

UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE  
SEDE DI BRESCIA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica



Tesi di Laurea

Utilizzo di transistor a base di nanotubi  
di carbonio come sensori chimici

*Relatore:*

Dott.ssa Stefania Pagliara

*Correlatore:*

Dott.re Luigi Sangaletti

*Candidata:*

Eleonora Fava

*Matricola n. 370431*

Anno Accademico 2010-2011

*...ci penserò*

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Proprietà dei nanotubi di carbonio</b>	<b>3</b>
1.1 Struttura cristallina . . . . .	3
1.2 Proprietà elettroniche . . . . .	7
<b>2 MOSFET</b>	<b>8</b>
2.1 Schema del MOSFET . . . . .	8
2.2 Trasporto elettronico . . . . .	10
2.3 Trasporto elettronico di una singola molecola . . . . .	12
2.4 Risultati MOSFET da letteratura . . . . .	12
<b>3 Apparato sperimentale</b>	<b>15</b>
3.1 Setup sperimentale . . . . .	15
3.2 Metodi di raccolta dati . . . . .	19
<b>4 Analisi dei dati</b>	<b>21</b>
<b>5 Conclusioni</b>	<b>22</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>23</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>24</b>

# Introduzione

I nanotubi di carbonio rappresentano una forma allotropica del carbonio con speciali proprietà fisiche. Sono costituiti da fogli di grafene arrotolati a formare dei cilindri cavi. Il diametro di questi cilindri si stima in scala nanometrica, mentre la loro lunghezza può raggiungere valori macroscopici. Per la loro stessa struttura i nanotubi vengono classificati in due differenti categorie:

- nanotubi a parete singola (SWNT) costituiti da un unico strato continuo di grafene arrotolato su se stesso;
- nanotubi a parete multipla (MWNT) in cui sono presenti più cilindri coassiali separati da circa 0.34 nm.

In funzione dell'angolo di piegamento e del diametro, i nanotubi vengono anche distinti in conduttori e semiconduttori.

Grazie alle loro peculiari proprietà i nanotubi suscitano particolare interesse in quanto possono essere impiegati in diversi settori realizzando dispositivi nuovi e di grande potenzialità. Si può spaziare dalla nanotecnologia all'elettronica, da dispositivi optoelettronici ai sensori chimici.

In questo lavoro di tesi viene posta maggiore attenzione per quest'ultima applicazione citata.

L'utilizzo di questo materiale come sensore chimico sfrutta il fatto che l'esposizione dei nanotubi di tipo semiconduttore a particolari gas inquinanti come ad esempio l' $NO_2$  o l' $NH_3$  modifica la resistenza dei nanotubi stessi che può quindi essere rilevata dando traccia della presenza di inquinanti. Bisogna sottolineare che sensori di questo tipo esistono già, ma quelli basati sui nanotubi presentano una rapida risposta e una sensibilità maggiore rispetto agli altri strumenti in commercio. Ancora più rilevante è che sfruttando questa nuova tecnologia è possibile lavorare a temperatura

ambiente, mentre con altri dispositivi é necessario raggiungere basse temperature affinché i sensori lavorino correttamente.

L'obiettivo di questo lavoro é quindi di studiare la risposta dei nanotubi a stimoli esterni quali sostanze inquinanti e/o potenziali, cercando di capire i meccanismi che regolano le reazioni osservate.

Nel primo capitolo verranno presentate le caratteristiche dei nanotubi, prestando particolare attenzione alla loro struttura interna, a quella elettronica e a quella del trasporto di carica.

Nel secondo capitolo verrà spiegata la struttura dei MOSFET, ovvero transistor rappresentanti la struttura utilizzata per studiare i comportamenti dei nanotubi.

Nel terzo capitolo verrà illustrato il setup sperimentale utilizzato, ponendo particolare attenzione alla preparazione dei campioni stessi.

Nel quarto capitolo verranno esposti i dati ottenuti, spiegandone il significato e cercando di dedurre da essi i meccanismi di reazione dei campioni studiati agli stimoli imposti.

Nel quinto capitolo infine verranno presentate le conclusioni dello studio svolto e dei risultati ottenuti.

# Capitolo 1

## Proprietà dei nanotubi di carbonio

### 1.1 Struttura cristallina

La struttura del grafene, e quindi dei nanotubi, è fortemente legata alla grafite che rappresenta una delle due forme allotropiche del carbonio oltre al diamante. La struttura elettronica di questi due elementi è la medesima, ovvero corrisponde a quella del carbonio  $2s^1 2s^2 2p^2$ . Quello che differenzia questi due elementi è il tipo di ibridizzazione degli orbitali  $2s$  e  $2p$ <sup>1</sup>. Il diamante presenta un'ibridizzazione degli atomi di carbonio del tipo  $sp^3$  che si traduce in una geometria tetraedica regolare. Nella grafite invece, gli atomi risultano ibridizzati  $sp^2$  mostrando una geometria triangolare planare. Questa ibridizzazione forma un reticolo esagonale in cui ogni atomo di carbonio forma tre legami covalenti  $\sigma$ , che costituiscono il piano di grafene. I tre legami risultano essere spazialmente equivalenti in quanto tutti formano un angolo di  $120^\circ$  e distano l'uno dall'altro  $1.42\text{Å}$ . In fig.1.1 è riportata la struttura appena illustrata.

I nanotubi di carbonio possono quindi essere immaginati come avvolgimenti su se stessi di fogli di grafene (uno per i SWCNTs, più per i MWCNTs). Un'immagine rappresentativa di come si possano ottenere i nanotubi è riportata in fig 1.2.

Per quanto riguarda la struttura all'estremità dei nanotubi, essa è

---

<sup>1</sup>L'orbitale  $1s$  è di *core* e non risulta soggetto all'ibridizzazione in nessuno dei casi.

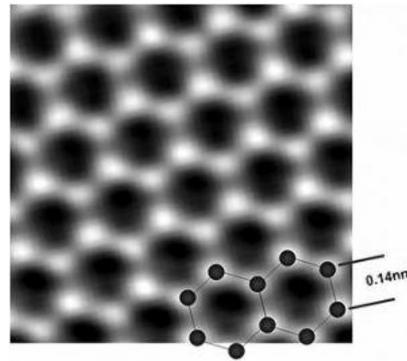


Figura 1.1: Struttura esagonale del grafene

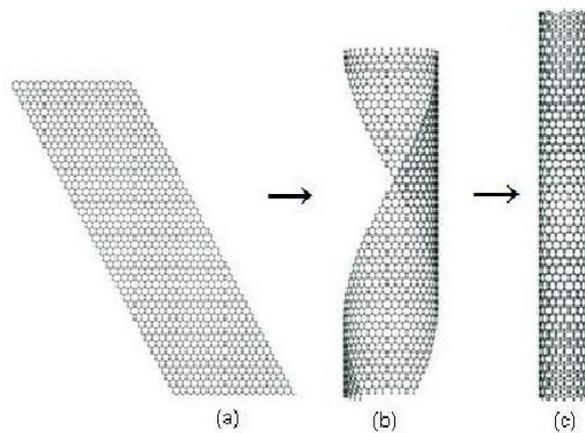


Figura 1.2: Sequenza della formazione di un nanotubo: (a) foglio di grafene; (b) foglio di grafene parzialmente arrotolato su sè stesso; (c) nanotubo.

costituita da semi-fullereni <sup>2</sup> la cui struttura esagonale e pentagonale si adatta perfettamente a quella dei nanotubi.

La singola cella esagonale è rappresentata da due vettori base  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  entrambi di lunghezza  $a_0 = 2.461\text{\AA}$  e formanti un angolo di  $60^\circ$ . Ogni nanotubo viene caratterizzato inoltre dal vettore *chirale* (o di *avvolgimento*)

<sup>2</sup>Il fullereni è un allotropo del carbonio che si presenta sotto forma di una sfera cava costituita da esagoni e pentagoni.

$\mathbf{C}$  che corrisponde al vettore della circonferenza e dipende dal senso di avvolgimento rispetto all'asse del cilindro. Esso viene individuato da una coppia di interi  $(n_1, n_2)$  tali che  $\mathbf{C} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ . La direzione di questo vettore è misurata in base all'angolo chirale  $\theta$  che viene definito come l'angolo tra  $\mathbf{a}_1$  e il vettore chirale stesso. L'angolo può quindi essere calcolato mediante le formule

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{C}}{|\mathbf{a}_1| |\mathbf{C}|}$$

$$\theta = \arccos \left[ \frac{n_1 + \frac{n_2}{2}}{\sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}} \right]$$

L'immagine 1.3 mostra la geometria appena descritta. In particolare nell'immagine la coppia di interi  $(n_1, n_2)$  equivale a  $(4, 2)$ . Il vettore chirale si ottiene quindi dalla somma vettoriale  $\mathbf{C} = 4\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$ .

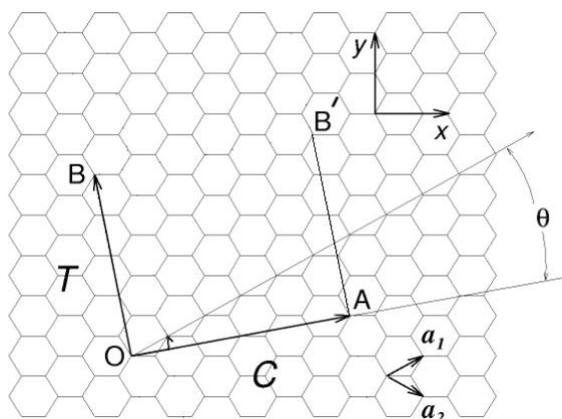


Figura 1.3: Struttura a nido d'ape del grafene con rappresentazione del vettore e dell'angolo chirale.

La chiralità è molto importante perché da essa dipendono le proprietà elettriche del nanotubo. Si può inoltre dimostrare che per condizioni di simmetria del grafene possono esistere solo tre differenti tipi di nanotubo il cui angolo chirale è compreso tra  $0^\circ$  e  $60^\circ$ . Partendo dal presupposto che in generale vale la relazione  $0 \leq |n_2| \leq n_1$  si distinguono i seguenti casi:

- i tubi del tipo  $(n_1,0)$  avranno  $\theta = 0$  e vengono chiamati *zigzag tube* per la particolare distribuzione degli atomi di carbonio lungo la circonferenza;
- la coppia  $(n_1, n_1)$  individua gli *armchair tubes* e presenta un angolo chirale  $\theta = 30^\circ$ ;
- tutti gli altri tubi in cui  $0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$  vengono detti *chiral tubes* i quali non presentano simmetrie speculari, ma possono essere arrotolati in senso orario o antiorario.

L'immagine 1.4 illustra la geometria delle tre categorie di nanotubi esistenti, mostrando allo stesso tempo la struttura dei nanotubi alle estremità.

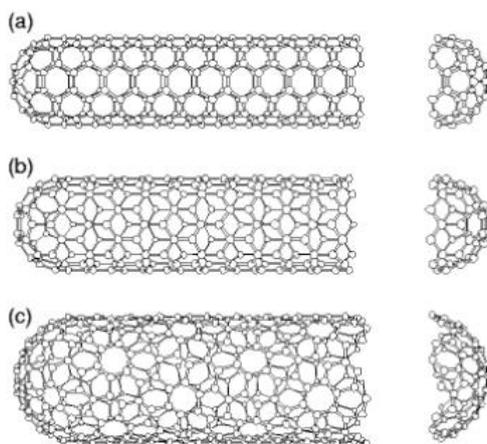


Figura 1.4: Classificazione dei nanotubi di carbonio: (a) armchair tube con  $\theta = 30^\circ$ ,  $(5,5)$ ; (b) zigzag tube con  $\theta = 0$ ,  $(0,9)$ ; (c) chiral tube con  $(10,5)$ .

Oltre al vettore chirale si può anche definire il vettore  $\mathbf{T} = \overline{OB}$  che rappresenta il versore della lunghezza del nanotubo. Questo può essere determinato grazie agli indici chirali  $(n_1, n_2)$  mediante la relazione

$$\mathbf{T} = \frac{2n_2 + n_1}{d_C} \mathbf{a}_1 - \frac{2n_1 + n_2}{d_C} \mathbf{a}_2 = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$$

dove  $d_C$  è il massimo comune divisore tra i numeratori.

Infine è possibile determinare il numero di atomi di carbonio  $n_C$  presenti nella cella unitaria del nanotubo. Considerando l'area della singola

cella cilindrica  $S_n = \mathbf{T} \cdot \mathbf{C}$  o quella data dall'esagono del grafene  $S_g$  si ottiene che

$$n_C = 2 \frac{S_n}{S_g} = \frac{a(n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2)}{d_C}$$

Il numero di atomi di carbonio presenti nella ... é molto utilizzato per calcolare le proprietà elettroniche dei nanotubi.

## 1.2 Proprietà elettroniche

## Capitolo 2

# MOSFET

### 2.1 Schema del MOSFET

I sensori chimici a base di nanotubi di carbonio sono stati realizzati utilizzando la struttura dei MOSFET. questo tipo di transistor é infatti costituito da uno strato di metallo e uno di materiale semiconduttore separati da un isolante. In questo caso il metallo é costituito dal substrato di silicio ( $Si$ ), l'isolante é stato ottenuto utilizzando del silicio ossidato ( $SiO_2$ ) ed il semiconduttore é dato dai nanotubi di carbonio. Questi ultimi si trovano tra due terminali conduttori (per questo lavoro é stata utilizzata la pasta d'argento) chiamati *drain* e *source*. Una tensione  $V_{cc}$  é stata applicata al *source*, mentre il *drain* é collegato a massa. La corrente che fluisce attraverso i nanotubi può quindi essere registrata dal *drain*. L'immagine 2.1 illustra il transistor realizzato.

Una caratteristica dei nanotubi di tipo semiconduttore é che essi presentano un *gap* energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione che nel caso dei nanotubi sono costituite dalle cosiddette singolarità di Van Hove. Per un semiconduttore intrinseco il livello di Fermi é posizionato al centro del gap energetico.

L'utilizzo del potenziale di *gate* permette di variare la posizione del livello di Fermi tra le bande energetiche, modificando così la conducibilità dei nanotubi. Prima di spiegare più nel dettaglio come ciò avvenga bisogna presupporre che il livello di Fermi del metallo  $E_{F_m}$  e quello del semiconduttore  $E_{F_s}$  siano allo stessa quota quando il potenziale esterno pur non essendo direttamente applicato é nullo. Fare questa assunzione significa non considerare alcun potenziale dovuto alla differenza della funzione lavoro

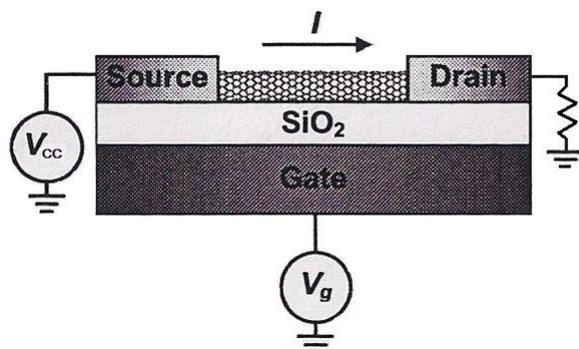


Figura 2.1: Schema del MOSFET realizzato. Il silicio utilizzato può essere considerato metallico in quanto fortemente drogato, il  $SiO_2$  funge da isolante, i nanotubi sono rappresentati in nero e sono situati tra *drain* e *source*. Questi ultimi sono stati realizzati come due pallini conduttrici di pasta d'argento.

tra nanotubi e silicio.

Studiamo ora più nel dettaglio cosa accade all'interno del MOSFET al variare del potenziale applicato. Nel nostro caso i nanotubi sono semiconduttori di tipo p, ovvero i portatori di carica maggioritari sono le lacune elettroniche. A  $V_{gate} = 0$  (2.2a) si ha che il livello di Fermi  $E_f$  è più basso rispetto alla soglia superiore della banda di valenza, che risulta pertanto svuotata.

Applicando un *gate* negativo (2.2b) il livello di Fermi si allontana ancora di più rispetto al massimo della banda di valenza e la zona non occupata della banda di valenza aumenta. Di conseguenza anche la regione in cui possono fluire le cariche aumenta, aumentando così la conducibilità dei nanotubi.

Sottoponendo il substrato ad un potenziale positivo (2.2c) si ha al contrario che il livello di Fermi si avvicina alla soglia della banda di valenza e pertanto la conducibilità del semiconduttore diminuisce. Aumentando ancora di più il potenziale di gate (2.2d) il livello di Fermi entra nella gap proibita, fino a raggiungere la banda di conduzione. Quando questo avviene la conducibilità del semiconduttore riaumenta ma i portatori che trasportano la carica ora non sono più le lacune ma gli elettroni. Si ha pertanto un cambiamento di "drogaggio" dei nanotubi che da semiconduttori di tipo p si trasformano in

semiconduttori di tipo n.

Uno schema qualitativo di quello che accade al variare del potenziale di *gate* é riportato nell'immagine seguente.

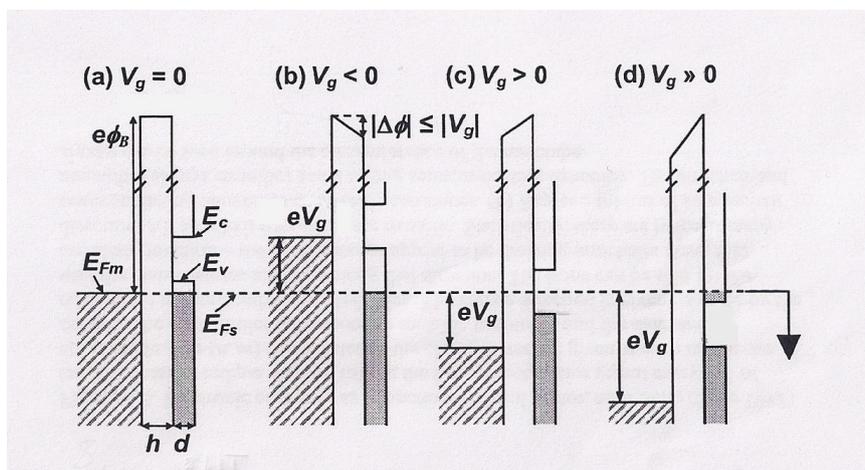


Figura 2.2: Schema della posizione del livello di Fermi al variare del potenziale di *gate*

## 2.2 Trasporto elettronico

Studiamo ora cosa accade quando viene applicato un potenziale elettrico alla superficie metallica tale da creare una diminuzione di lacune, ma non una vera e propria inversione di conducibilità.

La densità di carica  $\rho(x)$  viene data dalla ionizzazione delle impurità accettatrici nella regione di materiale semiconduttore compresa tra 0 e  $d_s$ , ed un numero equivalente di atomi del metallo anch'essi ionizzati situati all'interfaccia con l'ossido. Si ha quindi

$$\rho(x) = \begin{cases} -eN_a & 0 \leq x \leq d_s \\ Q_m \delta(x + d_{ox}) & Q_m = eN_a d_s \end{cases} \quad (2.1)$$

dove  $N_a$  é il numero di accettatori ionizzati e  $d_s$  é la lunghezza del semiconduttore.

Sfruttando l'equazione di Poisson e chiamando  $\varepsilon_s$  la costante dielettrica del semiconduttore, si giunge all'equazione

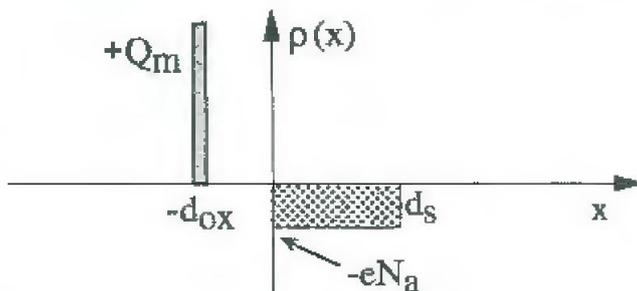


Figura 2.3: Schema della distribuzione della densità di carica all'interno del MOSFET quando un potenziale positivo è applicato al metallo.

$$-\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{eN_a}{\epsilon_s} \quad (2.2)$$

da cui, integrando due volte e considerando che campo elettrico e potenziale sono nulli in  $x = d_s$ , otteniamo la formula per il potenziale nella regione occupata dal semiconduttore

$$\phi(x) = \frac{eN_a d_s^2}{2\epsilon_s} \left(1 - \frac{x}{d_s}\right)^2 \quad (2.3)$$

Da questa equazione è facile ottenere, considerando  $x = 0$ , il potenziale all'interfaccia ossido-semiconduttore

$$\phi_s = \frac{eN_a d_s^2}{2\epsilon_s} \quad (2.4)$$

Similmente è facile trovare che il potenziale all'interfaccia metallo-ossido è pari a

$$\phi_{ox} = \frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} eN_a d_s \quad (2.5)$$

esprimibile in forma più compatta

$$\phi_{ox} = \sqrt{K\phi_s} \quad (2.6)$$

dove

$$K = \frac{d_{ox}^2}{\epsilon_{ox}^2} eN_a d_s \quad (2.7)$$

A questo punto è facile osservare che il potenziale applicato al metallo sarà dato dalla somma dei due potenziali sopra citati, ovvero

$$V = \phi_s + \sqrt{K\phi_s} \quad (2.8)$$

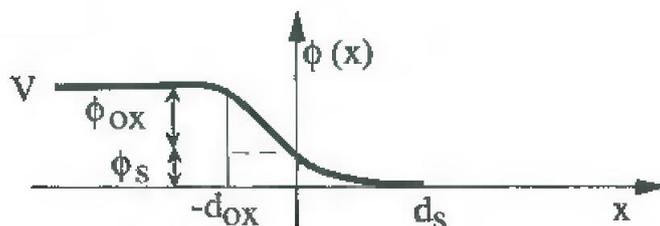


Figura 2.4: Schema illustrativo dell'andamento del potenziale all'interno del MOSFET nel caso in cui il metallo sia soggetto ad un potenziale  $V$ .

La funzione 2.8 è molto importante in quanto, tramite formula inversa, permette di ricavare  $\phi_s$  in funzione del potenziale applicato  $V$ .

## 2.3 Trasporto elettronico di una singola molecola

## 2.4 Risultati MOSFET da letteratura

Questo lavoro è stato sviluppato a partire dalla lettura di alcuni articoli sullo studio di transistor realizzati con nanotubi di carbonio. In particolare il nostro interesse si è focalizzato sui dispositivi ideati per funzionare come sensori chimici.

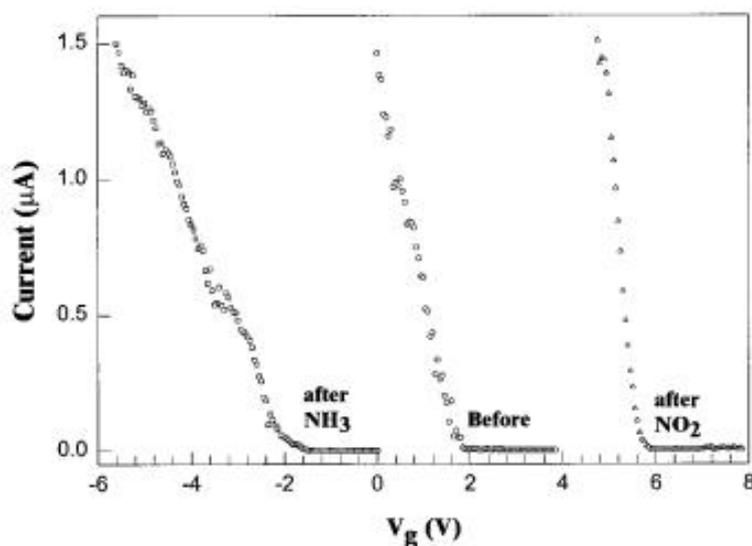
Pertanto, per confrontare i risultati da noi ottenuti, ci siamo basati su questi articoli in modo da poter riscontare comportamenti simili piuttosto che anomalie. Per tale motivo vogliamo esporre i risultati ottenuti da queste precedenti ricerche in modo che risulti chiaro il confronto che verrà riportato nel quarto capitolo.

Degli studi sulle applicazioni dei nanotubi quello che maggiormente è confrontabile con il nostro lavoro è l'articolo Nanotube molecular wires as chemical sensor del team di....**qui non so bene come fare a rifermi a questo articolo**

In questo lavoro è stata studiata la risposta di un transistor a base di cnt all'esposizione di agenti inquinanti quali l' $NH_3$  e l' $NO_2$ . Il setup sperimentale da loro utilizzato risulta essere molto simile al nostro, con la differenza che loro hanno utilizzato un singolo nanotubo.

I risultati riportati mostrano che l'esposizione dei nanotubi a queste sostanze

produce uno spostamento della caratteristica  $I - V_{gate}$ . Poichè noi abbiamo studiato gli effetti causati dall'ammoniaca, ci focalizzeremo sui dati ottenuti con l'uso di questa sostanza. È stato infatti osservato che l'interazione  $\text{CNT} - \text{NH}_3$  trasla la curva appena menzionata verso l'origine degli assi di un valore pari a 4 Volt (fig. ??). Questo fenomeno si può giustificare considerando che l'ammoniaca è un agente riducente e cedendo elettroni ai CNTs, ne riduce la conducibilità\*\*. Oltre a queste osservazioni sull'utilizzo di sostanze



??

Figura 2.5: Caratteristica  $I - V_{gate}$  riportata in letteratura\*\*\*. È possibile osservare i risultati ottenuti prima e dopo l'esposizione ad agenti inquinanti.

inquinanti, abbiamo anche verificato come dovrebbero rispondere i transistor a base di nanotubi, in funzione del cosiddetto potenziale di *Gate*. Tale informazione sono state reperite da un ulteriore articolo\*\* in cui è stato verificato che la corrente diminuisce sempre più all'aumentare del potenziale sino a quando, concordemente con la teoria precedentemente esposta, non si raggiunge un range in cui il moto delle cariche si annulla.

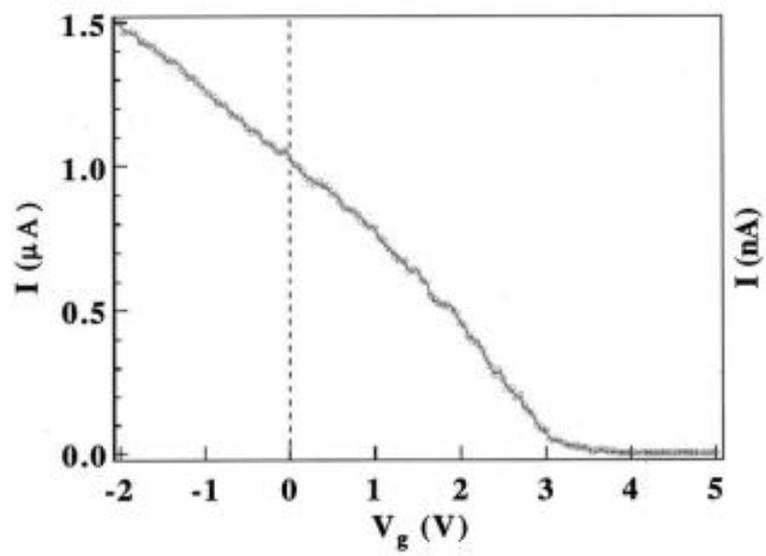


Figura 2.6: .....

## Capitolo 3

# Apparato sperimentale

### 3.1 Setup sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro di tesi é costituito da tre elementi principali:

- il supporto metallo-ossido utilizzato per creare il MOSFET;
- la basetta metallica sui cui sono stati montati i campioni;
- il circuito elettronico che ha permesso sia di monitorare i nanotubi sottoposti a stimoli esterni, sia di produrre alcuni di questi stimoli.

La primo passo compiuto nella realizzazione di questo setup sperimentale é stato realizzare il MOSFET che avrebbe costituito il nostro campione d'indagine. Come già spiegato nel capitolo precedente un MOSFET é un transistor costituito da uno strato di isolante racchiuso tra un materiale conduttore e da uno semiconduttore. Per questo lavoro siamo abbiamo utilizzato un campione costituito dalla giunzione di uno strato di silicio  $Si$  che essendo un semimetallo é un materiale conduttore e di uno strato di ossido di silicio  $SiO_2$  che é un materiale isolante.

Sopra lo stato di ossido sono stati disposti i nanotubi. Questa operazione é stata eseguita utilizzando una pipetta capace di prelevare quantità di materiale multiple del  $\mu l$  che potevano essere trasportate all'interno dello strumento e depositate con precisione grazie ad un beccuccio molto sottile. Bisogna qui sottolineare che nonostante la sensibilità della pipetta fosse buona, si é preferito, per migliorare la risposta dei nanotubi, prelevare quantità inferiore di materiale di  $1\mu l$  in modo che lo strato di nanotubi

risultasse meno spesso e questi fossero maggiormente sollecitati. Il prelevamento dei nanotubi consisteva nell'immergere il beccuccio della pipetta all'interno del tubetto contenente la miscela di nanotubi e *tensioattivi*<sup>1</sup> premendo leggermente all'estremità di modo da far uscire solo una piccola quantità di aria.

Prima di depositare i nanotubi sull'ossido sono state create delle piccole piste di pasta d'argento che hanno permesso il fluire della corrente all'interno del circuito successivamente montato. In particolare si è osservato che il modo più efficiente per stendere la pasta d'argento è di creare dei piccoli pallini distanti circa 7 – 8mm tra i quali sono stati inseriti i nanotubi.

Una volta eseguite tutte queste operazioni si è proceduto col collocare il MOSFET sulla basetta metallica. La basetta utilizzata è costituita da una piastra rettangolare di materiale isolante su cui sono stato stampato un circuito di metallo dorato che ha permesso di collegare il campione al circuito elettronico esterno. Lo schema del circuito stampato è riportato nell'immagine 3.1 riportata di seguito.

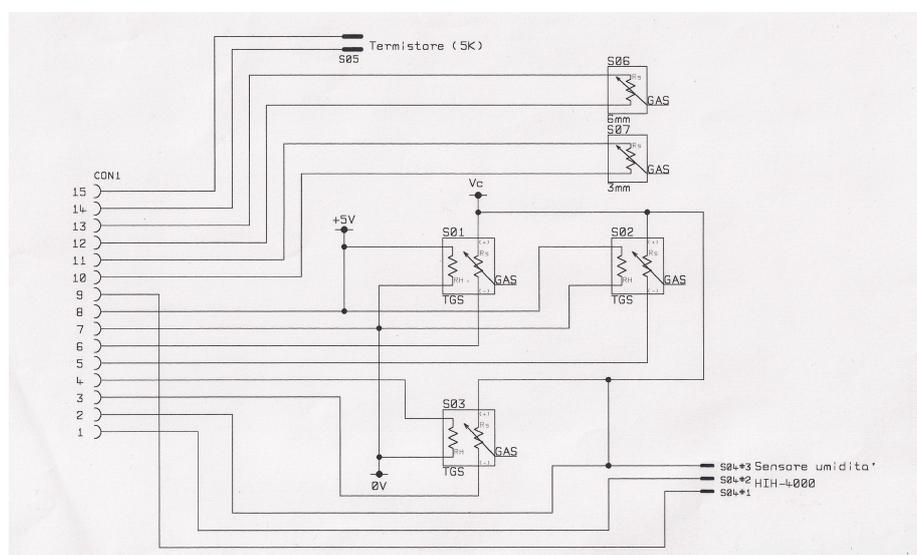


Figura 3.1: Rappresentazione schematita del circuito elettronico stampato sulla basetta utilizzata come supporto

<sup>1</sup>I tensioattivi o surfactanti sono sostanze che permettono di conservare meglio i nanotubi, evitando danneggiamenti o deterioramenti

Il transistor é stato posizionato sul contatto *S07* a sua volta costituito da due rettangoli d'oro forati nel centro separati dal materiale isolante costituente la basetta. La superficie di appoggio era quella con lo strato di silicio e per migliorare il contatto abbiamo utilizzato due viti opportunamente strette. Il contatto con i nanotubi é stato realizzato tramite il canale *S06* che si presenta esattamente come il canale *S07*. Tramite delle clips metalliche, fissate ai rettangoli dorati grazie a delle viti, é stato possibile collegarsi alla pasta d'argento posta sull'ossido creando il contatto con i nanotubi. Dopo aver eseguito ognuna di queste operazioni é stato possibile collegare i nanotubi al circuito esterno preesistente. L'immagine 3.2 rappresenta il campione montato sulla basetta prima d'essere collegato al circuito. Bisogna a questo punto sottolineare che i canali

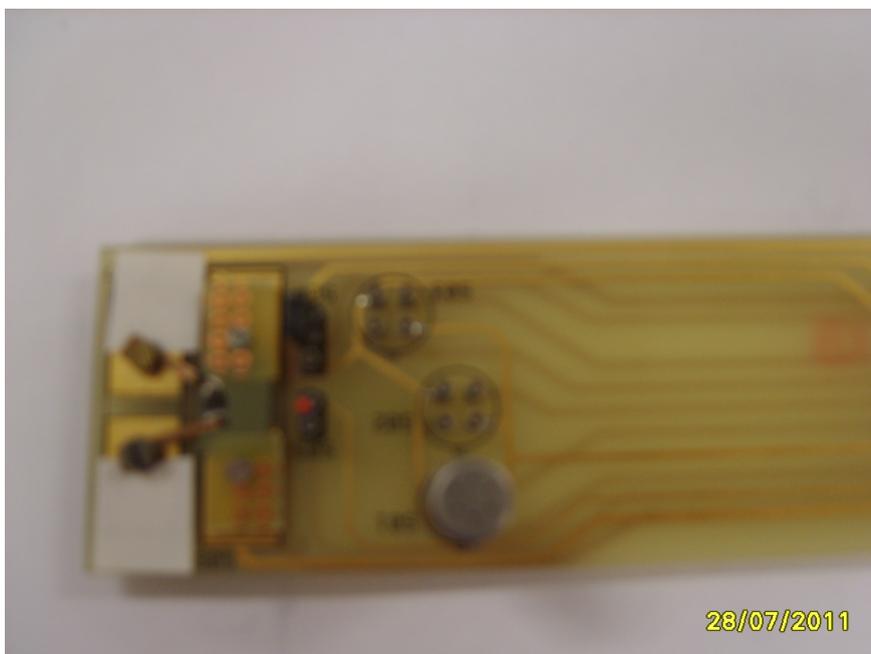


Figura 3.2: Immagine del MOSFET montato sulla basetta metallica

della basetta utilizzati non sono stati solo il numero *S06* e *S07*. Come già indicato nello schema rappresentante il circuito della basetta al canale *S05* é collegato un sensore di temperatura, ai canali *S01*, *S02* e *S03* sono collegati i sensori dei gas inquinanti ed al canale *S04* é collegato il sensore di umidità.

Il circuito esterno utilizzato per raccogliere i dati permette di monitorare la resistenza dei nanotubi (o la corrente che li attraversava) sottoposti a potenziali e/o agenti inquinanti. Il collegamento è stato realizzato inserendo la basetta in un ??come si chiama?? collegato a dei fili che sono stati poi introdotti nel circuito. I fili relativi al substrato isolante erano di colore blu e rosso/blu e sono stati uniti tra loro prima di essere collegati sia al software *Labview* che ad un generatore di tensione costante  $V$  che poteva essere regolato tra  $+10V$  o  $-10V$ . Inoltre prima che il segnale giungesse al software è stato inserito un amperometro che ha permesso di tenere controllata la corrente che fluiva nel substrato. I fili relativi ai nanotubi, invece, erano di colore rosa e rosa/grigio. Uno dei due è stato collegato ad un generatore di tensione di voltaggio  $V_{cc}$  (variabile tra  $-5V$  e  $+5V$ ), mentre l'altro è stato collegato a massa. Su quest'ultimo è stata misurata la tensione d'uscita  $V_{out}$ , letta direttamente da *Labview*, passando tramite un buffer per non disturbare il segnale stesso. Nell'immagine sottostante viene riportato lo schema del circuito esterno appena illustrato.

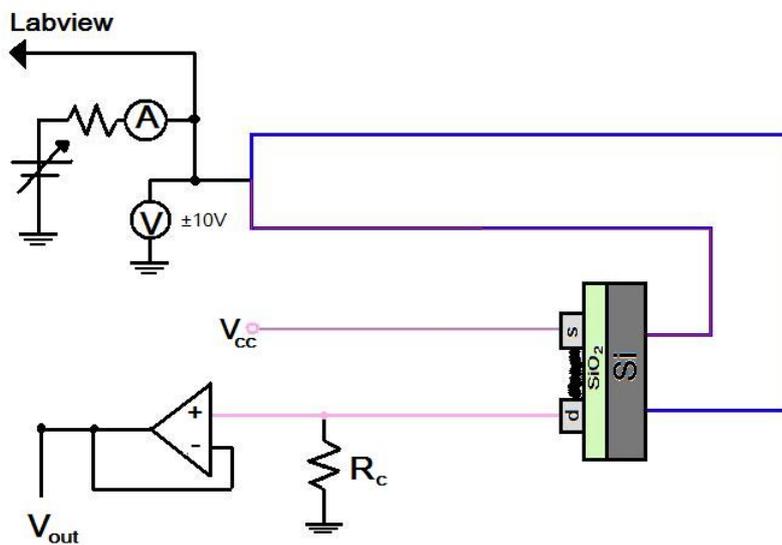


Figura 3.3: Rappresentazione schematica del collegamento tra transistor e circuito esterno. SPIEGARE

## 3.2 Metodi di raccolta dati

Una volta montato l'intero setup sperimentale come descritto nella sezione precedente, abbiamo potuto procedere nella raccolta dei dati. A seconda dell'obiettivo della misura si é ovviamente proceduto in modo differente. Possiamo suddividere le raccolte effettuate in quattro differenti categorie.

La prima era una misura preliminare per controllare sia che il circuito fosse montato correttamente, sia che i tester utilizzati per individuare i contatti del MOSFET fossero perfettamente funzionanti. Prima di montare il campione all'interno del circuito, infatti, misuravamo la resistenza dei nanotubi, quella del substrato e controllavamo anche che non ci fosse contatto tra silicio e ossido. In questo modo appena il campione veniva montato, venivano raccolti i dati necessari per realizzare una curva  $I_V$  che permetteva quindi sia di confrontare il valore della resistenza dei nanotubi e di riscontrare subito eventuali anomalie nel sistema.

La raccolta dei dati é stata realizzata registrando la tensione ai capi della resistenza di carico  $V_{out}$  (posta tra i cnt e massa) in funzione del potenziale di alimentazione dei nanotubi stessi ( $V_{cc}$ ). In particolare, la registrazione di  $V_{out}$  é stata ricavata direttamente tramite *Labview*. Conoscendo il valore di  $R_c$ , ed essendo le due resistenze in serie, é stato possibile ricavare la corrente che fluiva tra i nanotubi, ricostruendo quindi la curva  $I - V$ .

Dopo questa prima raccolta abbiamo proceduto alla misura della caratteristica  $I - V_{gate}$ . Per fare questo si é operato in modo analogo al caso precedente: per quanto riguarda la stima della corrente  $I$ , il metodo utilizzato é lo stesso di quello riportato sopra, mentre per quanto l'applicazione del potenziale di gate ha richiesto una tecnica differente.

Per controllare tale potenziale abbiamo realizzato una seconda interfaccia *Labview*, che chiameremo *LabviewGate*, che permetteva di inserire il valore di potenziale desiderato direttamente dall'interfaccia. In questo modo non solo si era molto piú precisi, ma si riusciva a tener traccia delle effettive variazioni di resistenza (o corrente) all'interno dei nanotubi causate dal gate<sup>2</sup>. Infatti

---

<sup>2</sup>Prima di creare questa nuova interfaccia la stima della caratteristica  $I - V_{gate}$  per valori del potenziale inferiori ai  $\pm 5V$  era molto difficile in quanto la risposta dei cnt era talmente bassa da confondersi con il rumore. Infatti l'unico modo per sapere quando era stato variato il gate era segnare il tempo in cui é stata imposta la variazione; la sensibilità della scala dei tempi però non é sufficientemente buona per determinare con precisione quale fosse la reale risposta.

mettendo a confronto le registrazioni del gate e di  $V_{out}$  in funzione del tempo è stato possibile tener conto della variazione di corrente.

Un'altra operazione da ben spiegare è il modo in cui è stato variato il gate. Infatti, poiché si è osservato che con aumenti (o diminuzioni) graduali di potenziale non si ottenevano risposte significative, si è preferito variare il gate riportando ogni volta il potenziale a zero. In questo modo, muovendosi con step di 1V per volta, si sono riscontrate variazioni sempre maggiori. La corrente  $I$  è stata quindi determinata come variazione tra lo stato iniziale e quello finale. In questo modo si è anche risolto il problema della deriva intrinseca dei nanotubi.

Dopo aver effettuato questo tipo di misure, abbiamo introdotto l'uso di agenti inquinanti, come l'ammoniaca  $NH_3$  per vedere se effettivamente i nanotubi possano essere utilizzati come sensori chimici. L'ammoniaca è infatti un agente riducente, ovvero una sostanza che cede facilmente elettroni. Essendo però i nanotubi di tipo p, l'accumulo di cariche negative porterebbe ad una ricombinazione tra elettroni e lacune con conseguente diminuzione della conduttività.

Per questa seconda parte sono state effettuate due differenti raccolte.

La prima consisteva nel realizzare una caratteristica  $I - V_{gate}$  sotto l'azione costante dell'ammoniaca. Per fare questo si è proceduto come per la caratteristica  $I - V_{gate}$  semplice, con l'eccezione di aver posto un barattolo di  $NH_3$  davanti alla camera con i nanotubi. Per aumentare l'effetto abbiamo isolato il tutto con della carta stagnola e abbiamo aspettato che i cnt andassero a regime prima di iniziare la raccolta.

Il sensore di gas *Figaro* inserito nel circuito è stato utile sia per essere certi che la sostanza inquinante avesse raggiunto i nanotubi, sia per controllare che non vi fossero cali dovuti a qualche fattore esterno.

Infine sono state registrate le risposte dei cnt a esposizioni di pochi minuti all'ammoniaca a diversi valori del gate. Questa raccolta rappresenta una sorta di ibrido tra le due precedenti. Si è infatti fissato un valore del potenziale di gate e si è atteso che i nanotubi si stabilizzassero, dopodiché questi sono stati esposti all'inquinante per circa 2-3 minuti. A questo punto l'ammoniaca è stata tolta e si è lasciato che i nanotubi tornassero in una situazione di stabilità.

## Capitolo 4

# Analisi dei dati

**Capitolo 5**

**Conclusioni**

# Ringraziamenti

...anche qui ci penserò

Eleonora Fava

# Bibliografia

- [1] Franco Bassani, Umberto M. Grassano *Fisica dello stato solido*, Bollati  
Boringhieri, 2000