

Nanotubi di carbonio: proprietà ed applicazioni

1.1 Introduzione

“A biological system can be exceedingly small. Many of the cells are very tiny, but they are very active; they manufacture various substances; they walk around; they wiggle; and they do all kinds of marvellous things – all on the very small scale. Also they store information. Consider the possibility that we too can make a thing very small which does what we want that we can manufacture an object at that level!”

Questa frase fu pronunciata da Richard P. Feynman nel corso della sua famosa conferenza “There’s Plenty of Room at the Bottom“, presso il California Institute of Technology nel 1959. Questa conferenza è considerata come punto di partenza del concetto di nanotecnologia.

Nanotecnologia, nanoscienza, nanoparticelle, nanotubi, nanofilamenti e tutte le altre nano-parole derivano dal nanometro: un miliardesimo di metro, lunghezza di dieci atomi di idrogeno disposti fianco a fianco, circa 1/80 000 dello spessore di un capello umano.

La nanotecnologia è un settore della scienza applicata e della tecnologia che si riferisce alla comprensione, osservazione e controllo della materia su scala inferiore a 100 nanometri.

Nel corso degli ultimi decenni, molto sforzo è stato prodotto dalla comunità scientifica per andare avanti in questo campo. Importanti progressi tecnologici, come la scoperta e la produzione di nanotubi di carbonio, la capacità di controllare la dimensione e la forma a livello nanoparticellare, l'invenzione del microscopio a scansione (STM), il miglioramento della risoluzione dei microscopi elettronici a trasmissione (HRTEM), hanno permesso un grande sviluppo del campo delle nanotecnologie. Mentre qualche prodotto commerciale sta iniziando a comparire sul mercato, alcune applicazioni promettenti, come la nano-elettronica sono ancora lungi dall'essere disponibili. Oggi, si può dire che la nanotecnologia è solo nella fase della sua infanzia. Ma sta crescendo molto velocemente! La ragione per cui i ricercatori provano tanto interesse per i 'nano' materiali è che essi presentano proprietà completamente nuove su questa scala. Le regole della fisica classica non sono più valide come a livello macro o micro, ma è la meccanica quantistica che prevale su scala nanometrica. Le proprietà fondamentali dei materiali come la conducibilità, il magnetismo, il punto di fusione, sotto questo punto di vista cambiano radicalmente, dando luogo a proprietà inaspettate ed eccezionali. Grazie alla loro piccola dimensione, gli oggetti su scala nanometrica hanno un'ampia superficie specifica, proprietà di notevole riguardo per applicazioni nell'utilizzo di sensori o nella catalisi. La conoscenza e la comprensione di ciò che accade su scala nanometrica sarà la chiave che permetterà la progettazione di nuovi materiali con proprietà eccezionali e impreviste.

Gli scienziati sono a conoscenza di questi fenomeni da poco ma in realtà sono sempre esistiti. Gli artigiani medievali erano già a conoscenza delle "nanotecnologie" quando hanno reso rosso il vetro per le finestre nelle cattedrali (Figura 1.1). Con cloruro d'oro in miscelazione con vetro fuso, tali artigiani hanno inconsapevolmente formato nanoparticelle d'oro all'interno della matrice di vetro. Le particelle d'oro assorbono la luce blu e gialla, trasmettendo solo la luce rossa attraverso la finestra. Recentemente alcuni

ricercatori hanno inoltre trovato nanotubi di carbonio e nanofilamenti all'interno delle leggendarie sciabole di Damasco (Figura 1.1), forgiate dai musulmani, che potrebbero spiegare le insolite proprietà meccaniche di queste spade [1].

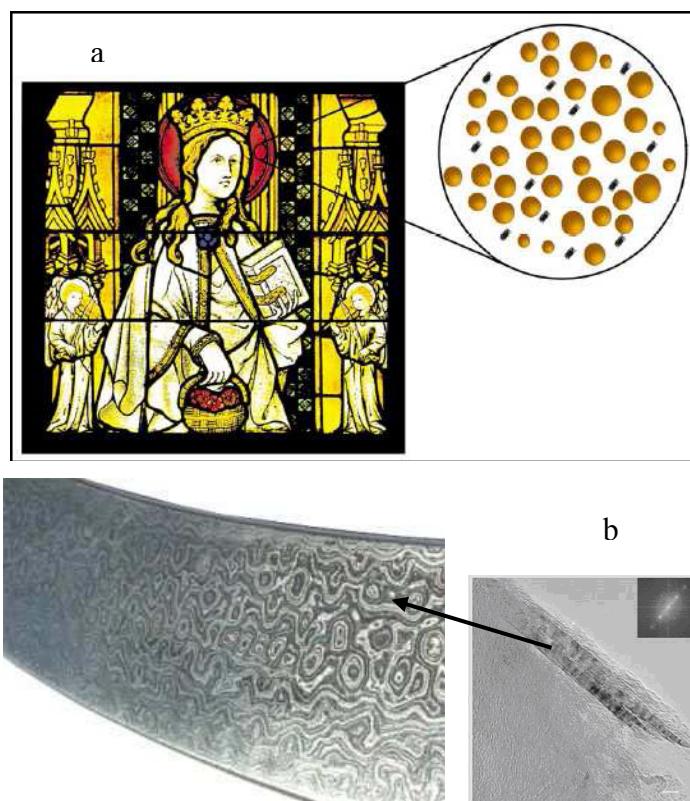


Figura 1.1. (a) Particolare di una finestra nella cattedrale di Altenberg (vicino Colonia) [2]. Il rosso delle vetrate è composto da nanoparticelle di oro incorporato in una matrice di vetro. (b) lama di una sciabola di Damasco con inserto di foto che mostra una immagine TEM di un nanotubo di carbonio trovato all'interno di tali sciabole [1].

Questa tesi è un contributo alla ricerca nel campo delle nanotecnologie, mira in particolare alla produzione di nanotubi di carbonio in grandi quantità e di grado di purezza elevato per evitare gli onerosi passaggi necessari alla purificazione dei prodotti.

Le domande tipiche che vengono in mente ed a cui si dovrà rispondere sono: quale metallo è il più adatto per la sintesi ad elevate quantità? Qual è l'idrocarburo più efficace per la produzione e quali sono le portate ottimali? Economicamente parlando qual è la migliore soluzione progettuale ai fini di un'ottimizzazione dei costi di produzione?

In questo capitolo introduttivo vengono descritte le proprietà e le applicazioni dei nanotubi di carbonio.

Il capitolo 2 è dedicato alle tecniche di sintesi, il capitolo 3 alle modalità di preparazione dei catalizzatori.

Nel capitolo 4 viene descritta la progettazione e realizzazione dell'impianto utilizzato per le sintesi, l'ottimizzazione del processo e l'analisi dei risultati ottenuti.

1.2 Nanotubi di carbonio

L'osservazione di nanotubi di carbonio multi-parete (MWCNT) nella fuliggine di carbonio è stata per la prima volta riscontrata nel 1991 da Iijima [3]. Tuttavia, le prime notizie su questi tubuli cavi di dimensioni nanometriche sono state fatte da ricercatori russi a metà degli anni 50 e più tardi da Endo e collaboratori [4, 5]. Da questa scoperta, molti sforzi sono stati fatti dalla comunità scientifica per migliorare la comprensione della struttura e delle proprietà dei nanotubi di carbonio (CNT), nonché l'ottimizzazione dei metodi di crescita [6]. In questa sezione viene presentata una breve panoramica della struttura di nanotubi di carbonio e le applicazioni che hanno motivato questo lavoro.

1.2.1 Struttura dei nanotubi di carbonio

Un nanotubo di carbonio a singola parete (SWCNT) consiste in un foglio di grafene arrotolato in forma cilindrica con diametro di dimensione nanometrica. Questo cilindro è teoricamente chiuso alle estremità da semisfere contenenti 6 pentagoni. I nanotubi di carbonio possono essere concentrici (MWCNT) con strutture tubolari separate da una distanza di 3,45 Å. Il loro diametro varia da pochi nanometri a qualche decina. La Figura 1.2 visualizza le immagini al microscopio elettronico a trasmissione di MWCNT composti da 5, 2 e 7 strati. La lunghezza dei nanotubi invece di solito è nel range di 10-100 micron.

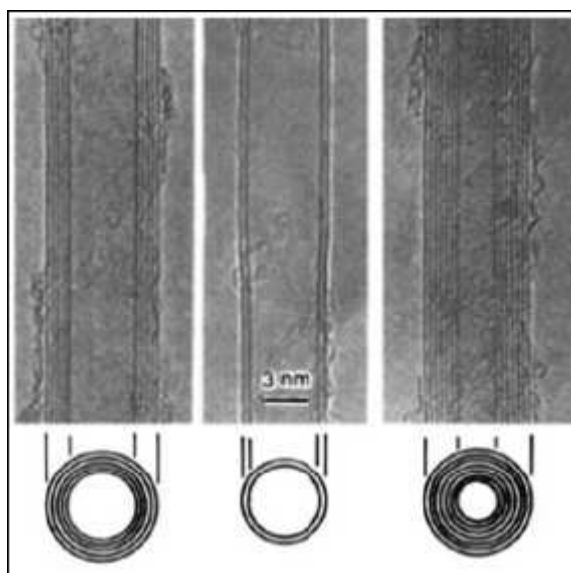
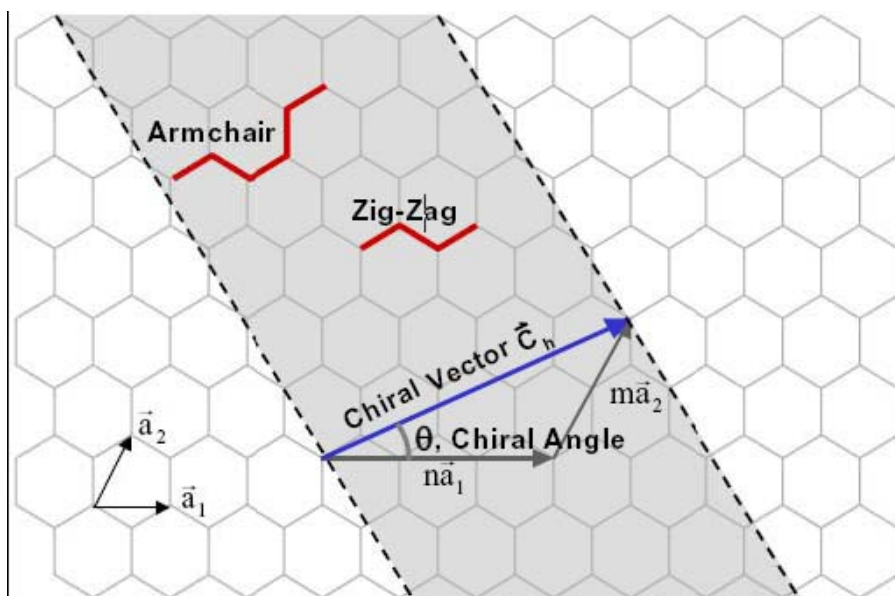


Figure 1.2 Immagini al microscopio elettronico a trasmissione di MWCNT con 5, 2 e 7 strati [3].

I nanotubi di carbonio possono essere classificati in tre famiglie principali a seconda del modo in cui il foglio di grafene è piegato. Ogni nanotubo è definito da un vettore chirale,

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (\mathbf{n}, \mathbf{m})$$

dove \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 sono i vettori unitari del reticolo esagonale (Figura 1.3).



• STRIP OF A GRAPHENE SHEET ROLLED INTO A TUBE

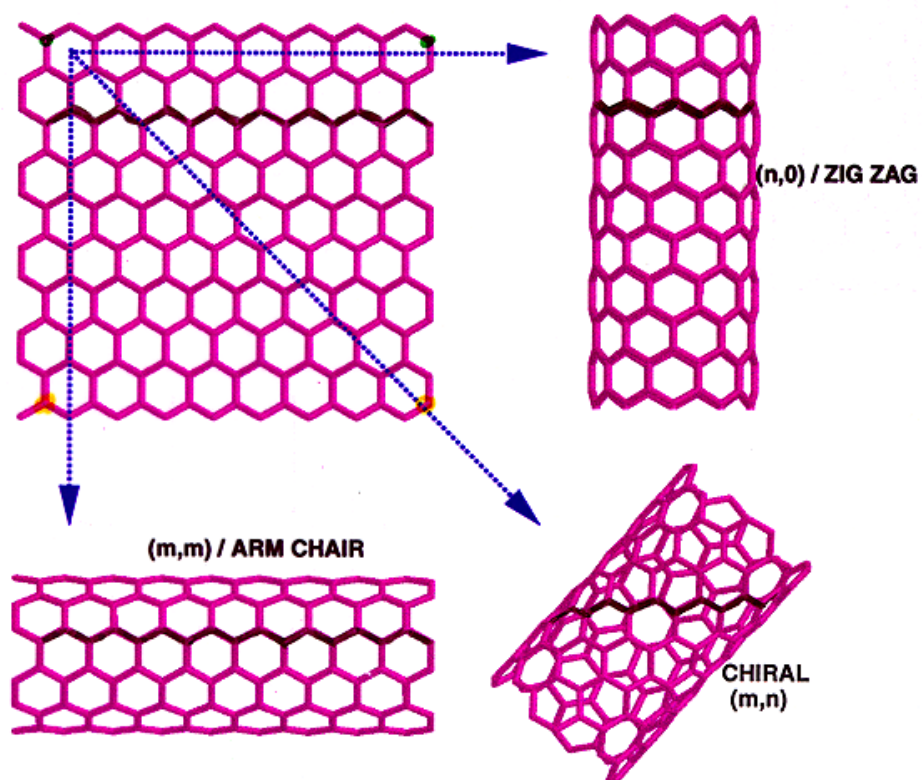


Figura 1.3 Rappresentazione schematica di fogli di grafene con vettore chirale C_h ed angolo chirale θ

Un nanotubo di carbonio è chiamato a zig-zag, se $m = 0$, a poltrona (armchair) se $n = m$ e chirale per qualsiasi altro vettore chirale (n, m) . I nomi a zig-zag e armchair si riferiscono alla disposizione degli atomi di carbonio lungo la circonferenza del nanotubo. La Figura 1.4 mostra esempi di nanotubi chirali, armchair e zigzag.

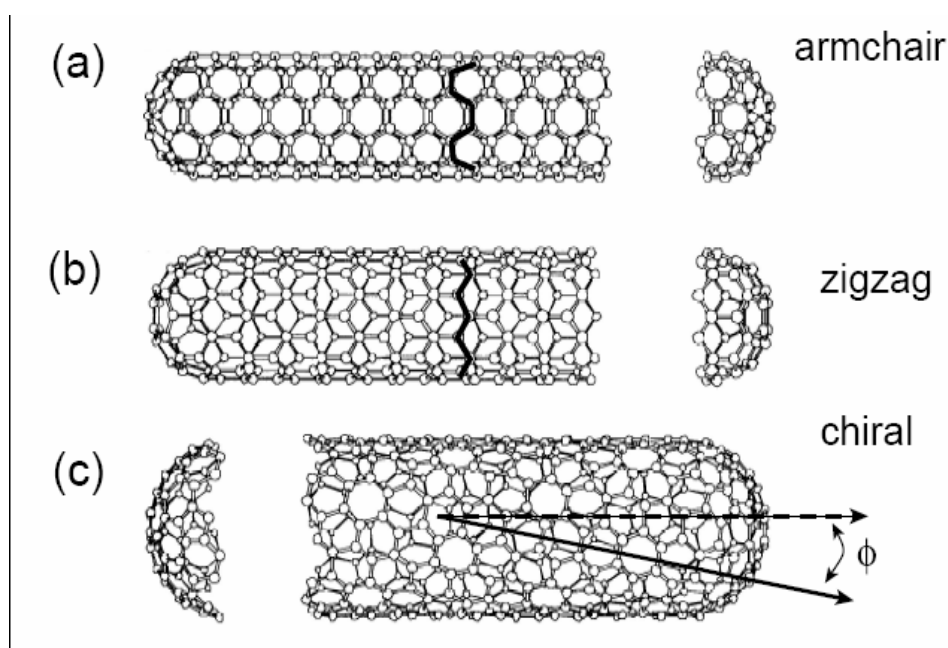


Figura 1.4 Modelli di nanotubi a) armchair (5,5), b) zigzag (9,0), e c) chirale (10,5)[7]

L'angolo θ chirale è definito come l'angolo tra vettore \mathbf{a}_1 ed il vettore \mathbf{C}_h . E' possibile esprimere θ in termini di numeri interi n ed m :

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad \text{eq.1.1}$$

$\theta = 0^\circ$ e $\theta = 30^\circ$ corrispondono rispettivamente a nanotubi zig-zag ed armchair. Il diametro del nanotubo, d , è dato da:

$$d = \frac{a_c}{\pi} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}^{1/2} \quad \text{eq. 1.2}$$

in cui a_c è la distanza tra gli atomi di carbonio adiacenti nel reticolo esagonale.

1.2.2 Struttura elettronica dei nanotubi di carbonio

La struttura unidimensionale elettronica dei nanotubi di carbonio può essere derivata da quella di un foglio di grafene bidimensionale con condizioni al contorno periodiche lungo la direzione della circonferenza del nanotubo [7]. Le Figure 1.5 a e b mostrano il reticolo del grafene nello spazio reale e reciproco. Le aree ombreggiate corrispondono alla cella unitaria ed alla prima zona Brillouin.

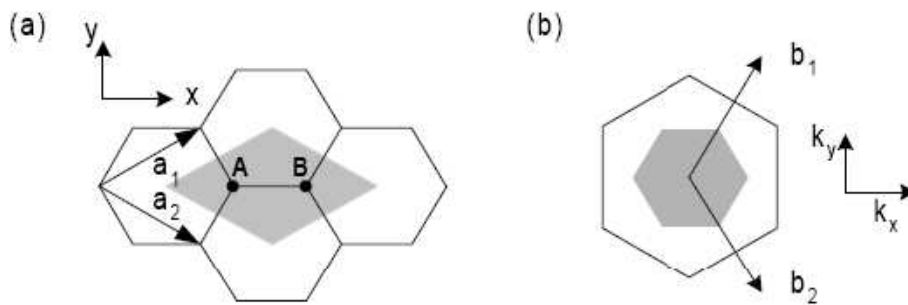


Figure 1.5 Frammenti di grafene nello spazio reale (a) e reciproco (b). Le aree ombreggiate corrispondono all'unità di cella ed alla zona Brillouin, a_i e b_i ($i=1,2$) sono rispettivamente i vettori ed i vettori del reticolo reciproco [8]

Gli atomi di carbonio hanno quattro elettroni di valenza: tre di questi elettroni formano un legame forte sp^2 e il quarto occupa un orbitale π perpendicolare al reticolo del grafene. Poiché i legami π sono molto più deboli dei legami σ , le proprietà elettroniche della grafite e dei nanotubi di

carbonio possono essere determinati prendendo in considerazione solo gli elettroni π . La dispersione di energia per gli elettroni π in un foglio di grafene è [7]:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^{1/2} \quad \text{eq.1.3}$$

dove γ_0 è l'energia integrale di sovrapposizione tra i vicini più prossimi. La Figura 1.6. è la rappresentazione 3D della dispersione di energia che si traduce nelle bande di legame e antilegame. Le bande inferiori e superiori sono degenerate in corrispondenza degli angoli della prima zona di Brillouin, chiamati punti K. A 0 K, la banda inferiore è completamente occupata e la banda superiore è vuota, ciò rende il grafene un conduttore a 'gap nullo'.

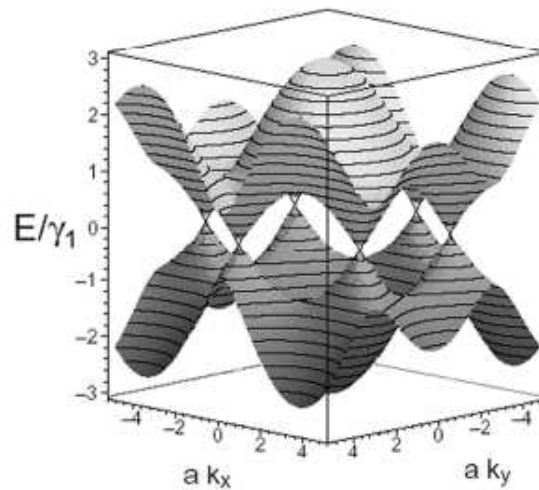


Figure 1.6 Energia di dispersione per la grafite [9]. Le bande inferiore e superiore si incontrano nei punti K.

La struttura a bande dei nanotubi di carbonio può essere rilevata imponendo le condizioni periodiche al contorno lungo la tangenziale. La quantità di energia disponibile nella direzione della circonferenza è quantizzata come:

$k \cdot C_h = 2\pi q$ ($q = 0, 1, 2 \dots$). A causa di questa quantizzazione, appaiono un discreto numero di linee parallele equidistanti che rappresentano le modalità di k permesse nello spazio reciproco. Questo è mostrato per un nanotubo armchair ed un nanotubo a zigzag Figura 1.7 a e b. La dispersione di energia per elettroni π in nanotubi di carbonio è ottenuta prendendo sezioni lungo le linee k nel diagramma di Figura 1.6.

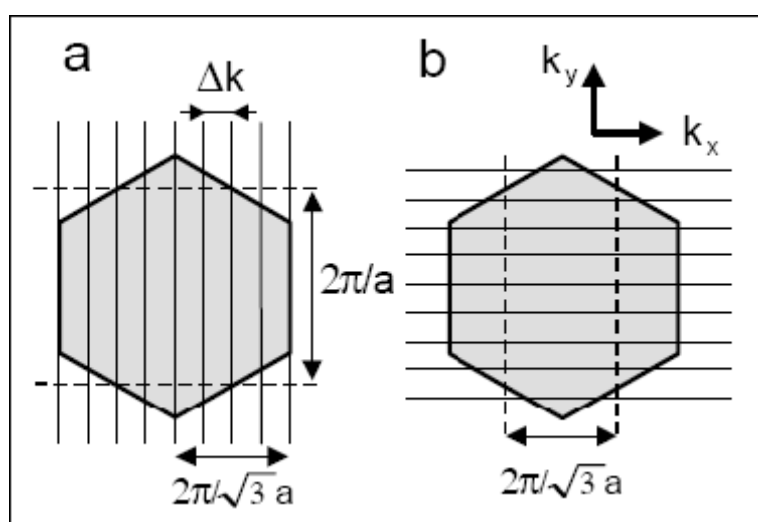


Figura 1.7 Spazio reciproco per un nanotubo armchair (a) ed un a zigzag (b). Le linee parallele rappresentano i valori di k . [8]

Se per un particolare nanotubo (n, m) una di queste linee passa per il punto K della zona bidimensionale di Brillouin, il nanotubo è metallico. In caso contrario, ci sarà un numero finito dato dal gap tra le bande di valenza e di conduzione e il nanotubo è quindi semiconduttore. Il diagramma a bande di energia per nanotubi metallici (5,5) e semi-conduttori (10,0) è illustrato nella Figura 1.8. La loro densità corrispondente di stato (DOS) viene visualizzata nel lato destro della figura.

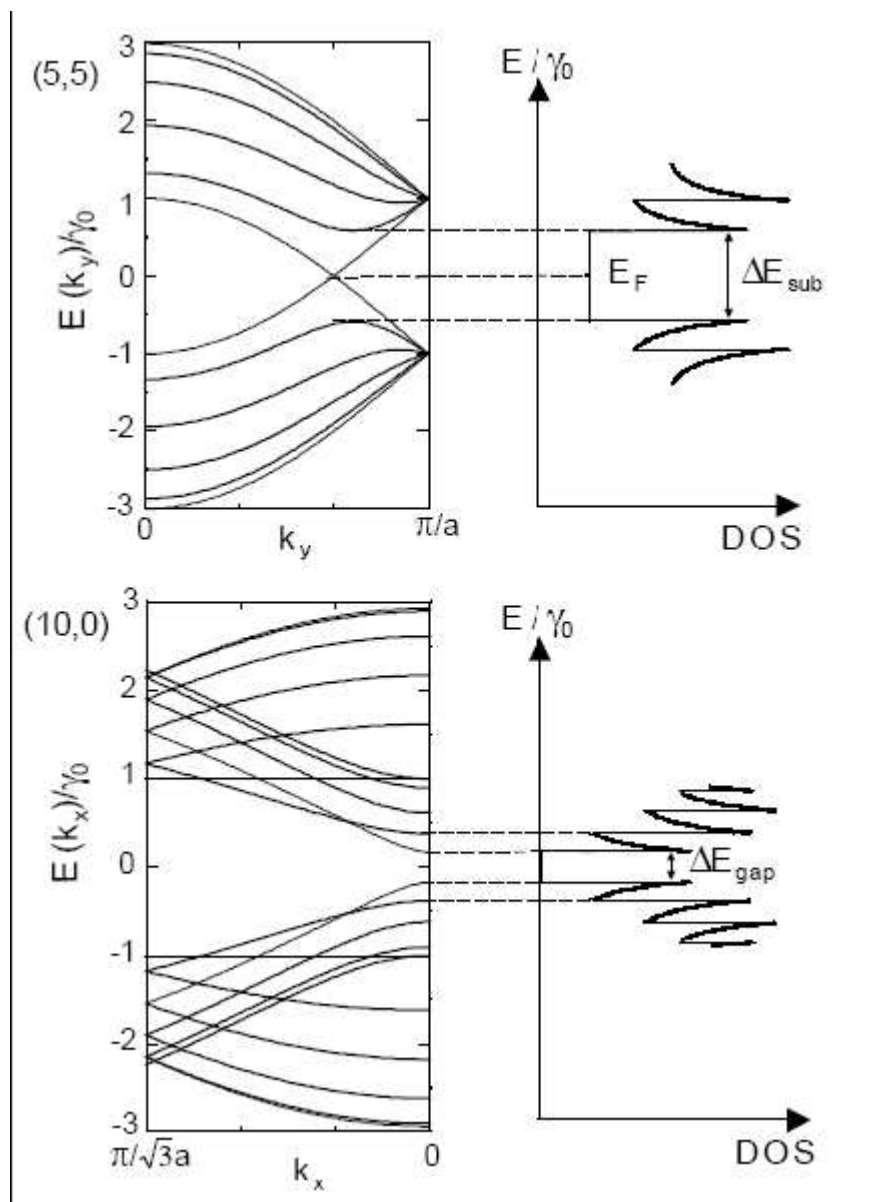


Figure 1.8 Diagramma a bande (a sinistra) e corrispondente densità di stato (destra) per nanotubi metallici (5,5) e semi-conduttori (10,0) [8]

Si può dimostrare che le proprietà elettroniche di nanotubi di carbonio sono dipendenti

dai parametri strutturali: essi possono essere metallici o semiconduttori a seconda del loro diametro e dalla loro chiralità. Un nanotubo è metallico se $(n-m)$ è un multiplo di 3. Si può notare che i nanotubi armchair (n, n) sono sempre metallici e che quelli a zigzag $(n, 0)$ sono metallici solo se n è un

multiplo di 3. Da una stessa sintesi, circa un terzo dei CNT è metallico e gli altri due terzi sono semiconduttori. E' inoltre dimostrato che il gap di un nanotubo semiconduttore è inversamente proporzionale al suo diametro. I calcoli indicano che i nanotubi di grandi dimensioni (diametro > 15 nm) sono sempre metallici qualunque sia la loro chiralità [7].

Nel caso di nanotubi di carbonio multiparete, ogni cilindro concentrico può essere visto come un nanotubo a parete singola, con la sua propria chiralità. Per nanotubi di diametro inferiore a 15 nm, un terzo di questi saranno metallici. Si può quindi suggerire che le proprietà elettroniche dei nanotubi di carbonio multi parete, per esempio la conducibilità, saranno regolate dai contributi dalle pareti a comportamento metallico. Quando il diametro è più grande di 15 nm, il divario dei nanotubi semiconduttori diventa così piccolo che i nanotubi a temperatura ambiente possono essere considerati metallici [10]. Nei MWCNT, tutti i cilindri concentrici con diametro superiore a 15 nm saranno conduttori.

1.3 Proprietà ed applicazioni

Le principali applicazioni dei nanotubi di carbonio sono ottenute grazie alle loro caratteristiche strutturali uniche che conferiscono loro eccezionali proprietà elettroniche, meccaniche e chimiche. Per dare un'idea dell'interesse per le applicazioni basate sui nanotubi di carbonio, nell'istogramma di Figura 1.9 è riportato il numero di brevetti rilasciati negli USA fino al 2009.

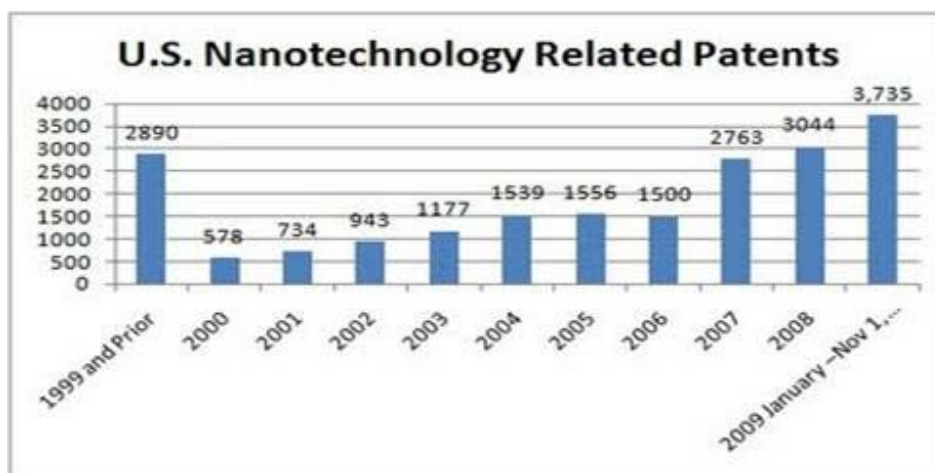


Figura 1.9 Numero di brevetti rilasciati

Alcune di queste applicazioni sono già disponibili sul mercato e le imprese fanno pubblicità dei prodotti contenenti nanotubi, per esempio mazze da golf, racchette da tennis, e sorgenti di raggi X. Ma altre, come dispositivi elettronici o di materiale per stoccaggio dell'idrogeno sono ancora lontane dall'essere economicamente realizzabili nel prossimo futuro. Requisiti come la crescita in grandi quantità di CNT, una buona qualità degli stessi e la conoscenza dell'interazione dei nanotubi con diversi composti (metalli, gas, liquidi, ...) sono ancora al vaglio degli scienziati.

1.3.1 Elettronica

Come discusso nel paragrafo 1.2.1, i nanotubi di carbonio possono essere metallici o semiconduttori a seconda della loro chiralità e diametro. La teoria prevede inoltre che il trasporto elettrico nei CNT è balistico, cioè la lunghezza del conduttore è minore del cammino libero medio dell'elettrone [7]. Ciò implica lo scattering di pochissimi elettroni all'interno dei CNT. Quindi non ci sarà la dissipazione del calore ed i nanotubi metallici dovrebbero essere in grado di sopportare una molto elevata densità di

corrente (fino a $\sim 109 \text{ A/cm}^2$). Tali proprietà rendono i nanotubi di carbonio molto promettenti come blocchi di dimensioni nanometriche in dispositivi elettronici come conduttori unidimensionali e come transistor [13,14].

Le proprietà di trasporto dei MWCNT sono state studiate sperimentalmente da diversi gruppi. Una rassegna dei risultati ottenuti su questo tema permette di evidenziare fatti importanti circa differenze tra teoria ed esperimenti sui nanotubi di carbonio. I valori sperimentali di proprietà di trasporto elettrico riportati in letteratura possono essere molto diversi: alcuni studi mettono in rilievo trasporto diffusivo mentre altri trasporto balistico. In un primo esperimento, Frank et al. [13] hanno osservato trasporto balistico per nanotubi cresciuti tramite arco elettrico, dall'immersione in un metallo liquido hanno mostrato che la resistenza del tubo è stata indipendente dalla durata, che è caratteristica del trasporto balistico. Berger et al. hanno confermato questo risultato e dimostrato che la resistenza di CNT prodotti tramite arco elettrico è più di $200 \Omega / \mu\text{m}$ [14]. Un comportamento balistico multicanale per MWCNT (parecchie pareti partecipano alla conduttanza) è stato riportato anche recentemente da Li et al. [10]. Nel loro esperimento, sono stati in grado di raggiungere densità di corrente di circa 108 A/cm^2 a basso voltaggio polarizzato, ciò ha fornito la prova evidente che il grande diametro dei MWCNT ha confermato che si comportano come conduttori balistici. D'altra parte, gli esperimenti condotti su nanotubi collegati litograficamente mostrano un comportamento diffusivo [15]. Questo comportamento è dovuto principalmente alla resistenza di contatto tra gli elettrodi di metallo e il tubo, mostrando l'importanza di tali contatti. In un altro esperimento, Yuzvinsky et al. [16] hanno collegato nanotubi tramite nanoparticelle d'oro per evaporazione a fascio elettronico. Quando hanno aumentato la corrente attraverso il nanotubo si è osservata un'evaporazione delle nanoparticelle d'oro, a causa del riscaldamento eccessivo dei nanotubi, proprio per il comportamento diffusivo. E' anche importante citare il lavoro di Gomez-Navarro et al. [17] in cui è stata misurata la resistenza di

nanotubi di carbonio a parete singola irradiati con Ar. Essi hanno mostrato che i difetti indotti presenti nella struttura dei nanotubi possono essere utilizzati per modificare la resistenza elettrica dei nanotubi stessi. Le sperimentazioni condotte su nanotubi prodotti tramite arco elettrico, con struttura quasi perfetta, soddisfano le previsioni teoriche, comportandosi come conduttori balistici. Invece il comportamento diffusivo è riscontrabile in sistemi con contatti a basso tenore metallico o nel caso in cui i nanotubi presentano difetti.

1.3.2 Emissione di campo

L'alto rapporto diametro/lunghezza rende i nanotubi di carbonio ottimi candidati per lo sviluppo di dispositivi ad emissione di campo. L'emissione di campo è il processo mediante il quale un dispositivo emette elettroni quando ad esso è applicato un campo elettrico o una tensione. Sono attese nel prossimo futuro applicazioni come i cannoni elettronici per il microscopio elettronico a scansione e microscopio elettronico a trasmissione, fonti di elettroni per sorgenti di raggi X, per i display a schermo piatto [18].

1.3.3 Compositi

Sono anche straordinarie le proprietà meccaniche dei nanotubi di carbonio e proprio queste proprietà ne fanno i materiali più forti esistenti in natura. La resistenza alla trazione per i singoli nanotubi è più di cento volte il valore della stessa per l'acciaio. I nanotubi sono anche molto resilienti: si piegano reversibilmente piuttosto che distorcersi o rompersi. Con tali caratteristiche, i nanotubi di carbonio sono filler ideali per diverse matrici come i polimeri e daranno luce a compositi rinforzati. Inoltre, grazie alle alte conducibilità

elettrica e termica, essi sono anche utili per la produzione di compositi resistenti per schermature elettromagnetiche e anti fiamma.

1.3.4 Sensori

Recentemente, i ricercatori hanno scoperto che i nanotubi di carbonio mostrano sensibile modificazione della loro resistenza elettrica se esposti a taluni gas. Tale comportamento associato alla loro molto ampia superficie specifica rende i nanotubi molto promettenti per applicazioni nel rilevamento di gas. Negli ultimi anni, diversi gruppi hanno dimostrato il potenziale utilizzo di nanotubi di carbonio nel rilevare gas come NO_2 , NH_3 , H_2 , $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ [19-21]

La Figura 1.10 mostra una foto di un array di quattro micro-elementi (a), uno schema della struttura del sensore (b) la microscopia elettronica a scansione dello strato di nanotubi (c). Sono stati proposti vari approcci come la funzionalizzazione dei nanotubi con plasma ad ossigeno e la miscelazione con WO_3 [21,22]. Il miglioramento del trattamento al plasma e dell'associazione con WO_3 riguardo alle proprietà di rilevamento dei dispositivi a base di CNT consente di rilevare concentrazioni di NO_2 e di ammoniaca. E' stato inoltre confermato che l'aggiunta di una quantità appropriata di MWCNT in un film WO_3 abbassa la temperatura di funzionamento del sensore; i sensori a base di WO_3 sono di solito operativi sopra i $250\text{ }^\circ\text{C}$ mentre quelli a base di MWCNT + WO_3 stanno lavorando a temperatura ambiente, il che è essenziale per individuare gas infiammabili ed esplosivi [22].

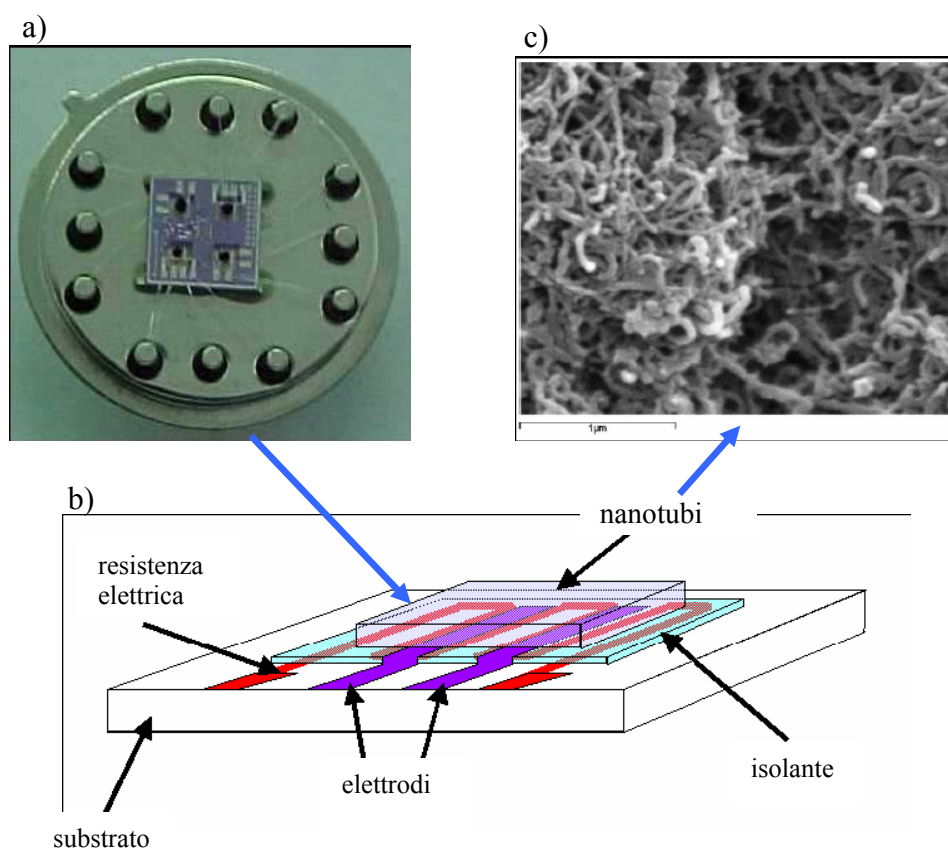


Figura 1.10 Sensori a base di nanotubi di carbonio. (a) array di quattro micro-elementi, (b) schema del sensore (c) immagine SEM dei nanotubi del sensore

Un altro approccio per sensori basati su CNT è quello di usare i nanotubi come supporto per nanoparticelle metalliche (Figura 1.11). Cluster metallici agiranno come siti reattivi per l'adsorbimento di molecole di gas. Quando una molecola viene adsorbita sui cluster, la carica sarà donata o ricevuta e quindi sarà condizionato il trasporto di elettroni nei nanotubi. Il principale vantaggio rispetto ai sensori basati solo su CNT è la possibilità di regolare la sensibilità chimica e la selettività per i diversi composti variando il tipo di metallo. Nanotubi funzionalizzati con nanoparticelle di palladio presentano una maggiore sensibilità verso l'idrogeno [23] e calcoli teorici suggeriscono che i nanocluster di alluminio possono aumentare la selettività verso l'ammoniaca [24]. Star et al. recentemente hanno riportato degli esperimenti

di SWCNT combinati con 18 differenti metalli per l'individuazione di H₂, CH₄, CO e H₂S [25].

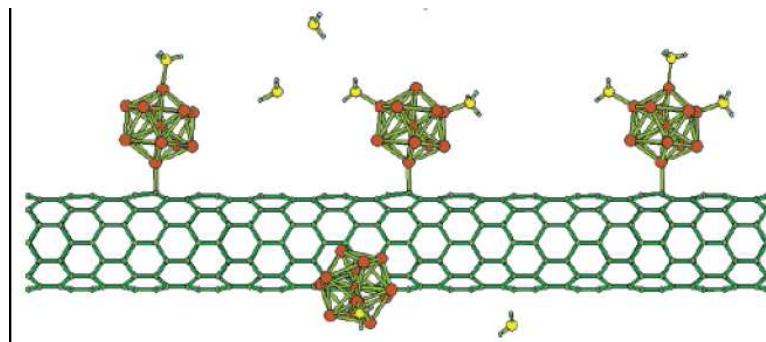


Figura 1.11 Schema di cluster Al-CNT per l'utilizzo come sensori di gas [25]

Bibliografia

1. M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke, and D. C. Meyer, *Nature* 444, 286 (2006)
2. H.-J. Freund, *Surface Science* 500, 271 (2002)
3. S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991)
4. L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.* 26, 88 (1952)
5. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* 32, 335 (1976)
6. A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J. B. Nagy, *Materials* 3, 3092 (2010)
7. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (World Scientific Publishing Company, 1998).
8. P.-W. Chiu, PhD Thesis (Fakultat für Physik der Technischen Universität München, 2003)
9. H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, and C. Z. Gu, *Phys. Rev. Lett.* 95, 086601 (2005)
10. W. A. de Heer, *MRS bulletin*, 281 (2004)
11. H. Dai, *Surface Science* 500, 218 (2002)
12. P. G. Collins and P. Avouris, *Scientific American*, 62 (2000)
13. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, *Science* 280, 1744 (1998)
14. C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, *Appl. Phys. A* 74, 363 (2002)
15. A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. K. Anderson, A. Zettl, and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* 84, 6082 (2000)
16. T. D. Yuzvinsky, W. Mickelson, S. Aloni, S. L. Konsek, A. M. Fennimore, G. E. Begtrup, A. Kis, B. C. Regan, and A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* 87, 083103 (2005)
17. C. Gomez-Navarro, P. J. De Pablo, J. Gomez-Herrero, B. Biel, F. J. Garcia-Vidal, A. Rubio, and F. Flores, *Nature Materials* 4, 534 (2005)
18. J. Robertson, *Materials Today* 47 (2004)
19. J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan, *Nano Lett.* 3, 929 (2003)
20. J. P. Novak, E. S. Snow, E. J. Houser, D. Park, J. L. Stepnowski, and R. A. McGill, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4026 (2003)
21. R. Ionescu, E. H. Espinosa, E. Sotter, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, and J.-C. Charlier, *Sensors and Actuators B: Chemical* 113, 36 (2006)

22. C. Bittencourt, A. Felten, E. H. Espinosa, R. Ionescu, E. Lobet, X. Correig, and J.-J. Pireaux, *Sensors and Actuators B: Chemical* 115, 33 (2006)
23. J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, *Advanced Materials* 13, 1384 (2001)
24. Q. Zhao, M. Buongiorno Nardelli, W. Lu, and J. Bernholc, *Nano Lett.* 5, 847 (2005)
25. A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, and J.-C. Gabriel, *J. Phys. Chem. B* 110, 21014 (2006)