

Anna Gina Perri e Agostino Giorgio

Dipartimento di Elettrotecnica ed Elettronica, Laboratorio di Dispositivi Elettronici, Politecnico di Bari
Via E. Orabona 4, 70125, Bari, Italy

Phone: +39-80-5963314/5963427 Fax: +39-80-5963410 E-mail: perri@poliba.it

I NANOTUBI DI CARBONIO: CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ ELETTRONICHE ED APPLICAZIONI

(CARBON NANOTUBES: CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC PROPERTIES AND APPLICATIONS)

Sommario : i nanotubi di carbonio (CN) hanno suscitato notevole interesse per le loro singolari proprietà elettroniche e meccaniche e la loro versatilità: attualmente essi sono oggetto di studio in un ampio ventaglio di discipline che spaziano dalla fisica dello stato solido, alla chimica e alla biologia, con confini non ben definiti. In questo articolo sono illustrate le principali applicazioni dei nanotubi di carbonio e vengono caratterizzate le loro proprietà elettroniche attraverso la determinazione della struttura a bande di energia, basata sull'applicazione del metodo LCAO.

Abstract : carbon nanotubes are very interesting especially due to their very surprising and unique electronic and mechanical properties and due to their very wide field of applications. Then, nowadays, CN are the main object of researches and investigations for a great number of scientific disciplines such as solid state physics, chemistry, biology, and so on. In this paper an overview has been made about some of the main applications of the carbon nanotubes and the electronic characterization of the CN has been made, by determining their energy band diagrams based on the LCAO method.

1.1 Introduzione

Nel corso degli ultimi anni si è assistito ad una notevole crescita dell'interesse per la nanoelettronica, con un forte impulso nella ricerca sulle proprietà di trasporto elettronico sia nelle nanostrutture a stato solido che in quelle di tipo molecolare o ibrido, con la definizione di una roadmap di sviluppo analoga a quella formulata per le tecnologie dei semiconduttori.

Perché i nuovi dispositivi possano essere competitivi con quelli basati sulle convenzionali tecnologie CMOS, si rivela però necessario lo sviluppo di tecnologie a basso costo. Nel medio termine sembra più prevedibile lo sviluppo di tecnologie ibride costituite da architetture CMOS e dispositivi molecolari (CMOS molecolari) come quelli basati su microcristalli molecolari o nanotubi di carbonio.

I nanotubi di carbonio in particolare hanno suscitato notevole interesse per le loro singolari proprietà elettroniche e meccaniche e la loro versatilità: essi sono pertanto oggetto di studio in un

ampio ventaglio di discipline che spaziano dalla fisica dello stato solido, alla chimica e alla biologia, con confini non ben definiti.

Le straordinarie proprietà elettroniche legate alla possibilità di esibire un comportamento metallico o semiconduttivo in relazione alla geometria potrebbero permettere di utilizzarli sia per la costruzione di fili ultrasottili (nanowires) sia come parte integrante di transistori dando origine a dispositivi di tipo ibrido carbonio - silicio compatibili con le attuali tecnologie microelettroniche o persino per la realizzazione di transistor a singolo elettrone che possono lavorare a bassissime temperature e con notevole incremento delle velocità. L'elevata resistenza meccanica ha persino aperto la prospettiva di poter realizzare ascensori spaziali in nanotubi di carbonio [1].

2. La struttura dei nanotubi di carbonio

Il carbonio può esistere in natura sotto varie forme, dette *forme allotropiche*, tra cui le più famo-

se sono il diamante e la grafite.

Come è noto, un atomo di carbonio ha 4 elettroni di valenza sugli orbitali 2s e 2p, che possono facilmente interagire fra di loro a causa della piccola differenza di energia fra questi orbitali. Un elettrone dell'orbitale 2s può, cioè, combinarsi con uno, due, tre elettroni dell'orbitale 2p dando origine alle cosiddette *ibridazioni* sp , sp^2 ed sp^3 .

Nel caso del diamante, tutti e 4 gli elettroni sono regolarmente accoppiati con gli elettroni di altri atomi di carbonio, formando così una struttura tetraedrica (ibridazione sp^3).

Questo tipo di legame è molto forte, ed è per questo che il diamante è così duro.

La grafite, invece, riesce ad accoppiare stabilmente solo tre elettroni su quattro (ibridazione sp^2), e lascia il quarto elettrone libero. Ogni atomo di carbonio è legato ai tre atomi di carbonio adiacenti mediante legami covalenti di tipo σ (cioè localizzati lungo la direzione interatomica), che sono sullo stesso piano, con angoli tra loro di 120° . Tanti atomi tutti insieme danno origine pertanto ad una struttura planare, denominata **grafene**, riempita da esagoni i cui vertici sono, appunto, gli atomi di carbonio. Il quarto elettrone si trova nell'orbitale di tipo π (legame metallico tra i piani), che presenta lobi ortogonali al piano del foglio di grafene. Le proprietà elettroniche dei nanotubi possono essere studiate tenendo conto della relazione di dispersione dell'energia per gli elettroni degli orbitali π [2, 3].

Nella Fig. 1 è mostrato uno strato di grafite, con tutti gli atomi legati tra loro.

La grafite è formata da un'infinita di questi strati sovrapposti. Poiché tutti gli elettroni che non si sono accoppiati stanno tra uno strato e l'altro, i vari strati di grafite scivolano molto facilmente l'uno sull'altro, rendendo la grafite morbida e friabile.

Fino al 1985 erano note solamente le due sud-

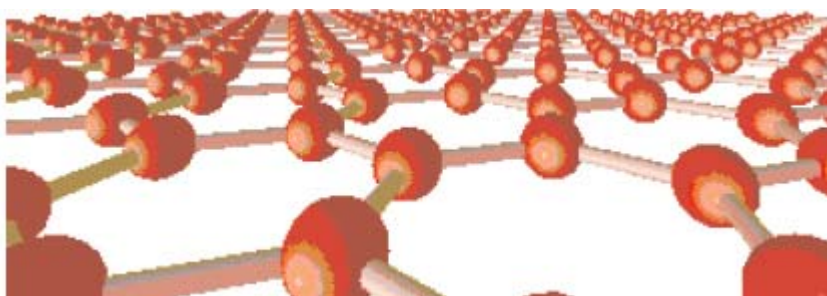


Fig. 1. Struttura planare della grafite

dette forme di carbonio cristallino

Gli studi dello scienziato americano Richard Smalley hanno portato alla scoperta di una terza forma di arrangiamento regolare degli atomi di carbonio: quella dei **fullereni**, chiamati così in onore dell'architetto R. Buckminster-Fuller, le cui creazioni, chiamate "cupole geodetiche" ricordano la struttura dei fullereni. Difatti i fullereni sono delle "gabbie" approssimativamente sferiche formate da un arrangiamento ordinato di strutture esagonali e pentagonali di atomi di carbonio. Il primo fullerene scoperto è il C_{60} (v. Fig. 2), che ha la stessa forma di un pallone da calcio ed è per questo noto anche con il nome di "buckyball".

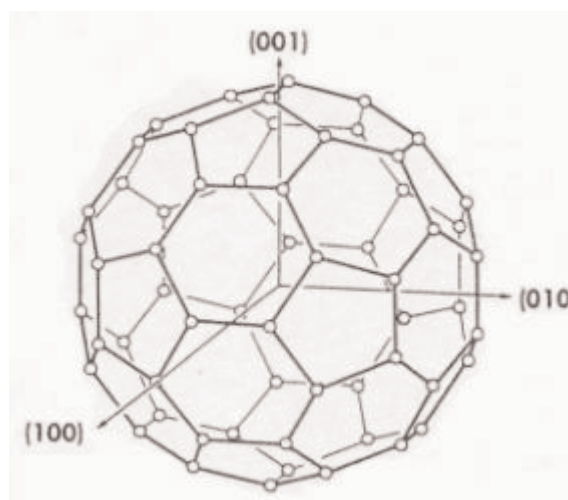


Fig. 2., Fullerene tipo C_{60}

La storia dei nanotubi di carbonio ha origine nel 1991, con la scoperta del giapponese Iijima del laboratorio NEC di Tsunuba, della possibilità di legare dei fullereni per formare strutture a forma di tubi chiusi alle estremità, del diametro di pochi nanometri. Egli infatti osservò, casualmente, dei filamenti di dimensioni nanometriche in un residuo di fuliggine originato dalla vaporizzazione di grafite usata per la produzione di fullereni. Queste strutture lunghe e sottili furono chiamate **nanotubi**.

I nanotubi di carbonio possono essere pensati come fogli di grafite arrotolati in forma cilindrica. La maggior parte dei nanotubi consiste di diversi cilindri concentrici indicati come

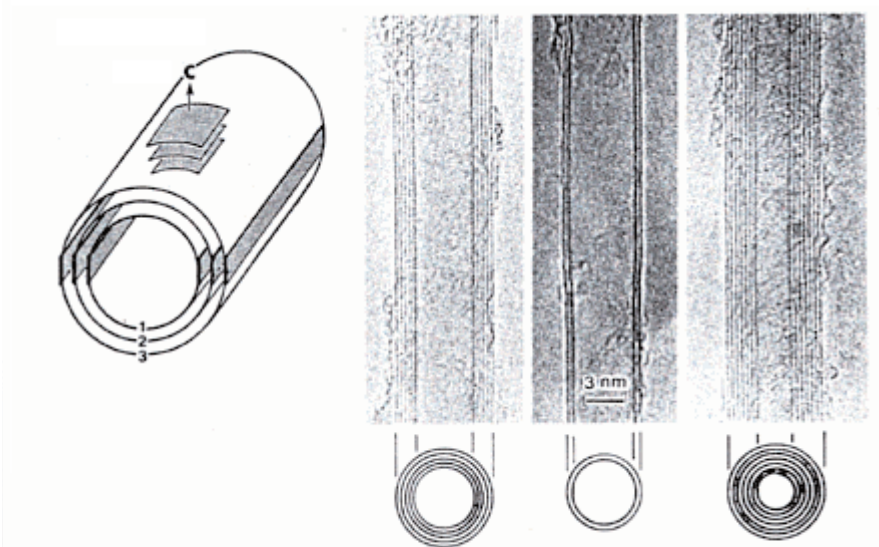


Fig.3a. Immagini di MWNT

nanotubi a parete multipla (**multi wall nanotubes, MWNT**, V. Figg.3a-b), ma esistono anche nanotubi formati da un singolo strato (**single wall nanotubes, SWNT**, V. Fig.4), chiusi alle estremità da due calotte emisferiche.

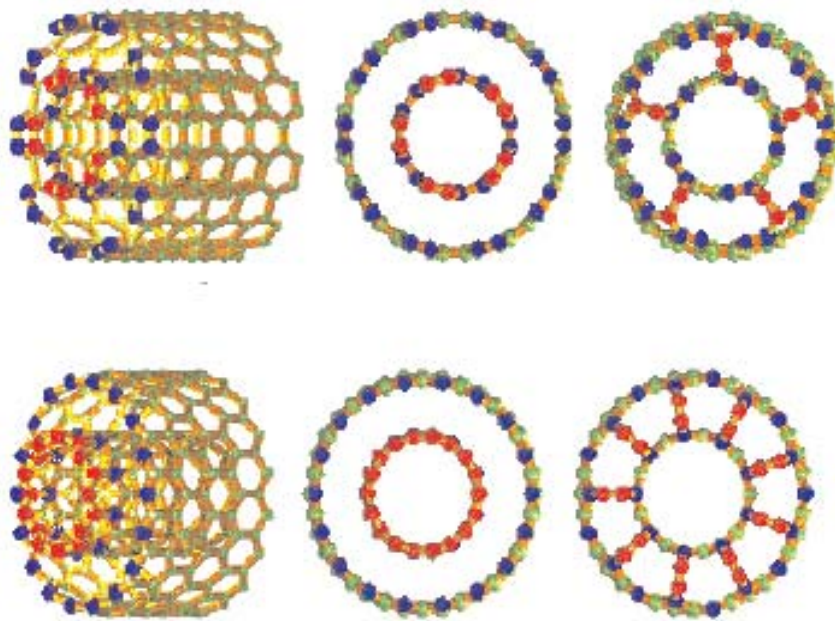


Fig.3b. Tipi di MWNT con e senza legami tra le pareti

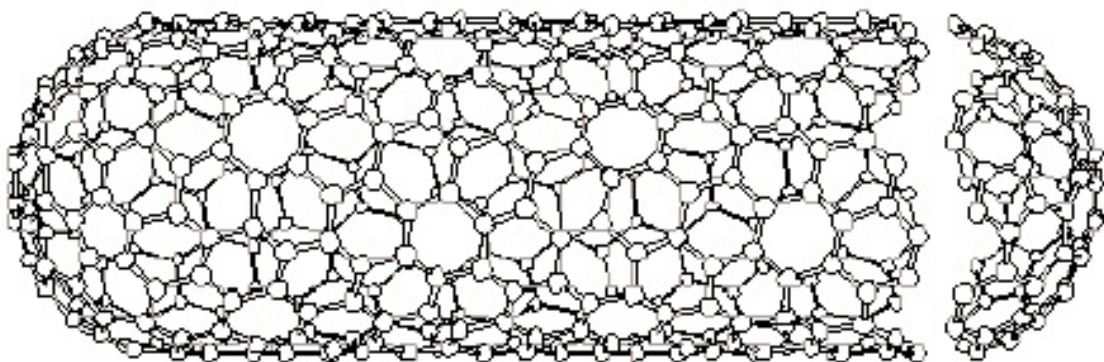


Fig.4. SWNT ideale, chiuso alle due estremità da due semi-fullereni

La Fig. 5 mostra il reticolo ad alveare del foglio di grafite; si sono scelti come vettori del reticolo primitivo \bar{a}_1 e \bar{a}_2 che definiscono un parallelogramma che costituisce la cella unitaria primitiva.

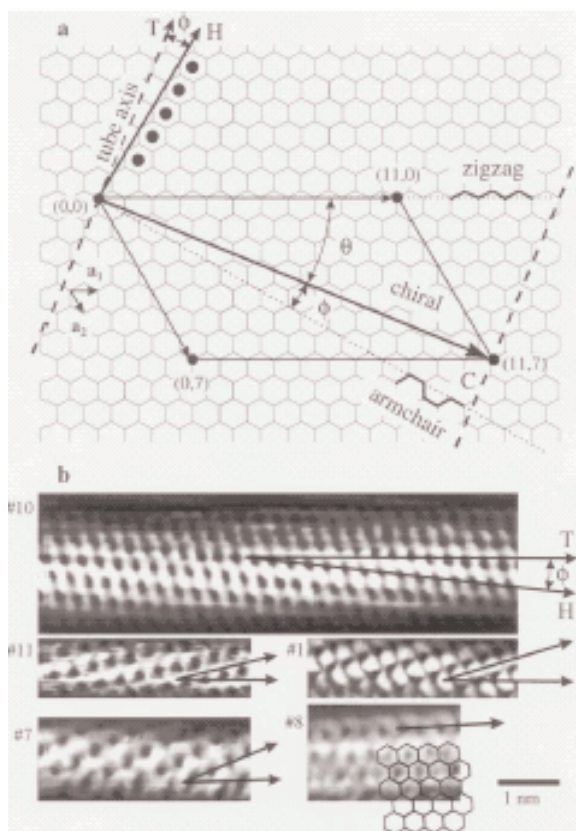


Fig. 5. (a) Foglio di grafene con indicazione dei vettori unitari del vettore chirale e del vettore di traslazione; (b) esempi di nanotubi.

Un nanotubo di carbonio può essere costruito avvolgendo il foglio in modo tale che l'origine (0,0) coincida con uno dei siti equivalenti del reticolo (ad esempio il punto C). Il vettore chirale o di avvolgimento:

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

è specificato dalla coppia di interi (n, m). L'avvolgimento lungo le linee tratteggiate dà origine a due particolari categorie di nanotubi, quelli di tipo **armchair** ($n=m, \phi=0^\circ$) e quelli del tipo **zigzag** ($m=0, \phi=30^\circ$).

L'angolo ϕ è detto **angolo chirale** e rappresenta l'angolo tra il vettore di traslazione \bar{T} ortogonale al vettore chirale e il vettore \bar{H} ortogonale

alla direzione armchair. Per angoli chirali $0^\circ < \phi < 30^\circ$, il nanotubo è indicato, più genericamente, come di tipo chirale. Come vedremo, le proprietà elettroniche dei nanotubi dipendono fortemente dalla chiralità del nanotubo, cioè dagli indici n ed m, con $0 \leq |m| \leq n$ per ragioni di simmetria legate al reticolo ad alveare: valori di m al di fuori di questo range forniscono valori già ottenuti [4].

Consideriamo la Fig. 6, dove è illustrato anche il riferimento cartesiano.

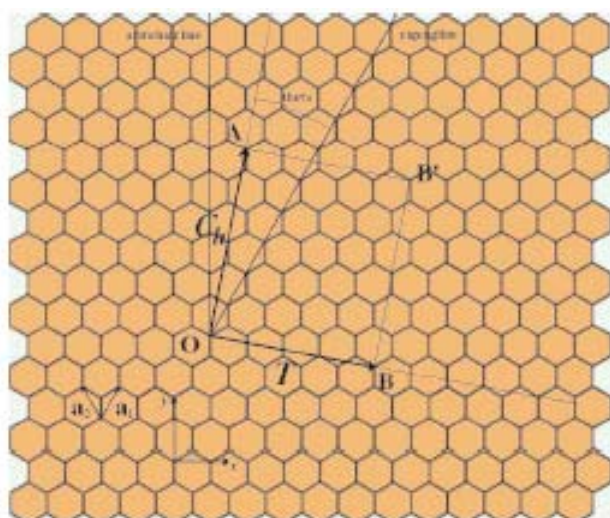


Fig. 6. Vettori chirale e di traslazione per un nanotubo (4, 2)

Risulterà allora:

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

dove a rappresenta la costante reticolare ($a = 2,46 \text{ \AA}$).

Il vettore di traslazione \bar{T} descrive la distanza tra due punti equivalenti del reticolo. I vettori \bar{C} e \bar{T} definiscono la cosiddetta cella bidimensionale del nanotubo: infatti, nell'avvolgimento, il lato OB viene a coincidere con il lato AB' definendo la cella unitaria la cui ripetizione periodica dà origine al nanotubo stesso. Il vettore \bar{T} è parallelo all'asse del nanotubo. Come dimostreremo, il vettore chirale è legato al diametro d_t del nanotubo dalla relazione:

$$d_t = \left| \frac{\bar{C}}{\pi} \right| = \left(\frac{\sqrt{3}}{\pi} \right) a \sqrt{m^2 + mn + n^2}$$

L'angolo chirale è determinabile attraverso la seguente relazione:

$$\cos\varphi = \frac{(n+m)\sqrt{3}}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$$

I valori di n ed m determinano quindi la torsione del nanotubo che influenza la sua conduttanza, la densità, la struttura del reticolo ed altre proprietà. Un SWNT è considerato metallico se il valore $n-m$ è divisibile per tre. Altrimenti il nanotubo è considerato semiconduttore. Di conseguenza, quando i nanotubi sono caratterizzati da valori casuali di n ed m dovremmo aspettarci che due terzi del nanotubo saranno semiconduttori e l'altro terzo metallico.

In Fig. 7 sono rappresentati i tre tipi di nanotubi descritti.

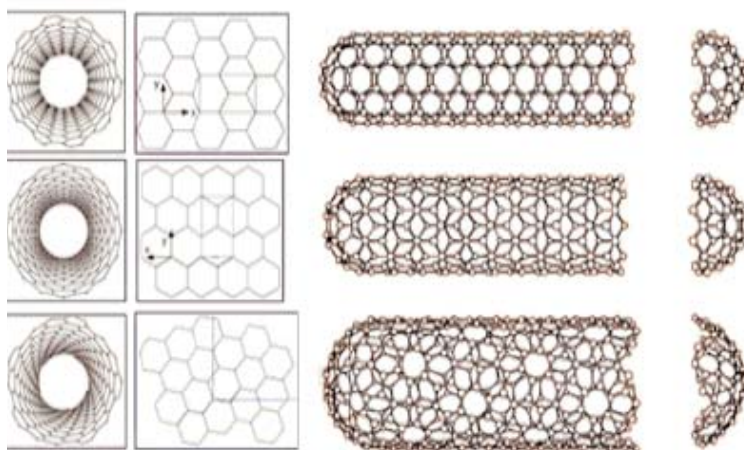


Fig. 7. Schemi delle tre tipologie di nanotubi: dall'alto in basso armchair (n, n), a zig-zag ($n, 0$), e chirale (n, m)

3. Principali tecniche di produzione dei nanotubi

Le buckyball si formano quando il carbonio è vaporizzato, mescolato con un gas inerte e poi fatto condensare lentamente. La presenza di un catalizzatore metallico fa allungare le buckyball, causando la formazione di nanotubi a singola parete (SWNT), i più interessanti per le future applicazioni a causa della loro maggior stabilità e assenza di difetti. I nanotubi, peraltro, si possono formare anche uno dentro l'altro ma ogni singolo nanotubo mantiene le sue proprietà per cui è molto difficile prevedere il comportamento risultante di questi nanotubi multiparete. Inoltre i MWNT, di solito,

contengono un maggior numero di difetti e ciò limita le loro possibilità di impiego.

I nanotubi si possono creare in tre modi diversi:

- ✧ Pulsed Laser Vaporization (PLV)
- ✧ Arc Discharge (AD)
- ✧ Chemical Vapor Deposition (CVD)

3.a Pulsed Laser Vaporization (PLV)

I più puri nanotubi SWNT si ottengono dalla vaporizzazione di un bersaglio di grafite tramite intensi impulsi laser. Usando opportuni accorgimenti (nella fattispecie la grafite contiene l'1% di cobalto e l'1% di nichel ed è contenuta in una piccola fornace pressurizzata con gas argo a 500 Torr e riscaldato a 1200°C), si ottiene del materiale condensato alla velocità di quasi mezzo grammo l'ora. Tale materiale contiene fino al 70% di nanotubi SWNT quasi tutti completamente identici anche in diametro e torsione (il che implica che hanno le stesse caratteristiche elettriche e le stesse proprietà).

3.b Arc Discharge (AD)

Questo metodo permette di ottenere nanotubi SWNT ad una velocità molto superiore a quella permessa dalla tecnica laser. Il sistema è stato perfezionato da un gruppo francese dell'Università di Montpellier che ha scoperto l'importanza dell'yttrium come catalizzatore. In pratica si prendono due pezzi di grafite contenenti nichel e yttrium in bassa percentuale, li si pone alla distanza di pochi millimetri e si fanno passare 100 ampere fra loro.

L'energia è sufficiente per vaporizzare l'anodo. Il dispositivo deve essere contenuto in una camera stagna a bassa pressione (500 Torr) riempito di elio. Il gas di carbonio che si forma si ricondensa formando nanotubi con una percentuale che può arrivare fino al 30% del peso del materiale. Il limite di questo metodo è dato dal fatto che i nanotubi sono molto corti (50 micrometri o meno).

3.c Chemical Vapor Deposition (CVD)

Questo terzo metodo per far crescere nanotubi è il più semplice e il più adatto alla produzione su base industriale, ma è anche il più lento e quello che crea i nanotubi di peggior qualità. Si tratta semplicemente di mettere un substrato opportuno

no in un forno a 600°C e poi di aggiungere lentamente del metano. Man mano che il gas si decompone, libera atomi di carbonio che si ricompongono in forma di nanotubi. La percentuale di resa varia in funzione del substrato, ma sono già stati studiati elementi che garantiscono una resa vicina al 100% (ovvero tutti gli atomi di carbonio del metano vengono trasformati in nanotubi). I nanotubi prodotti con questo metodo, a parte la pessima qualità (sono pieni di difetti e hanno una resistenza 10 volte inferiore ai nanotubi prodotti con la scarica ad arco), sono però molto lunghi e risultano quindi adatti per produrre fibre per capi di abbigliamento e corde.

4. Le caratteristiche principali dei nanotubi

✧ Diametro: da 0,6 a 1,8 nanometri (le piste di un circuito stampato non sono di diametro inferiore ai 50 nanometri).

✧ Corrente: la capacità di trasporto viene stimata in un miliardo di ampere per centimetro quadro (i cavi di rame fondono a un milione di ampere per centimetro quadro).

✧ Emissione di campo: sono in grado di attivare fosfori da 1 a 3 volt per micrometro (una punta al molibdeno richiede da 50 a 100 volt).

✧ Calore: trasmettono 6000 watt per metro per kelvin (il diamante puro trasmette 3320 watt per metro per kelvin).

✧ Densità: da 1,3 a 1,4 grammi per centimetro cubo (l'alluminio ha una densità pari a 2,7 per centimetro cubo).

✧ Resistenza: 45 miliardi di pascal (la miglior lega di acciaio si frattura a 2 miliardi di pascal).

✧ Stabilità: fino a 2800 gradi C nel vuoto (i microchip fondono fra i 600 e i 1000 gradi C).

✧ Costi: 1500 dollari al grammo alla BuckyUSA di Huston (l'oro costa circa 10 dollari al grammo).

Naturalmente, prima di poter sfruttare le incredibili proprietà dei nanotubi, occorre imparare a manipolarli e a tagliarli. Usando un microscopio a forza atomica (AFM), alcuni ricercatori IBM sono recentemente riusciti a modificare la posizione e l'orientamento di folti gruppi di nanotubi, riuscendo anche a tagliarli e a dar loro la forma di lettere dell'alfabeto.

Inoltre sono stati fabbricati e collaudati con successo transistor a nanotubi usando sia SWNT che MWNT come canali di un transistor ad effet-

to campo. La corrente che passa attraverso i nanotubi può essere incrementata anche di un fattore 100.000 agendo sul gate.

Successivamente si è scoperto che abbassando la temperatura fino a 4°K il dispositivo si comporta come un transistor a singolo elettrone (SET), il dispositivo teorico che viene considerato il limite ultimo della miniaturizzazione imposto dalle leggi della fisica.

Usando circuiti costituiti da nanotubi per costruire computer, si è calcolato che la frequenza operativa di una CPU potrà tranquillamente arrivare ad 1 THz (1000 GHz) ed oltre. Ricordiamo che un Pentium 4, oggi, arriva a circa 2 GHz.

5. Proprietà e possibili usi

A partire dalla scoperta dei nanotubi da parte di Iijima, numerosi studi sono stati effettuati per determinare le loro proprietà fisiche e chimiche, sia per sperimentazione diretta sui campioni, sia utilizzando tecniche di simulazione.

5.a Resistenza meccanica

La resistenza meccanica di un manufatto dipende da numerosi fattori, tra i quali i più importanti sono la forza dei legami atomo - atomo del materiale costruttivo e l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino.

La presenza di difetti gioca un ruolo fondamentale nei processi di rottura per trazione, dato che per rompere un provino completamente privo di difetti sarebbe necessario vincere nello stesso istante le forze di coesione di tutta la superficie perpendicolare alla direzione di trazione. Nella realtà la presenza di difetti diminuisce enormemente la forza necessaria a rompere il provino.

Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre quindi spezzare tutti i legami covalenti carbonio - carbonio che lo compongono.

Dato che questi legami sono i più forti conosciuti in natura, ne consegue che i nanotubi dovrebbero avere una resistenza meccanica elevatissima.

Una fibra costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi non solamente la più resistente mai fatta, ma addirittura la più resistente che sia possibile fare.

E' stato calcolato che il *modulo di Young* teorico di un nanotubo possa arrivare sino a 4 Tpa, e la sua resistenza a trazione (tensile strenght)

dovrebbe essere di circa 220 GPa (100 volte più grande di quella dell'acciaio, ma a fronte di un peso 6 volte minore).

In questo tipo di misura vi sono due principali difficoltà: la prima è quella di isolare un nanotubo per poterlo sottoporre ai test, la seconda è l'enorme difficoltà di manipolare degli oggetti di taglia nanometrica. Per questa ragione è spesso necessario ricorrere a delle simulazioni, che però risentono fortemente delle approssimazioni dei modelli teorici utilizzati nella simulazione.

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

L'estrema resistenza dei nanotubi, unita alla loro flessibilità, li renderebbe ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, in sostituzione delle normali fibre in carbonio, del kevlar o delle fibre di vetro.

A queste enormi potenzialità fa però da contraltare il problema tecnologico della costruzione di tali fibre, dato che al momento non è possibile costruire delle fibre macroscopiche costituite da nanotubi.

Grazie alle loro piccole dimensioni e alle loro proprietà di resistenza meccanica i nanotubi possono essere utilizzati anche per applicazioni speciali di alto livello, come per esempio quella di sonda per i **microscopi a effetto tunnel** (Scanning tunnelling).

Un'applicazione che per il momento potrebbe apparire fantascientifica è l'uso dei nanotubi per la costruzione di **nanomacchine**.

5.b Sensibilità ai campi elettrici

I nanotubi possono essere trattati in maniera da diventare estremamente sensibili alla presenza di intensi campi elettrici. Essi reagiscono a tali campi piegandosi fino a 90°, per riprendere la forma originale non appena il campo elettrico viene interrotto, senza subire danneggiamenti.

Sottoponendoli ad un campo elettrico oscillante, i nanotubi vibrano e, controllando attentamente la frequenza di oscillazione, è possibile portarli a risonanza come se fossero le corde di una "nanochitarra".

Le sperimentazioni in tal senso hanno dimostrato che ogni nanotubo ha una sua precisa frequenza di risonanza, dipendente dalla lunghezza, dal diametro e dalla morfologia.

Tale interessante proprietà potrebbe essere sfruttata in numerose applicazioni di nanotecnologia, che vanno dalla creazione di **nanobalance** (nelle quali il nanotubo vibrante avrebbe la funzione di molla e che possono misurare corpi aventi peso dell'ordine dei femtogrammi) fino alla costruzione di **nano-attuatori elettromeccanici**.

5.c Conduttività

I nanotubi hanno mostrato delle sorprendenti proprietà di conduttività che cambiano secondo la loro geometria: i SWNT "armchair" mostrano un comportamento metallico, gli altri un comportamento da metallo o da semiconduttore a seconda dei casi.

È stato anche notato che, in determinate condizioni, gli elettroni possono passare all'interno di un nanotubo senza scaldarlo (fenomeno chiamato **conduzione balistica**). Queste proprietà rendono i nanotubi molto interessanti per lo sviluppo di "nanocavi" o "cavi quantici", che potrebbero sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica, e consentire il passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica.

Per fare ciò occorrerebbe però sviluppare una tecnica di produzione di nanotubi di forme e dimensioni diverse e strettamente controllabile, cosa che al momento è ancora impossibile.

Le proprietà di conduzione dei nanotubi può essere variata "drogandoli", ovvero inserendo nella loro struttura degli atomi di azoto e di boro. È stato realizzato un **nanodiodo** formato da due nanotubi (di cui un conduttore e un semiconduttore) fusi tra loro, che agisce come un normale diodo.

Un'altra possibile applicazione della proprietà di conduzione dei nanotubi è il loro uso come **cannoni elettronici** per la produzione di schermi al plasma ad altissima definizione.

5.d Adsorbimento di gas e capillarità

A causa della loro forma tubolare, i nanotubi mostrano delle forti proprietà di capillarità e il loro grande rapporto superficie/peso li rende teoricamente ideali per l'adsorbimento dei gas. In entrambi i casi è necessario aprire le estremità dei tubi per permettere al liquido o al gas di entrare.

Questa apertura può essere effettuata mediante ossidazione con ossigeno, CO oppure acidi ossidanti come HNO₃ o H₂SO₄.

Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi in carbonio sono state studiate soprattutto nel caso dell'adsorbimento dell'idrogeno, in particolare in vista di un suo possibile uso nelle **celle a combustibile**, dato che tutti i sistemi fino ad oggi utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno (bombole, idruri, carboni attivi) richiedono di lavorare ad alta pressione e bassa temperatura per poter immagazzinare una sufficiente quantità di idrogeno.

Gli studi sulla capacità di adsorbimento di idrogeno da parte di nanotubi hanno dato risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori: anche le simulazioni al computer danno risultati differenti a seconda dei modelli e delle approssimazioni usate.

6. Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche: il foglio di grafite bidimensionale

Per studiare le proprietà elettroniche dei nanotubi, partiamo dall'analisi delle proprietà del foglio

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

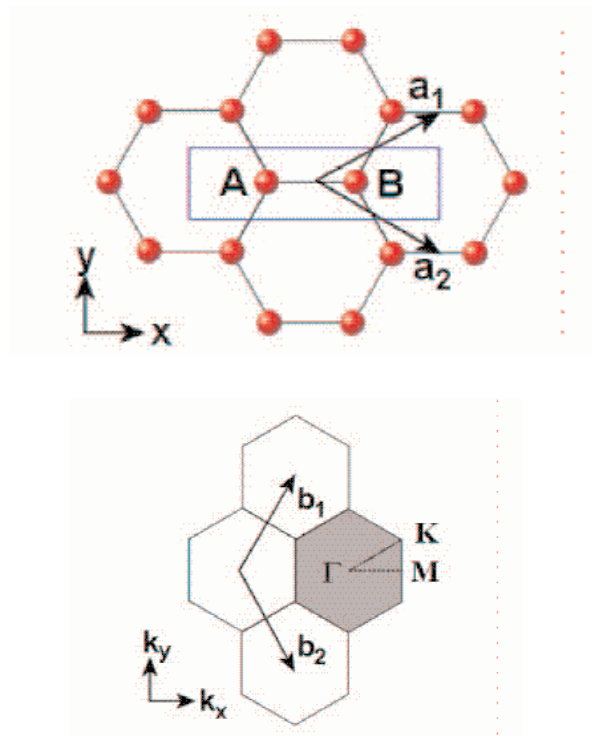


Fig.8 Vettori del reticolo diretto e vettori del reticolo reciproco. L'esagono grigio rappresenta la prima zona di Brillouin di un foglio di grafite. La cella base del reticolo reciproco è una cella esagonale ruotata di 90° .

di grafite bidimensionale o grafene. Assumiamo come riferimento quello illustrato in Fig. 8 in cui

Passando dal reticolo diretto definito dai vettori

\bar{a}_i al reticolo reciproco definito dai vettori fon-

damentali \bar{b}_j , che devono soddisfare le seguenti

condizioni

$$\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (1)$$

equivalenti a:

$$|\bar{b}_i| = \frac{2\pi}{|\bar{a}_i|}$$

otterremo:

$$\bar{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \bar{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$

Si ricorda che ogni struttura cristallina ha due reticoli ad essa associati: il reticolo cristallino diretto e quello reciproco, legati dalla relazione (1). I vettori nel reticolo cristallino diretto hanno le dimensioni di una lunghezza, mentre quelli del reticolo reciproco dell'inverso di una lunghezza.

In Fig. 8 sono rappresentati i vettori del reticolo diretto e quelli del reticolo reciproco con i rispettivi riferimenti. Si osserva che, avendo scelto come cella per il reticolo diretto la cella esagonale di Wigner-Seitz, la cella fondamentale del reticolo reciproco costituisce la prima zona di Brillouin per il foglio di grafite.

Si ricorda che la struttura a bande di un reticolo unidimensionale è descritta in termini dello scalare $k = 2\pi/\lambda$ (unidimensionale). Le zone 1-D di Brillouin sono semplicemente gli intervalli di k associati ad assegnate bande di energia. Per un reticolo 3-D, k diviene un vettore e le zone di Brillouin dei volumi. Più precisamente, una zona di Brillouin 3-D è il volume nello spazio k che comprende tutti i valori di k associati ad una data banda di energia.

Nel Si e/o nel GaAs la zona di Brillouin è un ottaedro, in cui Γ indica il centro (cioè $k = 0$), X denota il bordo lungo la direzione $\langle 100 \rangle$ e L quello lungo la direzione $\langle 111 \rangle$

Per determinare la zona di Brillouin relativa alla cella bidimensionale unitaria nel nanotubo, definita come detto da \bar{C} e \bar{T} , si costruiscono i vettori del reticolo reciproco corrispondenti \bar{G}_C e \bar{G}_T rispettivamente paralleli a \bar{C} e \bar{T} e di lunghezza pari a $\frac{2\pi}{|\bar{C}|}$ e $\frac{2\pi}{|\bar{T}|}$, illustrati in Fig. 9.

La zona di Brillouin del nanotubo è data dal rettangolo descritto da \bar{G}_C e \bar{G}_T .

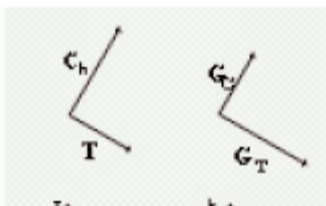


Fig. 9. Vettore chirale e vettore di traslazione nel reticolo diretto e i loro corrispettivi nel reticolo reciproco. La zona di Brillouin relativa alla cella unitaria dei nanotubi è un rettangolo.

Quando la cella bidimensionale unitaria del nanotubo è arrotolata in forma cilindrica, l'elettrone è vincolato a muoversi in un potenziale periodico, di periodo pari a C . Ciò che si osserva, e che intendiamo giustificare, è una discretizzazione dei livelli energetici lungo la circonferenza C , corrispondente ad un insieme discreto di vettori d'onda lungo il vettore del reticolo reciproco \bar{G}_C . Ciò dà luogo ad una serie di linee di quantizzazione corrispondenti ai valori ammissibili per le coppie (k_x, k_y) [1].

Pertanto, in virtù della condizione di stazionarietà dell'onda associata all'elettrone, deve valere la seguente relazione:

$$\bar{k} \cdot \bar{C} = 2\pi q$$

con q intero e \bar{k} vettore d'onda.

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

$$\Delta k = \frac{2\pi}{|\bar{C}|} = \frac{2}{d}$$

dipendente esclusivamente dal diametro del nano-

tubo. Ciascuna linea corrisponderà ad un canale di conduzione unidimensionale lungo il nanotubo stesso.

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

$$\left[n \begin{pmatrix} a_{1x} \\ a_{1y} \end{pmatrix} + m \begin{pmatrix} a_{2x} \\ a_{2y} \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} = 2\pi q$$

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

Tale equazione mostra una dipendenza da k_x e k_y e fornisce le coppie di valori ammissibili nello spazio reciproco (k_x, k_y) : è proprio in forza di tale dipendenza lineare che si parla di linee di quantizzazione.

Sostituendo le espressioni di \bar{a}_1 e \bar{a}_2 , si ricava:

$$\left(n \frac{\sqrt{3}}{2} a + m \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) k_x = 2\pi q - \left(n \frac{a}{2} + m \left(-\frac{a}{2} \right) \right) k_y$$

$$(n+m)k_x = \frac{4\pi q}{a\sqrt{3}} - \frac{n-m}{\sqrt{3}} k_y$$

$$k_x = \frac{4\pi q}{a(n+m)\sqrt{3}} - \frac{n-m}{\sqrt{3}(n+m)} k_y$$

Tale equazione si semplifica notevolmente per [2]:

a) nanotubo di tipo armchair ($n=m$):

$$k_x = \frac{4\pi q}{a(n+m)\sqrt{3}} = \frac{2\pi q}{an\sqrt{3}}$$

b) nanotubo di tipo zig-zag ($m=0$ o, equivalentemente, $n = -m$ date le proprietà di simmetria):

$$k_y = \frac{2\pi q}{an}$$

In Fig. 10 a), b), c) sono illustrati i vettori d'onda ammissibili in relazione alla condizione al contorno imposta rispettivamente per un nanotubo di tipo armchair, uno di tipo zig-zag ed un nanotubo chirale; le linee parallele rappresentano appunto i vettori \bar{k} ammessi.

Nel caso di nanotubi del tipo armchair, la lunghezza della prima zona di Brillouin per ciascuna

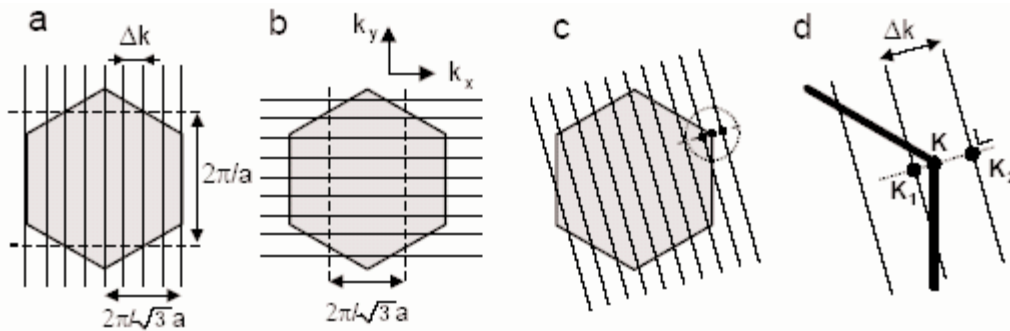


Fig. 10. Vettori d'onda ammissibili per nanotubo armchair, zig-zag e chirale.

linea ammessa è di $2\pi/a$. Nel caso invece di nano-

tubi a zig-zag essa è pari a $\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$.

È possibile individuare una relazione che legghi gli indici (n, m) al diametro del nanotubo e all'angolo chirale ϕ . Osserviamo innanzitutto che:

$$\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 = \frac{3a_0^2}{2} \quad \bar{a}_1 \cdot \bar{a}_1 = 3a_0^2$$

dove $a_0 = \frac{a}{\sqrt{3}} = 1,42 \text{ \AA}$ è la lunghezza del legame covalente tra due atomi di carbonio.

Allora risulterà:

$$d = \frac{|\bar{C}|}{\delta} = \frac{\sqrt{((n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2) \cdot (n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2))}}{\delta} =$$

$$= a_0 \frac{\sqrt{3}}{\delta} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} = \frac{a}{\delta} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

Per l'angolo chirale, avremo (v. Fig. 4):

$$\cos\vartheta = \cos(30^\circ - \vartheta)$$

$$\cos\vartheta = \frac{\bar{a}_1 \cdot \bar{C}}{|\bar{a}_1| |\bar{C}|} = \frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

$$\cos\varphi = \frac{(n+m)\sqrt{3}}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

L'individuazione di tali relazioni è importante perché consente di risalire alla coppia di indici (n, m) direttamente dai valori del diametro e dell'angolo chirale opportunamente misurati.

Ai fini di una completa definizione delle proprietà elettroniche dei nanotubi è necessario anche definire il numero N di celle unitarie del grafene contenute nella cella unitaria del nanotubo al carbonio. Tale numero è dato dal rapporto tra l'area della cella di grafene e la cella unitaria del nanotubo. Partendo dalle condizioni:

$$\bar{C} \cdot \bar{T} = 0$$

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

si può ricavare, sviluppando il prodotto scalare:

$$\bar{C} \cdot \bar{T} = 3a_0^2 \left(nt_1 + mt_2 + \frac{1}{2} mt_1 + \frac{1}{2} nt_2 \right) = 0$$

da cui risulta:

$$t_1(2n+m) + t_2(2m+n) = 0$$

Poiché t_1 e t_2 sono interi senza divisori comuni, si avrà:

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

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

L'area della cella unitaria del nanotubo sarà:

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

Essendo l'area della cella di grafene:

$$A_{\text{grafene}} = |\bar{a}_1 \times \bar{a}_2| = 3a_0^2 \sin \frac{\pi}{3} = 3 \frac{\sqrt{3}}{2} a_0^2$$

allora:

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

In funzione di N, si possono quindi ricavare dei vincoli sull'intero q introdotto nella condizione di quantizzazione. Poiché:

$$\bar{k} = k_c \bar{G}_C + k_T \bar{G}_T$$

con:

$$\bar{G}_C = \frac{1}{N} (-t_2 \bar{b}_1 + t_1 \bar{b}_2)$$

$$\bar{G}_T = \frac{1}{N} (m \bar{b}_1 - n \bar{b}_2)$$

la condizione di quantizzazione può essere riformulata come:

$$k_c = q$$

Pertanto, per evitare la condizione di degenerazione, deve risultare:

$$0 \leq q \leq N - 1$$

Ciò significa che esistono N valori discreti di valori di k nella direzione del vettore chirale: infatti $N \bar{G}_C$ può essere vettore del reticolo reciproco del foglio di grafene, cosa che invece non si può verificare per $0 \leq q \leq N - 1$, essendo t_1 e t_2 primi tra loro.

7. Correlazione tra struttura e proprietà elettroniche: l'equazione di dispersione

Le proprietà di conducibilità della maggior parte dei solidi periodici possono essere espresse in base all'approssimazione dell'elettrone fortemente legato (tight binding approximation). In questa si parte dalla funzione d'on-

da per un elettrone in un atomo libero e si costruisce poi una funzione orbitale del cristallo, ossia una funzione di Bloch che descrive l'elettrone nel campo periodico dell'intero cristallo. Questo metodo si abbrevia con la sigla **LCOA**, perché è basato su una combinazione lineare di orbitali atomici, cioè la funzione d'onda del solido è determinata mediante una combinazione lineare di diverse funzioni d'onda atomiche. Vedremo che i livelli energetici discreti, che corrispondono ad un atomo libero, si dilatano per formare bande di energia man mano che gli atomi si avvicinano l'uno all'altro per formare il solido. L'approssimazione qui utilizzata è valida solo per gli elettroni corrispondenti agli strati elettronici interni degli atomi [4-7].

Per applicare il metodo LCOA al foglio di grafene, è conveniente fare riferimento alla Fig. 11, in cui i vettori reticolari possono essere scritti nel riferimento cartesiano (x,y), come:

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

dove, come si è già detto, $a_0 = \frac{a}{\sqrt{3}} = 1,42 \text{ \AA}$ è la lunghezza del legame covalente tra due atomi di carbonio.

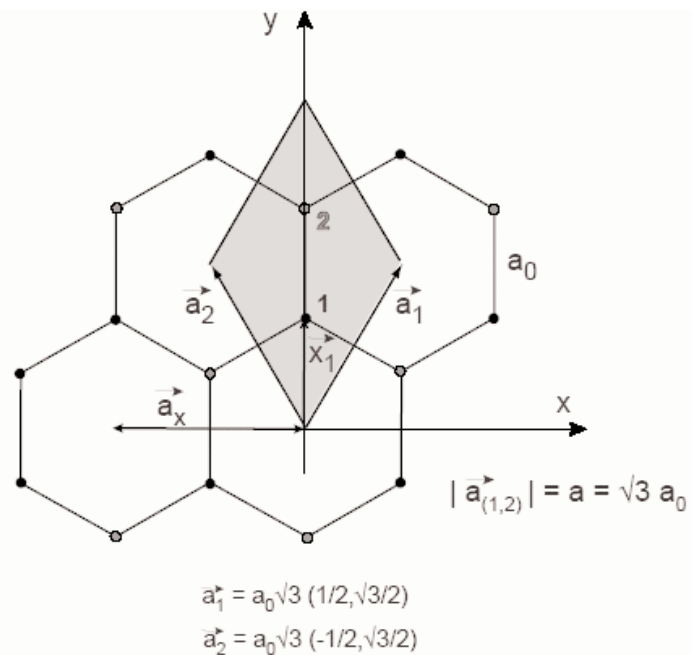


Fig. 11. Reticolo del grafene. Gli atomi di carbonio sono posizionati ai vertici degli esagoni e le linee indicano i legami chimici, che provengono dagli orbitali sp^2 . Si noti che ci sono due atomi di carbonio per cella unitaria, contraddistinti con 1 e 2.

In pratica ci proponiamo di determinare la struttura a bande del quarto elettrone (banda π). Poiché ci sono due di tali elettroni per cella unitaria, essi produrranno due bande di tipo π (bande π e π^*).

Poiché l'energia potenziale del reticolo è periodica, in virtù del teorema di Bloch, la funzione d'onda associata all'elettrone, soluzione peraltro della equazione di Schrodinger, ha la seguente espressione:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{R} \in G} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Phi(\vec{x} - \vec{R}) \quad (2)$$

dove G indica l'insieme dei vettori reticolari e $\psi_{\vec{k}}$ è la cosiddetta **funzione d'onda di Bloch**, espressa, in virtù del metodo LCOA, in funzione delle funzioni atomiche $\Phi(\vec{x})$.

Poiché ci sono due elettroni per cella unitaria, dobbiamo tenere conto solo di due funzioni atomiche, Φ_1 e Φ_2 . E' importante ricordare che il metodo LCOA prevede che le funzioni atomiche siano ben localizzate nella posizione dell'atomo.

La funzione totale $\Phi(\vec{x})$ è combinazione lineare di Φ_1 e Φ_2 :

$$\Phi(\vec{x}) = b_1 \Phi_1(\vec{x}) + b_2 \Phi_2(\vec{x}) = \sum_n b_n \Phi_n \quad (3)$$

Consideriamo l'Hamiltoniano per un singolo elettrone nel potenziale atomico, dato per tutti gli atomi di carbonio da:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{R} \in G} [V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_1 - \vec{R}) + V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_2 - \vec{R})] \quad (4)$$

dove $\vec{x}_{1,2}$ indica la posizione dei due atomi di carbonio entro la cella unitaria.

Applicando l'eq.(4), ad esempio, alla funzione atomica Φ_1 , possiamo scrivere:

$$H\Phi_1 = \varepsilon_1 \Phi_1 + \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} [V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_1 - \vec{R}) + V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_2 - \vec{R})] \right) \Phi_1$$

dove ε_1 indica l'energia cinetica dell'elettrone. Si può notare che la parte entro la parentesi tonda dell'eq.(5) rappresenta l'energia potenziale ΔU_1 . E' importante osservare che il prodotto $\Delta U_1 \cdot \Phi_1$ è piccolo, in quanto ΔU_1 è basso in vicinanza dell'atomo 1 e Φ_1 è piccolo in qualunque punto diver-

so dalla posizione 1.

Pertanto possiamo scrivere:

$$H\Phi_{1,2} = \varepsilon_{1,2} + \Delta U_{1,2} \Phi_{1,2} \quad (6)$$

Se poniamo a zero l'energia cinetica, l'eq. (6) dà origine alle seguenti due equazioni:

$$H\Phi_1 = \Delta U_1 \Phi_1 \quad \text{e} \quad H\Phi_2 = \Delta U_2 \Phi_2 \quad (7)$$

Adesso è necessario risolvere l'equazione di Schrodinger:

$$H\Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}} \quad (8)$$

Poiché ci sono due parametri, b_1 e b_2 , sono necessarie due equazioni per questo problema agli autovalori: Esse possono essere determinate semplicemente proiettando Ψ nei due stati Φ_1 e Φ_2 . Pertanto:

$$E(\vec{k}) \langle \Phi_j | \Psi \rangle = \langle \Phi_j | \Delta U_j | \Psi \rangle \quad (9)$$

Si ricorda che il termine $\langle \Phi_j | \Psi \rangle$ è il cosiddetto *integrale di sovrapposizione (overlap)*, definito come:

$$\langle \Phi_j | \Psi \rangle = \int \Phi_j^* \Psi \, d\vec{x}$$

e il termine $\langle \Phi_j | \Delta U_j | \Psi \rangle$ indica la seguente espressione:

Nella (9) portiamo in conto solo gli integrali di

$$\langle \Phi_j | \Delta U_j | \Psi \rangle = \int \Phi_j^* \Delta U_j \Psi \, d\vec{x}$$

sovrapposizione più significativi, cioè, per esempio, con riferimento alla Fig.11, sono diversi da zero gli integrali

$$\int \Phi_1^* \Phi_2 \, d\vec{x} \quad \text{e} \quad \int \Phi_1^*(\vec{x}) \Phi_2(\vec{x} - \vec{a}_1) \, d\vec{x}$$

Pertanto otteniamo le seguenti due equazioni:

$$\langle \Phi_1 | \Psi \rangle = b_1 + b_2 \int \Phi_1^* \Phi_2 (1 + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2)) \, d\vec{x}$$

e

$$\langle \Phi_2 | \Psi \rangle = b_2 + b_1 \int \Phi_2^* \Phi_1 (1 + \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}_2)) \, d\vec{x}$$

(10)

Assumiamo inoltre che l'integrale di sovrapposizione sia reale:

$$\gamma_0 = \int \Phi_1^* \Phi_2 d\vec{x} \in \mathbb{R} \quad (11)$$

Indicando con:

$$\gamma_1 = \int \Phi_1^* \Delta U_1 \Phi_2 d\vec{x} = \int \Phi_2^* \Delta U_2 \Phi_1 d\vec{x} \quad (12)$$

arriviamo alle seguenti due equazioni:

$$\langle \Phi_1 | \Delta U_1 | \psi \rangle = b_2 \gamma_1 \left(1 + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2) \right)$$

e

$$\langle \Phi_2 | \Delta U_2 | \psi \rangle = b_1 \gamma_1 \left(1 + \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}_2) \right) \quad (13)$$

Mettendo insieme l'eq. (9), (10) e (13) ed usando l'abbreviazione:

$$\alpha(\vec{k}) = 1 + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2) \quad (14)$$

il problema agli autovalori può essere finalmente formulato come:

$$\begin{pmatrix} E(\vec{k}) & \alpha(\gamma_0 E(\vec{k}) - \gamma_1) \\ \alpha^*(\gamma_0 E(\vec{k}) - \gamma_1) & E(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

Per $\gamma_0 = 0$ e $\gamma_1 = 0$ la soluzione è semplicemente $E(\vec{k}) = 0$, come fisicamente deve essere.

La relazione di dispersione $E(\vec{k})$ è ottenuta dall'eq.(15) ponendo eguale a zero il determinante dei coefficienti incogniti e ricordando che γ_0 è circa eguale a zero:

$$E(\vec{k}) = \pm \gamma_1 \left| \alpha(\vec{k}) \right| \quad (16)$$

equazione che diventa, calcolando il modulo di α :

$E(\vec{k}) =$:

$$= \pm \gamma_1 \sqrt{3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1)]} \quad (17)$$

Questo risultato è spesso espresso, usando le componenti k_x e k_y del vettore k , nel modo seguente:

$$E(k_x, k_y) =$$

$$= \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)} \quad (18)$$

che rappresenta l'equazione di dispersione relativa al foglio di grafene, illustrata in Fig.12. ottenuta risolvendo l'eq.(18) con un programma in Matlab proposto dagli autori.

Come si può osservare dalla rappresentazione tridimensionale, il grafico è formato da due grandi "tende": la "tenda" superiore è un'immagine della banda di conduzione, quella inferiore rappresenta la banda di valenza. Si rileva come, in corrispondenza dei vertici dell'esagono, le due bande si toccano: tali punti sono noti con il nome di punti K e sono responsabili delle proprietà elettroniche del grafene. L'energia di Fermi E_F è così ridotta a questi sei punti.

Se le linee di quantizzazione relative al foglio di grafene avvolto a cilindro attraversano i punti K, il nanotubo presenterà un comportamento metallico, perché avrà band-gap nullo, altrimenti si comporterà come un semiconduttore [2, 4]. In particolare, si è dimostrato che se:

- $n-m = 3l$ con l intero, il nanotubo ha comportamento metallico;
- $n-m \neq 3l$ il nanotubo si comporta da semiconduttore.

Inoltre, nel caso di nanotubi di tipo armchair o nanotubi a zig-zag, l'equazione di dispersione si semplifica nel seguente modo:

$$E_{armchair}(k_x) =$$

$$= \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\pi q}{n}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}$$

$$E_{zig-zag}(k_y) =$$

$$= \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi q}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi q}{n}\right)}$$

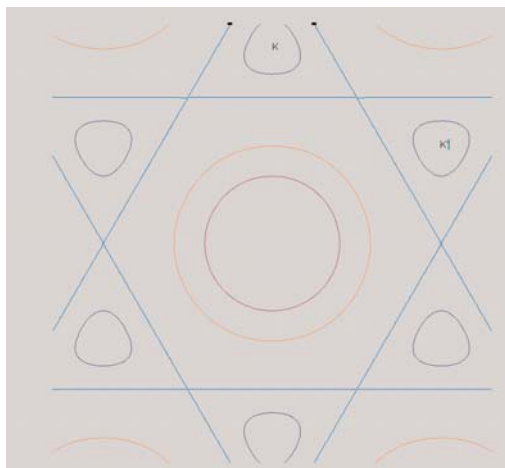
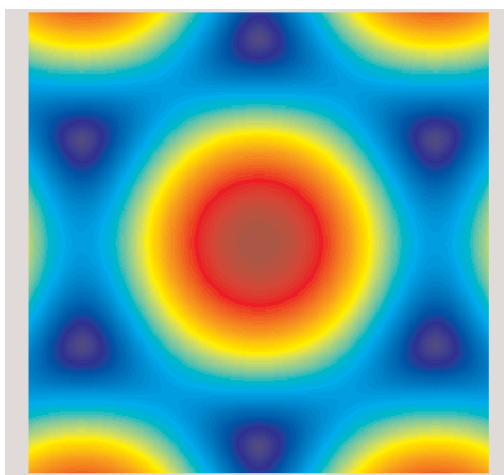
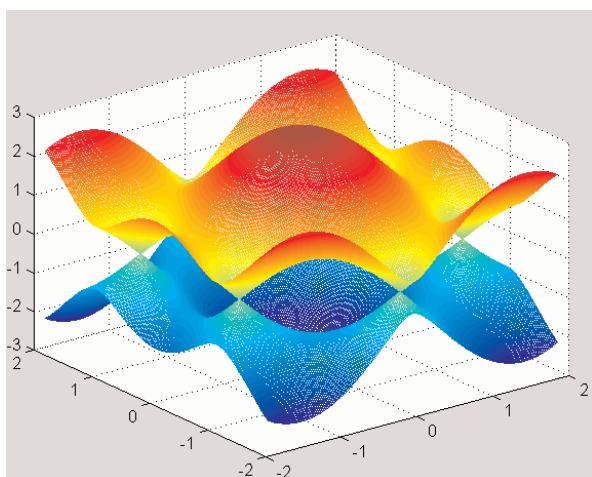


Fig.12. Diagramma della relazione di dispersione per il grafene.

Esaminando l'andamento delle curve di dispersione, è possibile ricavare delle informazioni sulla **densità degli stati** dei nanotubi (**DOS**).

Per nanotubi metallici, ad energie distanti dal livello di Fermi, le successive sottobande energetiche mostrano delle brusche singolarità, dette *singolarità di van Hove*, come si può osservare dalla

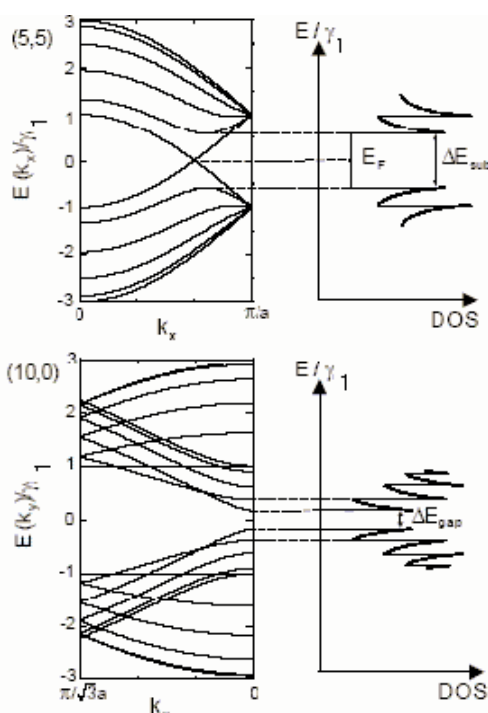


Fig. 13 - Diagramma a bande di energia e densità degli stati rispettivamente per un nanotubo armchair e un nanotubo a zigzag semiconduttore.

Fig.13 relativa ad un nanotubo di tipo armchair: tali singolarità sono ascrivibili alla natura unidimensionale delle bande dei nanotubi [2].

La separazione energetica tra le prime singolarità immediatamente al di sopra e al di sotto del livello di Fermi può essere indicata con ΔE_{sub} . Tale quantità risulta essere [2]:

$$\Delta E_{sub} = 3 \frac{a_0 \gamma_1}{d}$$

Ad esempio, per $d = 1,4 \text{ nm}$, $\Delta E_{sub} \sim 0,88 \text{ eV}$ con $\gamma_1 = 2,9 \text{ eV}$.

Nel caso di nanotubi semiconduttori, è ancora possibile rilevare la presenza di singolarità di van Hove come illustrato in Fig.13 per nanotubo a zigzag: ora la distanza fra le due sottobande più vicine, cioè tra il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza corrisponde al gap energetico ΔE_{gap} :

$$\Delta E_{gap} = 2 \frac{a_0 \gamma_1}{d}$$

Per $d = 1,4 \text{ nm}$ e con $\gamma_1 = 2,9 \text{ eV}$, si ha $\Delta E_{gap} = 0,6 \text{ eV}$. Tipicamente risulta $\Delta E_{gap} < 1 \text{ eV}$.

La distanza tra le diverse bande può essere spiegata nel seguente modo. Consideriamo la fig. 10d: in prossimità del punto di Fermi K, le curve di dispersione sono approssimativamente radialmente simmetriche nel piano k_x, k_y . Il punto più vicino sulla più vicina linea di quantizzazione è K_1 e determina l'insorgenza della prima singolarità di van Hove; il secondo punto più vicino, K_2 , determina la singolarità successiva. Una diversa chiralità implica una rotazione ed un'orientazione differente delle linee di quantizzazione. Tuttavia, si è visto che la forma esagonale del reticolo fa sì che, per **nanotubi semiconduttori**, le distanze di K dalle linee di quantizzazione più vicine siano sempre

$\frac{1}{3\Delta k}$ e $\frac{2}{3\Delta k}$ indipendentemente dalla chiralità e dal diametro.

I punti successivi più vicini si trovano in $\frac{4}{3\Delta k}$, $\frac{5}{3\Delta k}$ ecc.

L'equazione di dispersione in prossimità dei punti di Fermi può essere semplificata nel seguente modo [2]:

$$E - E_F = \frac{\sqrt{3}a\gamma_1}{2} |k - k_F|$$

Con $E_F = 0$, $|k - k_F|$ pari a $\frac{1}{3\Delta k}$, $\frac{2}{3\Delta k}$, ecc.

Con $E_F = 0$, $|k - k_F|$ pari a $\frac{1}{3\Delta k}$, $\frac{2}{3\Delta k}$, ecc.

e $\Delta k = \frac{2}{d}$, singolarità appaiono nella banda di valenza (-) e nella banda di conduzione (+) a :

$$E_1 = \pm \frac{1}{3} \left(\frac{\sqrt{3}a\gamma_1}{2} \right) \frac{2}{d} = \pm \frac{a\gamma_1}{\sqrt{3}d} = \pm \frac{a_0\gamma_1}{d}$$

$$E_2 = \pm \frac{2a\gamma_1}{\sqrt{3}d} = \pm \frac{2a_0\gamma_1}{d}$$

$$E_3 = \pm \frac{4a_0\gamma_1}{d}$$

$$E_4 = \pm \frac{5a_0\gamma_1}{d}, \text{ ecc.}$$

Come si può osservare, esse dipendono dal diametro.

Le distanze tra le singolarità sono pertanto:

$$\Delta E_{4-3} = \frac{1}{2} \Delta E_{\text{gap}}$$

$$\Delta E_{3-2} = \Delta E_{\text{gap}}$$

$$\Delta E_{2-1} = \frac{a_0\gamma_1}{d} = \frac{1}{2} \Delta E_{\text{gap}}$$

Per un nanotubo metallico, invece, c'è sempre una linea di quantizzazione che attraversa il punto di Fermi.

I due punti più vicini si trovano a distanza Δk . Le singolarità di van Hove quindi si sovrappongono. Le altre singolarità compaiono a $2\Delta k$, $3\Delta k$, ecc. Ciò corrisponde alle energie

$$E_1 = \pm \frac{3a\gamma_1}{\sqrt{3}d} = \pm \frac{3a_0\gamma_1}{d}$$

$$E_2 = \pm \frac{6a_0\gamma_1}{d}$$

$$E_3 = \pm \frac{9a_0\gamma_1}{d}$$

dipendenti da d.

Le distanze ΔE_{i-j} sono pertanto tutte:

$$\Delta E_{i-j} = \frac{3a_0\gamma_1}{d} = \Delta E_{\text{sub}}$$

Pertanto, nanotubi con diversa chiralità, ma diametro simile, presentano una densità degli stati simile in prossimità dei punti di Fermi a seconda che siano metallici o semiconduttori.

Nelle Figg. 14 e 15 sono riportati alcuni dei grafici ottenuti nel corso delle simulazioni effettuate dagli autori, con particolare riferimento alla determinazione dei diagrammi a bande di energia e della densità degli stati energetici.

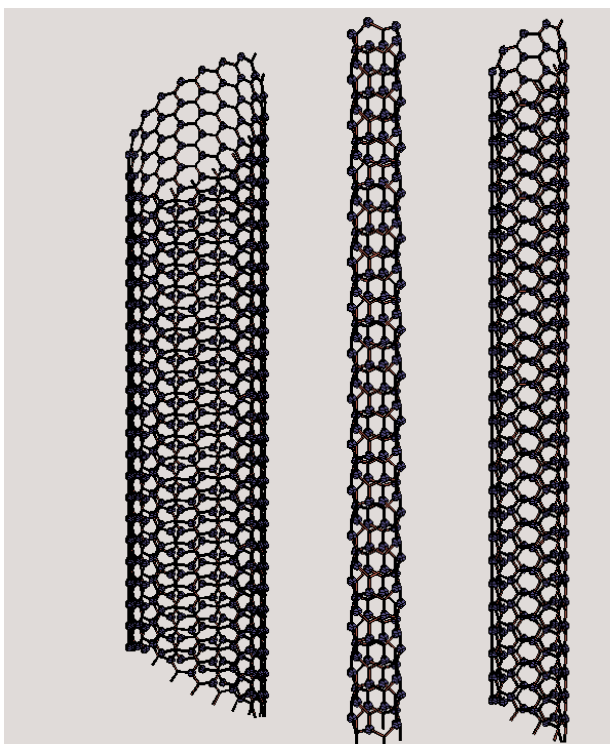


Fig. 14. Nanotubi (10, 10), (5, 0), (5, 5)

dove $\rho_s(E)$ è la densità degli stati del campione, $\rho_t(E)$ la densità degli stati della sonda, $T(E)$ il coefficiente di trasmissione che rappresenta la proprietà di tunnelling. Se sia ρ_t che T sono costanti, risulterà:

$$I(V) \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) dE$$

e quindi:

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto \rho_s(V) = \text{DOS}$$

Dalle curve sperimentali ottenute, è possibile, in particolare, ricavare i valori di ΔE_g per nanotubi semiconduttori e di ΔE_{sub} per nanotubi metallici, oltre che i valori di ΔE_{i-j} : le misure risultano essere in buon accordo con i valori calcolati attraverso le espressioni appena descritte.

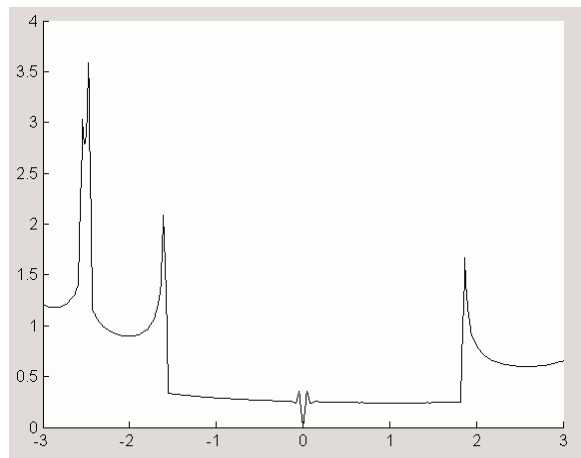
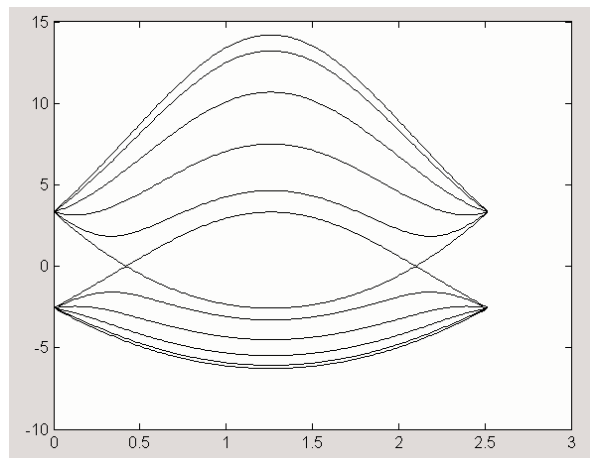


Fig. 15. Diagramma a bande di energia e densità degli stati un nanotubo (5, 5)

Misure della densità degli stati sono state effettuate con la tecnica STM [2], in cui si applica una tensione di polarizzazione tra il campione e la sonda e si mantiene la sonda ad una distanza di circa 1 nm dal campione. Per una data tensione di polarizzazione V , la corrente tunnel è data da [2]:

$$I(V) = \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) T(E) dE$$

Nelle Figg. 16, 17 e 18 sono riportate le curve misurate per alcuni nanotubi.

In definitiva il bandgap dipende dal valore di V , cioè dal campo elettrico applicato al nanotubo.

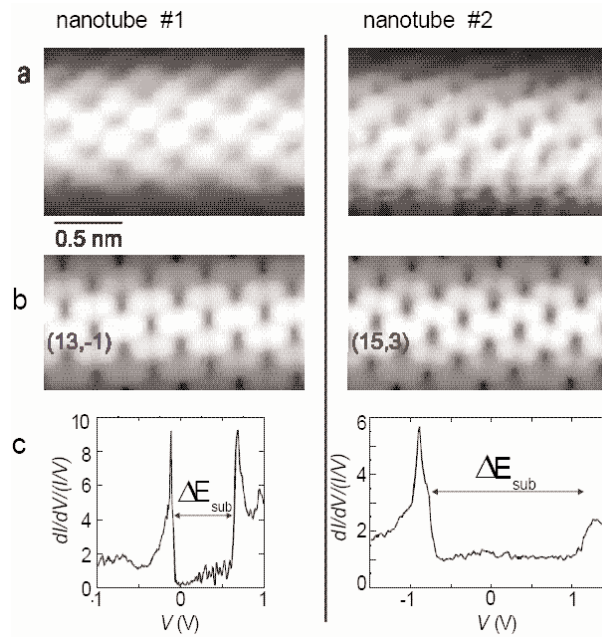


Fig. 16, Immagini STM e andamenti normalizzati di dI/dV per un nanotubo semiconduttore e un nanotubo metallico.

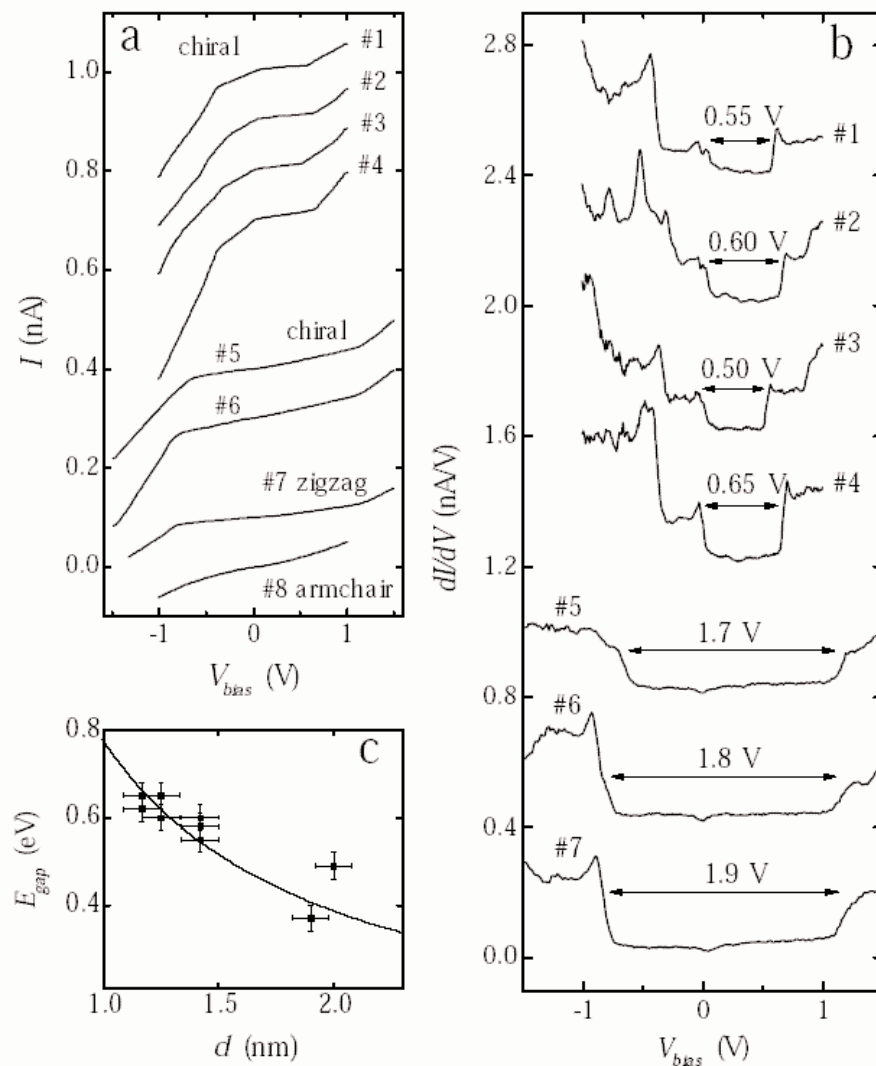


Fig. 17. Curve I-V (a) e dI/dV (b) per diversi nanotubi; in (c) è rappresentato l'andamento del gap di energia per nanotubi chirali semiconduttori in funzione del diametro.

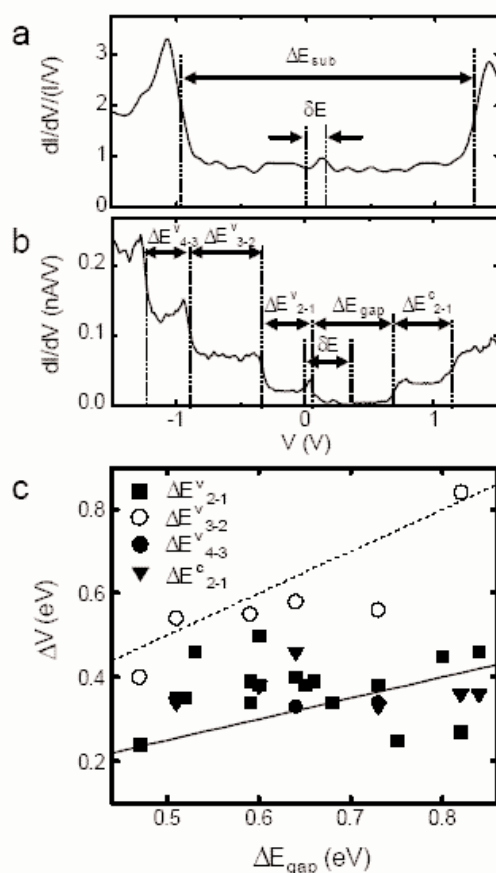


Fig.18. Curva normalizzata dI/dV (a); spettro dI/dV per un nanotubo semiconduttore con indicazione della separazione fra le sottobande ΔE_{i-j}^V e ΔE_{i-j}^C (b); ΔE_{i-j}^{V-C} in funzione di ΔE_g per nanotubi semiconduttori: la linea continua rappresenta $\frac{1}{2}$ di ΔE_g , quella tratteggiata ΔE_g .

8. Ulteriori applicazioni dei CN

8.a Sensori chimici

Dato che la conduttanza dei nanotubi dipende fortemente dalla struttura atomica, drogaggio chimico e condizioni ambientali, è possibile utilizzare i CN come sensori chimici.

Infatti essi sono in grado di individuare piccole concentrazioni di molecole di gas come diossido di azoto (NO_2) e ammoniaca (NH_3) a temperatura ambiente. Si è rilevato che per un SWNT semiconduttore esposto a 200 ppm di NO_2 la conduttanza elettrica può aumentare di tre ordini di grandezza in pochi secondi. Al contrario l'esposizione al 2 % di NH_3 provoca una diminuzione della conduttanza di circa due ordini di grandezza (V. Fig.19).

Misure su un SWNT (10,0) in ambiente NO_2 hanno portato le seguenti osservazioni: le molecole di NO_2 si legano al nanotubo con trasferimento di carica dall'atomo di C alla molecola di NO_2 che porta ad un drogaggio di tipo p del nanotubo semiconduttore. L'aumento delle lacune nel SWNT è responsabile dell'incremento della conduttanza rilevato.

Per un sistema a SWNT e NH_3 il trasferimento di carica è dal NH_3 al nanotubo e porta ad un drogaggio di tipo n corrispondente alla diminuzione della conduttanza mostrata in Fig.19.

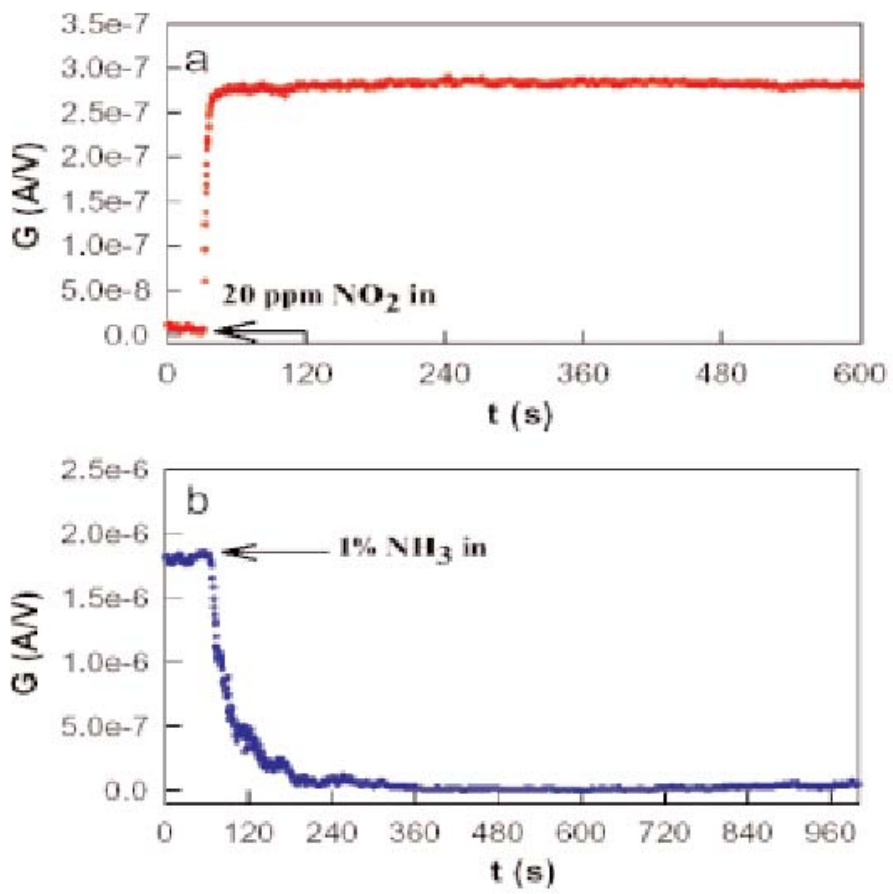


Fig.19 Variazioni della conduttanza del nanotubo quando esposto a NO₂ e NH₃.

8.b Eliminazione di gas tossici

I nanotubi, a differenza del carbonio attivo, permettono una maggiore interazione tra la loro superficie interna e le molecole di gas tossici che possono scorrere al loro interno. Questa proprietà è importante per l'assorbimento dei gas di scarico nelle produzioni industriali come la diossina, sottoprodotto altamente inquinante per aria, terreno, acqua e tutta la catena alimentare.

8.c Applicazioni in acustica

Alcuni ricercatori, nello sforzo di produrre un nuovo microfono più sensibile, hanno cercato di imitare la natura. E' stato quindi sviluppato un dispositivo che può essere definito come una "coclea artificiale". In questo apparato vengono usati vettori di nanotubi come le cellule cigliate del nostro apparato uditivo. Il loro movimento e quindi le loro vibrazioni dovute all'urto delle onde sonore vengono trasformate in segnali elettrici. Lo stesso fenomeno è sfruttato nelle comuni membrane usate nei microfoni, ma esistono sostanziali differenze tra i due casi. Mentre le ultime più sono piccole, meno risentono delle onde sonore più lievi, le ciglia a nanotubi vibrano anche se sottoposte a suoni più gravi. Inoltre i nanotubi presentano una naturale direzionalità: essi si piegano allontanandosi dalla sorgente del suono. Questo è molto importante perché si può ottenere un'informazione direzionale con un solo sensore a differenza dei comuni dispositivi o dell'apparato uditivo umano che ha bisogno necessariamente di due orecchi.

Inoltre l'abilità dei nanotubi di operare in aria, a differenza di tutte le ciglia naturali che operano in un liquido, permette di eliminare ogni complesso apparato che simula l'interfaccia aria-liquido dei sistemi naturali. La stessa tecnologia può essere sfruttata per le applicazioni militari (costruzione di sensori per intercettare sottomarini) o per le applicazioni mediche (nuovi stetoscopi che possono navigare nel flusso sanguigno e riconoscere eventi biochimici non scopribili altrimenti).

8.d Applicazioni spaziali

E' noto che le navicelle spaziali nei loro viaggi nel cosmo sono sottoposti a probabili collisioni con micrometeoriti che potrebbero danneggiare la loro struttura compromettendo la vita di chi è all'interno; vi è inoltre la continua esposizione a radiazioni cosmiche altamente nocive per la salute

e la presenza di ossigeno atomico altamente reattivo che tende ad attirare atomi di carbonio, idrogeno e azoto (esso è capace, come è stato dimostrato, di distruggere oggetti in orbita delle dimensioni di un autobus). Sembra che l'uso dei nanotubi di carbonio possa sopperire a tutte queste difficoltà: è possibile, infatti, equipaggiare le nuove astronavi con una fitta rete di nanotubi, attraverso i quali viaggiano messaggi che informano un computer centrale sullo stato di ogni piccola parte della struttura costituente la navicella. Sarebbe così possibile, allo stesso modo di una reazione epidermica, cicatrizzare le superfici se dovessero subire un danno. Questa rete, oltre ad alleggerire la struttura del mezzo, può essere utilizzata per contenere idrogeno liquido in uno spessore molto piccolo per schermare l'equipaggio dalle radiazioni cosmiche.

8.e Batterie agli ioni di litio

Le comuni batterie al litio potranno durare il doppio se i comuni elettrodi in grafite verranno sostituiti da elettrodi a nanotubi di carbonio. Numerosi studi, infatti, hanno dimostrato come questi ultimi siano capaci di immagazzinare una ione di litio per ogni tre atomi di carbonio, a differenza della grafite che ne immagazzina uno ogni sei atomi di carbonio.

8.f Monitor a nanotubi di carbonio

Dato che gli NT si presentano inerti, essi possono essere più stabili e più pratici rispetto alle comuni sorgenti di emissione di elettroni (metalliche o inorganiche) per stimolare l'emissione di luce colorata sui pannelli sottili. Nei dispositivi reali, gas residui possono essere ionizzati e gli ioni derivanti possono bombardare la punta dell'emettitore di elettroni facendolo scoppiettare e rendendolo meno efficiente.

I nanotubi, invece, resistono a questo tipo di fenomeno: in questo modo potremo avere dei monitor piatti molto più durevoli.

8.g Nanotubi come catodi negli apparecchi a raggi X

I nanotubi di carbonio possono rimpiazzare i filamenti metallici utilizzati nei tradizionali apparecchi a raggi X, che necessariamente devono essere portati ad elevate temperature prima di essere sottoposti a campo elettrico. I potenziali vantaggi di questa sostituzione sono numerosi: i nanotubi

possono funzionare a temperatura ambiente; le macchine possono essere fabbricate più piccole e persino portatili; possono essere più efficienti e meno costose.

8.h Nanotubi antibatterici

È stata scoperta una classe di nanotubi che possono essere utilizzati come farmaci per combattere alcune infezioni batteriche dovute a batteri che hanno sviluppato una certa resistenza ai tradizionali antibatterici.

Questi tubi sono avvolti da catene di aminoacidi che possono attaccare e crescere sulle pareti delle cellule e, pungendole, permettono di tirare fuori ogni loro componente critico. Essi, inoltre, possono essere anche generati in modo tale da attaccare e uccidere solo specifici agenti patogeni.

In merito sono stati condotti con effetti positivi esperimenti su topi per curare una letale infezione da una razza di stafilococchi resistenti agli antibatterici.

8.i Muscoli artificiali

La sintesi di nanotubi lunghi come un capello (8 cm) ha aperto le porte alla realizzazione di robusti azionatori per muscoli artificiali. Essi andranno a rimpiazzare i già esistenti gel a polimeri che presentano un volume relativamente grande e lentezza nel funzionamento (questi ultimi richiedono tensioni di 30V a differenza di un materiale a nanotubi che richiede solo 1V).

I nuovi attuatori utilizzano fogli di SWNT come elettrodi di un condensatore imbevuti di elettrolita (v. Fig.20).

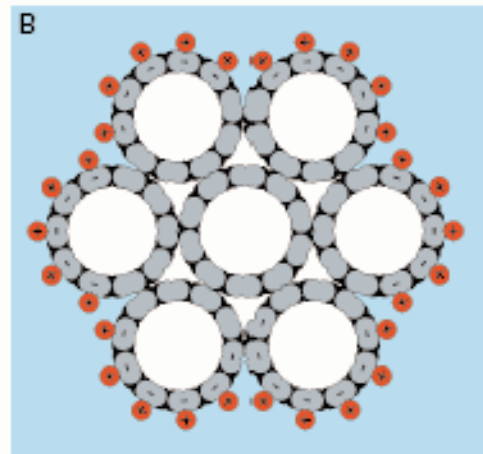


Fig.20. Illustrazione schematica dell'iniezione di cariche in un attuttore elettromeccanico a nanotubi di carbonio. (A) Un potenziale applicato inietta cariche opposte nei due elettrodi immersi in un elettrolita solido o liquido. Queste cariche vengono completamente bilanciate dagli ioni provenienti dall'elettrolita. Dipendentemente dal numero di nanotubi per elettrodo e da potenziale applicato, si possono avere deformazioni meccaniche in fase o fuori fase. (B) Iniezione di cariche in un elettrodo a fascio di nanotubi

Variando la d.d.p. applicata, si ha l'iniezione di cariche in un elettrodo che sono compensate all'interfaccia nanotubo - elettrolita dagli ioni dello stesso elettrolita.

La Fig.21 mostra un attuttore immerso in una soluzione acquosa di NaCl costituito da due strisce di SWNT tenute insieme da una striscia di scotch tape (zona bianca tra le due strisce grigie). Quando viene applicata una tensione, le due strisce si muovono verso destra o sinistra (rispetto alla fase di rilassamento che è quella rappresentata al centro).

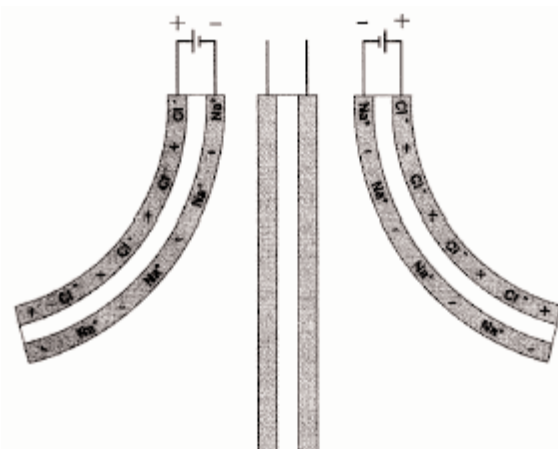
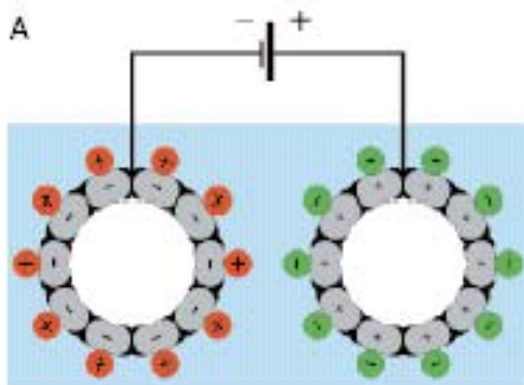


Fig.21. Schematizzazione di un attuttore a trave a sbalzo

La deformazione meccanica del NT può essere descritta dal coefficiente di strain S_v , definito come rapporto tra la variazione di tensione di deformazione e la variazione di potenziale applicato all'elettrodo (v. Fig.22).

Questi nuovi attuatori sono più convenienti rispetto ai convenzionali attuatori ferroelettrici, in quanto d.d.p. di pochi volt generano grandi deformazioni.

Tra le possibili applicazioni emergono i muscoli artificiali (assemblaggi di vettori di miliardi di singoli nanoattuatori); applicazioni marine e biomediche (gli attuatori funzionano bene in soluzioni saline che elettrochimicamente si comportano come il sangue); applicazioni nei controlli di flussi d'aria nell'ingegneria aerospaziale (utilizzando particolari elettroliti è possibile costruire, infatti, attuatori funzionanti ad elevate temperature).

Inoltre questi fogli di nanotubi, utilizzati per avvolgere il cuore di un paziente ammalato per supportare i muscoli cardiaci, potrebbero servire come ponte in un trapianto o per ovviare ad un necessario trapianto

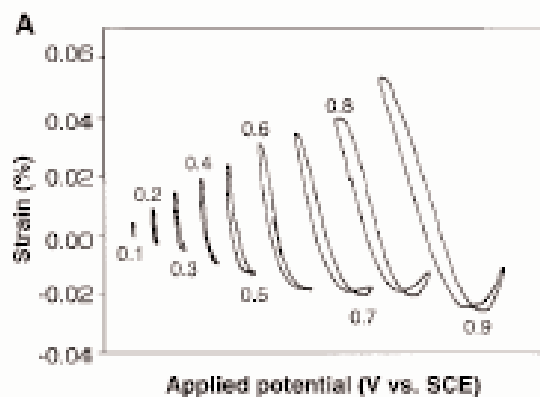


Fig.22. Andamento del coefficiente di strain del SWNT in funzione del potenziale applicato

9. Bibliografia

1. K. Grove-Rasmussen and T. Jorgensen (2000): Electrical properties of carbon nanotubes. Niels Bohr Institute and NanoScience Center, University of Copenhagen, 33 pp, <http://www.nbi.dk/~nygard/Kasperproject2e.pdf>.
2. L.C.Venema (): Electronic structure of carbon nanotubes. PhD Thesis, University of Delft, 94 pp, <http://www.nbi.dk/~nygard/venemathesis.pdf>.
3. A. Cabella and L. Pastorino (2004): Assemblamento di nanotubi al carbonio su matrici di microelettrodi e loro caratterizzazione elettrica. Tesi di Laurea, Università degli Studi di Genova, <http://elettronica.ingegneria.unige.it/CdS/Home/Seduta+di+Laurea/Archivio+Tesi/Tesi+201201-231104.htm>.
4. S. Dohn (2003): Investigation of mechano-electrical properties of multi-walled carbon nanotubes. Niels Bohr Institute and NanoScience Center, University of Copenhagen, 62 pp, http://www.nbi.dk/~nygard/Dohn_MSc_thesis.pdf.
5. C. Schonenberger (2000): Bandstructure of graphene and carbon nanotubes: an exercise in condensed matter physics. University of Basilea, 15 pp., <http://www.unibas.ch/phys-meso/Education/Teaching/Nanotubes/LCAO-NT.pdf>.
6. M.W. Bockrath (1999): Carbon nanotubes: electrons in one dimension. PhD thesis, University of California, Berkeley, 127 pp, <http://www.nbi.dk/~nygard/Marc%Bockrath%thesis.pdf>.
7. Carbon nanotube. Wikipedia free Encyclopedia, 4 pp., http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube.