

# RICOSTRUZIONE LASER 3D DELLA MORFOLOGIA SUPERFICIALE DI ELETTRODI DI GRAFITE CONTENENTI NANOTUBI IN CARBONIO

M. Regi\*, M. Marchetti\*, F. Mancina\*\*

\* Università degli Studi di Roma “La Sapienza”, Dipartimento di Ingegneria Aeronautica e Astronautica

\*\* C.S.M. – Centro Sviluppo Materiali S. p. A.

## INTRODUZIONE:

le nanotecnologie costituiscono uno dei settori emergenti nell’ambito della Ricerca avanzata. Molti applicazioni “nano” forniscono significativi *improvements* nell’ingegneria, nella medicina, nella biologica, etc. L’osservazione di materiali e strutture nanometriche richiede strumenti complessi. Lo scopo del presente lavoro è quello di sviluppare una metodologia di analisi laser 3D utile a caratterizzare la morfologia superficiale di un elettrodo di grafite sottoposto a un processo di sintesi ad arco voltaico e contenente nanostrutture.....

Mediante la microscopia ottica [1][3] è possibile caratterizzare in modo dettagliato la morfologia superficiale di campioni contenenti nanostrutture, e in particolar modo nanotubi in carbonio (CN). Inoltre, con l’ausilio di quella elettronica (SEM – Scanning Electron Microscopy, HRTEM – High Resolution Transmission Microscopy, EDS – Energy Dispersion Spectrometry) l’analisi diviene estremamente raffinata, in quanto con un elevato numero di ingrandimenti (es. per il HRTEM 500000x), si arriva a osservare la struttura stessa del “nanomateriale” (fig. 1).

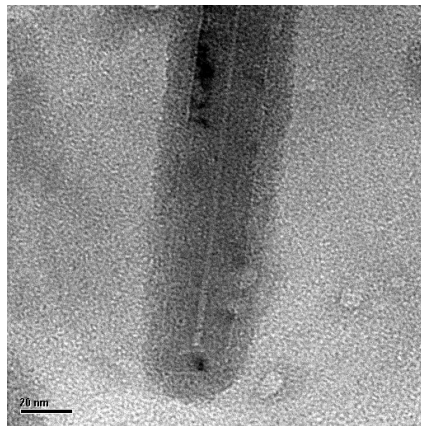


fig. 1 micrografia HRTEM di un nanotubo in carbonio del tipo a parete multipla (MWNT – *Multi Wall NanoTube*)

È possibile sviluppare un ulteriore metodo di analisi utilizzando un microscopio ottico laser (CLSM – Confocal Laser Scanning Microscope), con il quale ricostruire una mappa topografica 3D delle suddette superfici, confrontando e comparando i risultati ottenuti con quelli forniti da sistemi ottici tradizionali (fig. 2).

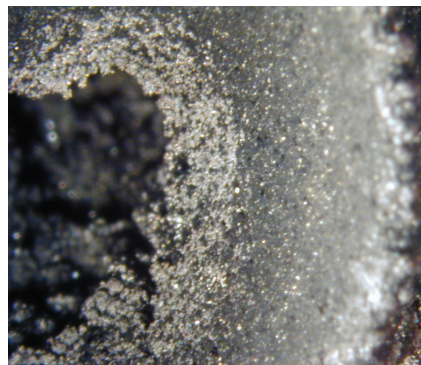


fig. 2 immagine al microscopio ottico (circa 100 ingrandimenti) della superficie di un elettrodo catodico di grafite, sottoposto ad un processo di sintesi all’arco voltaico, contenente i nanotubi in carbonio

I CLSM costituiscono l'ultima generazione nella caratterizzazione ottica, su scala micro e nanometrica, di superfici e sistemi avanzati (es. MEMS/NEMS – Micro/Nano Electro Mechanics Systems). Le analisi sono del tipo non distruttivo e “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 nessun altro tipo di preparazione preliminare. L’analisi è eseguita in aria (no vacuum system), quindi non è necessario attendere che nella camera di osservazione venga realizzato il vuoto (come nel caso del SEM e dell’TEM).

La risoluzione di un sistema CLSM è comparabile con quella di un SEM. Infatti, è possibile ottenere immagini ad altissima risoluzione con un ingrandimento massimo (elettronico) di 14000x, profili 3D con un’alta affidabilità e tracciabilità delle misurazioni. L’analisi è non distruttiva.

Misure dimensionali effettuabili (rif. CLSM LEXT OLS3000 della OLYMPUS):

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

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

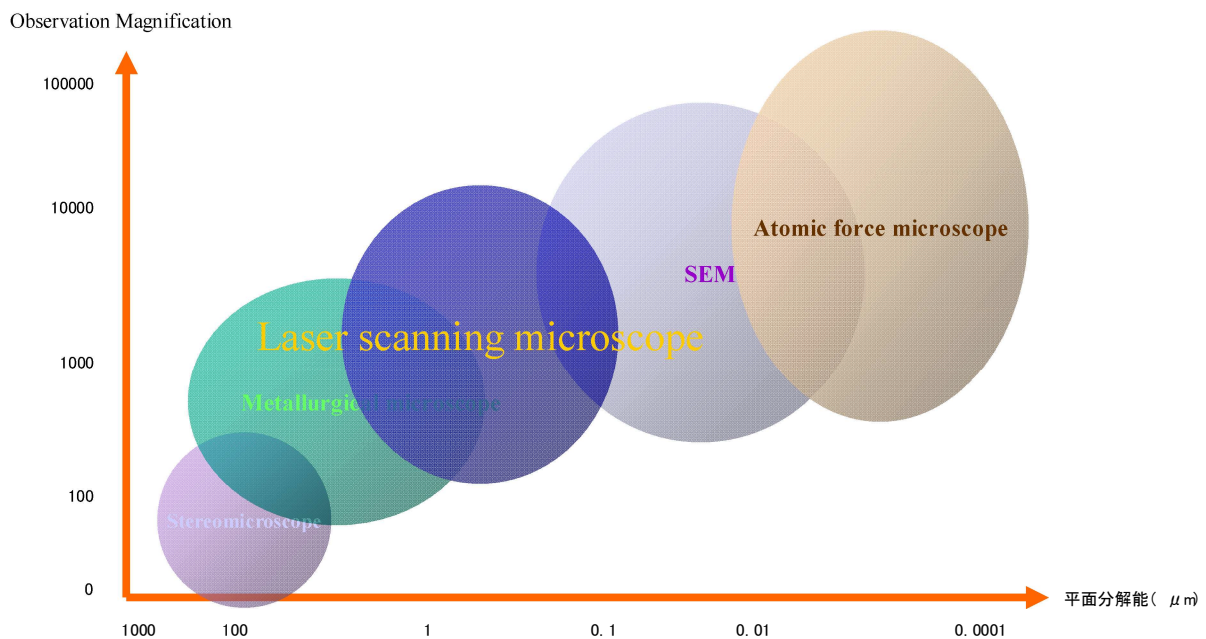


fig. 3 confronto tra i vari tipi di microscopi (rif. CLSM LEXT OLS3000 della OLYMPUS) in funzione del diverso numero di ingrandimenti ottenibili e, quindi, con la capacità da parte dei singoli strumenti, di eseguire specifiche analisi e caratterizzazioni di materiali e strutture cristalline (su scala micrometriche, nanometriche, atomica, etc.)

Il 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  $\lambda = 408 \text{ nm}$ . Ciò consente di avere: una elevata luminosità, un’eccellente monocromaticità, notevole direzionalità e analisi “puntuali”. È utile ricordare che se  $\lambda \downarrow \Rightarrow$  il potere di risoluzione  $\uparrow$ .

Tipicamente i microscopi ottici sono progettati per una sorgente luminosa centrata a 550 nm. Andando poi a lavorare a 408 nm nascono delle forte aberrazioni difficilmente eliminabili. Per contro, il microscopio (CLSM LEXT OLS3000 della OLYMPUS) utilizzato per le analisi in

oggetto ha un sistema ottimizzato proprio per  $\lambda = 408$  nm e con una sensibilità implementata grazie alla presenza di un sistema di foto diodi. Le osservazioni vengono eseguite in modalità confocale. La distanza 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 induce errori non trascurabili
4. è possibile analizzare anche campioni di grandi dimensioni e con un peso fino a 10 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  $Z$ .

Non sono analizzabili i seguenti campioni:

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

#### ATTIVITÀ SPERIMENTALE:

la superficie di un elettrodo catodico di grafite, sottoposto a un processo di sintesi ad arco voltaico, è caratterizzato da quattro regioni caratteristiche (fig. 4) [1][2][3]. Vale a dire:

- **regione A:** cratere interno costituito soltanto da grafite “intaccata” dall’arco, quindi non nanostrutturata
- **regione B:** regione a morfologia sferoidale a livello micron 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 mano che ci si allontana dal cratere in direzione radiale. 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 sono stati conseguiti tramite la microscopia ottica ed elettronica (SEM, TEM). Il target successivo consiste nell'eseguire un'ulteriore tipo di caratterizzazione, ovvero la ricostruzione topografica 3D delle suddette regioni, con un microscopio CLSM. Lo scopo è quello di associare a ogni tipo di deposito post sintesi, una rappresentazione topografica superficiale tridimensionale.

Tutto ciò consentirà:

1. di 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 e complesse.

Per le attività sperimentali, sono stati utilizzati due elettrodi catodici di grafite trattati con un processo ad arco [1][2]. Prima delle indagini ottico/laser, è stata eseguita la caratterizzazione SEM.

#### Elettrodo n° 1:

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

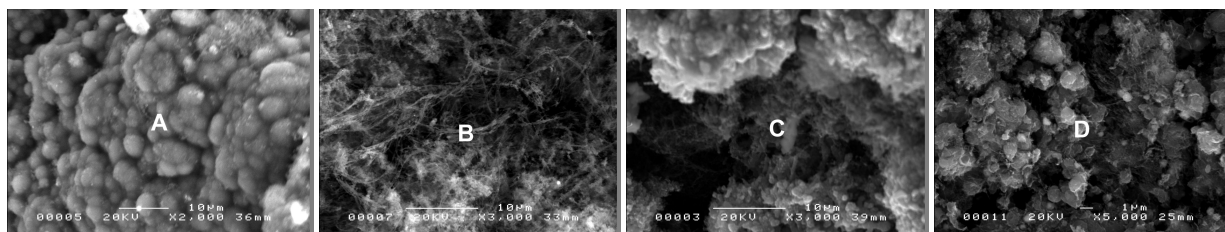


fig. 4 analisi SEM delle quattro regioni caratteristiche presenti sulla superficie dell'elettrodo catodico n° 1, dopo essere stato sottoposto a un processo di sintesi ad arco voltaico (*arc discharge method*). S'osservano differenti morfologie e la presenza di strutture filamentose (fasci di nanotubi 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 (OLYMPUS LEXT OLS3000). In rosso è indicata la linea su cui è stato ricostruito, tramite il sistema laser, il profilo topografico 1D (fig. 6), con il quale è possibile anche determinare gli indici di rugosità.

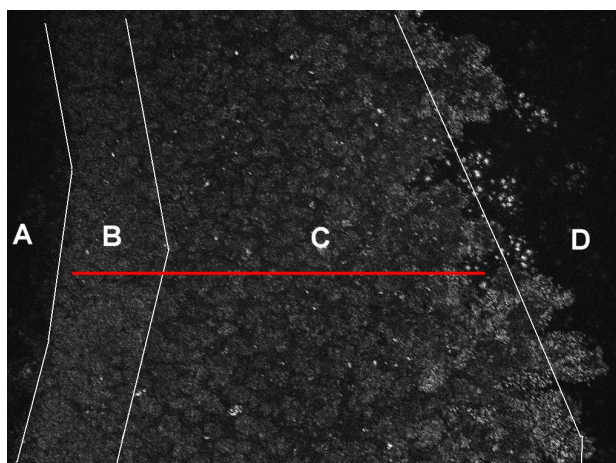


fig. 5 immagine ottica, ottenuta con il microscopio CLSM, della superficie dell'elettrodo n°1. Sono indicate le quattro regioni caratteristiche (*A, B, C, D*) prodotte dal processo ad arco. In rosso è evidenziato il tratto rettilineo sul quale è stata eseguita la misurazione di rugosità superficiale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

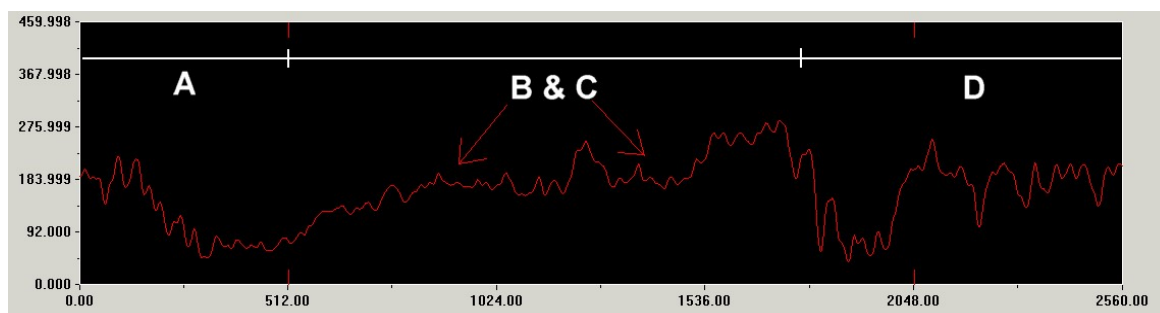


fig. 6 profilo di rugosità, ottenuta anch'essa con il microscopio CLSM, della regione lineare indicata in rosso nella fig. 5 (tutte le misure sono in  $\mu\text{m}$ ). Per ogni tratto del profilo di rugosità è stata individuata la regione corrispondente, indicata con la linea bianca.

Esaminando la fig. 6 sono possibili delle osservazioni preliminari. La regione *A*, ha un profilo tipo “ad avvallamento”, mentre la *B – C* è più piana. A sua volta tra *B* e *C*, la prima è più regolare della seconda (come indicato dalle frecce in rosso), evidenziando nuovamente la morfologia sferoidale a livello micron, rispetto a quella sempre sferoidale, ma su 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 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 del tipo colonnare, ma estremamente fine. Per contro, *C* (sferoidale a livello macro) ha una medesima morfologia, ma su scala maggiore. *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.

Va nuovamente sottolineata l'importanza della ripetibilità dei risultati.

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.



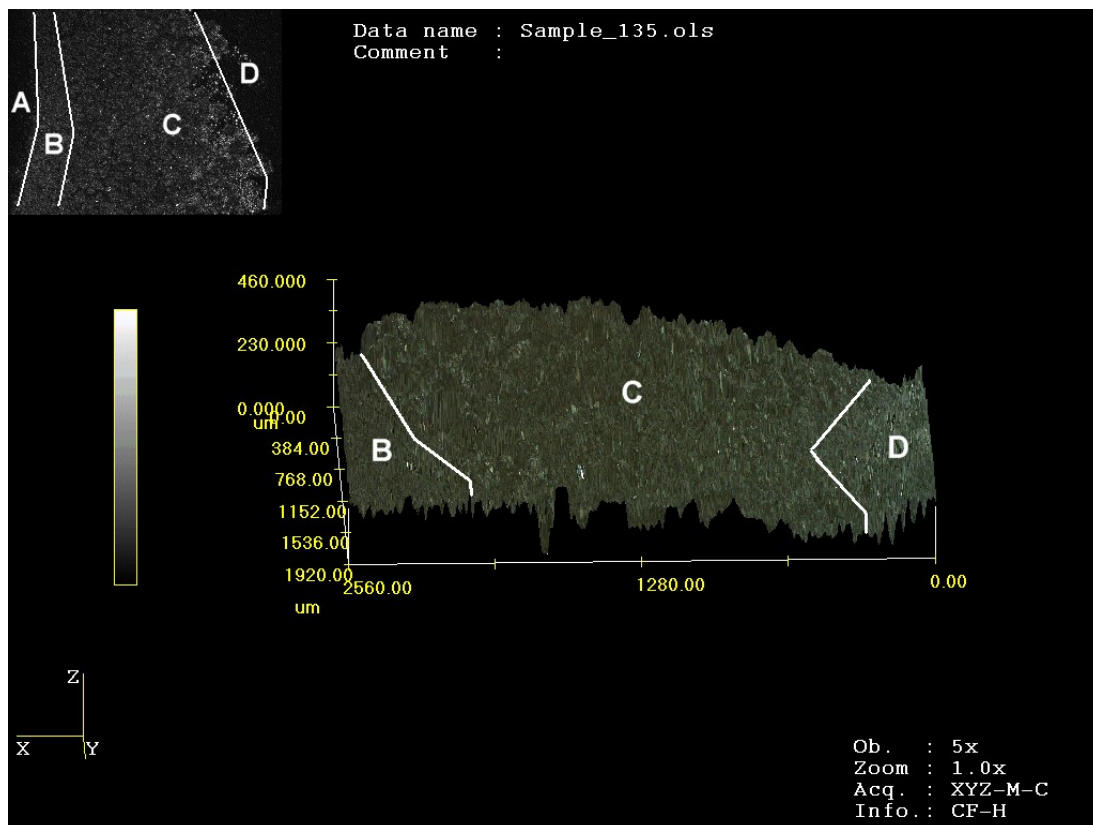


fig. 7 topografia 3D delle quattro regioni caratteristiche presenti sulla superficie dell'elettrodo n° 1. Mediante il confronto con le micrografie SEM (fig. 4), è possibile associare a ogni morfologia della topografia un determinato deposito (nanostrutturato, amorfo, etc.). Ciò consente di caratterizzare, senza l'uso del SEM e con un sufficiente grado di affidabilità, 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

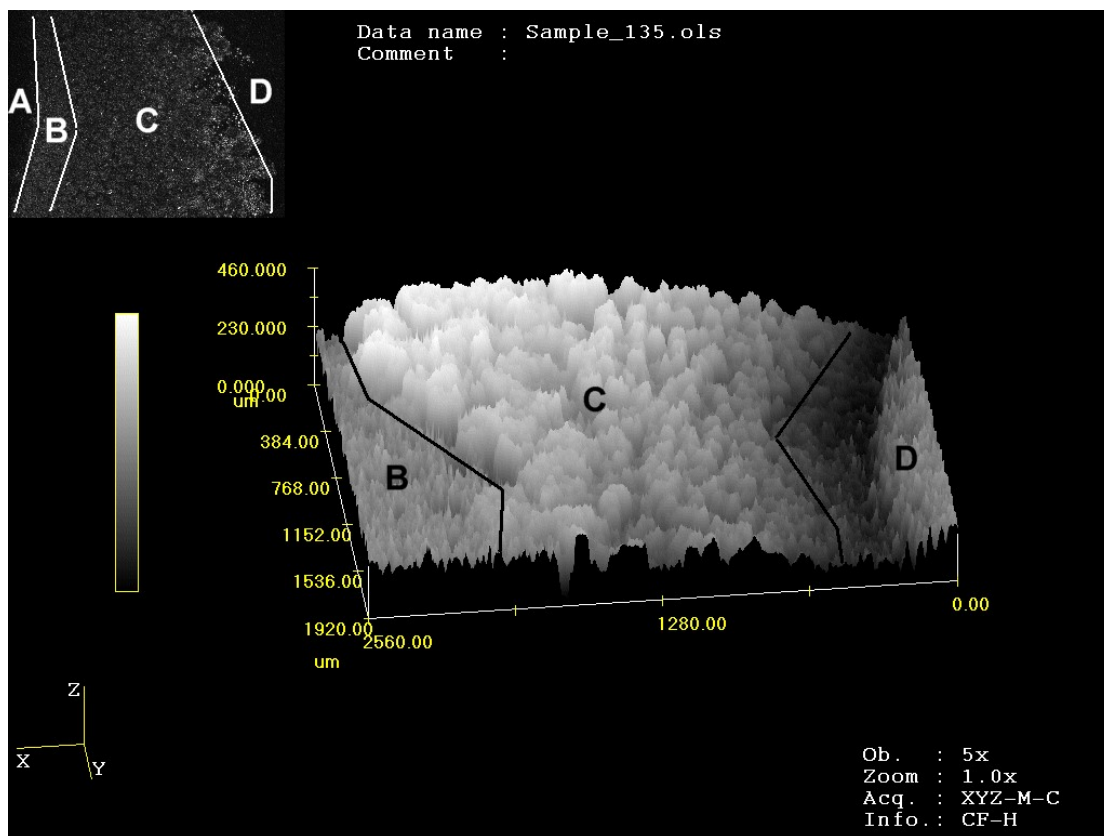


fig. 8 topografia 3D, in toni di grigio, delle quattro regioni caratteristiche sulla superficie dell'elettrodo n° 1. Con questo tipo di immagine, analogamente a quanto fatto con quella riportata in fig. 7, è possibile associare a ogni profilo tridimensionale un determinato tipo di deposito micro/nanometrico.

## Elettrodo n° 2:

la fig. 9 mostra le immagini SEM delle zone *A*, *B*, *C* e *D*.

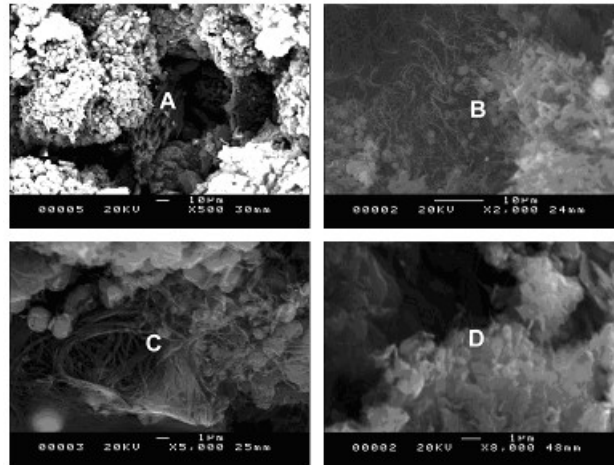


fig. 9 analisi SEM delle quattro regioni caratteristiche (*A*, *B*, *C*, *D*) del secondo elettrodo analizzato. In *A* s'osserva la presenza di materiale amorfo, in *B* fasci di nanotubi in carbonio con un elevato grado di purezza. Quest'ultimo peggiora in *C*, mentre in *D* la presenza di nanostrutture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

Le fig.re 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 con il microscopio ottico laser è stato acquisito un nuovo strumento di caratterizzazione e analisi per lo studio dei materiali nanostrutturati. I risultati sono attendibili perché confrontati con quelli forniti da altri tipi di esami (ottica, SEM, TEM). Quindi, rappresentano un altro mezzo di qualificazione dei processi di sintesi ad arco e di altre applicazioni nanotec.

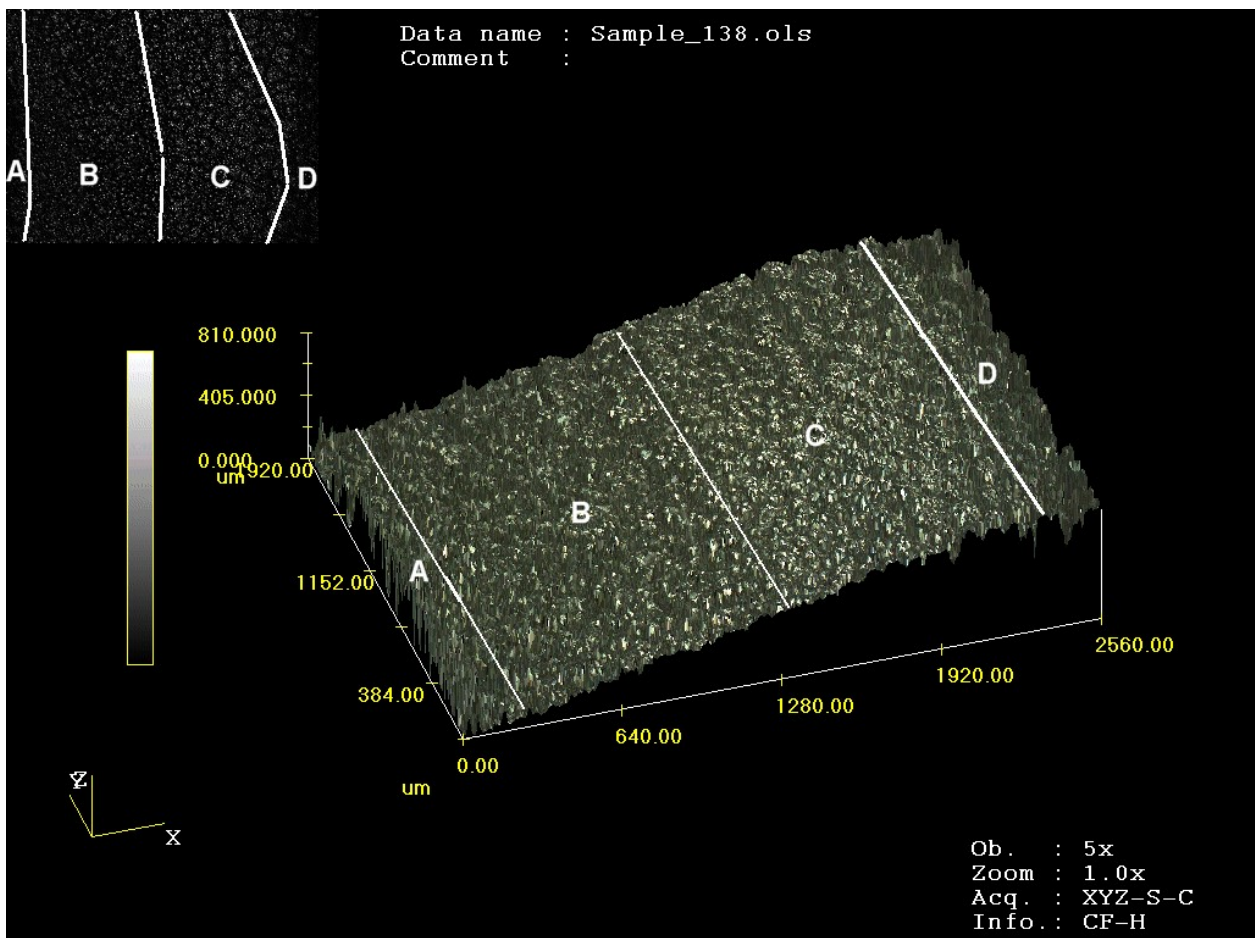


fig. 10 topografia 3D, a colori, delle quattro regioni caratteristiche (*A*, *B*, *C*, *D*) sulla superficie dell'elettrodo n° 2

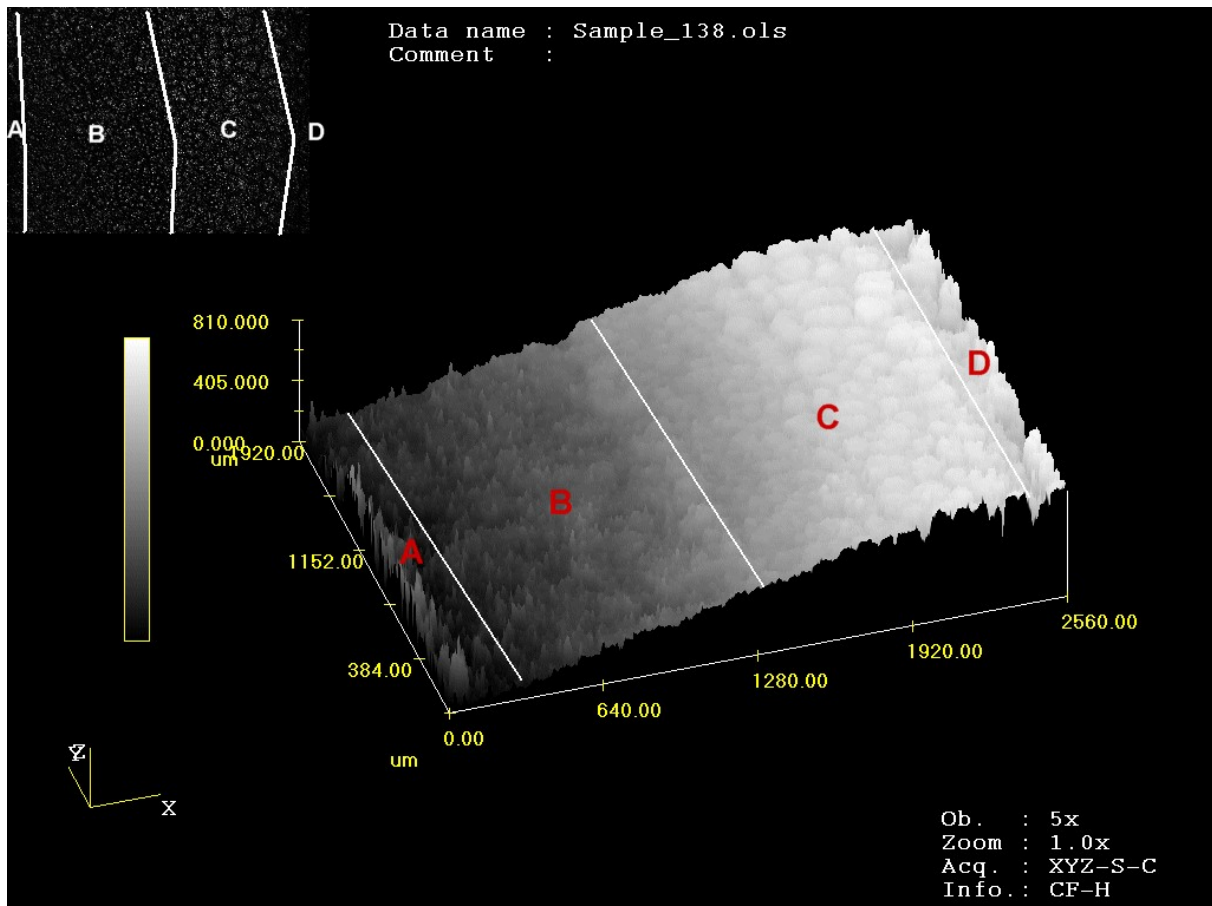


fig. 11 topografia 3D, in toni di grigio, delle quattro regioni caratteristiche (A, B, C, D) sulla superficie dell'elettrodo n° 2

## 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. Questo consente, in maniera semplice e rapida, di eseguire delle indagini preliminari riguardo la presenza di nanostrutture sulla superficie di elettrodi di grafite trattati con il metodo dell'arco voltaico, semplicemente osservando la ricostruzione topografica (su scala micrometrica) fornita dal CLSM.

L'importanza di questi risultati si concretizza nel momento in cui si richiede la disponibilità di elevati quantitativi di CN, ricavabili 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 ne si 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 dei suddetti elettrodi si ha la presenza o meno di nanostrutture.

## RINGRAZIAMENTI:

Le topografie laser 3D sono state realizzate, presso l'ENEA di Frascati, con il microscopio CLSM LEXT OLS3000 della OLYMPUS. Gli Autori desiderano ringraziare il Dr. Mario Brecciaroli (Agenzia Olympus Italia, Si.Mi.Tecno S.r.l., [m.brecciaroli@simitecno.it](mailto:m.brecciaroli@simitecno.it)) e il Dr. Marco Fossati (Olympus Italia S.r.l., [marco.fossati@olympus-europa.com](mailto:marco.fossati@olympus-europa.com))

## BIBLIOGRAFIA:

1. M. Regi, M. Marchetti, F. Mancia, G. Allegri - ANALISI SEM DI CARBON NANOTUBES, Aerotecnica Missili e Spazio vol. 82 n° 4
2. M. Regi, M. Marchetti, F. Mancia, 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. Mancia – NANOTUBI IN CARBONIO: PROVE E ANALISI MORFOLOGICHE, Tutto Misure Anno VI, n° 04, novembre 2004
4. M. Regi, F. Mancia, 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, M. Marchetti, F. Mancia, G. Allegri - **SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES AND THEIR APPLICATION IN "ANISOGRID LATTICE STRUCTURES"**, Proceedings SEM X International Congress & Exposition on Experimental and Applied Mechanics, 5<sup>th</sup> International Symposium on MEMS and Nanotechnology, June 7 - 10 2004 Costa Mesa California USA
  6. 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
  7. 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
  8. S. Bellucci, C. Balasubramanian, F. Mancia, M. Marchetti, M. Regi, F. Tombolini – **ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON NANOTUBES FOR AEROSPACE APPLICATIONS**, Proceedings (Poster + Paper) Canues 2004, Conference on Micro-Nano-Technologies for Aerospace Applications: From Concepts to Systems, 1-5 November 2004, Monterey California USA
  9. S. Bellucci, C. Balasubramanian, F. Mancia, M. Marchetti, M. Regi, F. Tombolini – **COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON NANOTUBES FOR AEROSPACE APPLICATIONS**, Proceedings (Poster + Paper) ICEM04 International Conference on Experimental Mechanics, 29 November – 1 December 2004 Singapore
  10. F. Mancia, M. Regi, M. Marchetti – **STUDIO E IMPLEMENTAZIONE DEI PROCESSI DI SINTESI DEI NANOTUBI IN CARBONIO PER LO SVILUPPO DI MATERIALI COMPOSITI POLIMERICI PER IMPIEGHI AEROSPAZIALI**, Poster Session e Atti II° Simposio sulle Tecnologie Avanzate "Applicazione delle Nanotecnologie per la Difesa nei settori Strutturale, Elettronico, Biotecnologico", Roma 23 – 24 Giugno 2005, Ministero della Difesa, Segretariato Generale della Difesa e Direzione degli Armamenti V Reparto Ricerca Tecnologica

#### **RIFERIMENTI DEGLI AUTORI:**

*Marco Regi, Mario Marchetti*

Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale e Astronautica

Via Eudossiana 18, 00184 Roma – Italia

tel. 06/44585800

fax. 06/44585670

e-mail: [marco.regi@uniroma1.it](mailto:marco.regi@uniroma1.it)

[mario.marchetti@uniroma1.it](mailto:mario.marchetti@uniroma1.it)

*Franco Mancia*

C.S.M. – Centro Sviluppo Materiali S. p. A.

Via di Castel Romano 100, 00128 Roma – Italia

tel. 06/5055435

fax. 06/5055202

e-mail: [f.mancia@c-s-m.it](mailto:f.mancia@c-s-m.it)