

RICOSTRUZIONE MORFOLOGICA LASER 3D DELLA SUPERFICIE DI MATERIALI GRAFITICI CONTENENTI CARBON NANOTUBES

Ing. Marco Regi, Ph.D. – Ing. Francesco Sintoni
marco.regi@tiscali.it, f.sintoni@alice.it

1. INTRODUZIONE

Le nanotecnologie ed i nano materiali costituiscono indubbiamente uno dei settori emergenti nell'ambito della ricerca avanzata e sono un pilastro determinante nello sviluppo e la messa a punto di una nuova generazione di prodotti e processi, così come è dimostrato dall'entrata sul mercato nel 2014 di alcuni di essi in settori come quello dell'elettronica di consumo (punti quantici), della medicina, della biologia, della tecnologia dei rivestimenti e dell'ingegneria più in generale. L'effervescenza che caratterizza quest'ambito tecnologico trova riscontro non solo nell'elevato numero di produttori di nanocellulosa e di grafene, ed in quello degli sviluppatori di applicazioni, ma anche nel fatto che parallelamente altri nuovi nano materiali 2D sono sotto il *focus* di una diffusa attività di ricerca a livello mondiale.

Al pari, è materia viva di discussione la problematica concernente la elaborazione di una loro definizione mirata alla stesura di una regolamentazione che sia una base affidabile per l'identificazione e regolamentazione di prodotti contenenti nanomateriali o nanotecnologie; da questo punto di vista va messo in evidenza che ad oggi la tassonomica elaborata è stata concentrata pressoché esclusivamente sugli aspetti dimensionali esterni della scala nanometrica (1÷100nm), ancor meno sulla superficie, sulla forma o, infine, sulla struttura interna (per esempio, nel caso dei materiali porosi con relativamente grande superficie interna).

Non fosse che per il solo motivo di sicurezza la corretta individuazione e caratterizzazione dei nano materiali e delle nanotecnologie è un pre-requisito critico per valutazioni di sicurezza riguardanti gli stessi non solo nelle fasi di studio, ma anche in quelle successive di produzione.

Perché lavorare in nanoscala richiede la misurazione di cose che non sono mai state misurate, nuovi strumenti e metodologie di analisi sono di vitale importanza per la crescita della scienza e la commercializzazione dei suoi risultati nel campo dei nano materiali e *device*: la comprensione sull'utilizzo di dispositivi nano scarseggia, così come quella relativa alle loro lavorazioni e agli strumenti di misurazione. Che ciò rappresenti un elemento di reale criticità è dimostrato dal fatto che l'osservazione di materiali e strutture nanometriche richiede strumenti complessi.

Lo scopo del presente lavoro è, quindi, quello di sviluppare una metodologia di analisi laser 3D utile a caratterizzare la morfologia di un elettrodo di grafite sottoposto a un processo di sintesi ad arco voltaico e contenente nano strutture.

Mediante la microscopia ottica [1][3] è possibile caratterizzare in modo dettagliato la morfologia superficiale di materiali (campioni, elettrodi di grafite impegnati nei processi di sintesi ad arco voltaico, etc.) contenenti nanostrutture, e in particolar modo nanotubi in carbonio (Carbon Nanotubes – CN). A questo si aggiunge il contributo della microscopia elettronica (*SEM – Scanning Electron Microscopy*, *HRTEM – High Resolution Transmission Microscopy*, *EDS – Energy Dispersion Spectrometry*) mediante la quale l'analisi diviene estremamente raffinata; con un elevato numero di ingrandimenti (es. per il HRTEM 500000x) si arriva a osservare la morfologia stessa del “nanomateriale” (fig. 1).

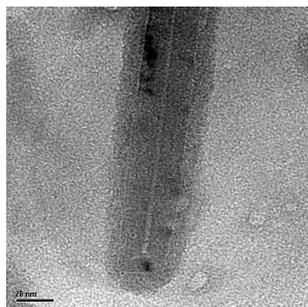


Fig. 1 - micrografia HRTEM di un nanotubo in carbonio del tipo a parete multipla (MWNT – *Multi Wall NanoTube*)

A supporto ed integrazione delle suddette tecniche di microscopia, è possibile sviluppare un'ulteriore metodo di analisi basato sull'utilizzo un microscopio ottico laser (*CLSM – Confocal Laser Scanning Microscope*), il

quale permette di costruire la mappa topografica 3D delle suddette superfici, e di confrontare e comparare i risultati ottenuti con quelli forniti da sistemi ottici tradizionali (fig. 2).

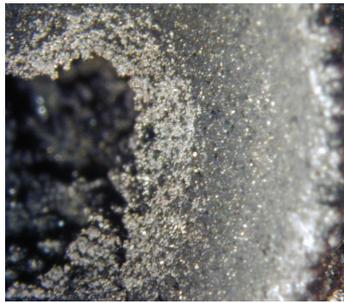


Fig.2 - immagine al microscopio ottico (100 ingrandimenti) della superficie di un elettrodo catodico di grafite sottoposto ad un processo di sintesi all'arco voltaico, contenente i nanotubi in carbonio

I *CLSM* costituiscono un importante strumento di caratterizzazione ottica, su scala micro e nanometrica, e di superfici e di sistemi (es. MEMS/NEMS – Micro/Nano Electro Mechanics Systems).

Le analisi sono del tipo non distruttivo e “on-real time” in quanto l’oggetto da osservare è posto direttamente sul sistema di acquisizione e analizzato senza la necessità di estrarre da esso campioni rappresentativi. Non è richiesta la metallizzazione [1][2] e di fatto nessun altro tipo di preparazione preliminare.

L’analisi è eseguita in aria (no vacuum system) e, quindi, non è necessario attendere che nella camera di osservazione venga realizzato il vuoto (come nel caso delle analisi *SEM* e *TEM*).

Inoltre, la risoluzione di un sistema *CLSM* è comparabile con quella di un *SEM*, poiché è possibile ottenere immagini ad altissima risoluzione con un ingrandimento massimo (elettronico) di circa 14000x e profili 3D con un’alta affidabilità e tracciabilità delle misurazioni.

Le Misure dimensionali effettuabili sono:

- *2D & 3D*: con la capacità di eseguire analisi geometriche (superfici, aree e volumi) a livello micrometrico ($\sim 0.5 \mu\text{m}$)
- analisi di rugosità con indice R_z a $0.1\mu\text{m}$ ed analisi lineari e planari in modalità di non contatto (metodo non distruttivo)
- immagini a colori ed in toni di grigio con la possibilità di definirne i contorni e *mesharle*
- risoluzione di linea di $0.12 \mu\text{m}$ con un pattern di $0.01 \mu\text{m}$.

Il microscopio ottico laser, nell’ambito degli strumenti di analisi e caratterizzazione, si colloca tra quelli usati in metallurgia e gli *AFM – Atomic Force Microscopy* (fig. 3).

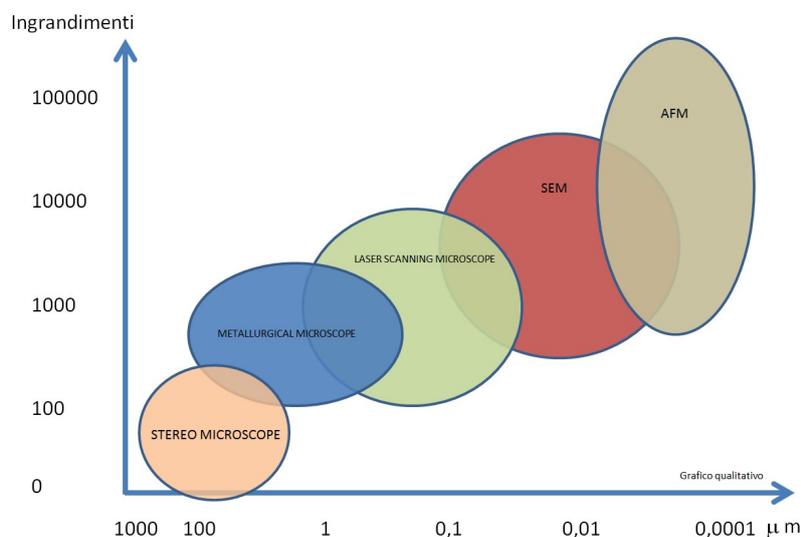


Fig.3 - CONFRONTO tra i vari tipi di microscopi in funzione del diverso numero d’ingrandimenti ottenibili indicante la capacità da parte dei singoli strumenti di eseguire specifiche analisi e caratterizzazioni di materiali e strutture cristalline (su scala micrometriche, nanometriche, atomica, etc.)

Un *CLSM* può funzionare sia in modalità ottica (luce visibile) che in modalità laser, in questo caso grazie a una sorgente laser a diodo che emette un raggio con una lunghezza d'onda di $\lambda = 408$ nm. Ciò consente l'ottenimento di una elevata luminosità, di un'eccellente monocromaticità, di una notevole direzionalità, oltre che analisi "puntuali". È utile ricordare che alla diminuzione di λ il potere di risoluzione dello strumento aumenta.

Tipicamente i microscopi ottici sono progettati per una sorgente luminosa centrata a 550 nm; andando poi a lavorare a 408 nm nascono delle forti aberrazioni che sono difficilmente eliminabili. Per contro, i microscopi CLSM hanno un sistema di rilevazione ottimizzato proprio per $\lambda = 408$ nm ed con sensibilità migliorata grazie alla presenza di un sistema di fotodiodi. Le osservazioni vengono eseguite in modalità confocale.

La distanza (d) tra il campione e il sistema di osservazione viene regolata grazie alla traslazione di quest'ultimo e non dello *stage* porta – campione in quanto:

1. è possibile avere un miglior grado di precisione negli spostamenti
2. movimentare lo *stage* introduce degli errori che dipendono direttamente non solo dalla massa nota dello *stage* (errori quantificabili), ma anche da quella del campione che è di volta in volta diversa e, quindi, con degli errori variabili da correggere in ogni sessione di analisi
3. movimentando lo *stage* si provocano spostamenti e vibrazioni (lo *stage* è posto su un piano antivibrazioni) del campione alterandone la morfologia superficiale da rilevare. Questo nel caso di analisi micro e nanometriche può indurre errori non trascurabili
4. è possibile analizzare anche campioni di grandi dimensioni e con x dell'ordine di alcuni Kg.

La distanza focale (Z *focused position*) viene scelta grazie all'analisi statistica (del tipo Gaussiano) della massima luminosità (*brightness*) acquisita da n diversi valori di Z .

In questo tipo di analisi non sono analizzabili campioni aventi le seguenti caratteristiche e morfologie:

- superfici molto piatte
- fori molto profondi (alterazione del fascio laser)
- superfici con un angolo di pendenza superiore a valori tipici di 60°
- materiali trasparenti e metalli entrambi con una base costituita da un materiale riflessivo
- forma a lente (causa errori di messa a fuoco)
- materiali trasparenti (causa interferenze nella riflessione del raggio laser).

2. ATTIVITÀ SPERIMENTALE:

La superficie di un elettrodo catodico di grafite, sottoposta al processo di sintesi ad arco voltaico, è caratterizzata da quattro regioni caratteristiche (fig. 4) [1][2][3], che sono:

- **regione A:** cratere interno costituito soltanto da grafite "intaccata" dall'arco, quindi, non nanostrutturata
- **regione B:** regione a livello micron a morfologia sferoidale contenente il maggior quantitativo di CN sintetizzati e con un buon grado di purezza
- **regione C:** regione costituita da una morfologia sferoidale macroscopica (La dimensione delle sfere tende ad aumentare man mano che ci si allontana dal cratere in direzione radiale ed il quantitativo di CN tende a ridursi con un incremento del grado di impurità)
- **regione D:** regione non interessata dal processo in quanto troppo distante dal centro del cratere.

Questi risultati vengono conseguiti, come mostrato in bibliografia e da attività sperimentali condotte dagli Autori del presente articolo, tramite la microscopia ottica ed elettronica (*SEM*, *TEM*). Il passo successivo consiste nella esecuzione di un'ulteriore tipo di caratterizzazione, che consiste nella ricostruzione topografica 3D di tali regioni mediante l'uso di un microscopio *CLSM*. Lo scopo è quello di associare ad ogni tipo di deposito post-sintesi una rappresentazione topografica superficiale tridimensionale.

Seguendo questo approccio è possibile:

1. avere ulteriore conferma della morfologia superficiale post-sintesi degli elettrodi in funzione delle varie regioni caratteristiche (*A, B, C e D*)
2. cercare di estrapolare delle topografie di riferimento che consentano di individuare le zone contenenti i CN, con l'eventuale possibilità di non eseguire le indagini *SEM* che sono più lunghe, complesse e costose.

Per le attività sperimentali di seguito descritte sono stati utilizzati due elettrodi catodici di grafite trattati con un processo ad arco voltaico [1][2]. Prima delle indagini ottico/laser è stata, inoltre, eseguita la caratterizzazione *SEM*, della quale si riportano di seguito i risultati.

- **Elettrodo n° 1:**

In fig. 4 sono mostrate le micrografie *SEM* delle zone *A, B, C e D*, la cui morfologia è del tutto conforme a quanto precedentemente descritto.

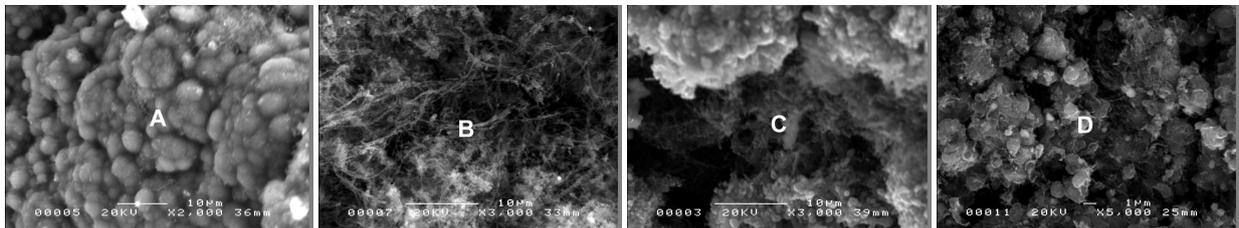


Fig.4 - Analisi *SEM* delle quattro regioni caratteristiche presenti sulla superficie dell'elettrodo catodico n° 1 che è stato sottoposto a un processo di sintesi ad arco voltaico (*arc discharge method*): s'osservano differenti morfologie e la presenza di strutture filamentose (fasci di nanotubi in carbonio) ed elementi amorfi (grafite in forma non nanostrutturata)

Nella fig. 5 è riportata l'immagine ottica della superficie dell'elettrodo acquisita con il microscopio *CLSM*. In rosso è indicata la linea su cui è stato ricostruito *via laser* il profilo topografico 1D (fig. 6), dal quale è anche possibile derivare gli indici di rugosità.

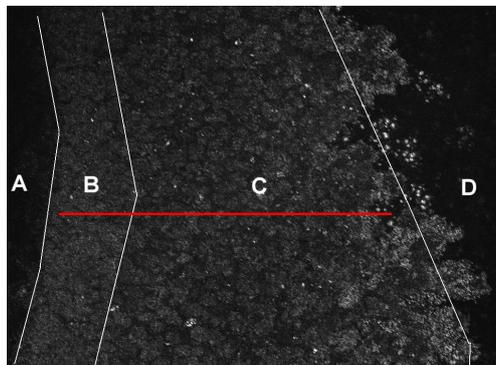


Fig.5 - immagine ottica, ottenuta con il microscopio *CLSM*, della superficie dell'elettrodo n° 1: sono indicate le quattro regioni caratteristiche (*A, B, C, D*) prodotte dal processo ad arco. In rosso è evidenziato il tratto rettilineo lungo il quale è stata eseguita la misurazione di rugosità superficiale (rif. fig. 6)

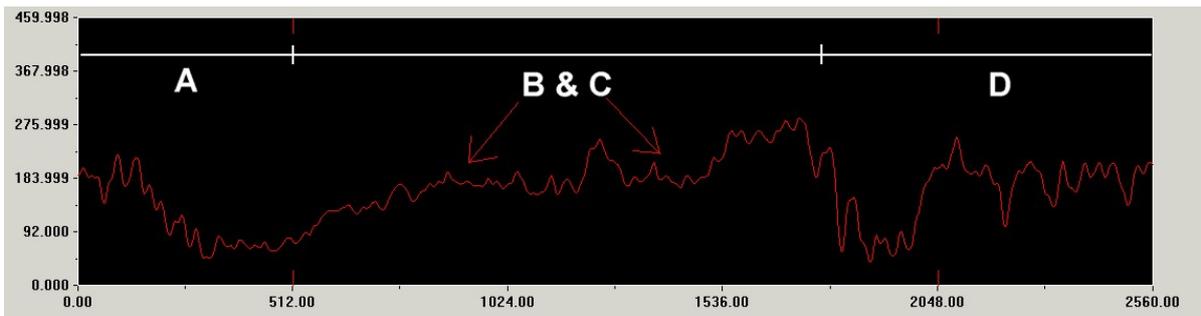


Fig.6 - profilo di rugosità, ottenuta anch'essa con il microscopio *CLSM*, della regione lineare indicata in rosso nella fig. 5 (tutte le misure sono in µm). Per ogni tratto del profilo di rugosità è stata individuata la regione corrispondente, indicata con la linea bianca.

L'Esame della fig. 6 permette alcune osservazioni preliminari:

- la regione **A** ha un profilo del tipo “ad avvallamento”, mentre la **B – C** è più piana
- la **B** è più regolare della **C** (come indicato dalle frecce in rosso) ed evidenzia nuovamente la morfologia sferoidale a livello micron, rispetto a quella sempre sferoidale ma di scala macro di **C**.
- Per contro **D** è molto più irregolare.

Successivamente è stata eseguita la ricostruzione ottica/laser 3D della zona. La fig. 7 è molto significativa al riguardo in quanto, grazie ai diversi toni di colore, è possibile stabilire che **B** possiede una morfologia superficiale più “regolare di **C** e di **D** (Risultato del tutto atteso considerando la descrizione delle quattro regioni riportata all’inizio del paragrafo).

Studiando la stessa immagine, non più a colori, ma tramite i toni di grigio, i risultati sono ancora più immediati e significativi.

Infatti, in fig. 8 risulta evidente come la regione **B** (sferoidale a livello micro) presenti una topografia 3D di tipo colonnare estremamente fine; per contro, **C** (sferoidale a livello macro) ha una medesima morfologia, ma su scala maggiore.

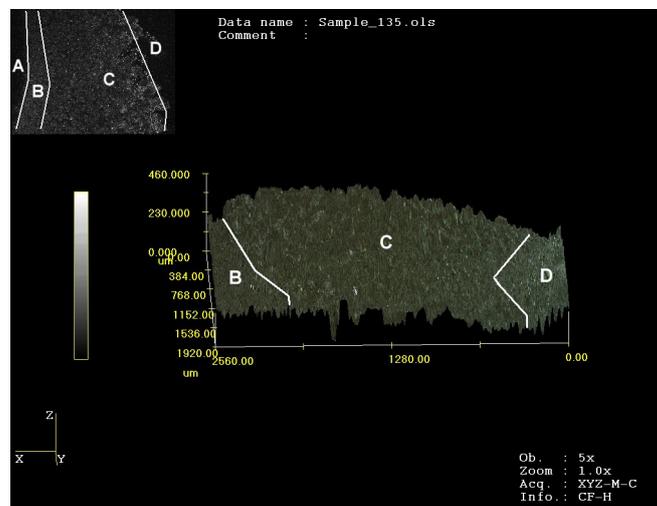


Fig.7 - topografia 3D delle quattro regioni caratteristiche presenti sulla superficie dell'elettrodo n° 1. Mediante il confronto con le micrografie SEM (fig. 4) è possibile associare ad ogni morfologia della topografia un determinato deposito (nanostrutturato, amorfo, etc.). Ciò consente la caratterizzazione, senza l'uso del SEM e con un sufficiente grado di affidabilità, di un elevato numero di elettrodi ottenuti con gli stessi parametri di processo. Naturalmente, l'analisi topografica 3D costituisce un'analisi preliminare e non esaustiva, in quanto è possibile “osservare” in maniera dettagliata la morfologia delle nanostrutture soltanto con l'uso del SEM e del TEM

La zona **D** è simile a **B** in quanto ha la morfologia di partenza dell'elettrodo, non essendo stata coinvolta dal processo ad arco; tra **C** e **D** è presente una regione di transizione evidente sia nella topografia che nel riferimento in alto a sinistra di fig. 8.

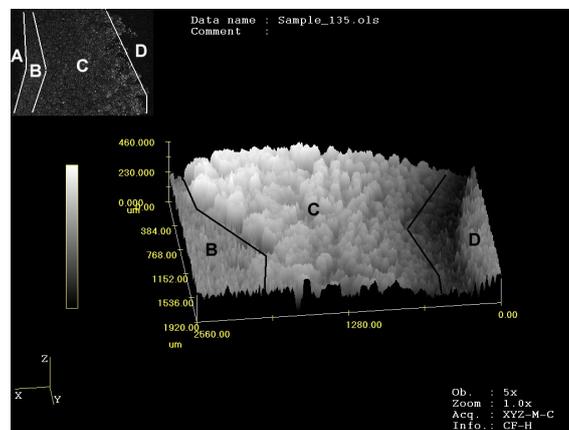


Fig.8 - topografia 3D in toni di grigio delle quattro regioni caratteristiche sulla superficie dell'elettrodo n° 1: Con questo tipo di immagine, analogamente a quanto fatto con quella riportata in fig. 7, è possibile associare a ogni profilo tridimensionale un determinato tipo di deposito micro/nanometrico.

Con queste indicazioni, e analizzando altri elettrodo trattati con gli stessi parametri di sintesi, la ricostruzione laser 3D può consentire di fare considerazioni preliminari e attendibili sul contenuto di CN sulle superfici esaminate.

- **Elettrodo n° 2:** la fig. 9 mostra le immagini SEM del zone *A*, *B*, *C* e *D*.

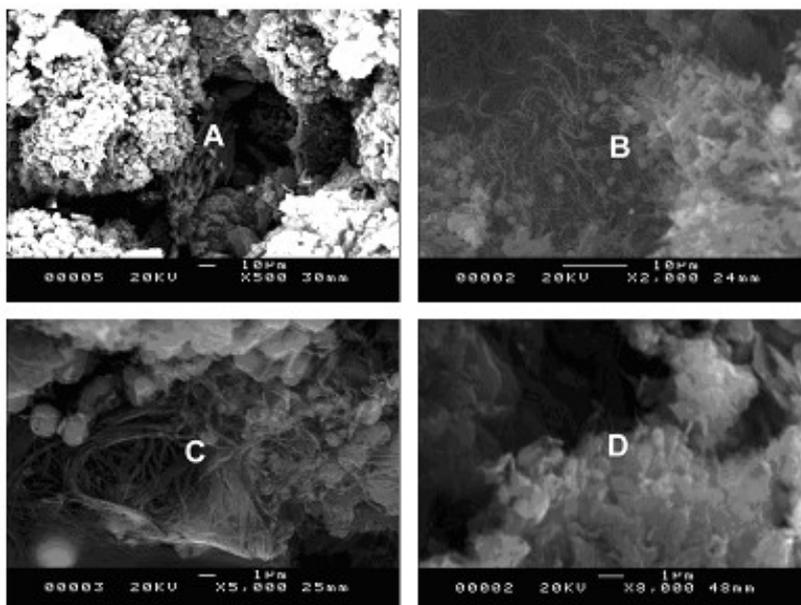


Fig.9 - analisi SEM delle quattro regioni caratteristiche (*A*, *B*, *C*, *D*) del secondo elettrodo analizzato: in *A* s’osserva la presenza di materiale amorfo, in *B* fasci di nanotubi in carbonio con un elevato grado di purezza. Quest’ultimo peggiora in *C*, mentre in *D* la presenza di nanostrutture è in pratica nulla

Le figure 10÷11 forniscono un’ulteriore conferma dei risultati ottenuti sul primo elettrodo; ciascuna delle quattro morfologie è chiaramente discriminabile mediante una topografia caratteristica 3D, che è del tutto conforme al tipo di deposito nanostrutturato determinato con le analisi SEM.

Si può concludere che il microscopio ottico laser apre le porte ad una nuova metodologia di caratterizzazione ed analisi nello studio dei materiali nano strutturati: i risultati ottenuti con esso, infatti, sono coincidenti se confrontati a quelli forniti da altri tipi di esami (ottica, SEM, TEM). Questo strumento, quindi, può costituire un altro mezzo attraente di qualificazione dei processi di sintesi ad arco e di altre applicazioni nanotec.

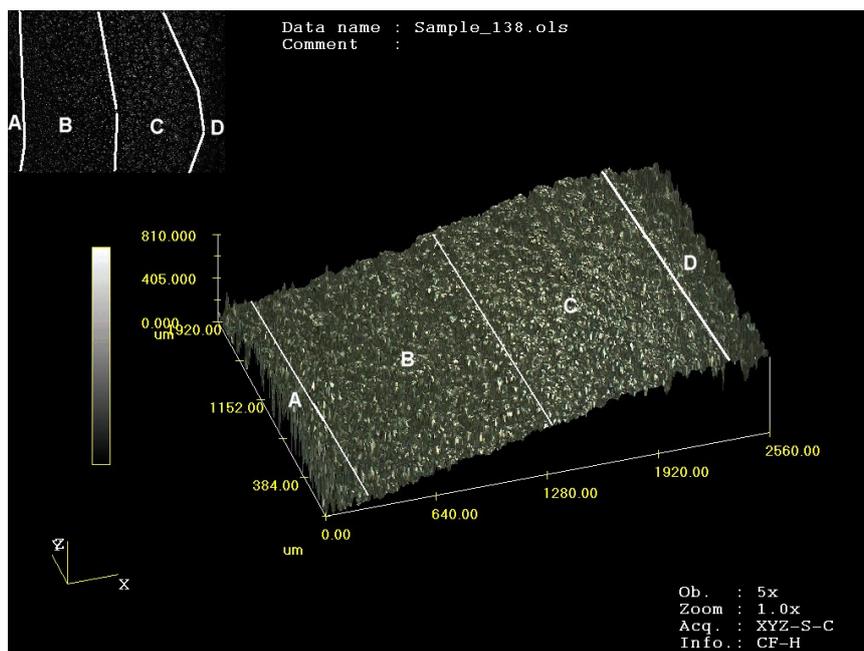


Fig.10 - topografia 3D, a colori, delle quattro regioni caratteristiche (*A*, *B*, *C*, *D*) sulla superficie dell’elettrodo n° 2

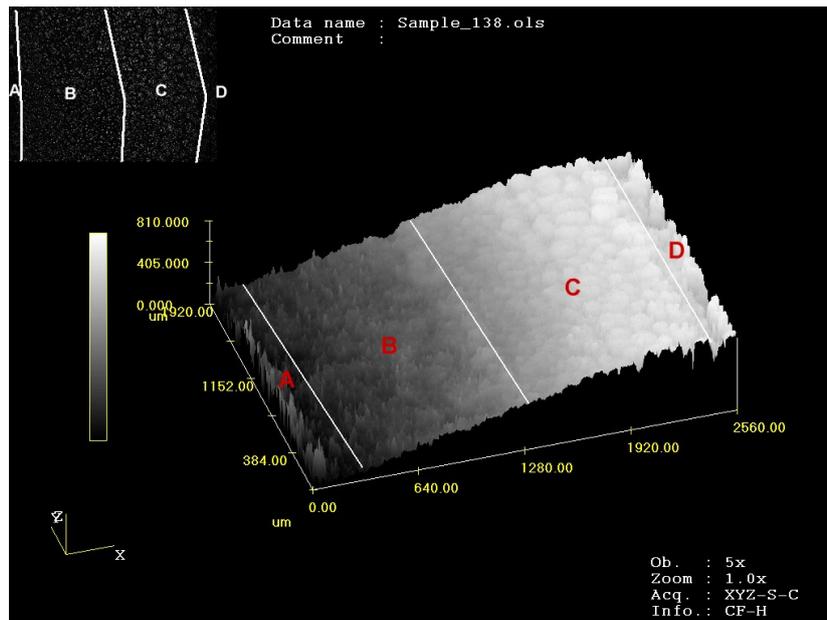


Fig.11 - topografia 3D, in toni di grigio, delle quattro regioni caratteristiche (A, B, C, D) sulla superficie dell'elettrodo n° 2

3. CONCLUSIONI

Dopo aver eseguito una dettagliata caratterizzazione morfologica *SEM* di superfici contenenti CN [1][2][3], grazie all'utilizzo di un microscopio ottico – laser (*CLSM*) è stato possibile associare a ogni regione caratteristica (A, B, C e D), una specifica morfologia tridimensionale. Ciò dimostra la possibilità di eseguire in maniera semplice e rapida delle indagini preliminari sulla presenza o meno di nanostrutture sulla superficie di elettrodi di grafite trattate con il metodo dell'arco voltaico semplicemente osservando la ricostruzione topografica (su scala micrometrica) fornita dal *CLSM*.

L'importanza di questi risultati si manifesta nel momento in cui si richiede la disponibilità di elevati quantitativi di CN, ricavati da decine di elettrodi trattati con gli stessi parametri di sintesi. In tal senso, considerando il controllo e la ripetibilità del processo, si esegue l'indagine ottica/*SEM* di un solo elettrodo, e se ne ricostruisce con il *CLSM* la morfologia laser 3D caratterizzando le quattro regioni caratteristiche sempre presenti.

Per tutti gli altri elettrodi non sarà necessario usare il *SEM*, ma grazie a una campionatura statistica si potrà, in tempi brevi, ricostruire l'immagine *CLSM* 3D e, per confronto con i risultati forniti dal primo elettrodo, avere un'indicazione attendibile su quali zone della superficie degli elettrodi si ha la presenza o meno di nanostrutture.

Nota: le topografie laser 3D sono state realizzate con il *CLSM* LEXT OLS3000 della OLYMPUS.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. Regi, M. Marchetti, F. Mancina, G. Allegri - **ANALISI SEM DI CARBON NANOTUBES**, Aerotecnica Missili e Spazio vol. 82 n° 4

[2] M. Regi, M. Marchetti, F. Mancina, S. Laurenzi, R. Procopio – **SVILUPPO DI METODOLOGIE PER LE ANALISI STEM DEI NANOTUBI IN CARBONIO**, Aerotecnica Missili e Spazio vol. 83 n° 1

[3] M. Regi, M. Marchetti, F. Mancina – **NANOTUBI IN CARBONIO: PROVE E ANALISI MORFOLOGICHE**, Tutto Misure Anno VI, n° 04, novembre 2004

[4] M. Regi, F. Mancina, M. Marchetti, L. Amantini – **STUDY OF CARBON NANOTUBES PROCESS FOR THEIR APPLICATION IN THE AEROSPACE ENGINEERING**, IX Workshop on Microwave Engineering, Metamaterials and Special Materials for Electromagnetic Applications and TLC, Aula Magna University of "ROMA TRE", April 5 2004, Atti della Fondazione Ronchi Anno LX n°1 – 2 2005, pag. 267

[5] M. Regi, F. Mancia, M. Marchetti – **PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI NANOTUBI IN CARBONIO**, Atti I° Simposio sulle Tecnologie Avanzate “Sviluppo delle Nanotecnologie: Applicazioni per la Difesa”, Roma 30 Giugno 2004, Ministero della Difesa, Segretariato Generale della Difesa e Direzione degli Armamenti V Reparto Ricerca Tecnologica

[6] F. Mancia, M. Regi, M. Marchetti – **OPTIMIZATION OF THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES USING THE ARC DISCHARGE METHOD**, Proceedings della “School and Workshop on Nanotubes and Nanostructures” NN2004, LNF – INFN Frascati 14 – 20 ottobre 2004