sistemi meccanici, appl. biomediche, etc.)

Molteplici metodi di preparazione:

- condensazione di componenti elementari
- dispersione di bulk

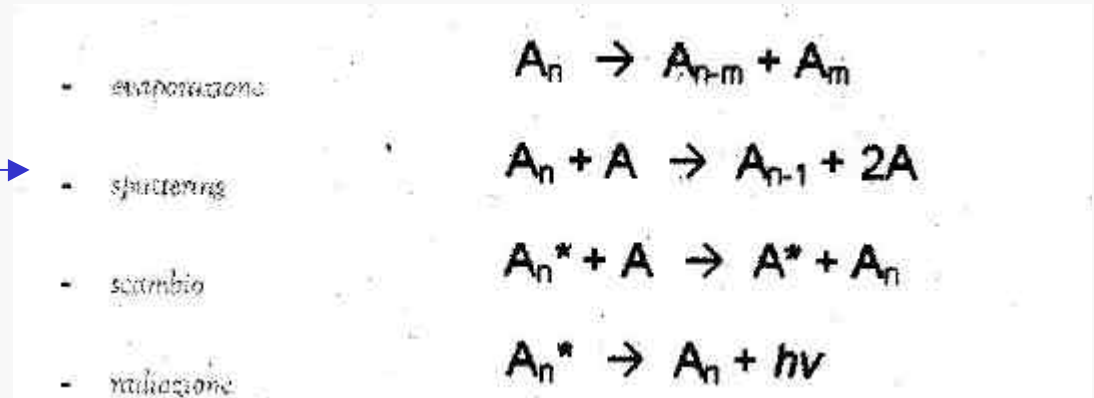
Materiale tratto dal seminario di Giovanni Barcaro, luglio 2003

Stabilizzazione dei nanoclusters

Dal punto di vista termodinamico la crescita di nanoclusters per condensazione è generalmente esotermica → necessità *sottrarre calore*

Alcune reazioni (in fase gassosa) che possono sottrarre calore (da stati eccitati, *):

Oppure buffer-gas che raffredda (espansione supersonica)



Oppure metodi in soluzione (es. precursori metallici idrosolubili per sol. colloidali)

Inoltre c'è possibilità di autoaggregazione (coalescenza) di più nanoclusters (in fase liquida o depositati su substrato)

→ necessità *separare clusters* (es.: con SAM, o con matrici amorfe) o di sfruttare difetti superficiali del substrato (generalmente associati a cicli termici) per indurre la crescita di islands

Inoltre clusters sono instabili (*metastabili*)

→ produzione clusters in matrici oppure clusters con **numeri magici**

Tecniche di deposizione di film possono essere "perturbate" per creare clusters

Nanoclusters filamentari (nanofili)

Interesse per nanoclusters in forma filamentare (**nanofili**):

- proprietà di trasporto (sistemi 1DEG, electron waveguides,...)
- proprietà **meccaniche** (flessibilità della struttura, effetti dovuti alle dimensioni nanometriche - *proprietà meccaniche "quantizzate"*)

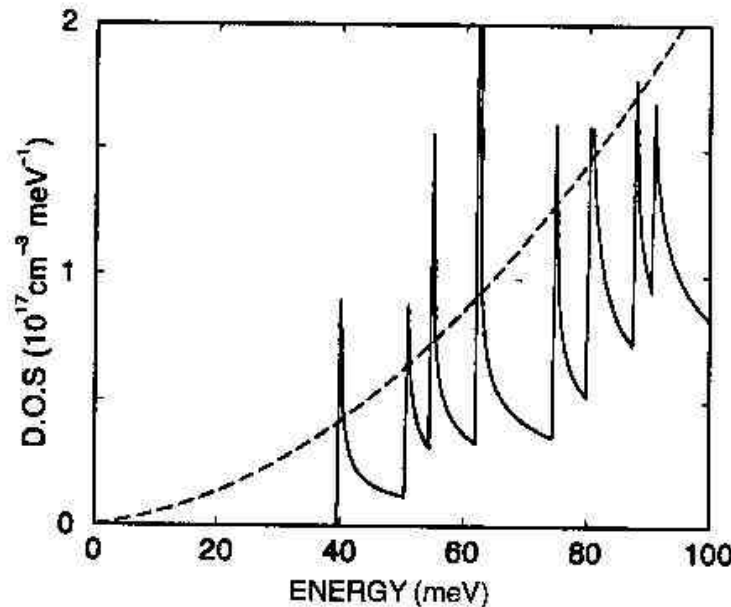


FIG. 15. Calculated effective densities of states for 40-nm bismuth nanowires (solid curve) and bulk bismuth (dashed curve). The zero energy refers to the band edge of bulk bismuth. The nonparabolic effects of the electron carriers are considered in these calculations.

Effetti di confinamento come in fili quantici
(per nanofili di diametro nanometrico)

Proprietà
elettroniche dettate
da confinamento
(DOS 1DEG)

Ying, Nanostructured
Materials (Academic, 2001)

Proprietà di trasporto e meccaniche di nanofili

Transizione semimetallo->semiconduttore

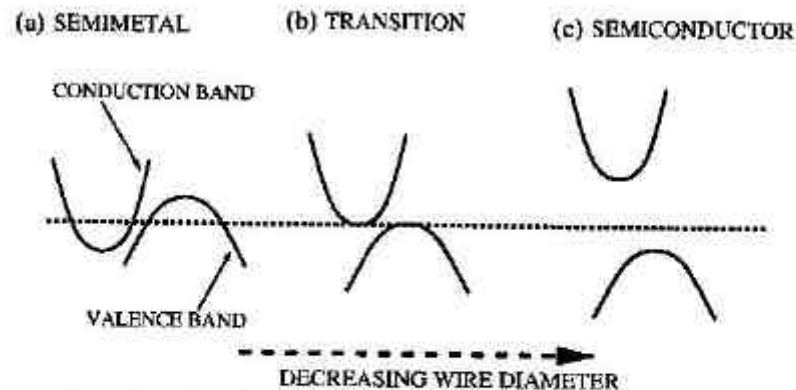


FIG. 16. Schematic illustrating the semimetal-semiconductor transition in nanowires made of semimetals: (a) bulk semimetals with a band overlap between the electrons and the holes, (b) nanowires with the critical wire diameter d_c where the band overlap vanishes, and (c) nanowires with diameters smaller than d_c , exhibiting a bandgap between the conduction and valence bands.

Dipendenza conducibilità/temperatura

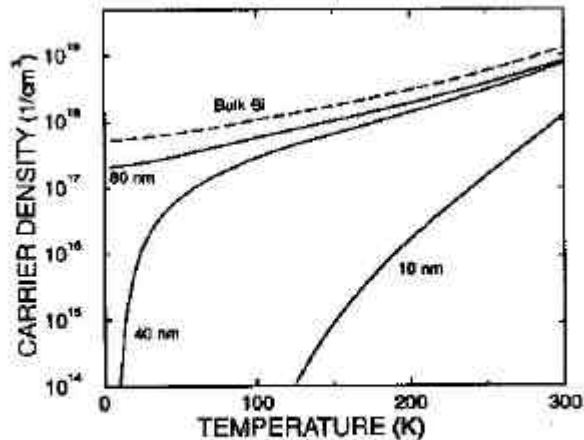
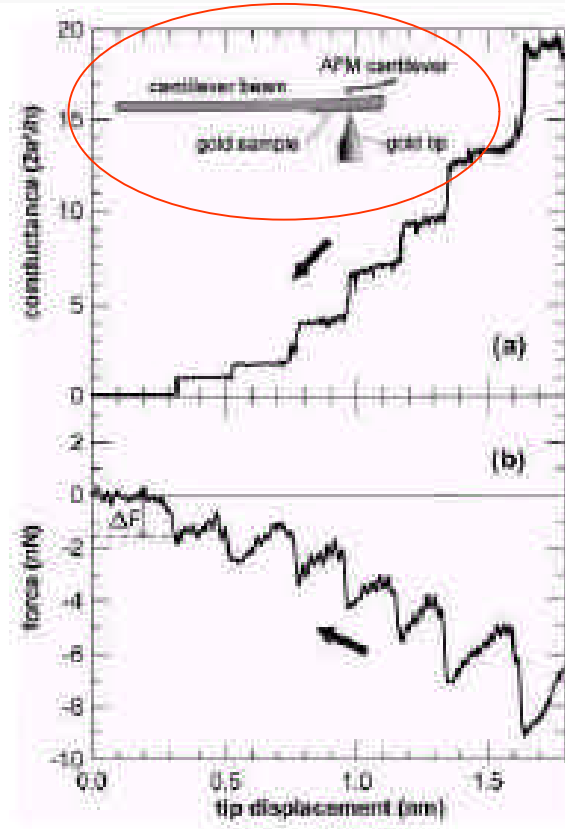


FIG. 17. Calculated total carrier density (electrons and holes) as a function of temperature for bulk 3D bismuth and bismuth nanowires of different diameters oriented along the [0112] direction.

Forza di coesione “quantizzata”



Sistemi con elevata
sensibilità a T, ad
adsorbati, a perturbazioni
meccaniche



nanosensoristica

Fabbricazione di nanofili da templates

“Nano-pessofusione”

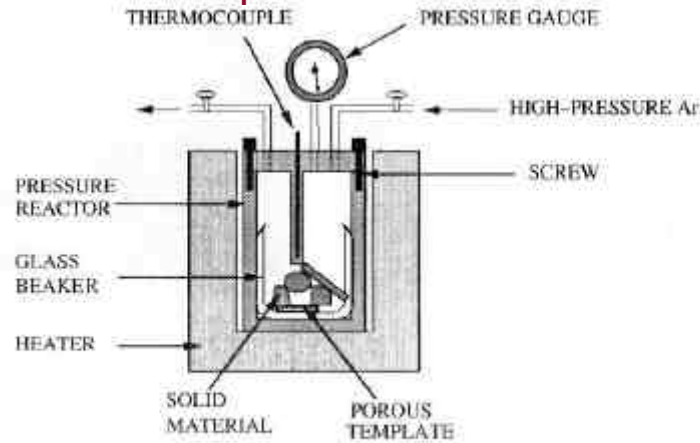


FIG. 5. Schematic of the experimental setup for the pressure injection of materials into the nanochannels of a porous template.

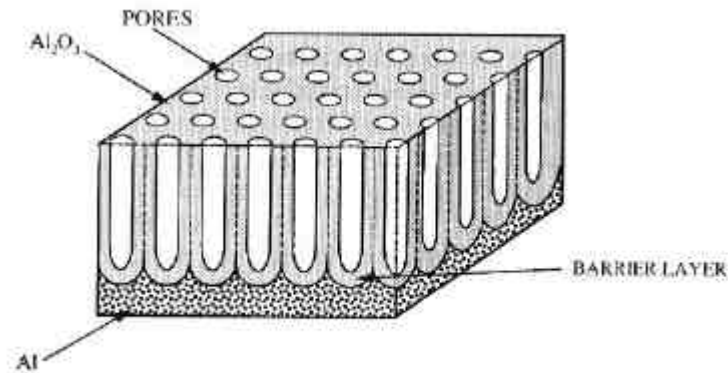


FIG. 1. Schematic of a porous anodic alumina template.

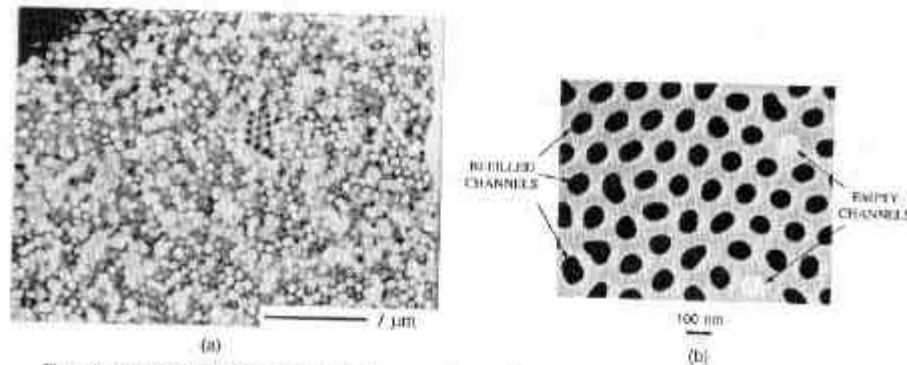


FIG. 6. (a) SEM image of the bottom surface of an anodic alumina template filled with bismuth. The pore diameter is 42 nm. (b) TEM micrograph of the cross section of a 65-nm bismuth nanowire array (Zhang *et al.*, 1999).

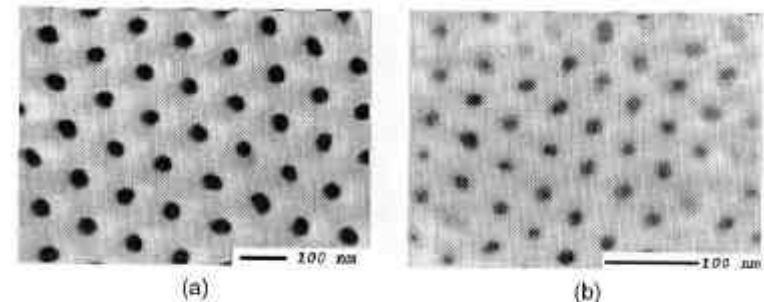


FIG. 2. SEM images of the top surfaces of porous anodic alumina templates anodized in (a) 4 wt% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and (b) 20 wt% H_2SO_4 . The average pore diameters in (a) and (b) are 44 nm and 18 nm, respectively.

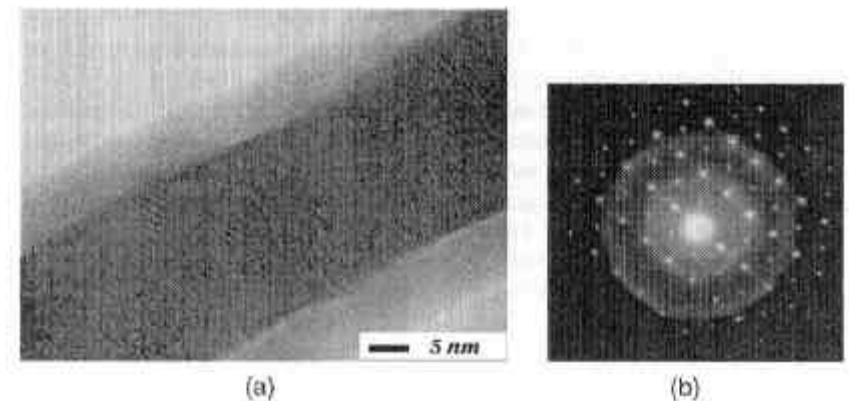


FIG. 7. (a) A HRTEM image of a 40-nm freestanding bismuth nanowire, showing lattice fringes. The amorphous surface layer is bismuth oxide formed upon air exposure of bismuth nanowire. (b) SAED pattern of a single Bi nanowire (Zhang *et al.*, 1999).

Metodi termomeccanici conducono a nanofili cristallini omogenei (*ma non strutture regolari di nanofili*)

Nanostrutture di carbonio (e silicio?)

Natura dei legami tra atomi di carbonio dà origine ad ampia varietà di angoli di legame C-C → **clusters di carbonio (fullereni)**

Table 5.1. Types of sp^n hybridization, the resulting bond angles, and examples of molecules

Type of Hybridization	Digonal sp	Trigonal sp^2	Tetrahedral sp^3
Orbitals used for bond	s, p_x	s, p_x, p_y	s, p_x, p_y, p_z
Example	Acetylene C_2H_2	Ethylene C_2H_4	Methane CH_4
Value of λ	1	$2^{1/2}$	$3^{1/2}$
Bond angle	180°	120°	$109^\circ 28'$

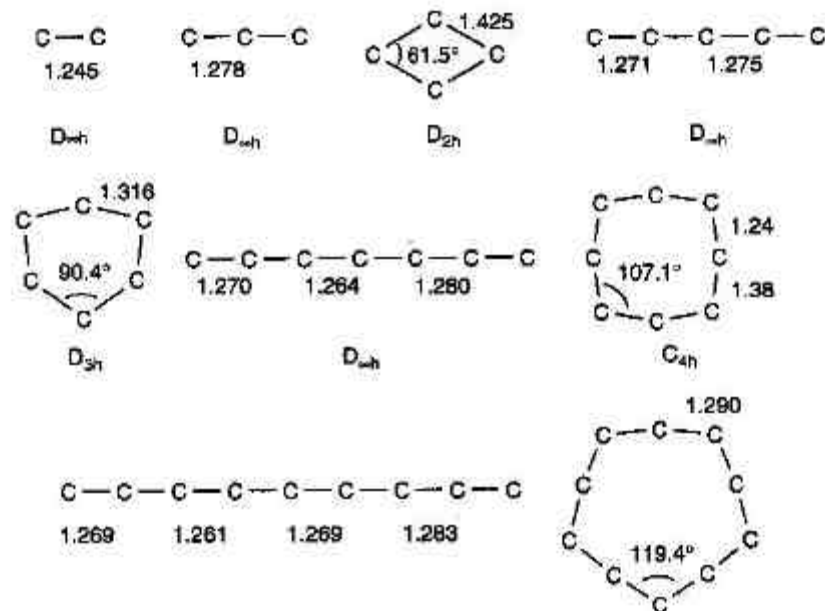


Figure 5.4. Some examples of the structures of small carbon clusters. [With permission from Raghavacari et al., *J. Chem. Phys.* **87**, 2191 (1987).]

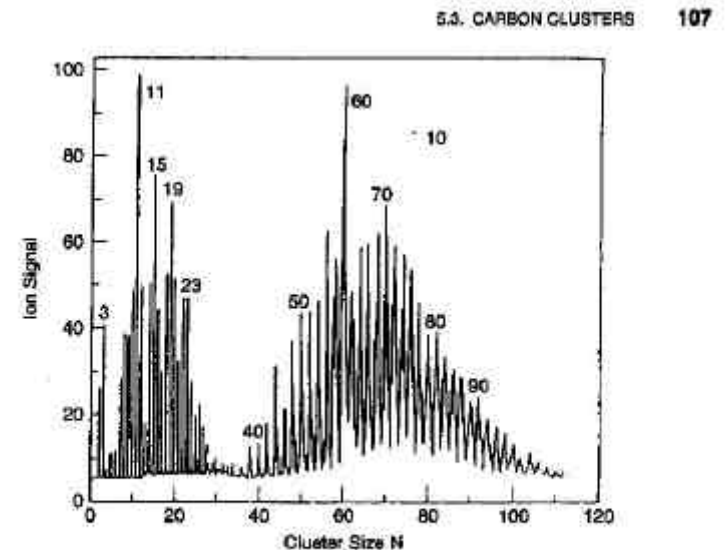


Figure 5.3. Mass spectrum of carbon clusters. The C_{60} and C_{70} fullerene peaks are evident. [With permission from S. Sugano and H. Kozumi, in *Microcluster Physics*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1998.)

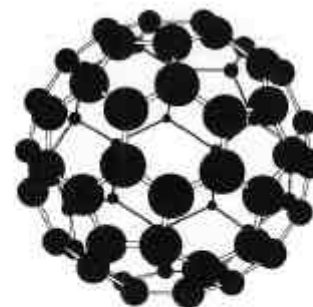


Figure 5.5. Structure of the C_{60} fullerene molecule.

atom it becomes electronically conducting. Figure 5.7 shows the location of the alkali atoms in the lattice where they occupy the two vacant tetrahedral sites and a larger octahedral site per C_{60} molecule. In the tetrahedral site the alkali atom has four surrounding C_{60} fulls, and in the octahedral site there are six surrounding C_{60}

Numeri magici e strutture ad alta simmetria

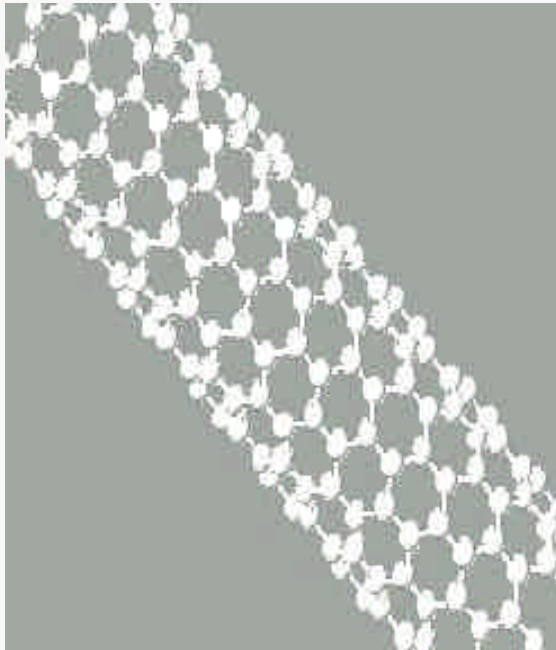
Nanotubi di carbonio (CNT)*

Anni 80: osservazione di molecole di fullerene (C_{60} , ...)

Inizio anni 90: produzione in laboratorio di fullerene (Nobel 96)

Fine anni 90: produzione di nanotubi di carbonio con forti
motivazioni tecnologiche

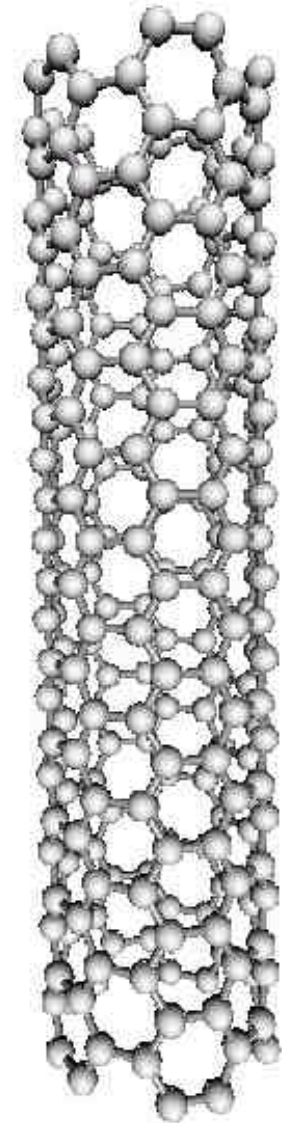
Nanotubi: fogli di carbonio in struttura esagonale
ripiegati a formare **cilindri cavi**



Single Wall NT

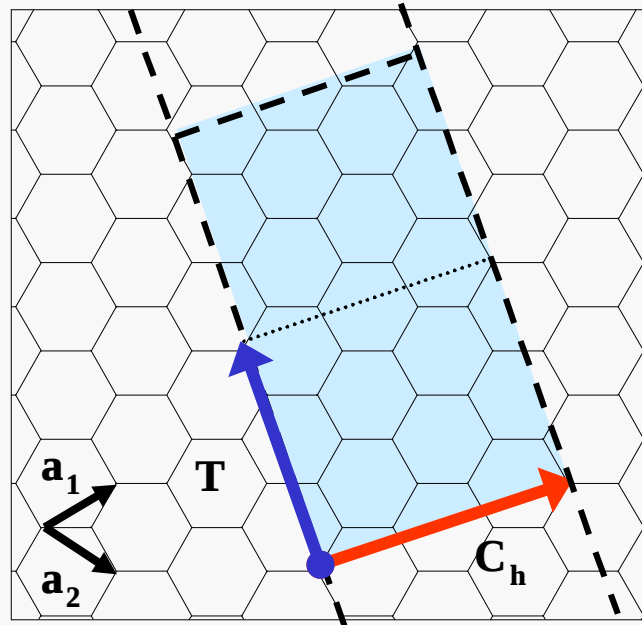


Multiple Wall NT



* Materiale sui CNT tratto da un seminario di Andrea Ferrari,
EDM - Cambridge University (lug. 2002)

Classificazione SWCNT



Strutture 1D con legami sp^2

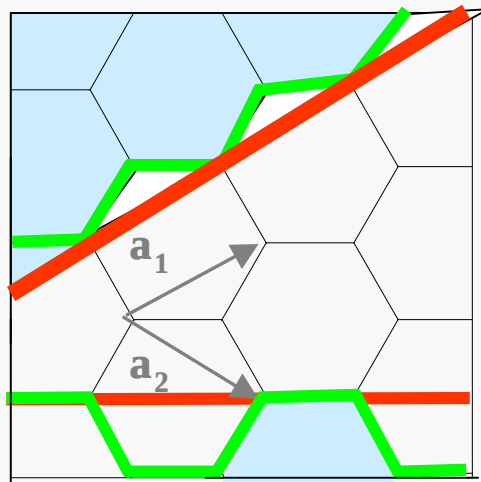
Cella unitaria descritta da:

– chiral vector

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad \forall n, m \in \mathbb{Z}$$

– translation vector

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \quad \forall t_1, t_2 \in \mathbb{Z}$$



Zigzag $(n, 0)$ tube
 $\mathbf{C}_h \parallel \mathbf{a}_1$ (or $\mathbf{a}_2$)

Armchair (n, n) tube

[Chiral (n, m) tube]

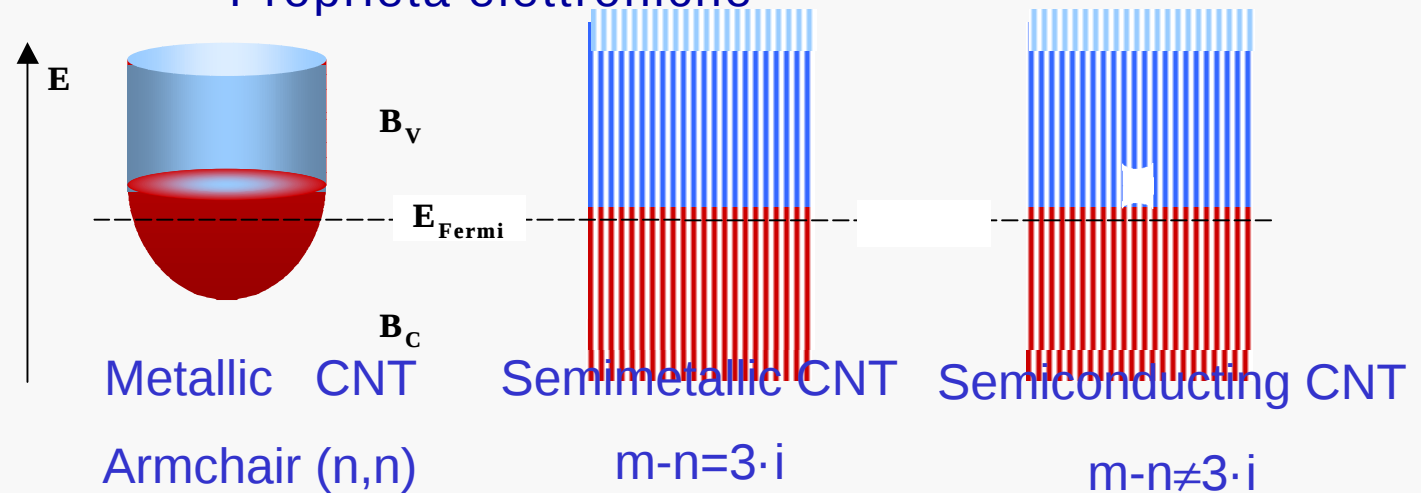
Proprietà geometriche CNT
completamente determinate da
vettore chirale e di traslazione
(cioè da numeri (n, m))

$$\text{Diametro NT: } d_{NT} \propto \sqrt{(m^2 + n^2 + nm)}$$

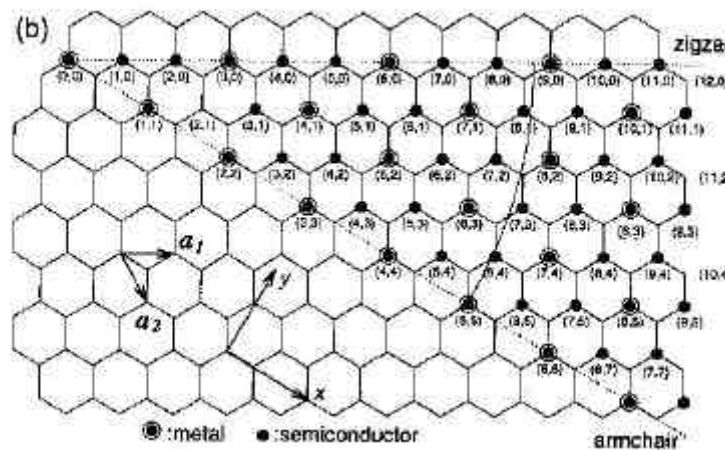
Distanza tra primi vicini $\sim 1.42 \text{ \AA}$

Proprietà elettroniche

Proprietà elettroniche NT determinate da struttura



Bande della grafite



Armchair (linee nere) è metallico perché attraversa il livello di Fermi

Altre proprietà fisiche di grande rilievo

- Mechanical properties
 - High elastic modulus (up to 1TPa)
 - Tensile strength (45GPa)
- Thermal properties
 - High thermal conductivity (~6600 W/m K)
 - High thermal stability
- Large surface area

Tuneable band gap ($2 \cdot 10^{-3}$ -1.1eV)

- $E_g \sim 1/d_{NT}$ also affected by:
 - chemical doping (B, N, O, Li, K...)
 - point defects (pentagons, heptagons)

Fabbricazione di CNT

CNT richiedono processo di fabbricazione “violento” (alte T, P, quantità di materiale)

Metodi di deposizione più comuni:

- Laser Ablation (spesso “alla Smalley”) --> SWCNT con diametro controllato
- Scarica ad arco (come fullereni) --> grandi quantità, scarso controllo
- PE-CVD da C_xH_x --> grande efficienza soprattutto per MWCNT

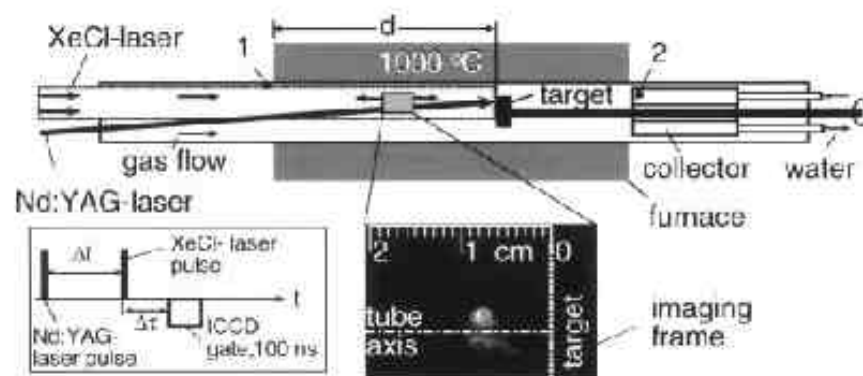
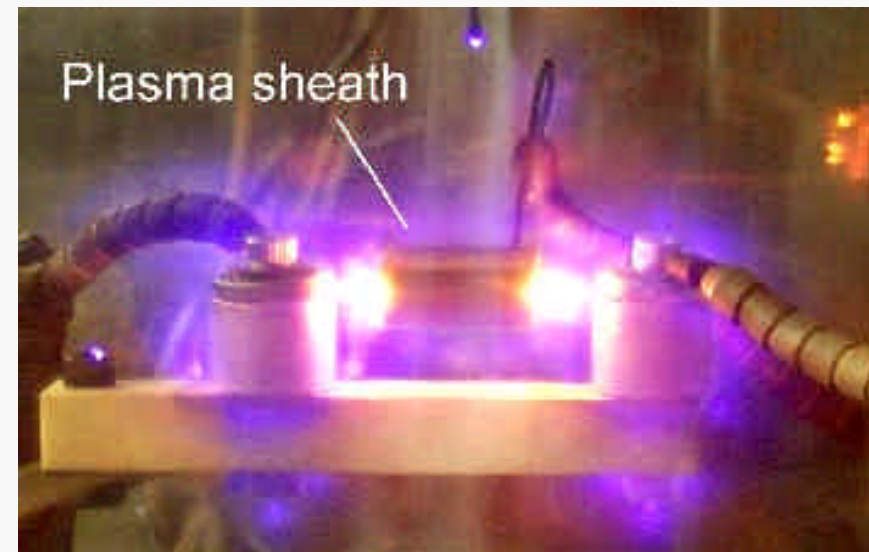


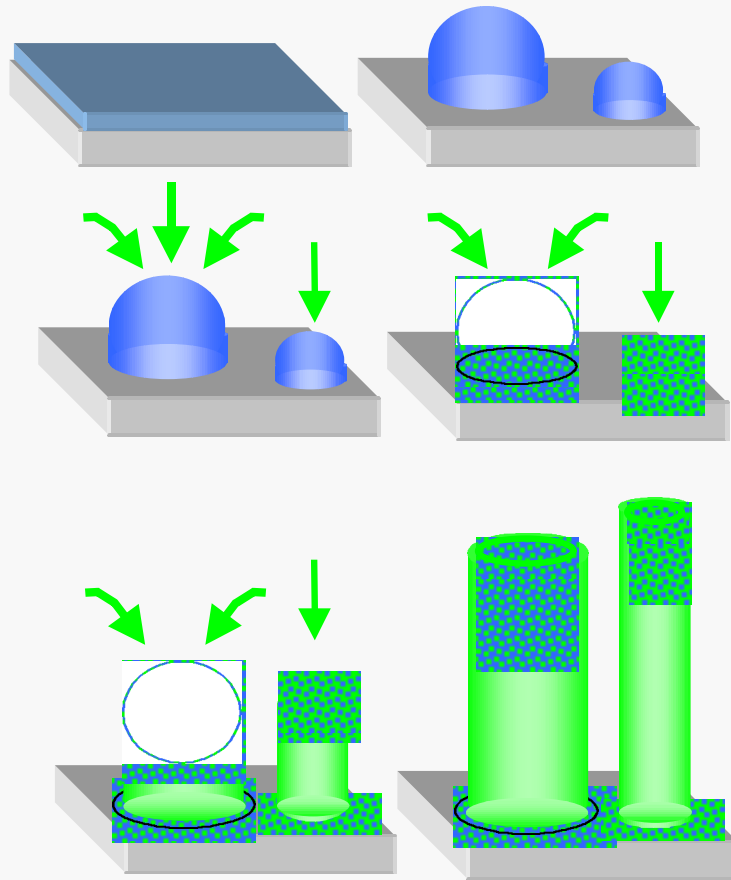
Fig. 1. Schematic of the 2"-diameter quartz tube and hot furnace used for laser vaporization growth of SWNT with in situ LIL-imaging and spectroscopy diagnostics. Beam geometries and imageable area are indicated. The *black dots* and the *numbers* show the collection points of the ablated material: 1-upstream; 2-collector. The C/Ni/Co target was positioned at two distances, *d*, from the front of the furnace. The *inset on the left* shows the relative timing between ablation (Nd:YAG) and LIL-probe (XeCl) laser pulses (Δt), and the ICCD gate delay after the XeCl laser, ($\Delta \tau$)



- Up to 900°C heated stage
- C_2H_2/NH_3 up to 200sccm

See Poretzky, Geohegan,...
Appl. Phys. A 70 153 (2000)

Catalisi e fabbricazione di nanoparticles

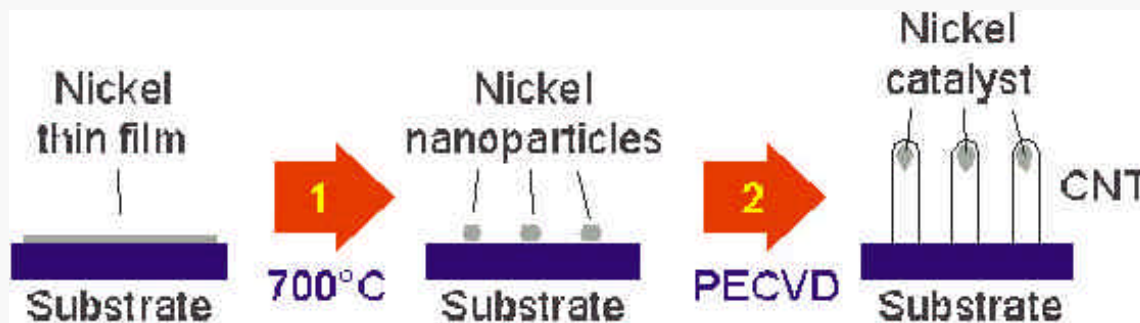


Processo di crescita catalitico
(Ni or Co nanoparticles)



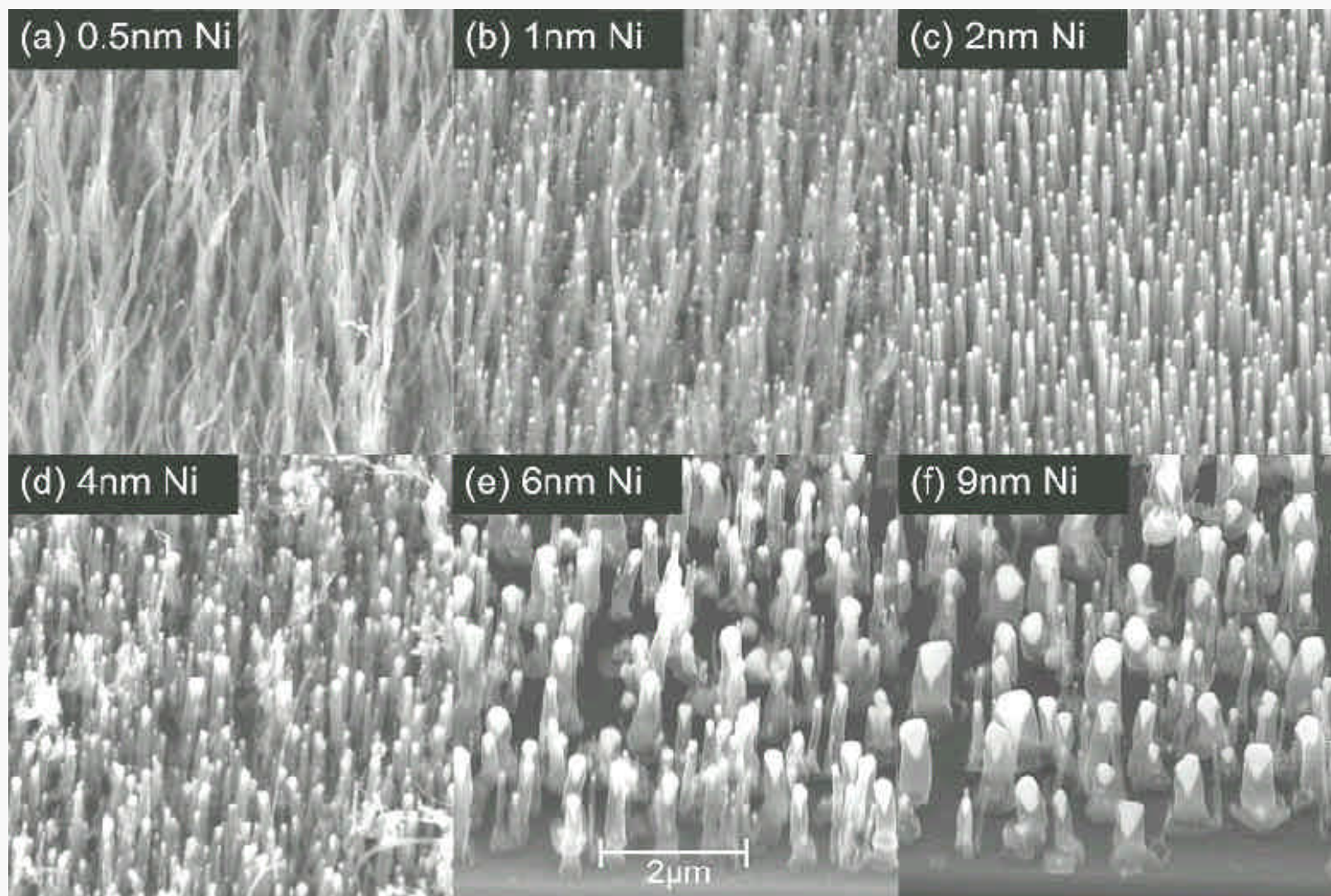
necessità produzione nanoparticles

- During annealing/etching the metal layer dewets the substrate forming droplets
- Carbon dissolves into the catalyst material and forms a solid solution
- After saturation, carbon precipitates starting the NT growth
- The metal droplet is lifted at the growing edge

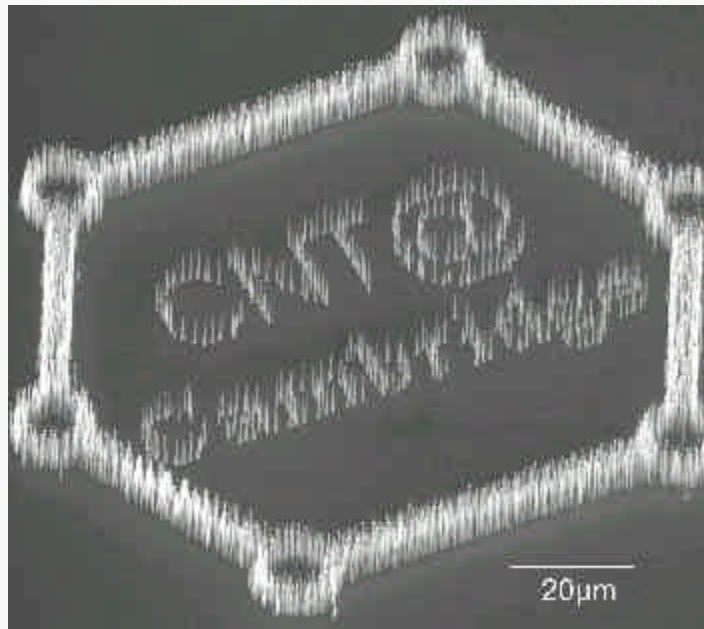
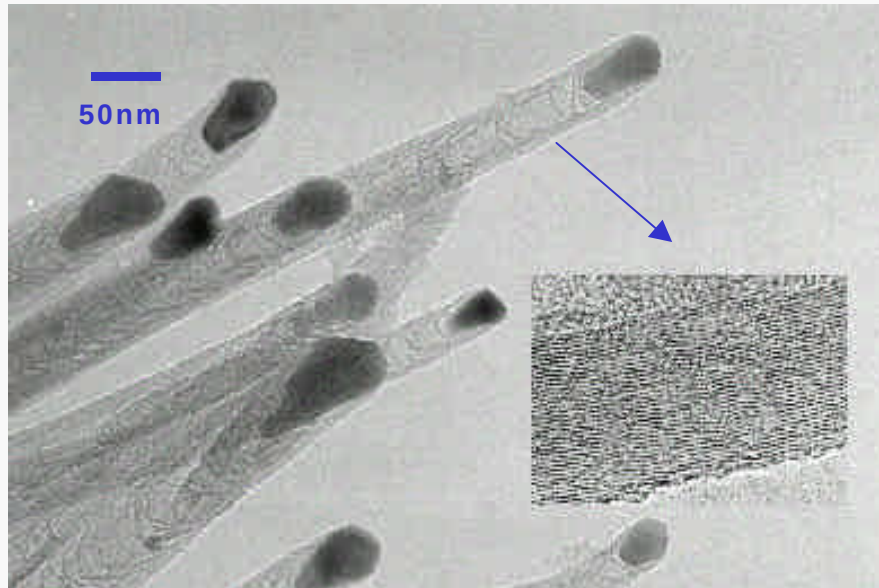


- **Step 1:** At 700°C (growth temp), Ni film sinters into catalyst nanoparticles.
- **Step 2:** PECVD - C_2H_2 is the growth gas for CNTs, NH_3 is the etching gas for unwanted a-C.

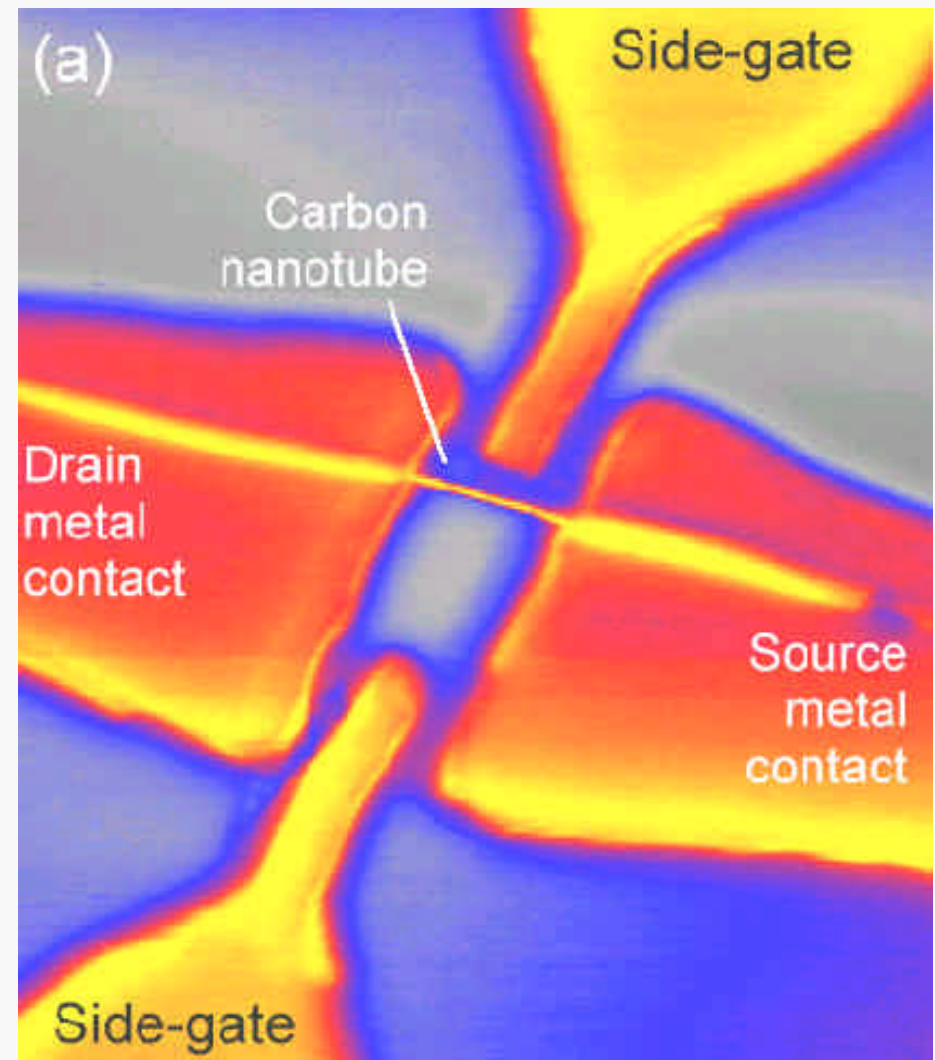
Influenza catalizzatore (diametro Ni nanoparticles)



TEM image di MWCNT (15-30 walls)



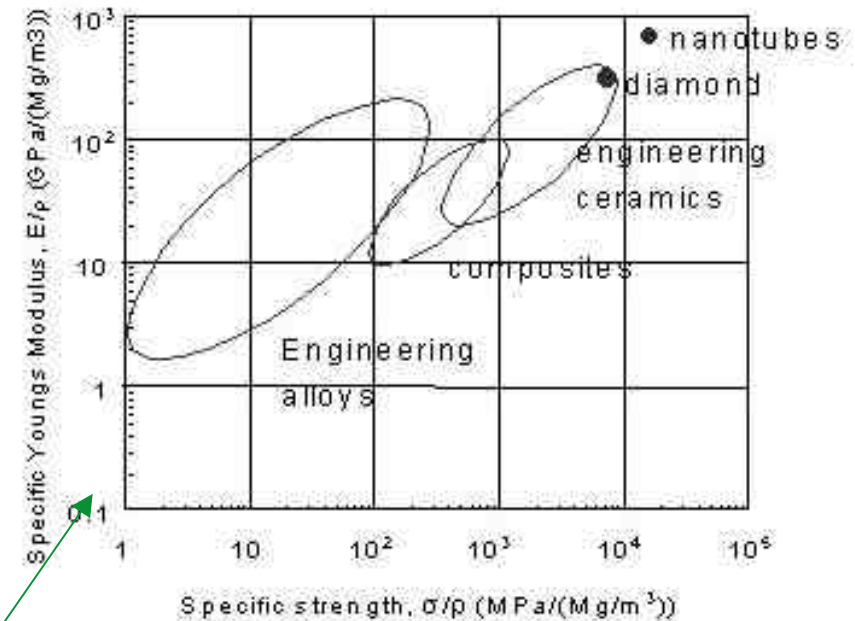
MCWNT-based MOS-FET



Litografia nanoparticles --> strutture di CNT

Alcune applicazioni “alternative” possibili per CNT

- Hydrogen and ion (Li) storage units
- Supercapacitors, fuel cells, batteries
- Gas sensors
- FE devices (**field emitters**)
- Advanced scanning probes (SEM)
- Superstrong and tough composites (**nanocomposites**)
- Templates for metal nanowires
- Actuators (**NanoElectroMechanical Systems - NEMS**)
- ...



Comparison of Specific Young's Modulus vs. Specific Strength for nanotubes and other engineering materials

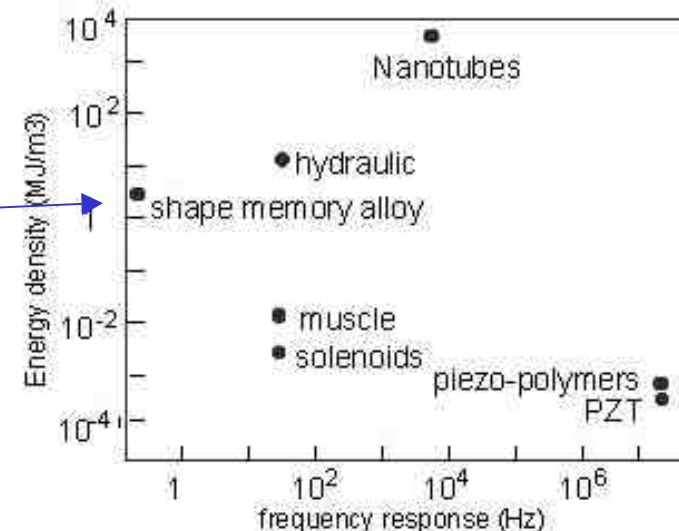
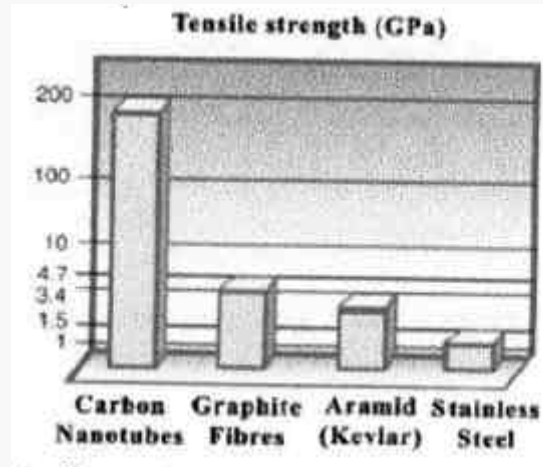


Fig. 3. Energy Density vs. Frequency response of Actuator materials

Proprietà meccaniche di CNT

Eccezionale modulo elastico



Moduli di Young, di taglio, e di bulk simili a diamante

Grande resistenza allo sforzo dovuta a forza dei legami inter-carbonio e geometria dei CNT

Materiale tratto dal seminario di Francesco Greco, febbraio 2003

Studio mediante AFM dello stress/strain di MWCNT

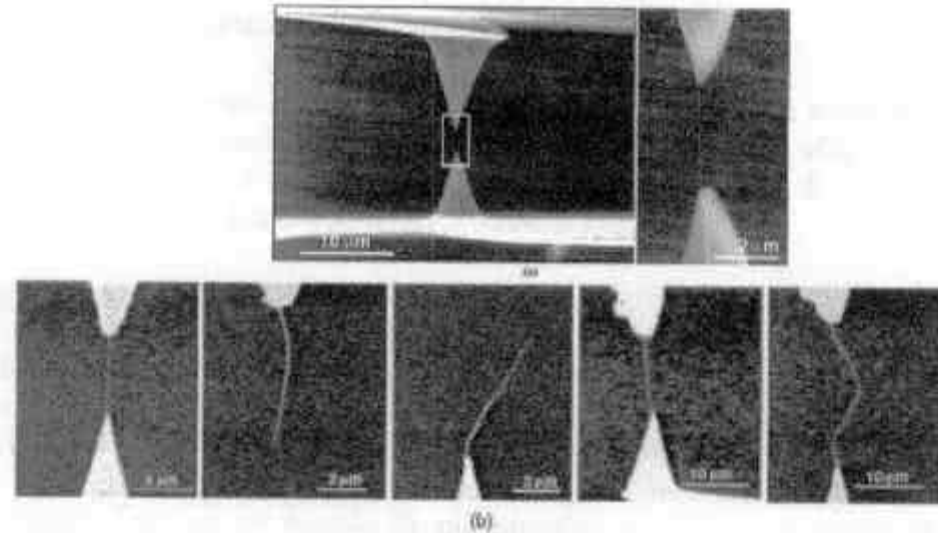


Figura 19 - Immagini SEM che mostrano (a) l'apparato per la misura di carico tensile di MWCNT con un nanotubo attaccato a due punte AFM opposte prima dell'imposizione del carico; (b) il meccanismo di frattura "telescopico" tipico dei MWCNTs.

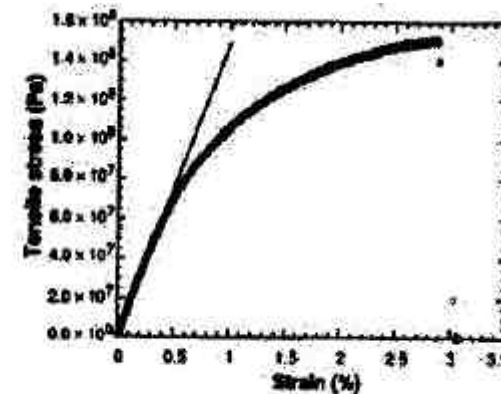


Figura 20 - Grafico stress-strain in misure tensili condotte su fibre di SWCNT.

Duttilità/fragilità di CNT

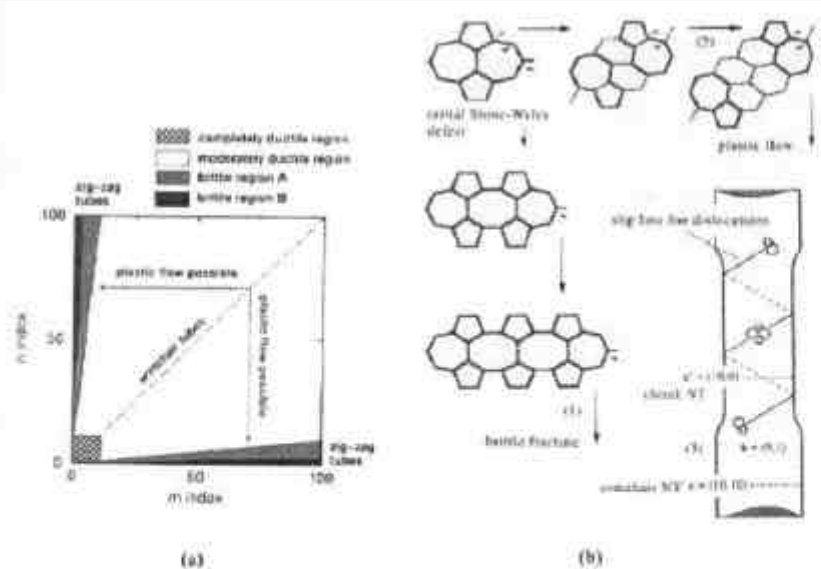
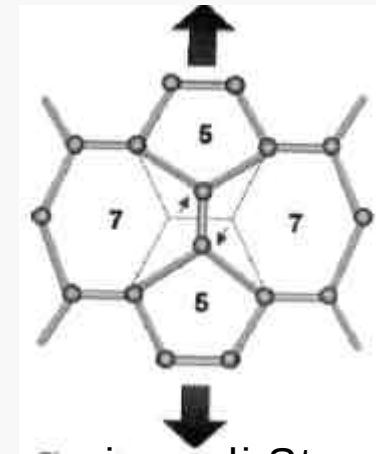


Figura 23 – (a) Mappa dei domini duttile/fragile per nanotubi di carbonio con diametri fino a 13 nm. Aree con diversa ombreggiatura corrispondono a differenti comportamenti del materiale; (b) Processo di propagazione di difetti in un nanotubo armchair con un iniziale difetto Stone-Wales. (1) frattura; (2) una coppia di dislocazioni scivolano via l'una dall'altra; (3) il cambio di chiralità del nanotubo e il graduale cambiamento del diametro causano una corrispondente variazione nelle proprietà elettriche. La formazione di ulteriori difetti Stone-Wales continua il processo di restringimento a meno che le dislocazioni non si impilino a causa della bassa temperatura che limita la mobilità sui tubi.



Deformazione di Stone Wales

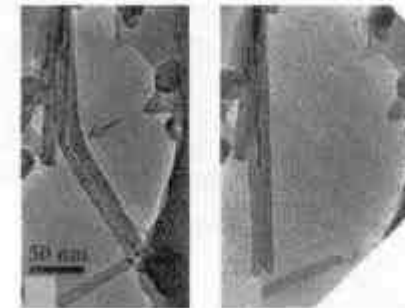


Figura 27 – Due immagini TEM mostrano un nanotubo (sx) originariamente piegato a temperatura ambiente e (dx.) dopo il riscaldamento

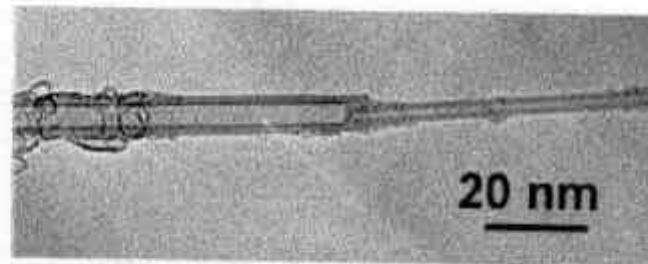


Figura 21 - Immagine TEM. Il nucleo interno a 4 strati è stato estratto (comportamento telescopico).

Esempio di sfilamento per stiro dei nanotubi interni sotto sforzo di rottura

Recupero di forma tramite riscaldamento

Nanocompositi a base di CNT

CNT rinforzano matrici polimeriche, ma occorre alta compatibilità per evitare sfilamento nanotubi

CVT/polivinilalcol

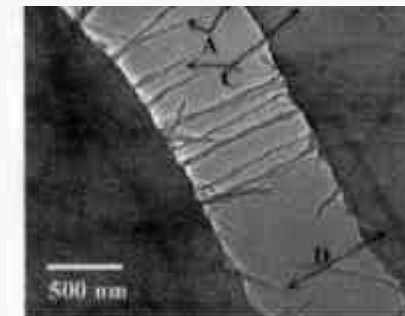
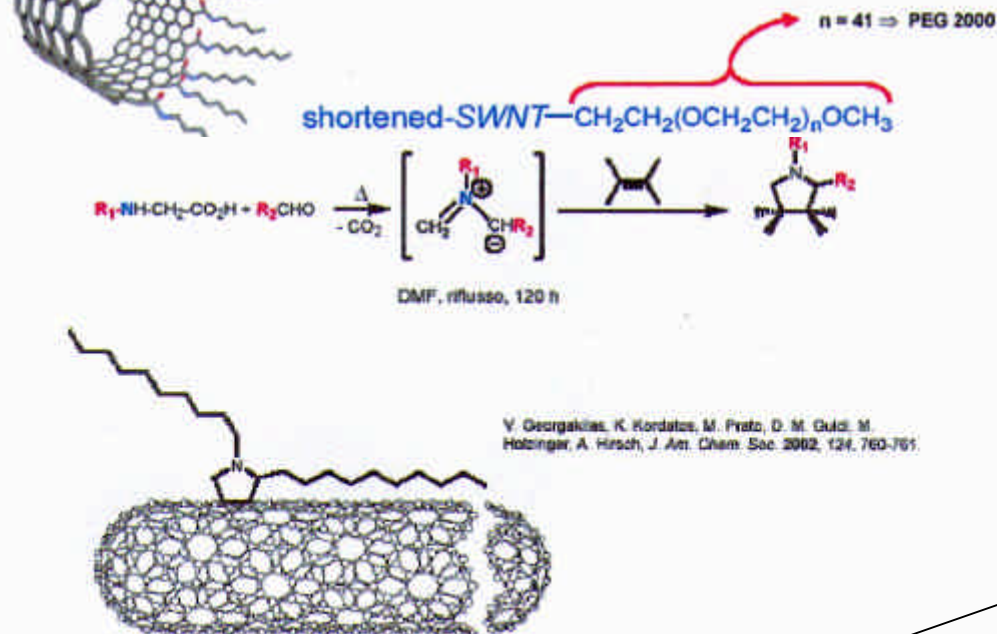


Figura 26 – Immagine SEM della superficie si frattura in un composito a base di nanotubi di carbonio.

Esempi di funzionalizzazione



CNT funzionalizzato per solubilizzarlo in matrici polimeriche (es.: polietilenglicole attaccato a estremità di CNT “spezzati”, oppure AIBN - azobisisobutirronitrile che inizia legami covalenti tra carbonio e PMMA) oppure surfattanti non-ionici per aumentare wettability oppure miscelamenti meccanici prolungati (Brabender a doppia vite e temperatura alta)

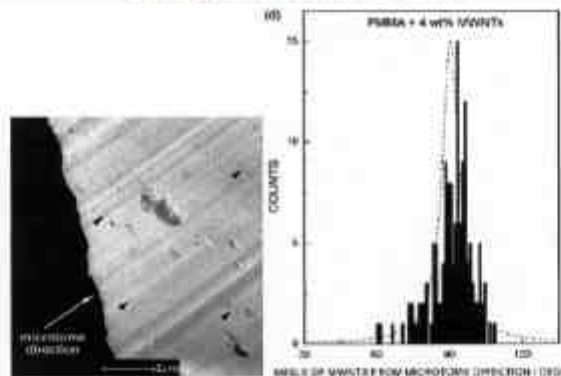


Figura 32 – (a) Immagine TEM di un composito MWNT (4% in peso) in una matrice di PMMA. La freccia bianca indica la direzione del taglio (90° rispetto alla direzione di estrusione). La freccia nera indica i nanotubi. (b) Istogramma che riporta la distribuzione di orientazione di MWCNT nel composito. La linea tratteggiata corrisponde a un fitting Lorentziano dei dati.

Incremento modulo elastico 10 volte più efficiente che con ordinarie fibre di carbonio (a pari peso)