

Carlo Enrico Bottani
Paolo Milani

Materiali nanostrutturati assemblati da cluster

Nanostructured materials assembled by cluster

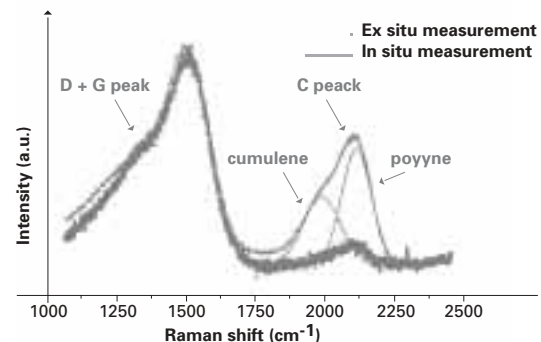
The discovery of fullerenes (high symmetry carbon clusters, e.g. C_{60}) roughly twenty years ago by R.E. Smalley and H.F. Kroto opened a new era for atomic and molecular physics and for the materials science.

Atomic and molecular clusters possess new and extraordinary properties when compared to bulk materials. Today clusters of different atoms can be produced with a variety of techniques and assembled to form a new class of nanostructured materials, usually in the form of a thin film deposited on a proper surface to be functionalized. The peculiarity of these materials stems from the unique properties of the small building blocks and from the complex mesoscopic structure resulting from cluster-cluster and cluster-surface interactions. One of the most promising deposition techniques exploits a pulsed cluster source (vaporization of the material via an arc discharge), followed by a supersonic expansion of an inert gas beam which focuses (with a gas

dynamics effect) and transports the clusters to the substrate. The laboratory LAMINA, resulting from the integration of the Micro- and Nano-structured Materials Laboratory (Politecnico di Milano) and the Molecular Jets and Nanocrystalline Materials Laboratory (Università degli Studi di Milano), has a consolidated experience in the production, deposition and characterization (Raman and Brillouin scattering, atomic force microscopy) of cluster-assembled carbon and transition metal oxide nanostructured thin films, grown by means of a supersonic beam cluster source. Films produced with this technique are characterized by a low density and a high specific surface, and promising applications of their properties are being studied, in ▶

Circa vent'anni fa R.E. Smalley e H.F. Kroto stavano studiando la natura della materia interstellare, cercando di sintetizzare in un laboratorio terrestre nuove strutture molecolari a base di carbonio con caratteristiche spettroscopiche uguali a quelle trovate nei segnali provenienti dallo spazio interstellare e non ancora identificate. Vaporizzando con un impulso laser della grafite pura produssero un plasma caldo di carbonio. Gli ioni di carbonio eccitati furono fatti collidere con quelli di un gas inerte per diminuirne l'energia. In un intervallo di tempo di 30 – 200 ms gli atomi di carbonio, ora più freddi, formavano nanostrutture complesse con un numero variabile di atomi, da poche unità sino a qualche centinaio. Gli spettri di massa mostravano, al crescere del tempo di coalescenza, una progressiva prevalenza di cluster costituiti da 60 atomi di carbonio. Qualche anno più tardi, per mezzo della risonanza magnetica nucleare, fu possibile confermare l'ipotesi iniziale dei ricercatori e identificare con certezza una nuova molecola ad altissima simmetria: il C_{60} , il più famoso dei fullereni (così vengono chiamati i cluster di carbonio con struttura a gabbia chiusa). La scoperta fruttò il premio Nobel a Smalley e a Kroto (di quest'ultimo ricordiamo la bella conferenza di pochi anni fa nel nostro Ateneo) e aprì un nuovo settore nella fisica atomica e molecolare e, poi, nella scienza dei materiali. Oggi fasci di cluster, monoatomici e non, vengono utilizzati per produrre nuovi materiali nanostrutturati, in genere sotto forma di film sottili. Mediante l'assemblaggio di cluster si possono ottenere superfici che coniugano le uniche proprietà dei singoli cluster (di cui il materiale finale conserva memoria) con quelle del film mesoscopico risultante dalle interazioni tra cluster diversi e dall'adesione al substrato da funzionalizzare. Una delle tecniche più promettenti sfrutta sorgenti pulsate di cluster che emettono un fascio supersonico di atomi neutri che trasporta e focalizza, sfruttando tecniche gasdinamiche, i cluster prodotti sino alla superficie su cui si vuole depositare il film nanostrutturato. Particolarmente studiati sono i cluster di carbonio e quelli degli ossidi dei metalli di transizione (per esempio l'ossido di titanio). I film prodotti con queste tecniche hanno una bassa densità ed un'elevatissima area specifica. Le applicazioni più promettenti sono nei settori della tribologia, della catalisi, della fotocatalisi e dello storage di idrogeno ma, notevolissime, sono anche le proprietà elettroniche di questi film: si pensa a materiali per supercondensatori ad alta densità di

1. Raman spectra of nanostructured carbon films deposited by a supersonic cluster beam, measured *ex situ* (dotted) and *in situ* in UHV conditions (continuous). For the second spectra, we have indicated the two fitting curves identifying the cumulene (left) and polyyne (right) contributions. La figura è tratta dal riferimento 1. Il picco doppio attorno a 2100 cm^{-1} è legato alle carbine (vedi oltre)



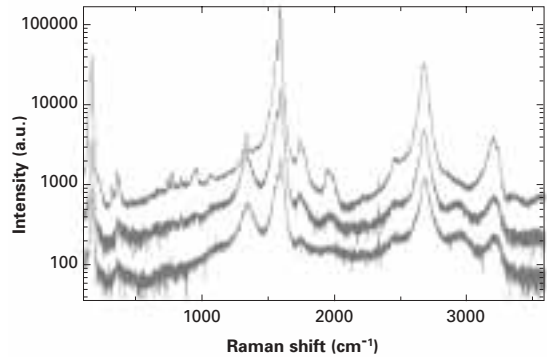
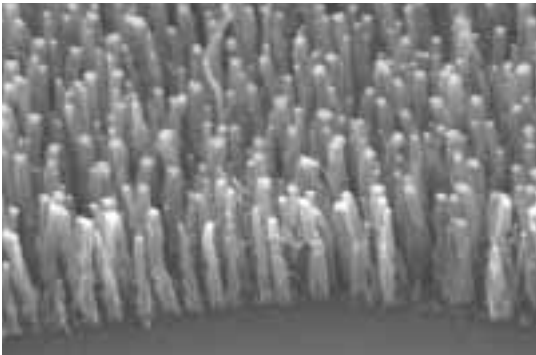
potenza (immagazzinamento di energia a basso impatto ambientale) e per pannelli ultrapiatti che sfruttano l'emissione di elettroni per effetto di campo. Nell'ambito di una specifica Convenzione sulle Nanotecnologie tra il Politecnico di Milano e l'Università degli Studi di Milano, siglata nel 2002, opera in questo settore il laboratorio LAMINA (Laboratorio Milanese Nanoaggregati). Il Laboratorio è il risultato dell'integrazione tra il Laboratorio Materiali Micro- e Nano-Strutturati del Dipartimento Ingegneria Nucleare del Politecnico di Milano, diretto dal Prof. C.E. Bottani, e il Laboratorio Getti Molecolari e Materiali Nanocrystallini del Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Milano, diretto dal Prof. P. Milani. Tutti i ricercatori coinvolti appartengono anche all'Istituto Nazionale per la Fisica della Materia – INFN. Il laboratorio LAMINA sta costituendo anche un nucleo di aggregazione per altri laboratori milanesi operanti nel settore dei materiali nanostrutturati. Recentemente, nell'ambito delle attività di LAMINA, sono stati sintetizzati e identificati mediante scattering Raman *in situ* (vedi figura) nuovi nanoaggregati di carbonio metastabili filiformi

▶ collaboration with different international research and industrial groups, in the field of tribology, catalysis, photocatalysis, hydrogen storage, field emission for flat panel displays, high power supercapacitors, fuel cells, gas sensors. Among recent results we here just recall the synthesis and identification of new metastable linear carbon aggregates (carbines), and the measurement of acoustic phonons and elastic properties of single-walled carbon nanotubes.

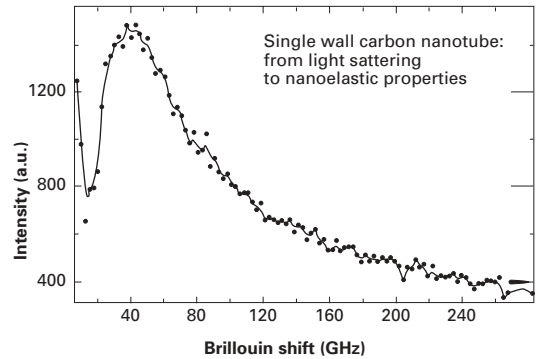
2.

Scattering dinamico di luce laser da nanotubi di carbonio.

Il secondo inserto in basso a destra è tratto dal riferimento 2.



(carbine) e misurati i primi segnali di scattering di luce laser da fononi acustici di singoli nanotubi di carbonio. Questi nuovi risultati sono pubblicati su *Physical Review Letters* e *Physical Review B*. Nel secondo caso l'articolo vede, come coautore, il premio Nobel R.E.Smalley della Rice University USA. Si tratta di una delle collaborazioni internazionali di LAMINA. Tra le principali si cita anche quella con l'Engineering Department della University of Cambridge UK.



[1]
L.Ravagnan, F.Siviero,
C.Lenardi, P.Milani, C.Casari,
A.Li Bassi and C.E.Bottani
Cluster Beam Deposition and
in situ Characterization of
Carbyne-rich Thin Films
Phys. Rev. Lett. 89, 285506
(2002)

[2]
C.E.Bottani, A.Li Bassi,
M.G.Beghi, A.Podestà,
P.Milani, A.Zakhidov,
R.Baughman,
D. A. Walters and R. E.
Smalley
Dynamic light scattering from
acoustic modes in single-wal-
led carbon nanotubes
Phys. Rev. B, in press (2003)