



Nanotubi di carbonio

M. Riccò

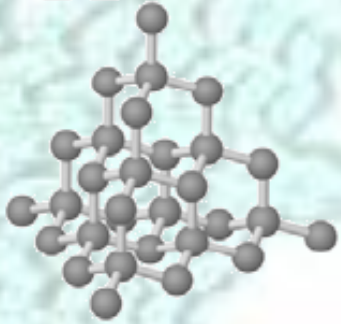
Corso: Materiali Nanostrutturati a base di Carbonio

A.A. 2019/2020

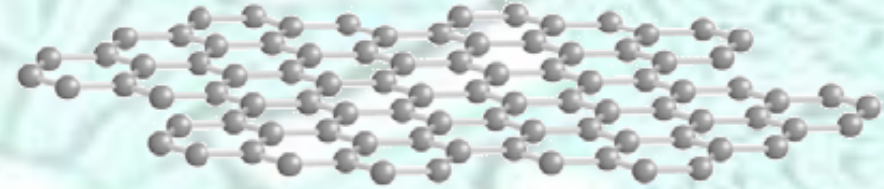
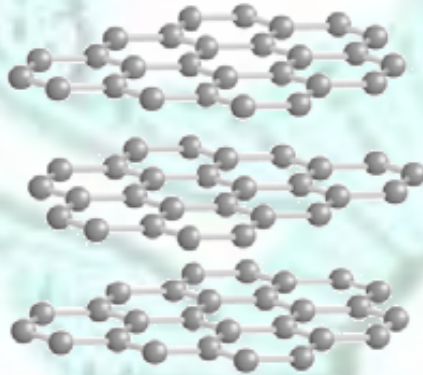


Dimensionalità nelle nanostrutture di C

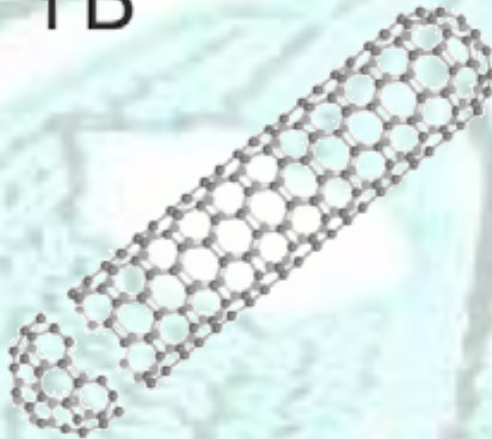
3D



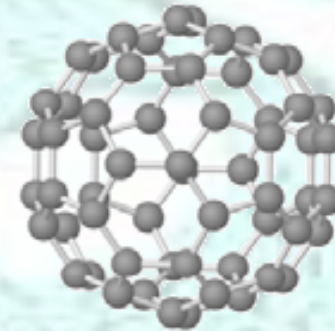
2D

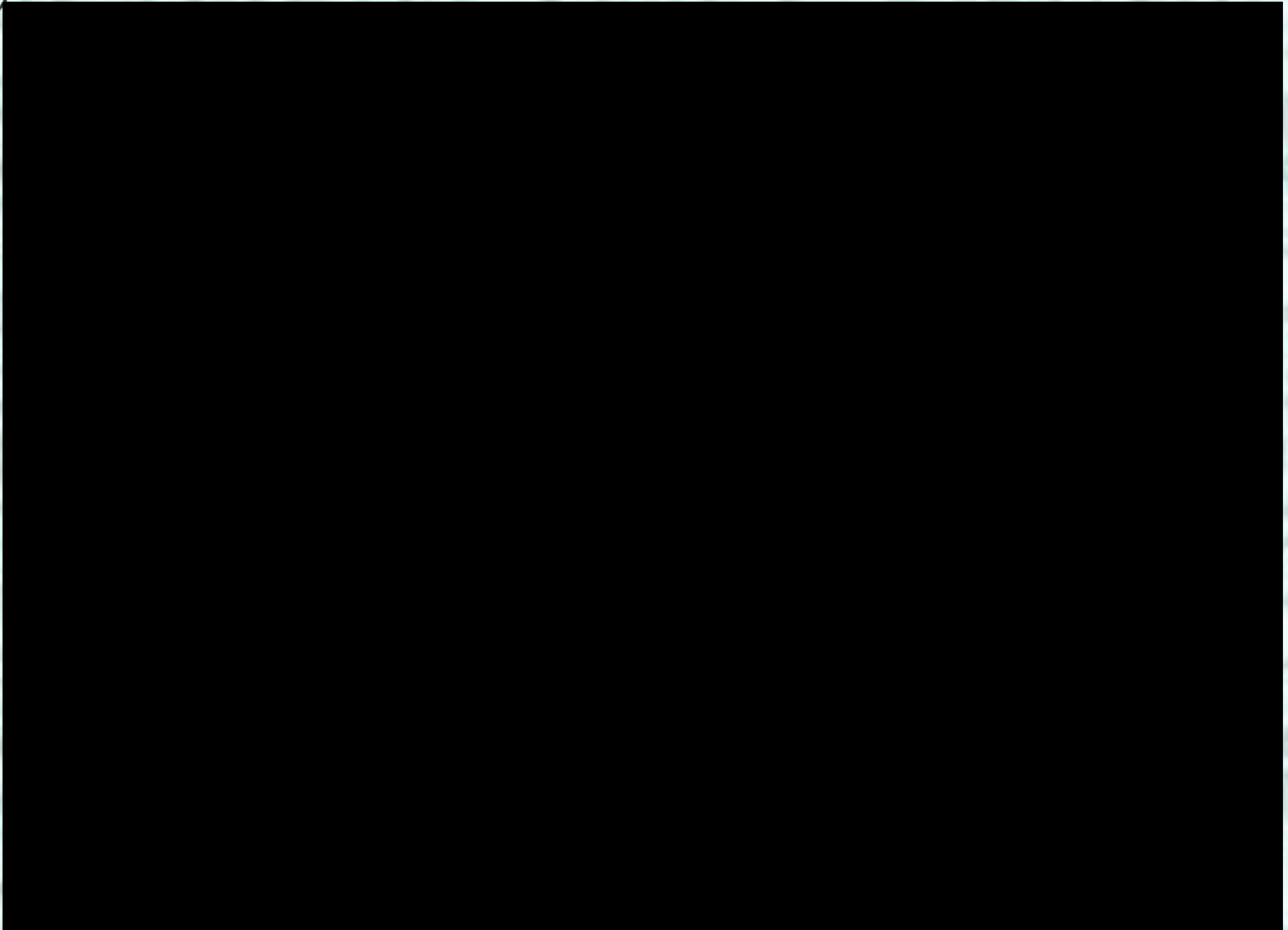


1D

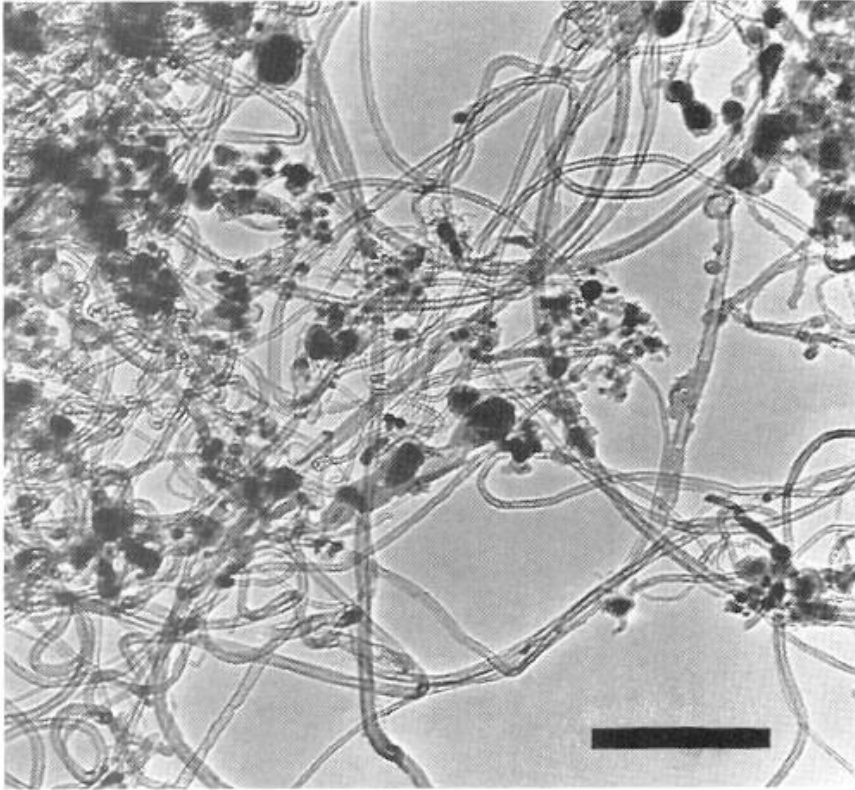


0D

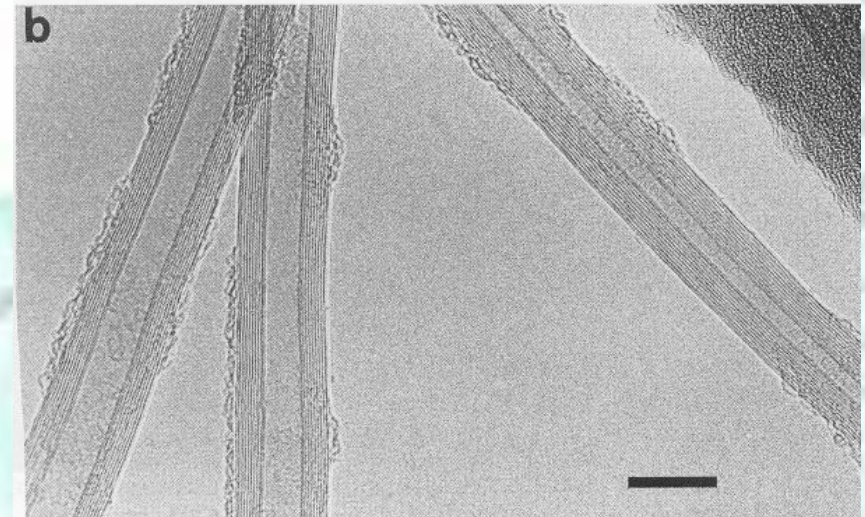
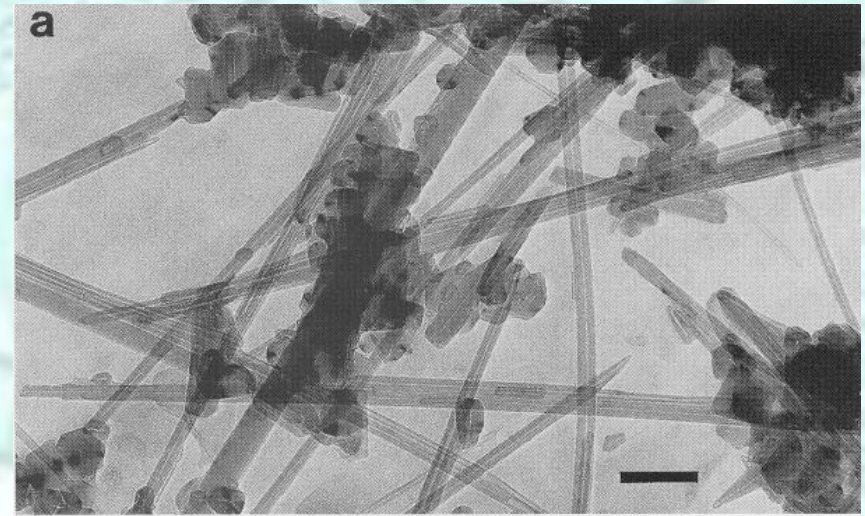








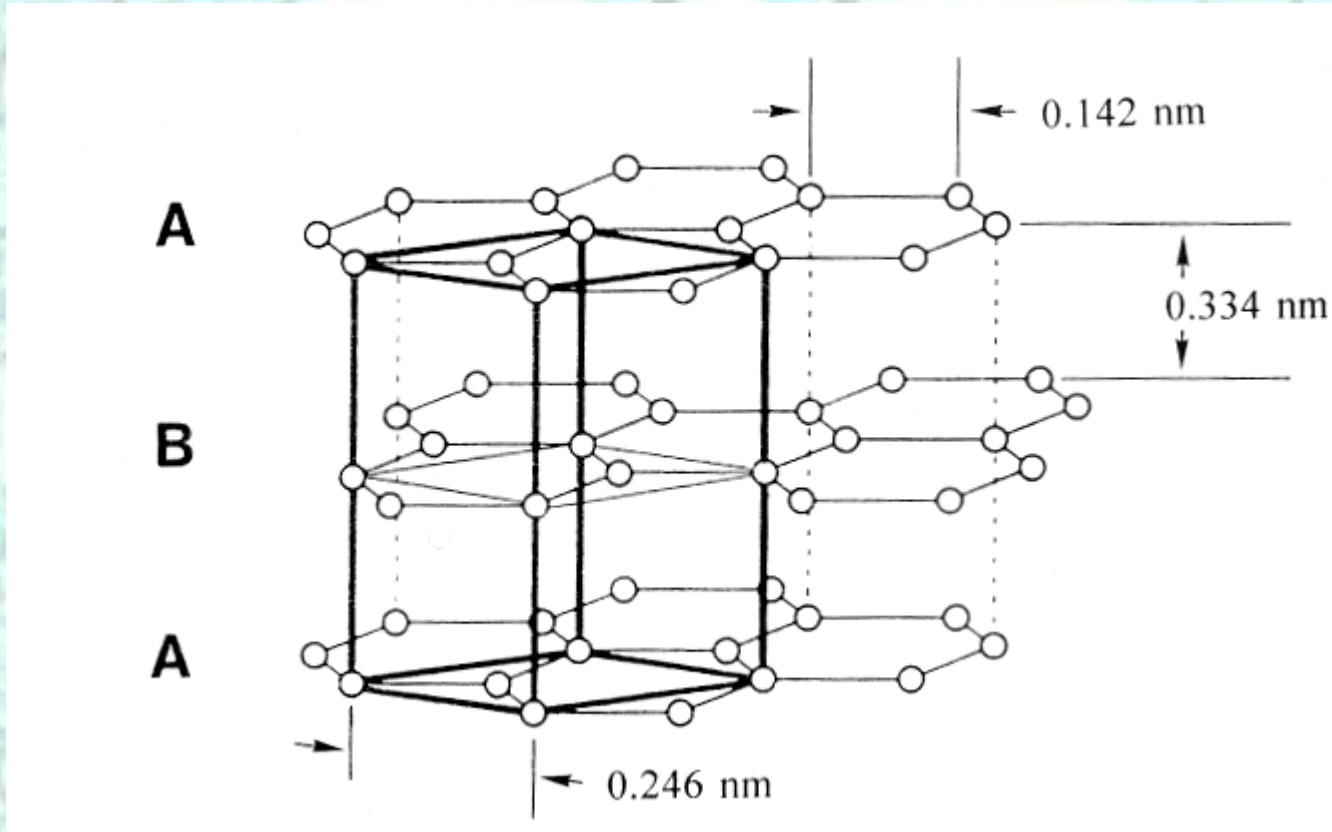
SWNT



MWNT



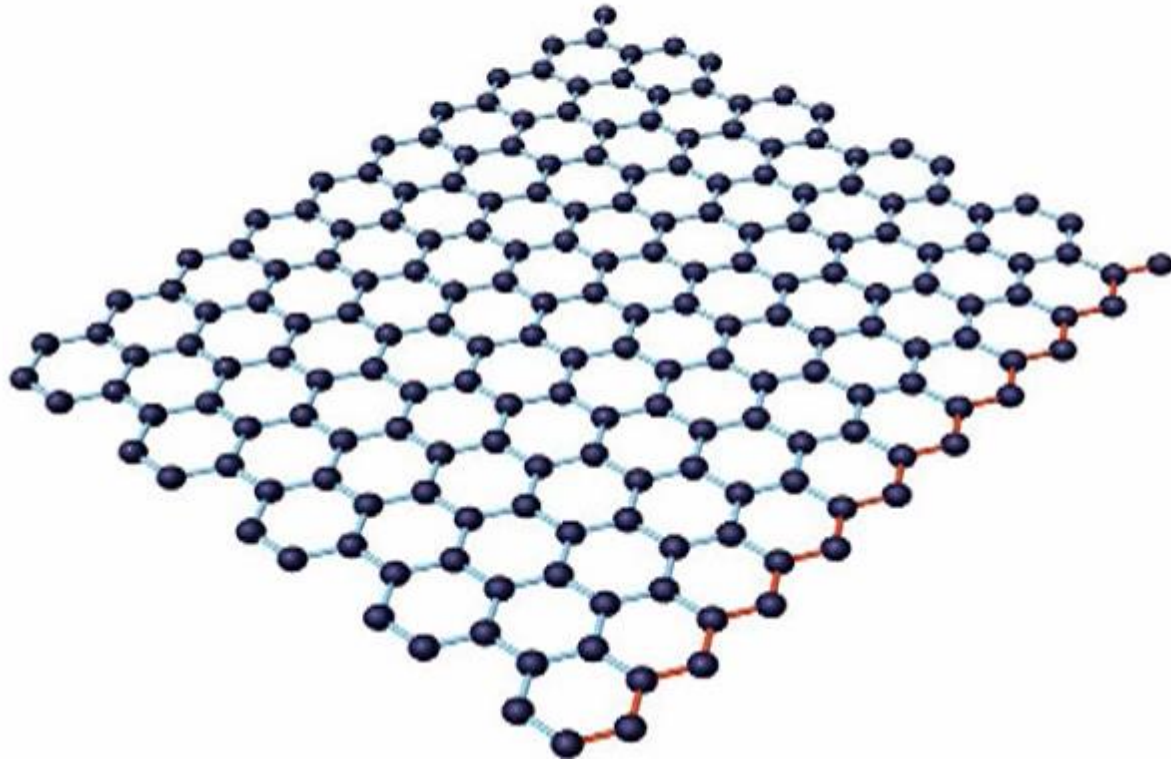
Grafite



$P6_3/mmc$ (D^4_{6h}) (Bernal 1924)

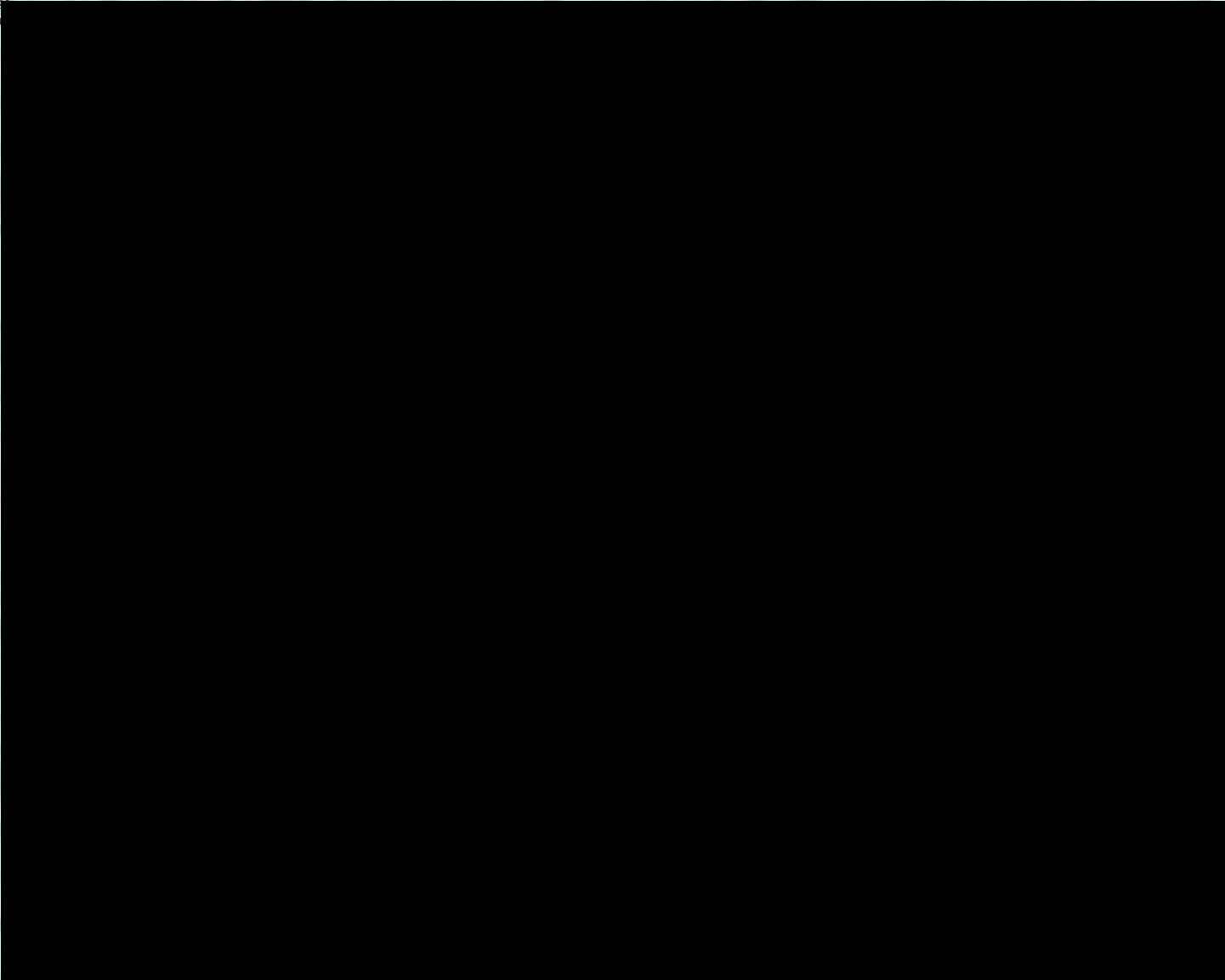


Zig-Zag

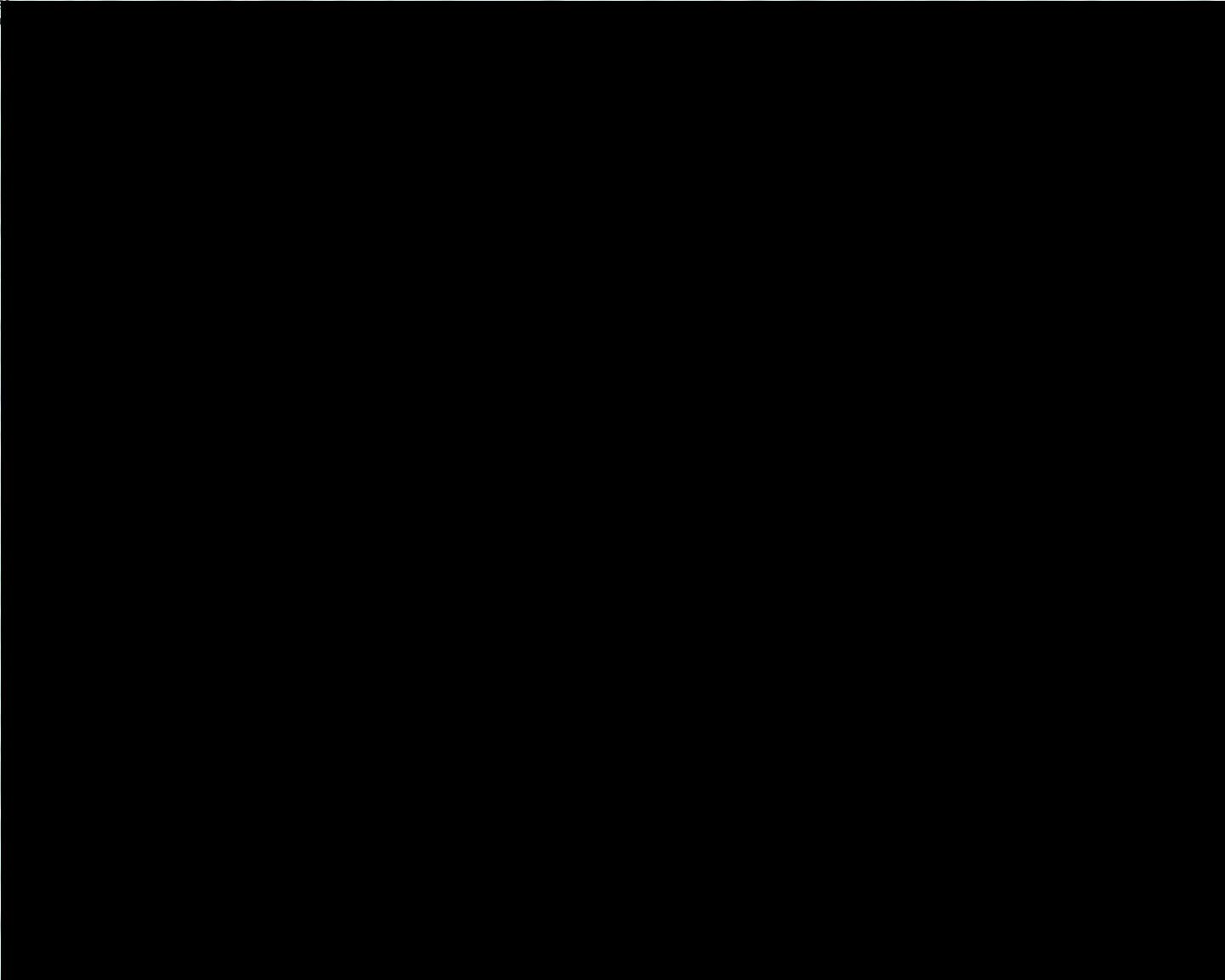




Zig-Zag

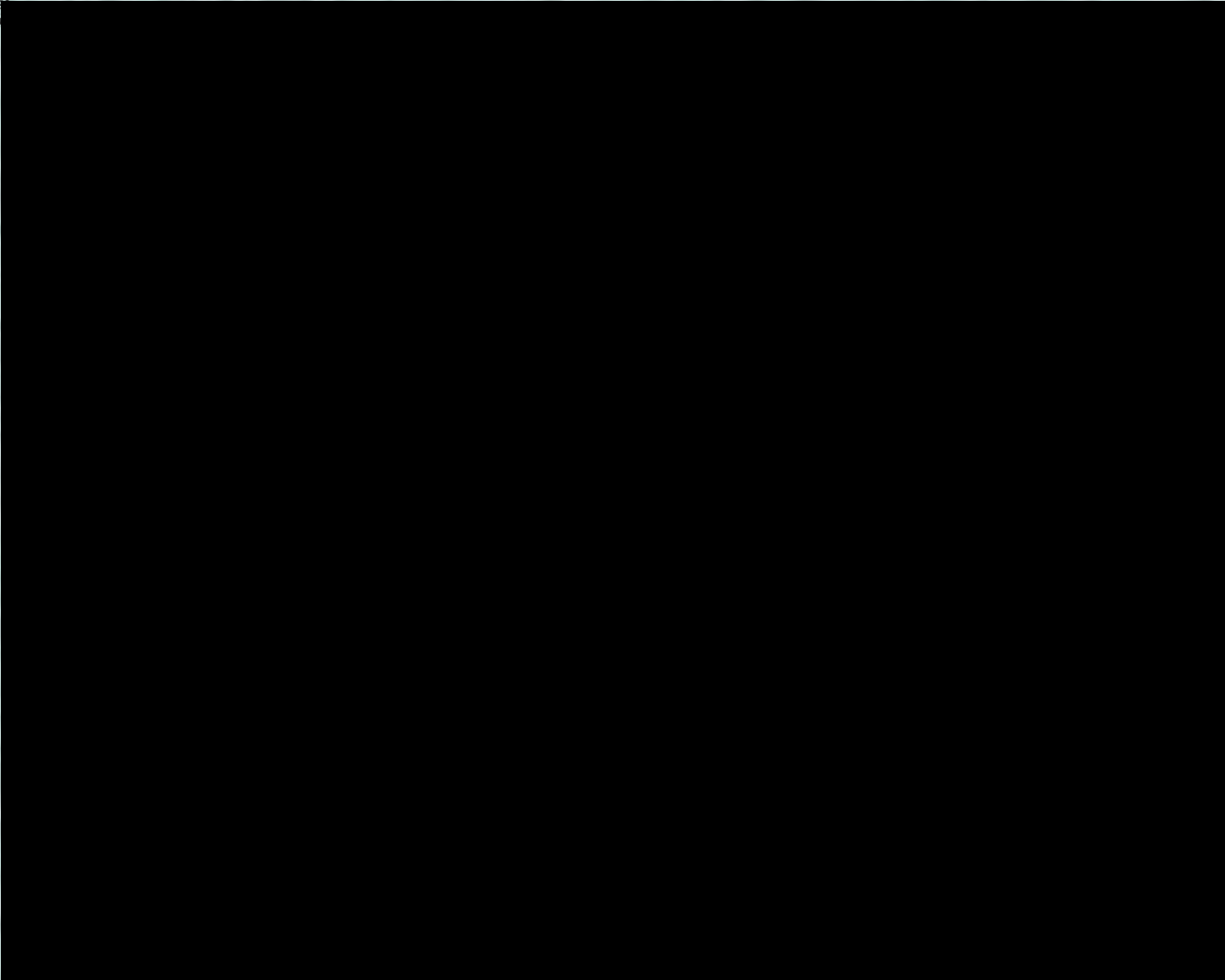


Arm-chair



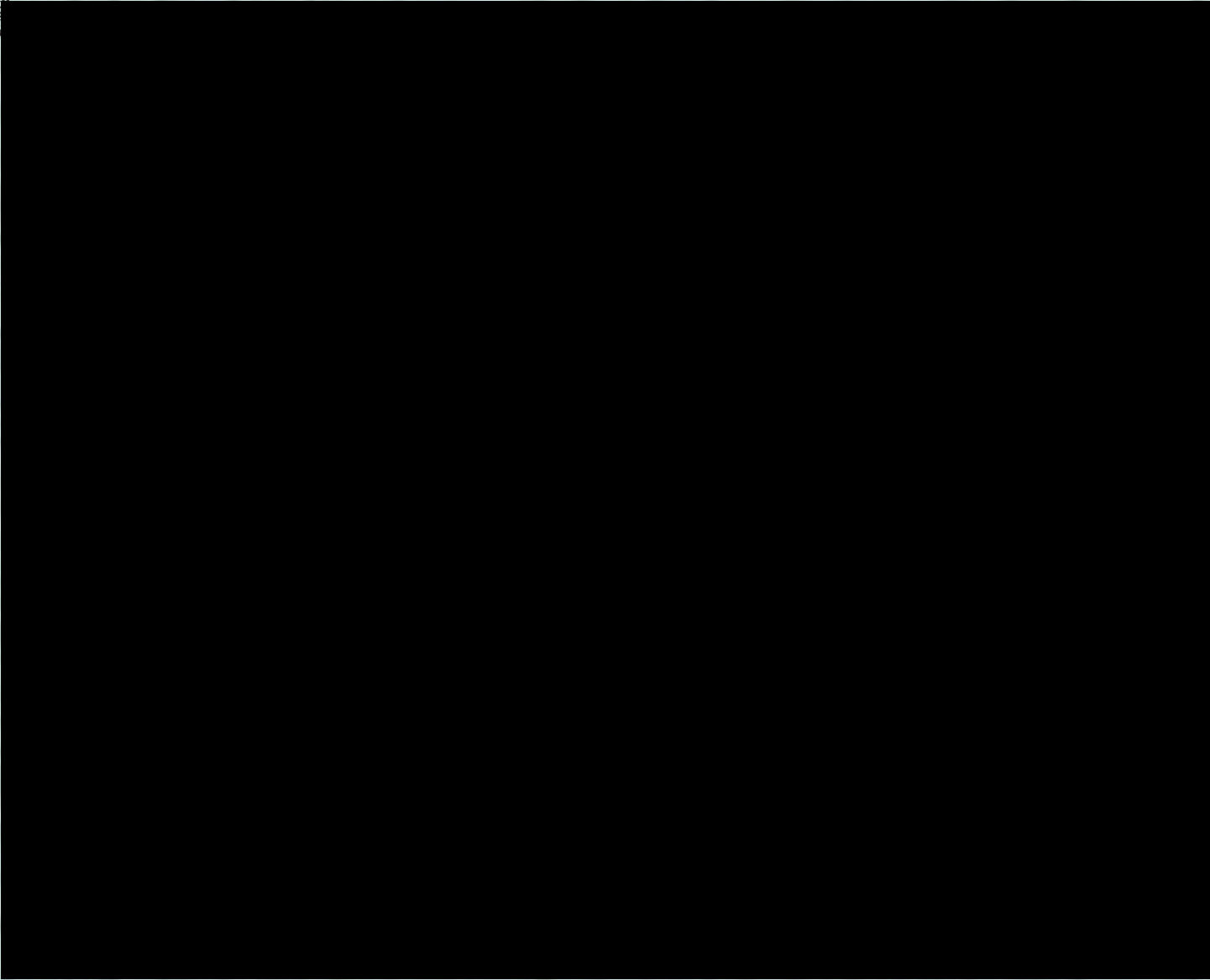


SWNT chiraliti



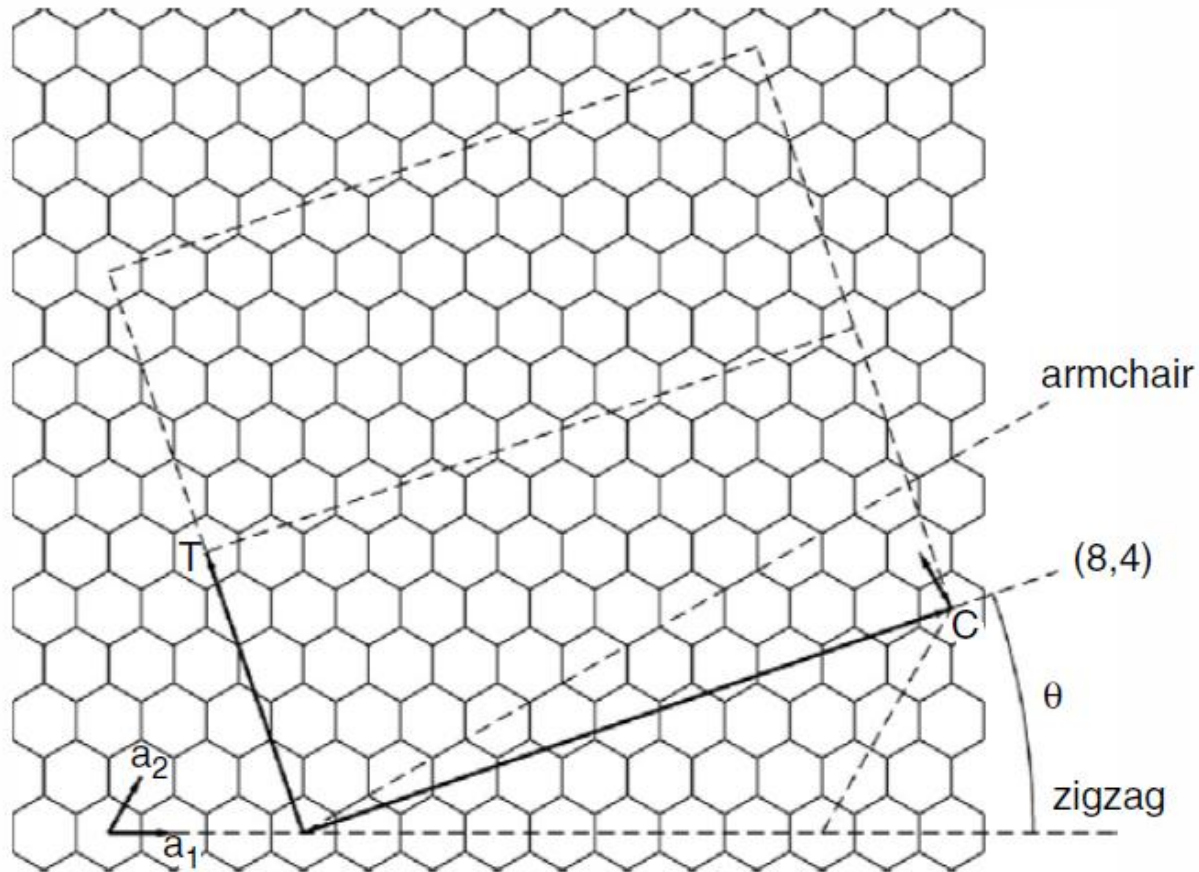


SWNT chiraliti





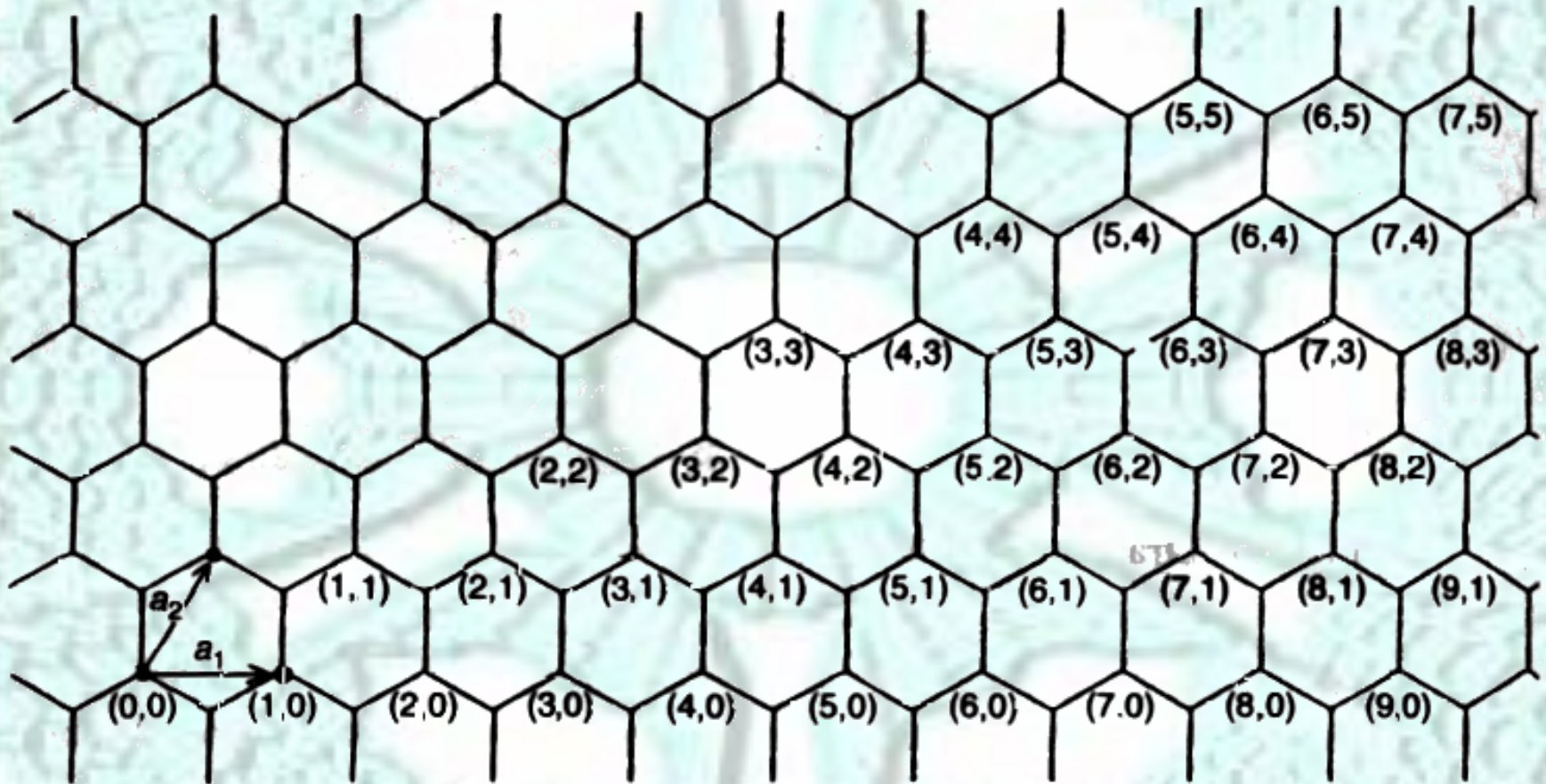
Struttura dei SWNT



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



Struttura dei SWNT



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



$m=0$ per tutti i zig-zag

$n=m$ per tutti gli armchair

tutti gli altri \rightarrow chirali

$(9,0)$ e $(5,5)$ cappati da $1/2 C_{60}$

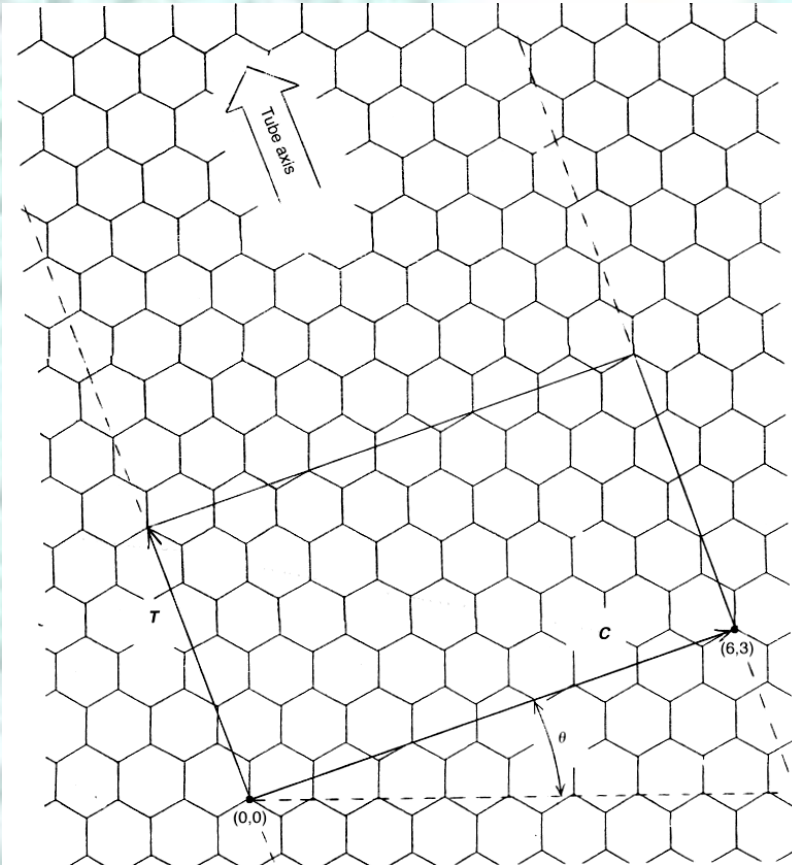
$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 0.246 \text{ nm}$$

$$|\mathbf{C}| = 0.246 \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad d_t = \frac{|\mathbf{C}|}{\pi}$$

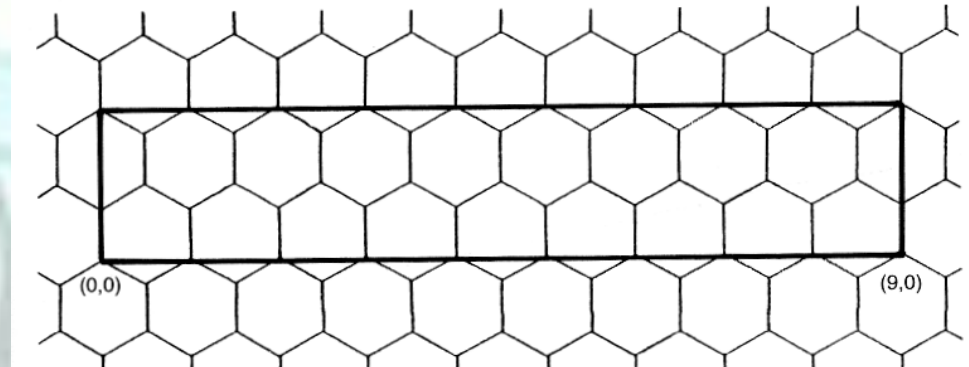
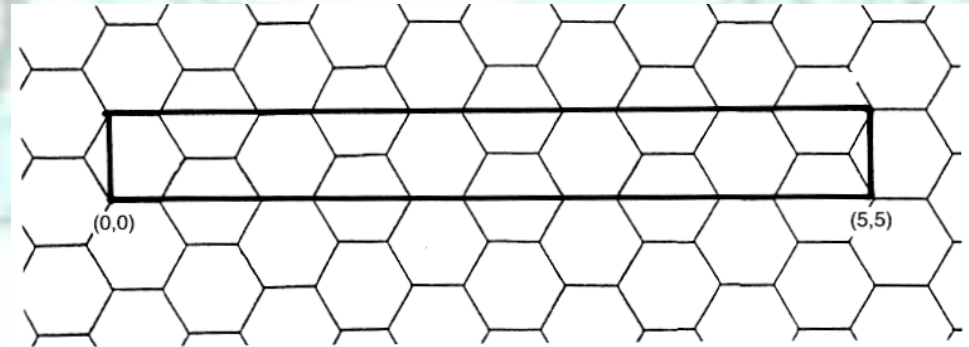
$$\theta = \sin^{-1} \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}} \quad \text{Angolo chirale}$$



Cella Unitaria



Chirale (6,3)



Armchair o zig-zag



Multiwalled

Distanza tra tubi $d \approx 0.334$ nm (grafite)



$$\Delta \text{Circonf.} \approx 0.334 \times 2\pi = 2.1 \text{ nm}$$

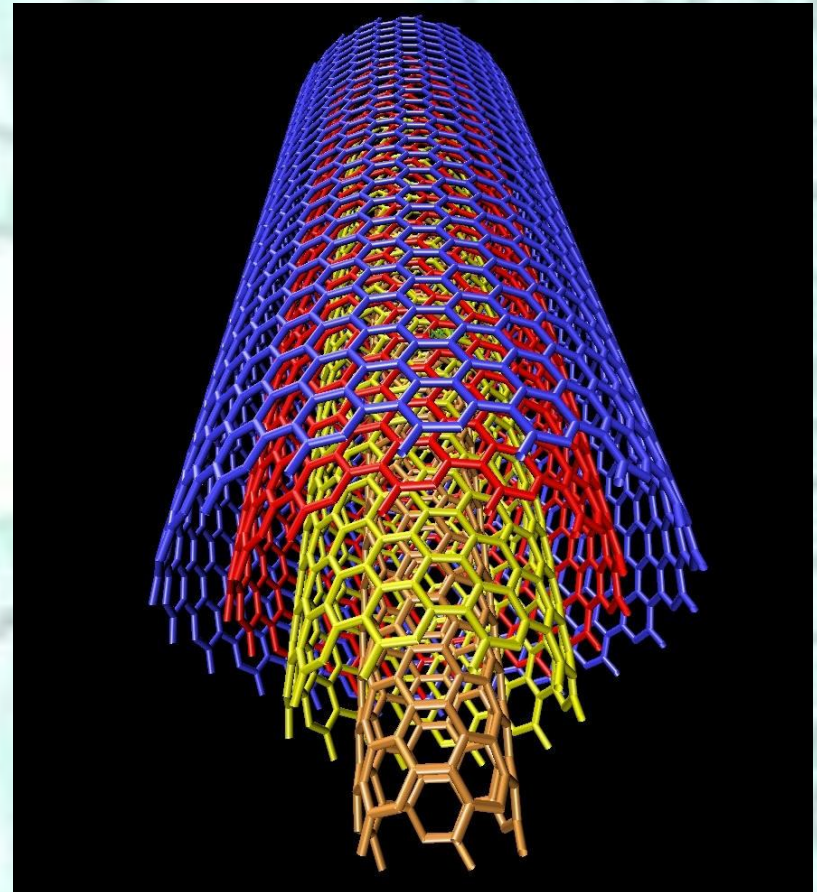
2.1 non è un multiplo di 0.246 (larghezza di un esagono)



IMPOSSIBILE ABAB PER UN TUBO ZIG-ZAG

Approssimazione più vicina $d=0.352$ nm

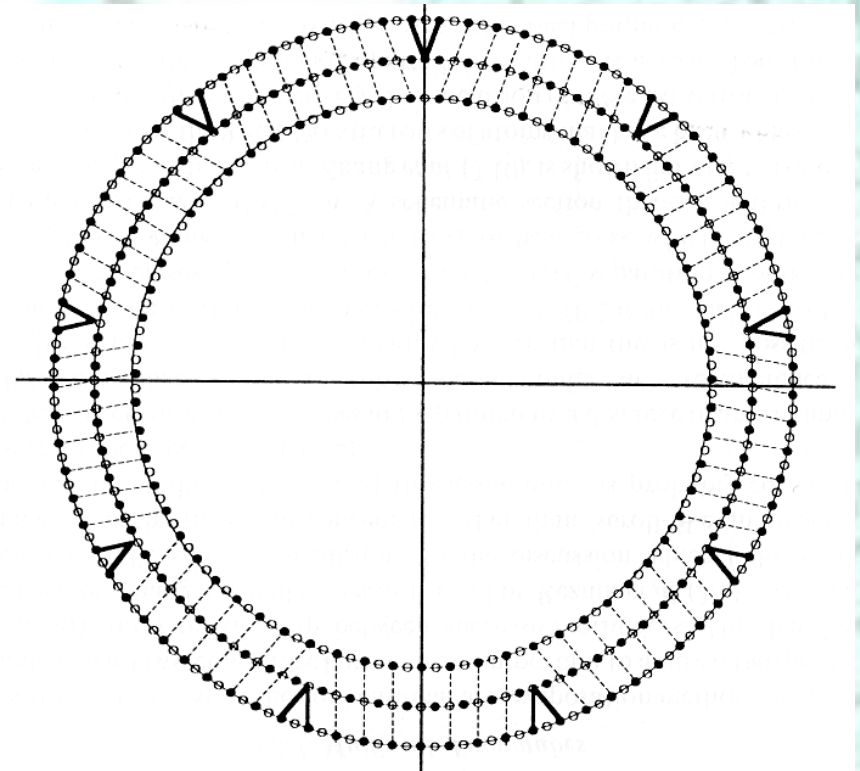
($\Delta = 9$ righe di esagoni, vedi fig.)





Armchair: possibile ($\Delta = 0.34$ nm,
 $2.1 \approx 5 \times 0.426$) con ABAB stacking

Chirali: complicato, quasi
impossibile ABAB

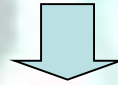


Zig-zag $\Delta = 9$, ABAB approssimativo



Capping

Legge di Eulero: un reticolo esagonale di qualsiasi dimensione o forma può chiudersi solo se contiene esattamente 12 pentagoni.



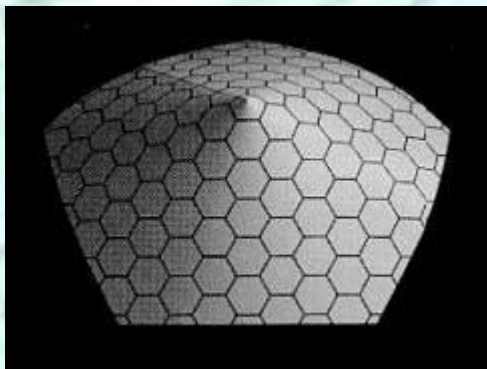
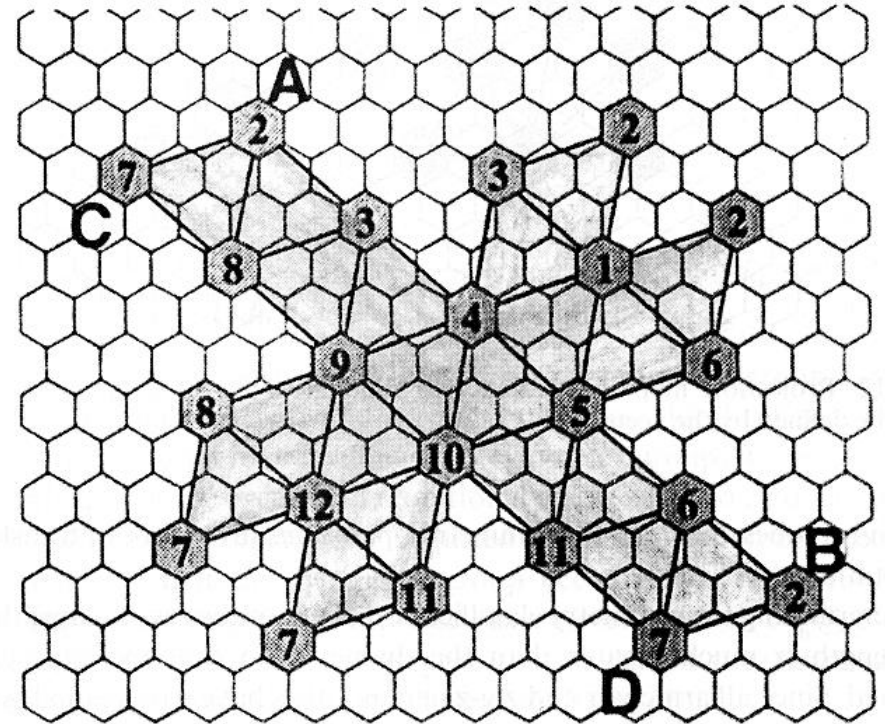
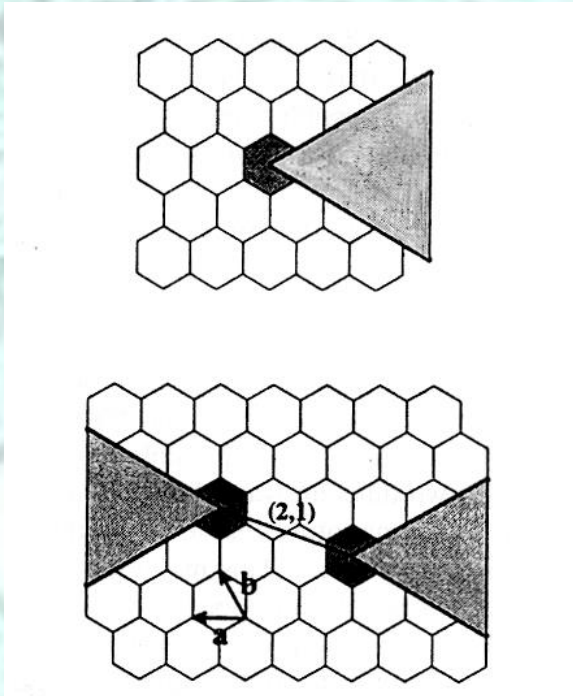
Il cap di un nanotubo contiene 6 pentagoni

Tensione → I pentagoni sono isolati (IPR)

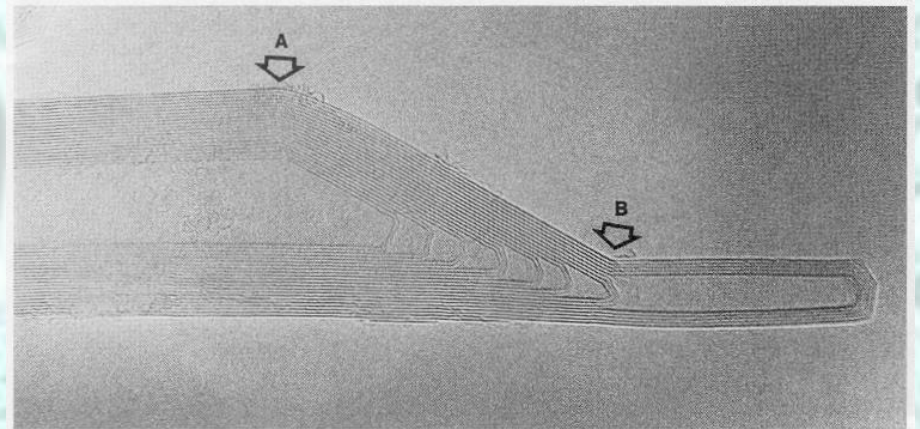
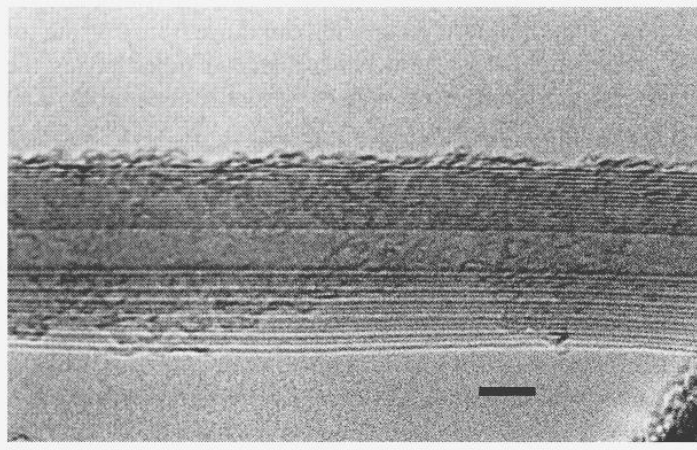
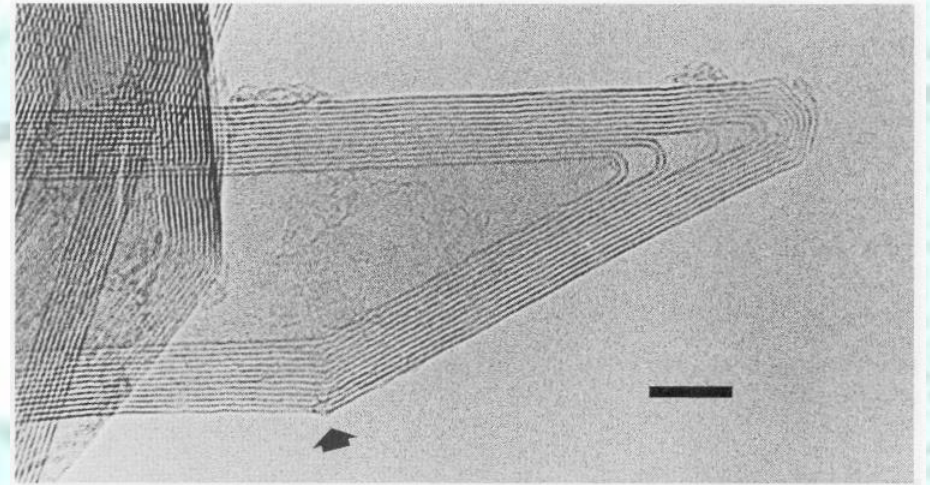
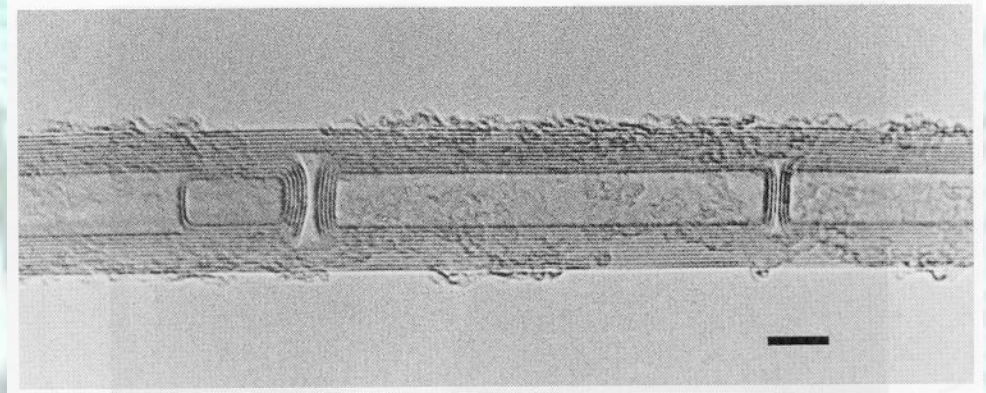
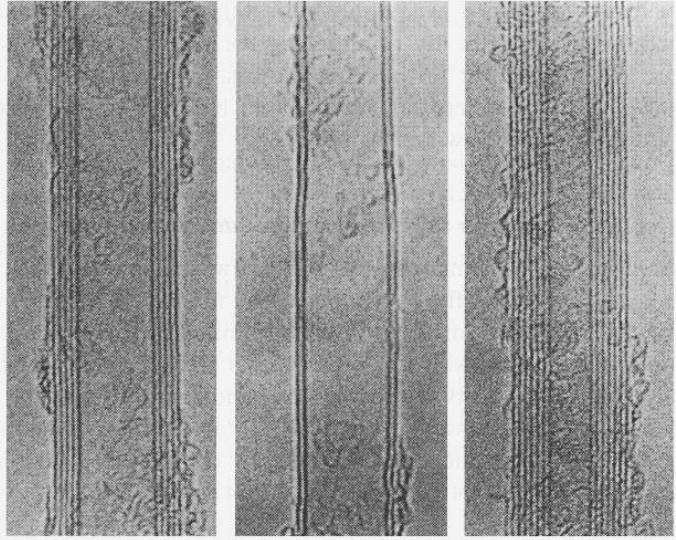
Number of pentagons	Cone angles in degrees
1	112.9
2	83.6
3	60.0
4	38.9
5	19.2
6	0.0



C_{140}



(2,1)





Proprietà Elettroniche

Dimensioni nanometriche → Effetti quantistici evidenti

Grafite (piano di grafene infinito)

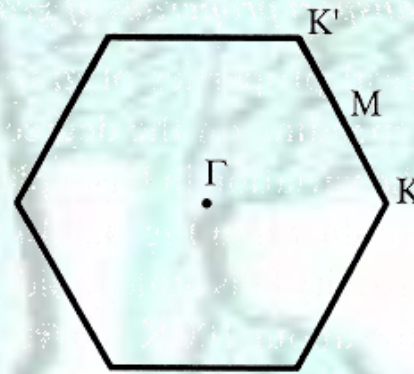
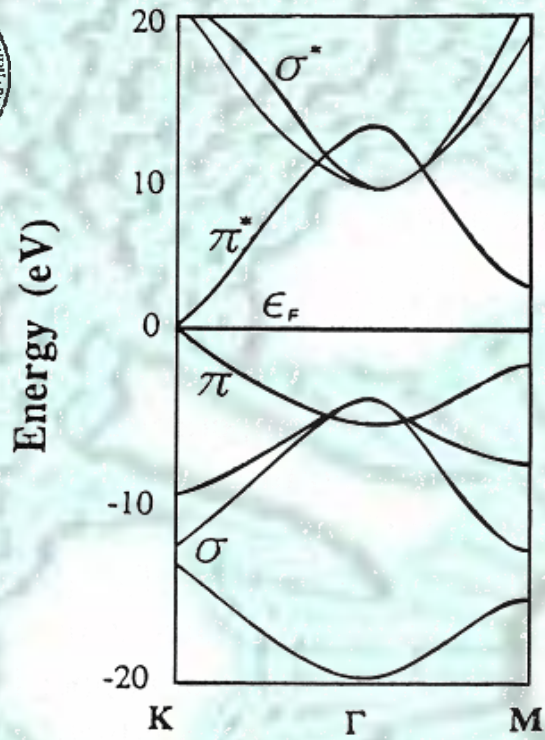
$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

P. R. Wallace 1947

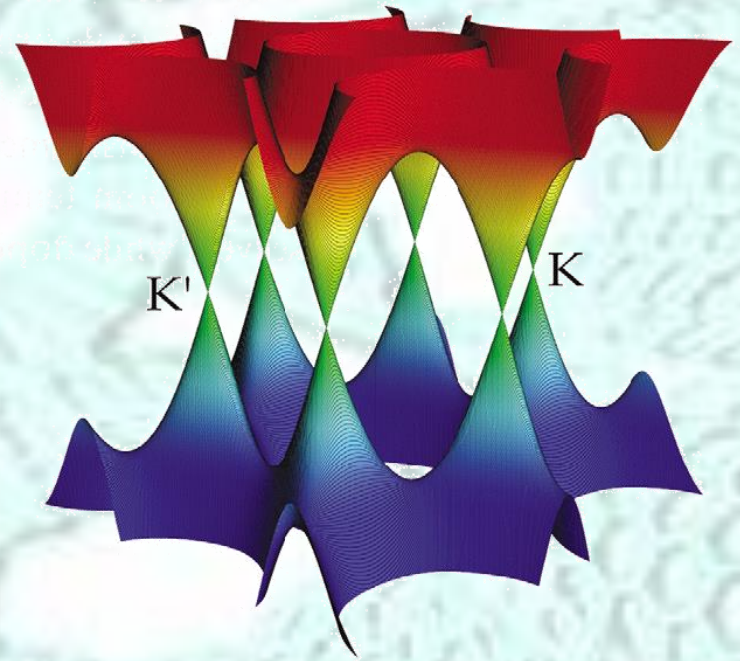
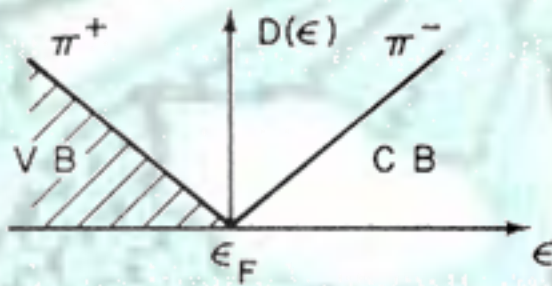
γ_0 = integrale di trasferimento ai primi vicini

$a = 0.246$ nm parametro reticolare

$E \sim k \rightarrow$ Particella di Dirac a $m=0$



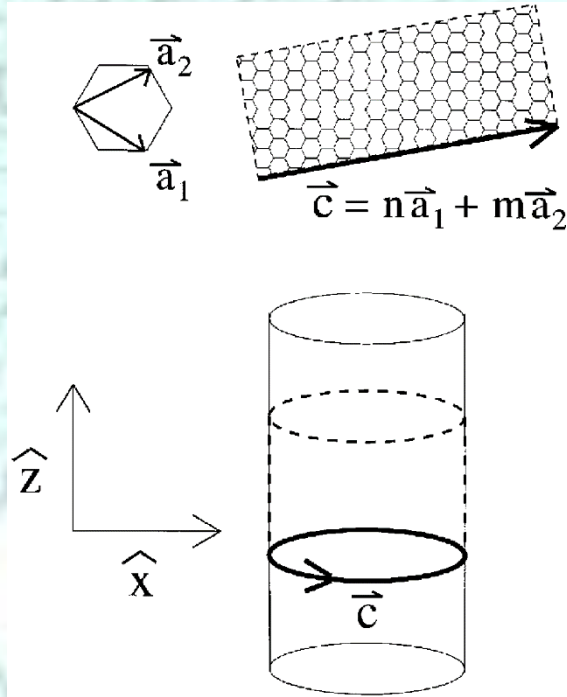
3 bande σ
1 banda π





SWNT

Arm-chair



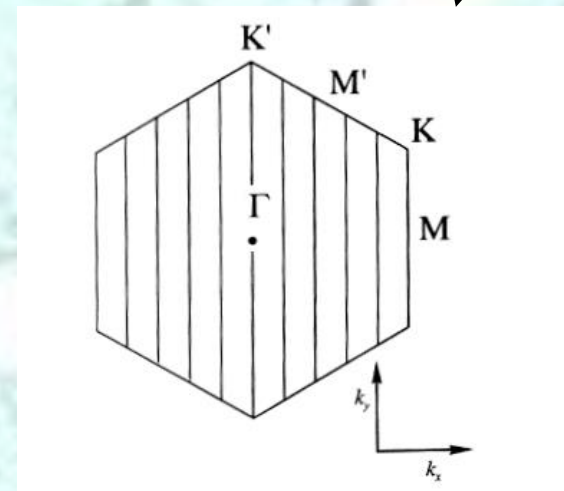
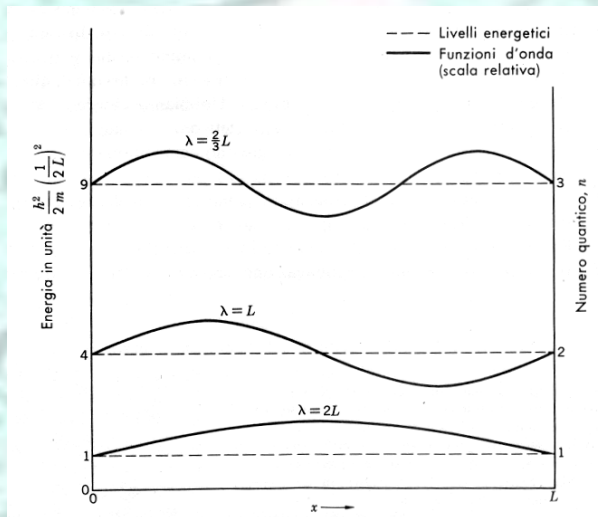
$$\Psi(x) = \Psi(x + C)$$

$$e^{ik_x C} = 1$$

$$k_x^\nu = \frac{\nu}{N_x} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$$

$$\nu = 1, 2, \dots, N_x$$

Metallico!



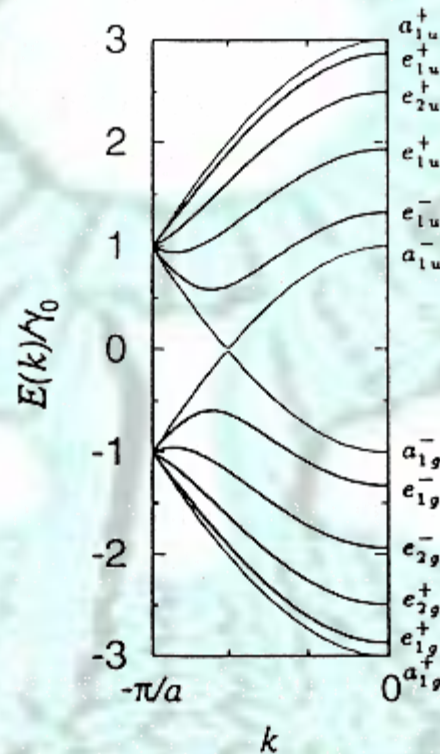
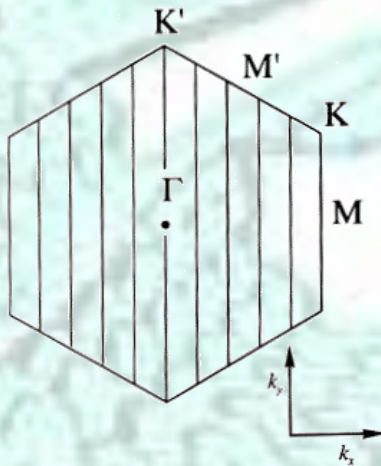
(5,5)



sostituendo $k_x^v = \frac{v}{N_x} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$ in

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

Si ottiene la relazione di dispersione:



(5,5) bande assegnate alla rappres. irr. di D_{5d}



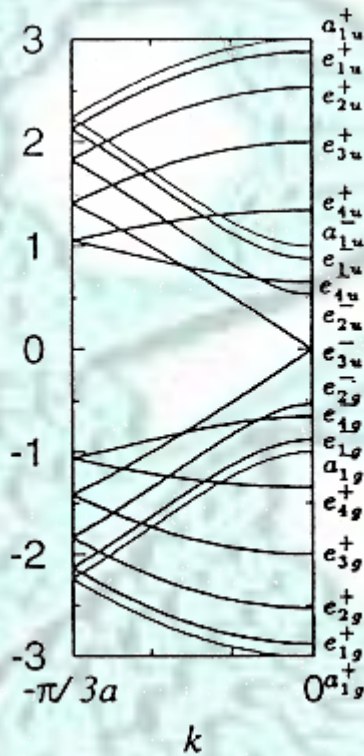
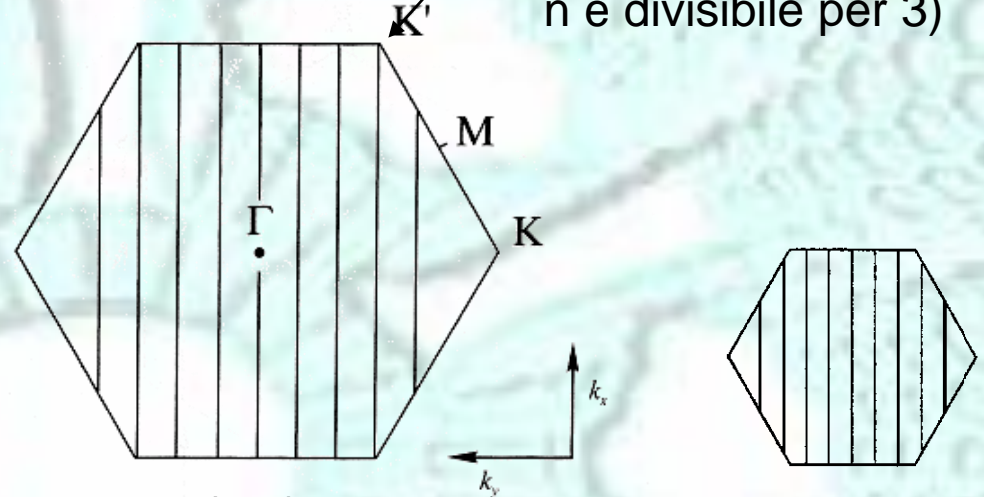
Zig-Zag

Metallico!

(solo per $(n,0)$ quando n è divisibile per 3)

$$k_y^v = \frac{\nu}{N_y} \frac{2\pi}{a}$$

$$\nu = 1, 2, \dots, N_y$$

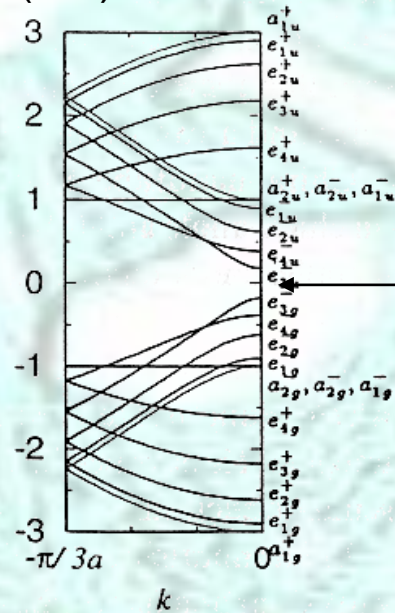


$e_{3g}^- (9,0) \rightarrow D_{9d}$

(9,0)

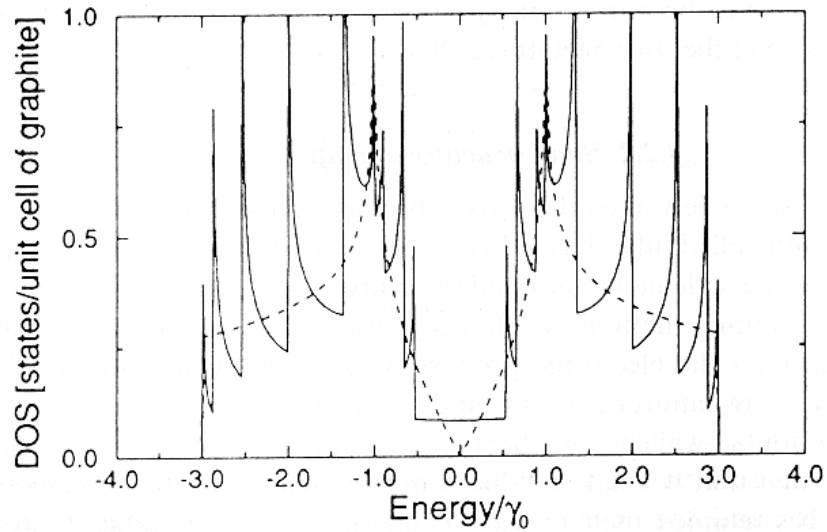
(8,0)

(10,0)

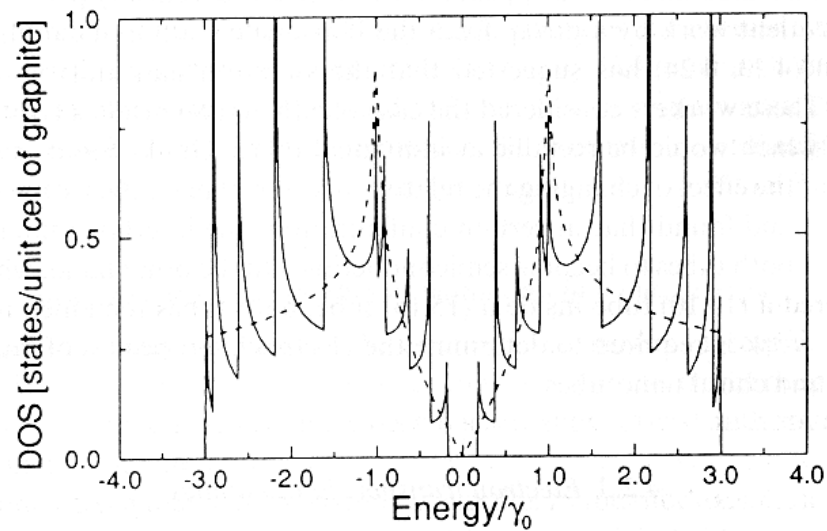


Gap (SC)

k



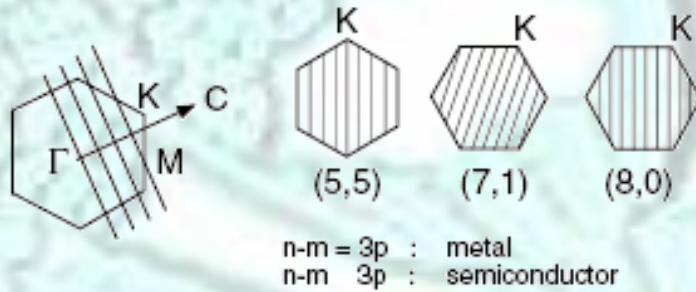
(9,0) metallico



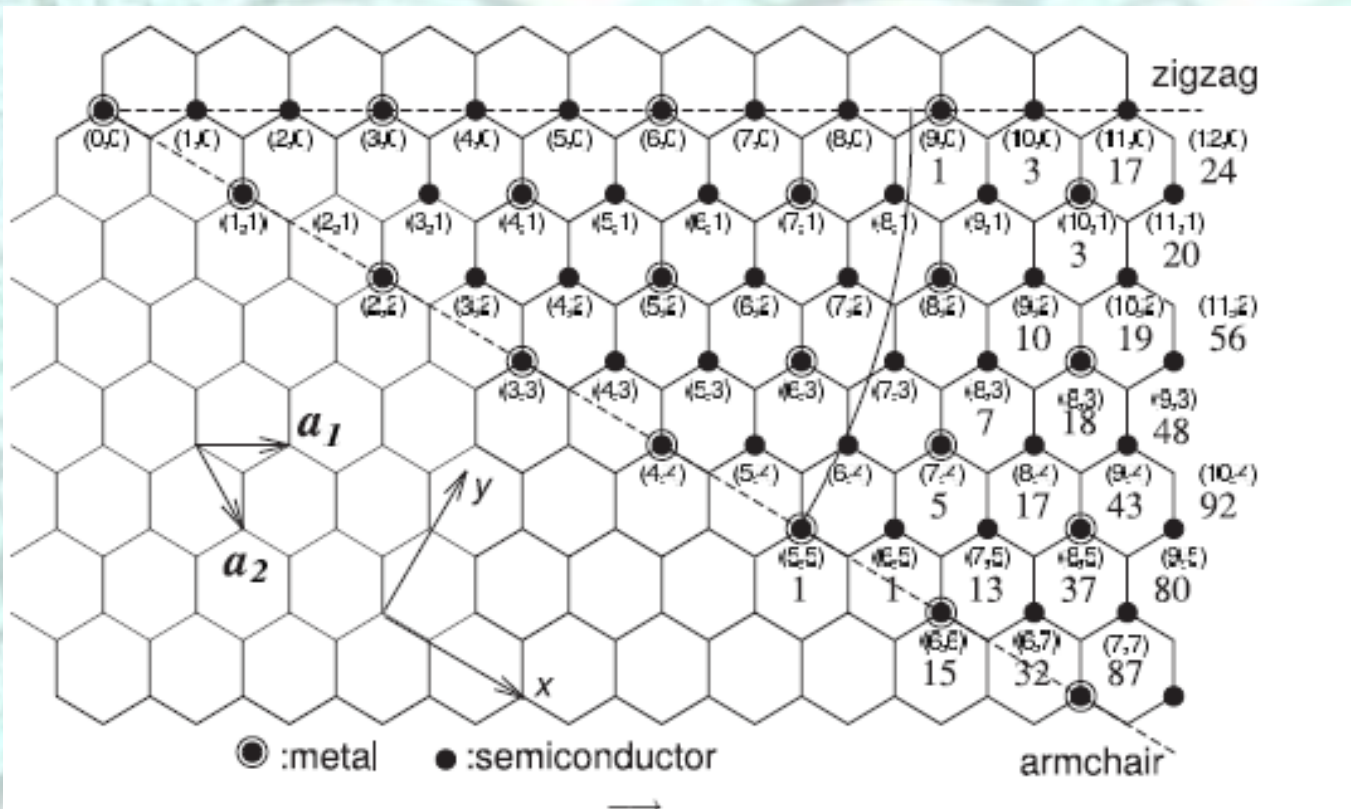
(10,0) semiconduttore



Chirali



Sono metallici: tutti gli armchair e 1/3 dei zig-zag e chirali



Peierls?

MWNT....

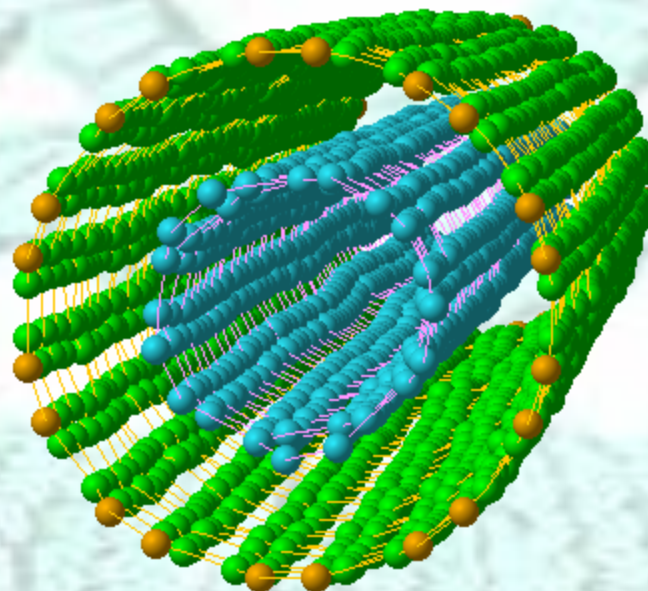
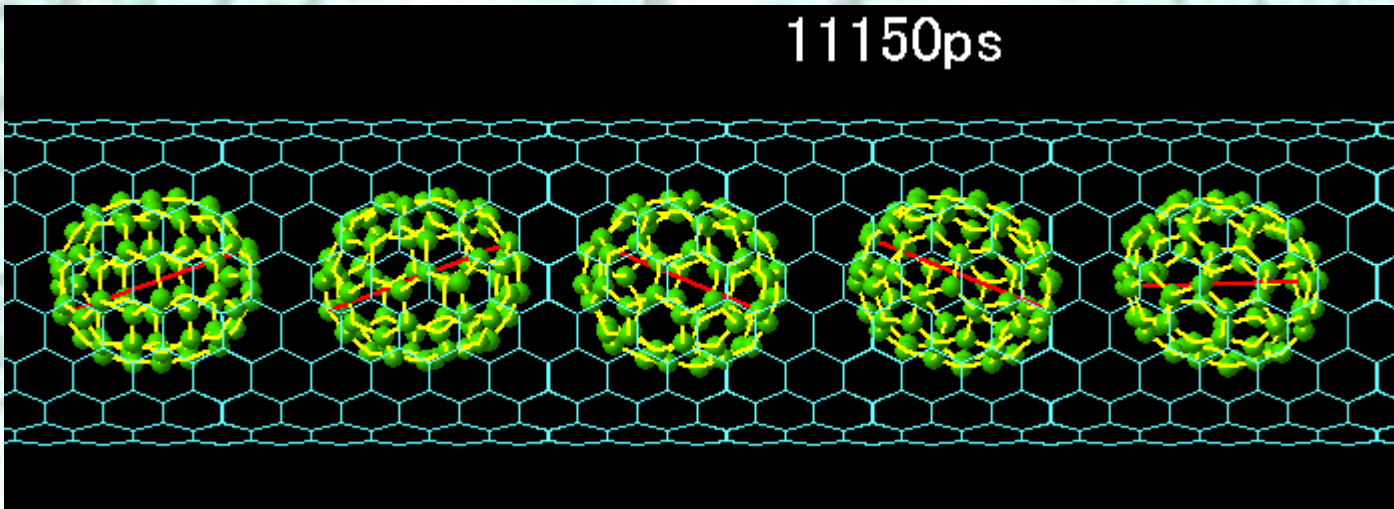
Conduzione balistica?

Giunzioni



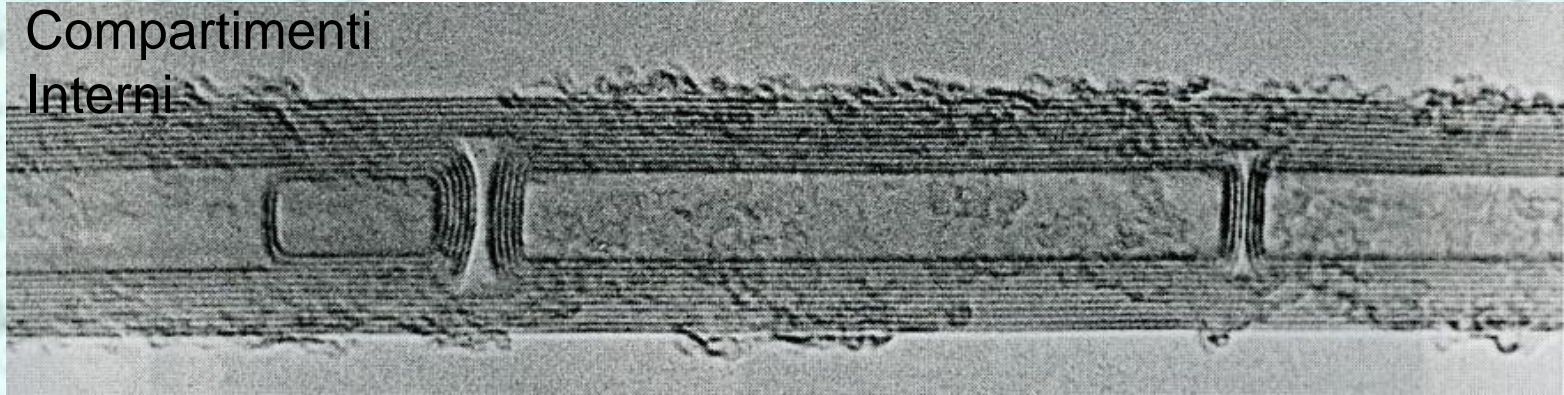
DWNT

11150ps

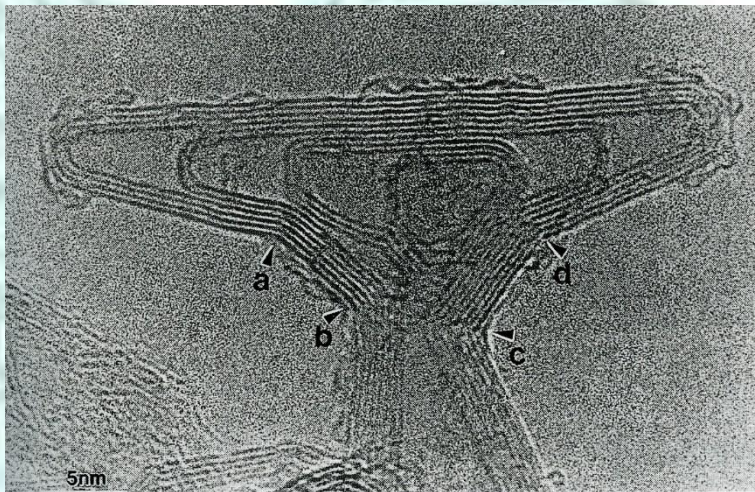


Difetti nei MWNT

Compartimenti Interni



Ramificazioni



h nel 19

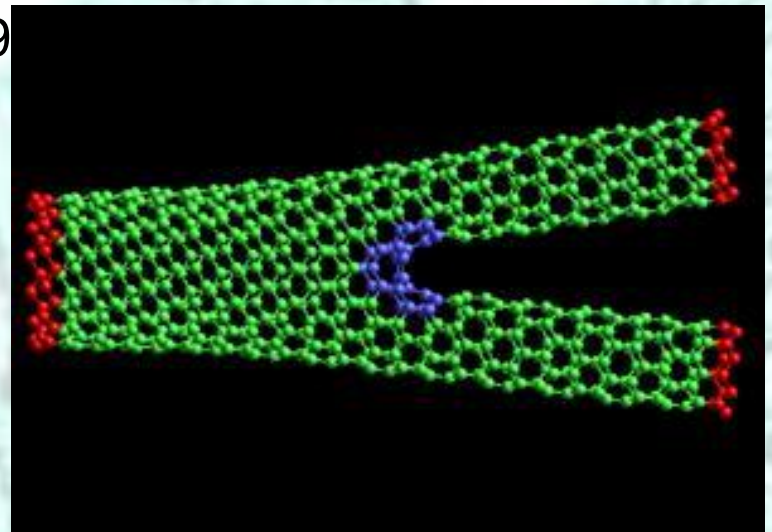
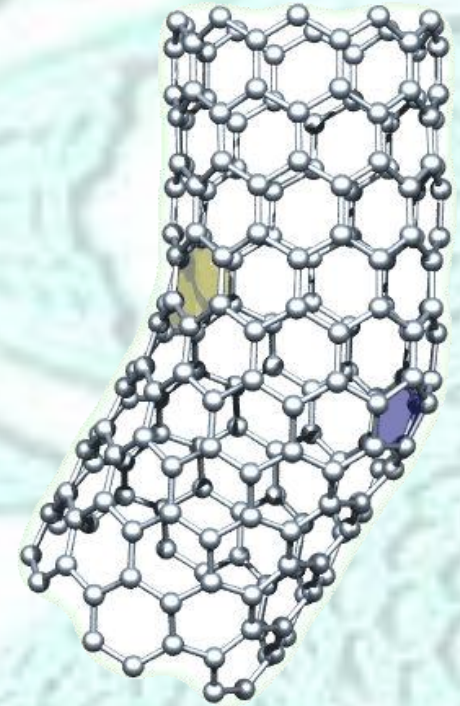
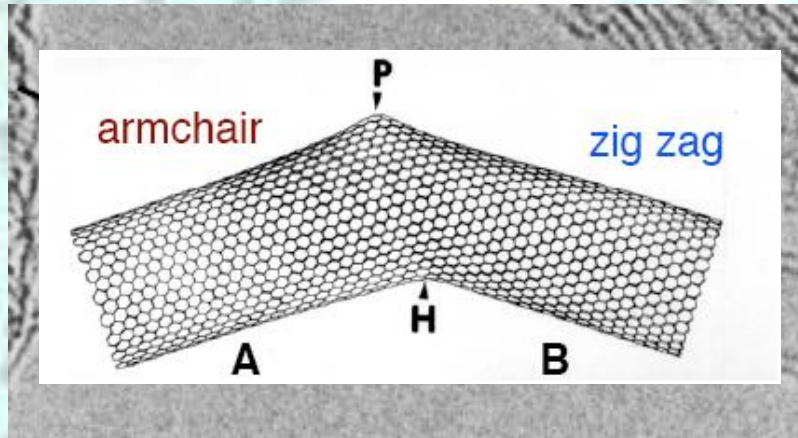


Immagine TEM di una ramificazione a T

Elbow Connections



- Si realizzano con l'introduzione di difetti reticolari
es. La connessione tra un NT armchair e uno zig-zag può essere ottenuta tramite una coppia di difetti pentagono/ettagono (curvatura positiva e negativa)
- Angolo di connessione:
Teorico(Dunlap) per un difetto pentagono/ettagono 150°
Da simulazioni(Fonseca) $143.8 \pm 0.2^\circ$
Sperimentale Angolo piuttosto variabile

Elbow Connections

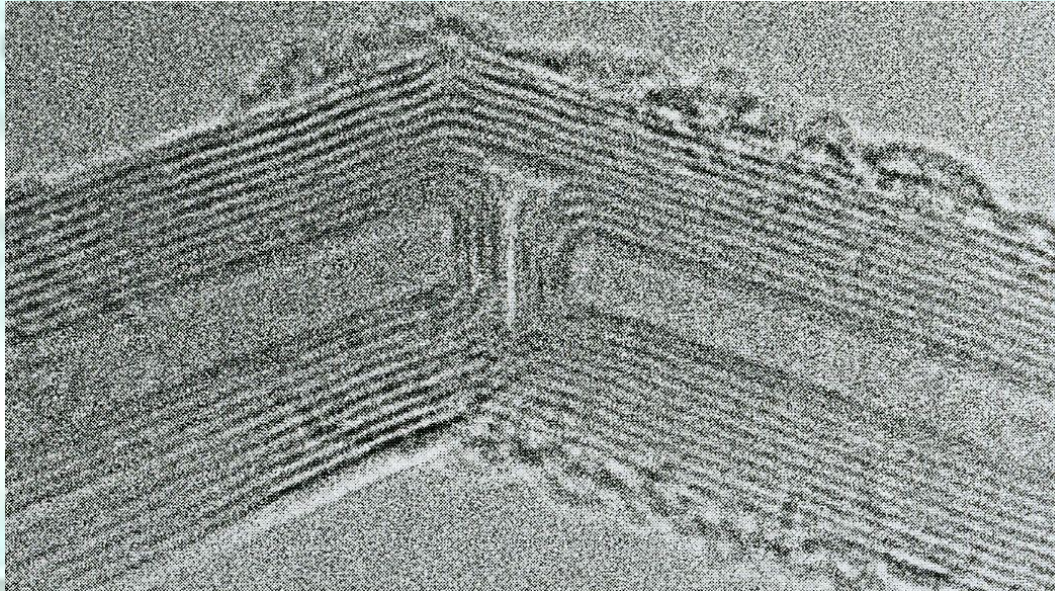


Immagine TEM che mostra le formazioni di pareti interne nella giunzione tra due MWNT

Le “Elbow Connections” costituiscono l’unità base per le applicazioni elettroniche perché possono essere delle giunzioni metallo - SC

che lasciano passare corrente solo in una direzione

I Nanotubi come Fili Quantici

- Quantizzazione della conduttanza $G = \frac{2e^2}{h} M$ con $\frac{2e^2}{h} = (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$

e M numero di canali apparenti di conduzione (M=2 per SWNT)

- Trasporto Balistico

Gli elettroni passano lungo il nanotubo senza scattering fononico o da difetti

Quindi non dissipano energia nel conduttore

Possono esser potenzialmente impiegati nella costruzione di devices ultraveloci

- Verifica sperimentale (Frank, Poncharal, De Heer, 1998 e 2002)

Misura della bassissima resistività, Evidenza della Quantizzazione della conduttanza e del Trasporto Balistico a temperatura ambiente.

Risultati:

- Quantizzazione della conduttanza

- Trasporto balistico:

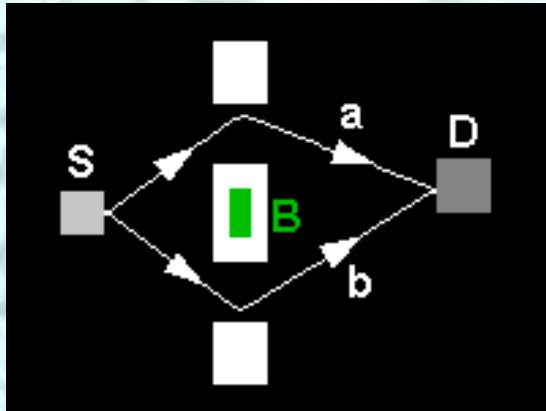
-Resistività $\rho < 100 \text{ }\Omega\mu\text{m}$ → Cammino libero medio degli e^- $l > 65 \text{ }\mu\text{m}$

-Verificato in un MWNT con layer più esterno metallico e quello interno semiconduttivo

-Durante l'applicazione di alti voltaggi (6V) per tempi lunghi se il NT fosse stato un conduttore classico avrebbe sviluppato temperature fino a 20000K e si sarebbe distrutto, mentre non si è danneggiato

Effetto Aharonov-Bohm

In meccanica classica il moto di una particella non risente di campi magnetici confinati in regioni che non attraversa. Così la figura di diffrazione da due fenditure è quella di Fraunhofer



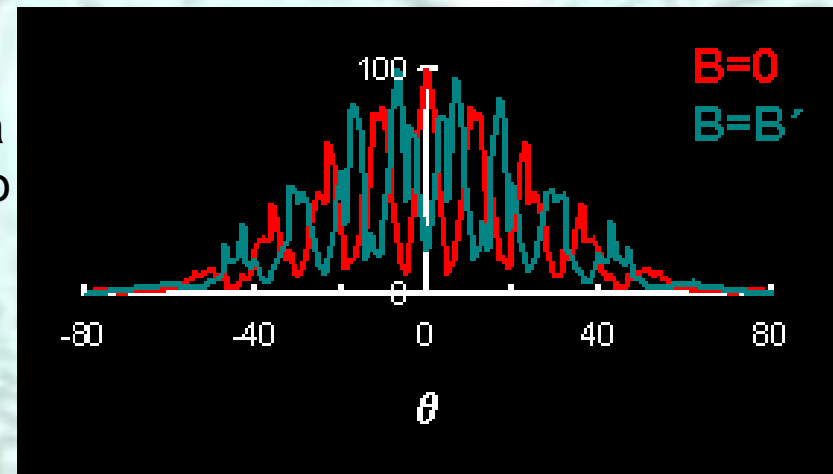
In meccanica quantistica

- Una particella carica risente del potenziale magnetico
- Si ha uno sfasamento che dipende dal flusso del campo racchiuso tra due cammini alternativi a e b .
- Con un opportuno campo B' si può avere la situazione in figura, dove il pattern complessivo non cambia, in accordo con l'assenza di forze classiche

Poiché la fase è una grandezza periodica e cresce con il campo, l'effetto è periodico

$$\phi(B) = \phi(B+2B')$$

B' è il campo per cui $\phi(B) = 180^\circ$



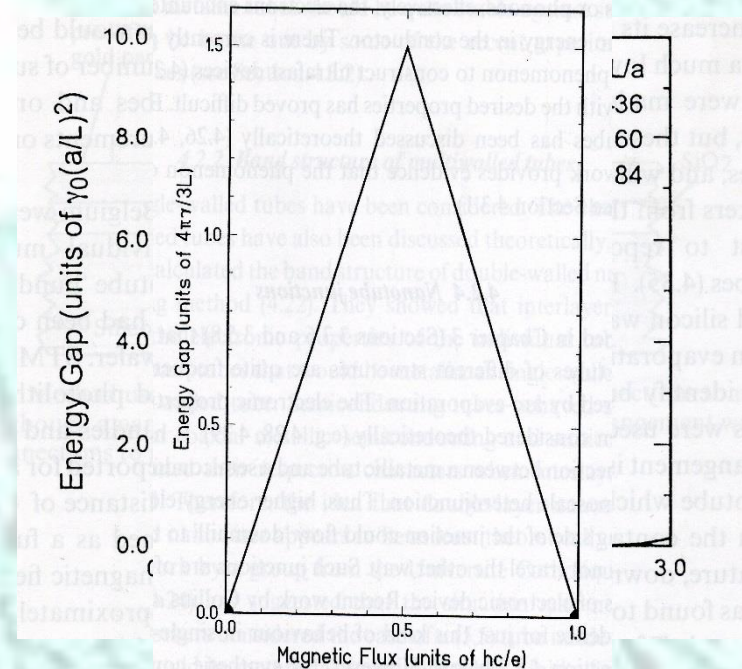
Effetto Aharonov-Bohm

In presenza di un campo magnetico esterno H l'energy gap varia, mostrando un andamento oscillatorio al crescere di H (calcoli di Ajiki e Ando tramite teoria delle perturbazioni e tight-binding)

- La variabile significativa è il flusso del campo (che è espresso in unità del quanto di flusso $\phi_0 = hc/e$)
- Pertanto l'intensità del campo magnetico necessario ad osservare un'oscillazione negli stati elettronici scala rapidamente al crescere del diametro del NT

$$\begin{array}{l} 0.7 \text{ nm} \quad |\vec{H}| = 10700 \text{ T} \\ 30 \text{ nm} \quad |\vec{H}| = 5.85 \text{ T} \end{array}$$

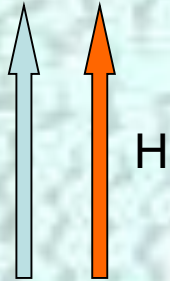
Per H parallelo all'asse del tubo
Per H perpendicolare



Il fenomeno è riconducibile all'effetto quantistico Aharonov-Bohm.

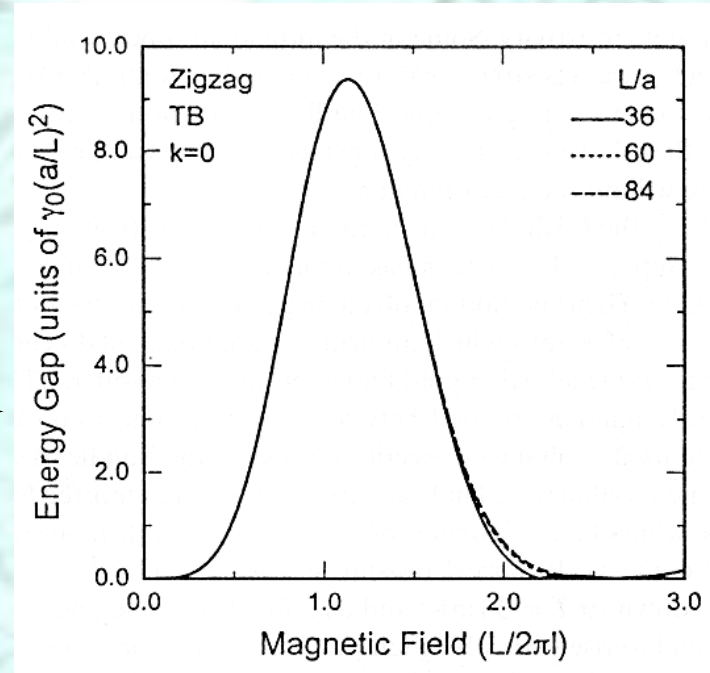
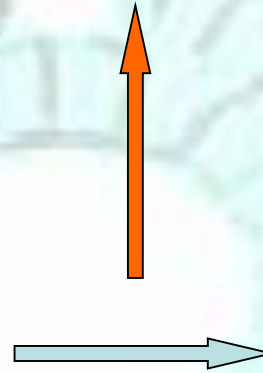
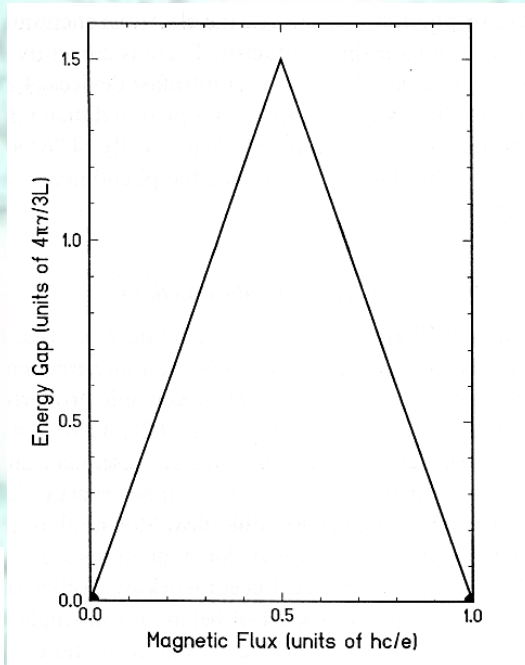
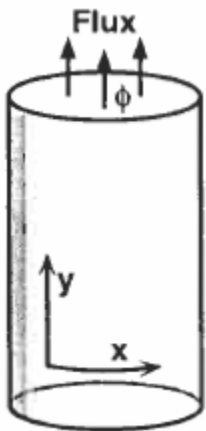


Interazione con campi magnetici



H

Asse del nanotubo



Effetto Aharonov-Bohm

$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \Psi(\mathbf{r})\exp(2\pi i\varphi)$, with $\varphi = \phi/\phi_0$, where ϕ is an Aharonov-Bohm (AB) magnetic flux passing through the cross section of CNT and $\phi_0 = hc/e$ is the magnetic flux quantum.

$$l = \sqrt{\frac{c\hbar}{eH}}$$

Diam. 0.7 nm \rightarrow 10700 T

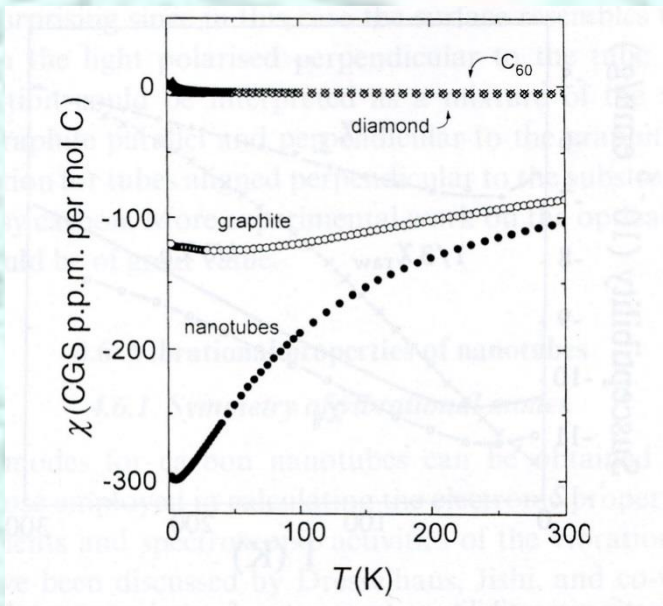
(60,0) Diam. 4.7 nm \rightarrow 220 T

Diam. 30 nm \rightarrow 5.85 T

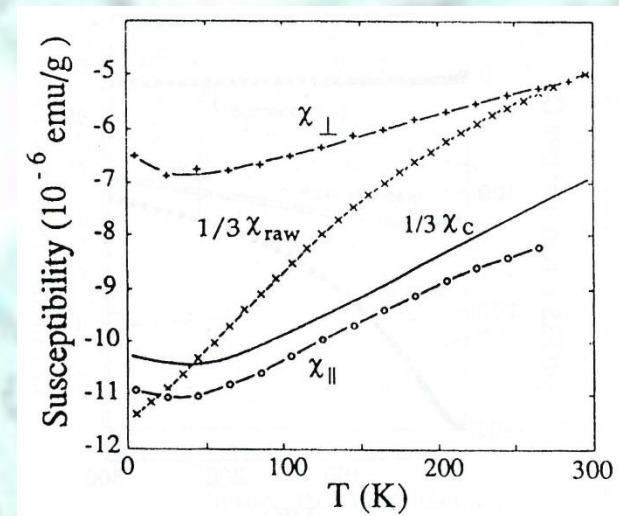
Proprietà Magnetiche

- Comportamento diamagnetico con valori negativi della suscettibilità piuttosto elevati (relativamente alle altre forme allotropiche del carbonio)

- **Anisotropia magnetica:** ci si aspetta $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ dal momento che in un modello semplice χ_{\parallel} si può derivare dalla χ planare della grafite che e' piccola, ma...



Misure SQUID della suscettività in funzione delle temperatura su un campione di NT non purificati e orientati casualmente (Ramirez e Smalley)



Misure SQUID della suscettività in funzione delle temperatura (Chauvet) :

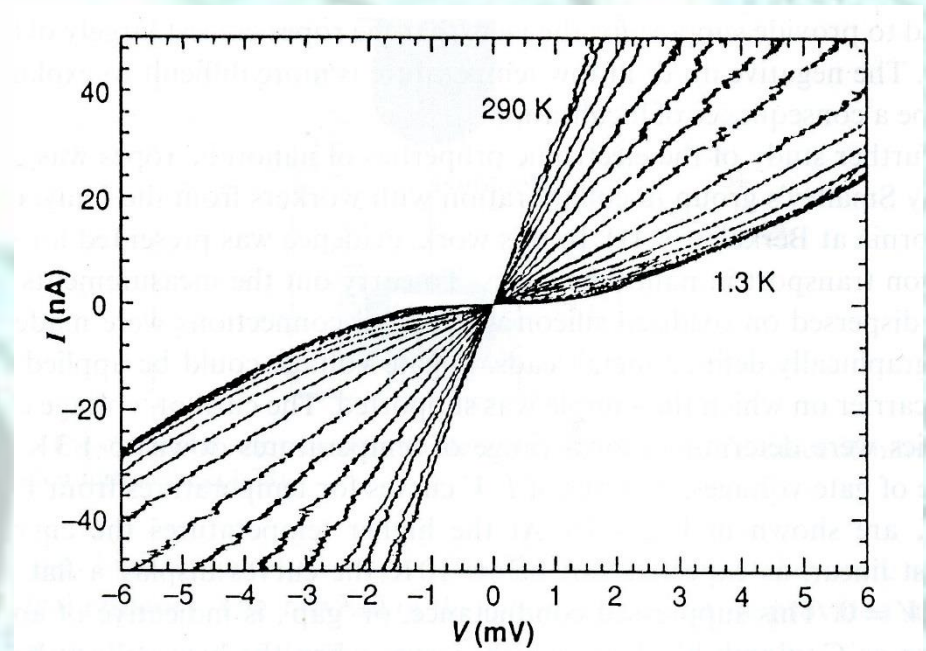
- [o] NT con campo magnetico lungo l'asse
- [+] Con campo magnetico perpendicolare all'asse
- [x] Materiale non purificato contenente NT
- [-] Grafite

Proprietà Elettriche

I campioni su cui si sono ottenute le misure con la più bassa resistività sono le 'ropes' $\rho = 0.34 - 1 \mu\Omega\text{m}$ (comparabile con la grafite)

Le caratteristiche corrente-tensione alle varie temperature mostrano

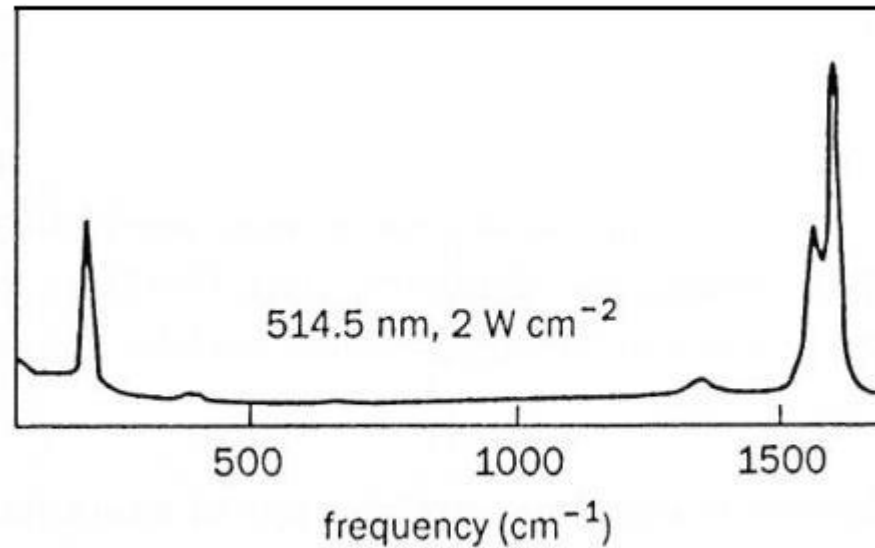
- Regime Ohmico ad alte T
- Appiattimento alle basse T intorno a $V=0$ (Coulomb Blockade).
Si ha quando l'energia fornita è inferiore a quella che occorre per aggiungere 1 singolo e^- al tubo
- Applicando una tensione di gate al substrato si vedono una serie di picchi nella conduttanza, corrispondenti a quando il più basso livello energetico nel nanotubo uguaglia il potenziale elettrochimico presente ai contatti



Proprietà Vibrazionali

Le frequenze vibrazionali di un NT si possono calcolare da quelle di un foglio di grafite con la formula

$$\omega_{1D}(k) = \omega_{2D}(k\hat{T} + \mu\hat{T}_{\perp})$$



Room temperature Raman spectra
for single-walled nanotube 'rope'

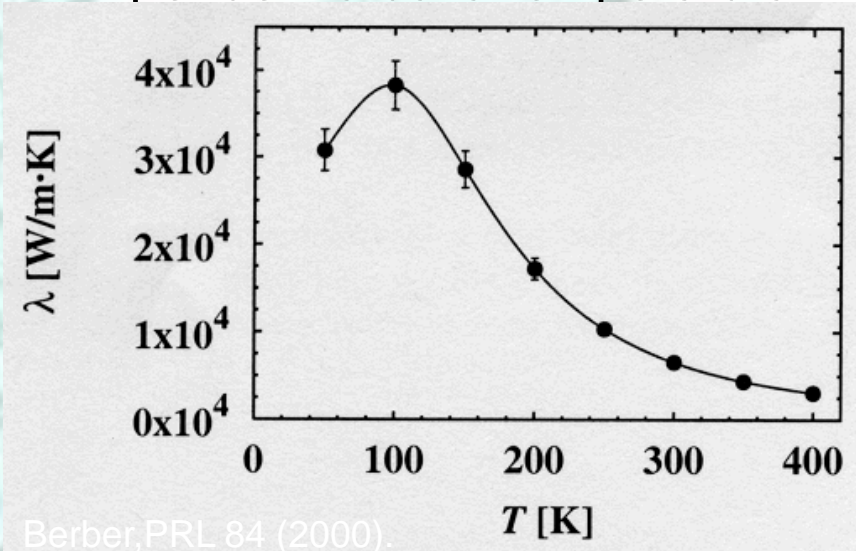
Proprietà Termiche

- Conducibilità termica e calore specifico elevati per $T > 100K$ (deboli interazioni interlayer nei MWNTs e intertubi negli array di SWNTs) a Temperatura ambiente

$$\lambda = 2 \div 6 \cdot 10^3 \text{ W/mK}$$

$$c = 700 \text{ J/kgK}$$

- Dipendenza dalla temperatura



A basse temperature un effetto quantistico di confinamento rende il moto dei fononi unidimensionale:

- andamento lineare di λ e c con la temperatura (misura indiretta: dipendenza dal diametro)
- Valori di conducibilità e calore specifico bassi

$$T = 2K \quad c = 0.4 \text{ J/kgK}$$

Proprietà Meccaniche

“Duri come o più del diamante, conduttivi come il rame e più resistenti dell'acciaio, ma 5 volte più leggeri”

- Il modulo di Young decresce con il diametro
(es. per SWNT passa da 1000 GPa per $d=3$ nm a 100 GPa per $d=20$ nm)

	MODULO DI YOUNG (GPa)	RESISTENZA ALLA TRAZIONE (GPa)	DENSITY (10^{-3} kg/m³)
Acciaio	208	0.4	7.8
MWNT	1200	150	2.6
SWNT	1054	75	1.3
SWNT rope	563	150	1.3
Grafite	350	2.5	2.6

- La presenza di un campo di sforzi causa una variazione dell'energy gap del tutto simile a quella provocata dal campo magnetico, generando una transizione metallo-isolante (sforzi torsionali per NT armchair, sforzi di trazione/compressione per NT zig-zag)