

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Grafene: Proprietà, Sintesi e Applicazioni

Relatore:

Prof. Fabio Ortolani

Presentata da:

Dimitri Reali

Correlatore:

Dott. Luca Ortolani

Dott. Vittorio Morandi

Sessione II

Anno Accademico 2012/2013

ABSTRACT

Nel 2004 due Fisici dell'Università di Manchester, nel Regno Unito, hanno isolato per la prima volta un materiale dallo spessore di un singolo atomo: il *grafene*. Questo materiale, composto da un reticolo di atomi di carbonio disposti a nido d'ape, possiede interessanti proprietà chimiche e fisiche, tra le quali una elevata resistenza chimica e meccanica, un'eccellente trasporto termico ed elettrico ed una elevata trasparenza.

Il crescente fermento attorno al grafene ha suscitato un forte interesse a livello europeo, al punto che il 28 gennaio di quest'anno la Comunità Europea ha approvato i due più grandi progetti di ricerca mai finanziati in Europa. Tra questi il *Graphene Flagship Project* (www.graphene-flagship.eu) che coinvolge oltre 120 gruppi di ricerca da 17 Stati Europei e distribuirà nei prossimi anni 1,000 milioni di euro per lo sviluppo di tecnologie e dispositivi a base grafene.

Nel mio elaborato di Tesi ho seguito le ricerche del *gruppo grafene* dell'Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Bologna, approfondendo il funzionamento del sistema di sintesi di questo materiale chiamato *Chemical Vapour Deposition* e le tecniche sperimentali che permettono il trasferimento del grafene su substrati come il silicio, ma anche materiali polimerici flessibili come il PET, per la realizzazione di elettrodi conduttivi, trasparenti per applicazioni nell'elettronica flessibile.

Questa esperienza è stata molto importante per la mia formazione e mi ha dato modo di lavorare ad un soggetto di ricerca così attuale, importante e promettente come il grafene. Nutro personalmente grande passione e aspettativa per questo materiale e sono convinto che nel prossimo futuro la tecnologia del grafene saprà entrare nella vita quotidiana di tutti noi.

Indice

Introduzione	5
1 Grafene: carbonio bidimensionale	7
1.1 Struttura cristallina	7
1.2 Struttura elettronica	13
1.3 Proprietà fisiche del grafene	17
2 Metodi di produzione e di sintesi	23
2.1 Strategie per la Sintesi e la Produzione di Grafene	23
2.1.1 Esfoliazione Meccanica	23
2.1.2 Esfoliazione Chimica	25
2.1.3 Metodi fisici	27
2.2 CVD: Chemical Vapour Deposition	28
2.2.1 Sintesi per CVD	28
2.2.2 Trasferimento su substrati target	30
2.3 Caratterizzazione del grafene sintetizzato	31
2.3.1 Caratterizzazione morfologica al SEM	32
2.3.2 Caratterizzazione strutturale al TEM	33
3 Grafene: tra Potenzialità e Possibilità	37
4 Conclusioni	41

Introduzione

Durante il corso della storia, lo sviluppo tecnologico è stato il metro di misura del progresso ed ha scandito, con le sue innovazioni, il susseguirsi dei cambiamenti economici e sociali della comunità civile, scientifica e militare. Ogni epoca dell'uomo prende il nome da un materiale indispensabile, la cui scoperta o sfruttamento segna indiscutibilmente un cambiamento, a volte radicale, della struttura e dell'architettura socio-economica.

Dall'età della pietra, attraverso quella del rame, bronzo, ferro e acciaio, fino ai giorni nostri considerabili come *l'età del silicio*, il progresso scientifico e tecnologico ha influenzato progressivamente la nostra vita e le nostre abitudini. In ogni epoca la tecnologia rompe gli argini dell'immaginazione e della fantascienza, si evolve con le nostre necessità e rende possibile nel futuro ciò che era impossibile in passato.

Grazie allo sviluppo scientifico non solo siamo stati in grado di costruire degli artefatti che ci permettono di superare i nostri limiti fisici, ad esempio oggi possiamo parlarci, sentirci e guardarci ad enormi distanze in tempo reale, ma anche di edificare qualcosa di completamente nuovo, come il complesso mondo del *world wide web*, ormai un mondo virtuale e sconfinato che ha plasmato il nostro quotidiano profondamente e in modo del tutto trasversale.

In questo scritto mi prefiggo di introdurre un nuovo materiale, il grafene, isolato per la prima volta da due fisici dell'Università di Manchester, Andrei Geim e Konstantin Novoselov, che li ha portati a vincere il Premio Nobel per la Fisica nel 2010. Il grafene potrebbe segnare l'inizio di una nuova età portante il nome di uno degli elementi chimici più comuni, nonché suo costituente: il *carbonio*. Il grafene è infatti un allotropo del carbonio nel quale ogni atomo si lega a tre atomi adiacenti per formare una rete a nido d'ape dello spessore di un singolo atomo, particolarità che lo rende a tutti gli effetti un cristallo bidimensionale.

Il mio lavoro di tesi, riassunto in questo manoscritto, si prefigge di introdurre il lettore a questo materiale, descrivendo le sue proprietà fisiche e mostrando alcuni dei metodi sperimentali con i quali il grafene viene sintetizzato. In particolare vedremo in dettaglio la tecnica sperimentale di sintesi chiamata *Chemical Vapour Deposition* e il successivo trasferimento del grafene prodotto su diversi substrati adatti per la sua caratterizzazione e il suo sfruttamento tecnologico. L'attività descritta in questo manoscritto è stata osservata personalmente nel suo intero processo presso la sezione di Bologna dell'Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche, seguendo il lavoro del Dott. Luca Ortolani e del Dott. Vittorio Morandi, del gruppo di ricerca sul grafene.

GRAFENE: CARBONIO BIDIMENSIONALE

1.1 Struttura cristallina

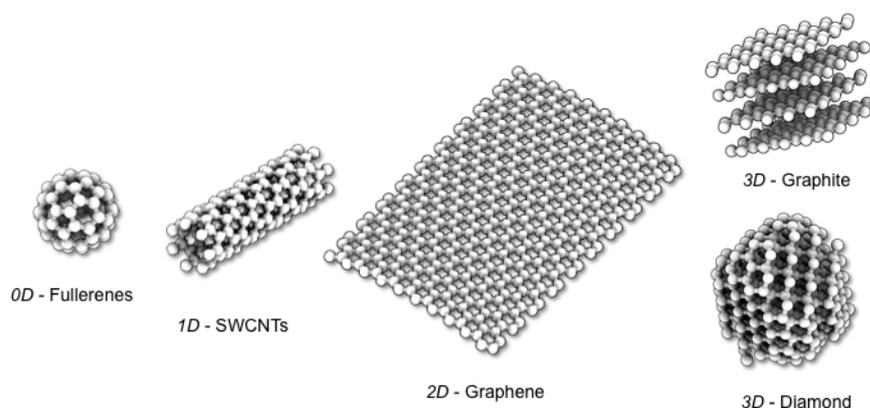


Figura 1.1: Rappresentazione grafica della struttura atomica delle forme allotropiche del carbonio. Da sinistra a destra: “0D” Fullerene, “1D” Nanotubo di Carbonio a strato singolo (Single Walled Carbon Nano-Tube), “2D” Grafene.

Il carbonio è stato un elemento fondamentale nell'evoluzione tecnologica dell'uomo. Le diverse forme con cui si presenta sono sorprendentemente diverse tra di loro e sono state sfruttate per le loro altrettanto diversificate proprietà. Oltre alle forme macroscopiche generalmente conosciute, come la grafite o il diamante, il carbonio è anche in grado di formare nano-strutture molto diverse, schematizzate in Figura 1.1. Queste strutture hanno proprietà fisiche così particolari che si possono descrivere come puntiformi, bidimensionali o tridimensionali. Ecco che allora possiamo considerare i *fullereni*, sfere cave di carbonio, come strutture 0-dimensionali, i *nanotubi* di carbonio, vere e proprie strutture tubolari approssimabili a dei segmenti, come strutture 1-dimensionali, il *grafene* come un piano bidimensionale, la grafite, il carbone o il diamante come solidi tridimensionali. La formazione di strutture così diverse tra loro con proprietà fisico-chimiche così differenti è

da attribuire ai diversi tipi di legame chimico con cui gli atomi di carbonio sono in grado di legarsi tra di loro [1].

Il carbonio ha sei protoni e sei elettroni, due dei quali sono molto legati e occupano l'orbitale $1s$, mentre gli altri quattro, quelli di valenza, occupano parzialmente gli orbitali $2s$ e $2p$. Questi due orbitali hanno energie molto simili e gli elettroni che li occupano possono muoversi tra di essi molto facilmente, generando così il fenomeno dell'ibridizzazione, fenomeno nel quale gli orbitali atomici $2s$ e $2p$ si “fondono” e le funzioni d'onda degli elettroni che li occupano si “mischiano”; in particolare, quando un elettrone dell'orbitale $2s$ si “mischia” con n elettroni dell'orbitale $2p$ si parla di *ibridizzazione sp^n* . La possibilità di ibridizzarsi in modo diverso porta il carbonio a formare le diverse strutture che sono state menzionate in precedenza.

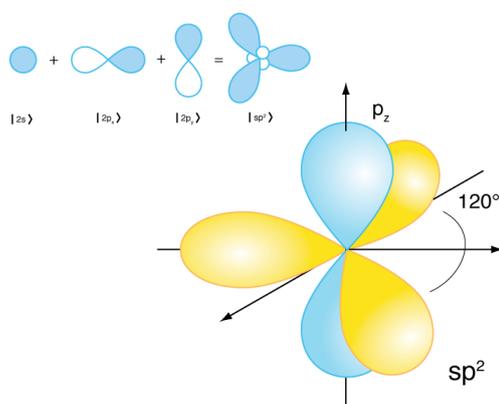


Figura 1.2: Rappresentazione grafica degli orbitali ibridizzati sp^2

Quando c'è ibridizzazione sp^1 , cioè quando un solo orbitale $2s$ si meschia con uno $2p$, l'orbitale ibrido può instaurare un forte legame covalente con un altro atomo identico, creando la base per una catena di legami tutti uguali; questo è il caso del *carbyne*, teoricamente il materiale più duro disponibile, allotropo trovato per ora solo nella polvere interstellare. Nel caso in cui due orbitali $2p$, che possiamo chiamare $2p_x$ e $2p_y$, si uniscono ad un orbitale $2s$, siamo in ibridazione sp^2 , in cui ogni atomo ha a disposizione tre legami σ sul piano x - y con cui può formare un reticolo a nido d'ape e in cui, solitamente, gli orbitali p_z si uniscono in un legame π delocalizzato sopra e sotto il piano x - y . Questo è il caso della grafite, nella quale tanti reticoli bidimensionali a nido d'ape sono tenuti insieme uno sull'altro tramite una debole interazione di Van der Waals [2].

Il legame formato dagli orbitali sp^2 è quello che origina le nanostrutture di fullereni, nanotubi e del grafene, che sarà oggetto di questa relazione e del quale discuteremo in dettaglio nelle prossime sezioni. Nell'ultima configurazione, quella d'ibridizzazione sp^3 , gli orbitali si dispongono a tetraedro e l'atomo di carbonio così ibridizzato può legarsi fortemente ad altri quattro atomi, formando un cristallo cubico. Questo è il caso del diamante.

Una configurazione molto interessante, come già affermato, è quella in cui gli atomi sono ibridizzati sp^2 . In questo caso, come abbiamo già detto, gli atomi di carbonio possono legarsi in modo tale da formare un cristallo a nido d'ape del tutto bidimensionale. Questo cristallo prende il nome di *grafene* e può essere visto come elemento costituente le altre strutture quali

fullerene, nanotubi e la stessa grafite. È proprio da questo materiale, la grafite, che nel 2004 i fisici Andrei Geim e Kostantin Novoselov riescono a isolare un piano di grafene e a misurarne le proprietà elettriche, vincendo così il Premio Nobel per la Fisica nel 2010. Dal 2004 in avanti, nonostante la struttura elettronica del grafene venisse già discussa teoricamente dagli anni '50 [4, 5], la sperimentazione sul grafene è attiva e coinvolge ogni anno un numero crescente di studiosi e centri di ricerca di tutto il mondo.

Reticolo cristallino a nido d'ape

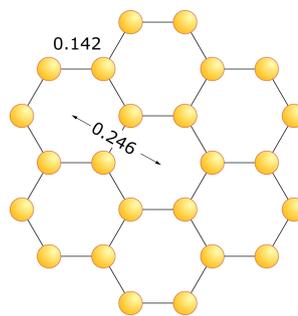


Figura 1.3: Reticolo cristallino a nido d'ape. Ogni atomo di carbonio ha tre legami con gli atomi adiacenti, con una lunghezza di legame di $d = 1,42 \text{ \AA}$. Questi esagoni, simili a quelli della molecola di benzene, hanno una distanza centro-centro di $2,46 \text{ \AA}$

Il reticolo cristallino del grafene presenta una struttura esagonale a nido d'ape (Figura 1.3), in cui ogni atomo è in grado di legarsi a tre atomi adiacenti, posti a 120° l'uno dall'altro, con distanza interatomica $d = 1,42 \text{ \AA}$ e distanza centro-centro di $2,46 \text{ \AA}$. Per illustrare il reticolo cristallino del grafene abbiamo bisogno di alcuni strumenti matematico-geometrici che ci aiutino a descrivere la disposizione spaziale degli atomi nei solidi cristallini [3].

Introduciamo quindi il concetto di *reticolo di Bravais*, un insieme infinito di punti aventi una disposizione geometrica fissa, regolare e periodica nello spazio. Se poniamo l'origine cartesiana su di uno qualsiasi di questi punti, ogni altro punto è individuato da un vettore posizione. Creiamo dunque una base di vettori che, tramite una combinazione lineare, ci permettano di identificare ogni punto del reticolo [2]. Questi vettori sono detti *vettori primitivi*.

Nel caso di un cristallo bidimensionale i vettori primitivi sono due e li chiamiamo \mathbf{a} e \mathbf{b} . In questo modo definiamo matematicamente il reticolo di Bravais semplicemente come l'insieme \mathbf{R} dei vettori $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b}$, con n_1 e n_2 interi, e siamo in grado di identificare anche una *cella primitiva*, un volume di spazio che, traslato attraverso tutti i vettori del reticolo di Bravais, lo riempie completamente senza sovrapposizioni e senza lasciare spazi vuoti.

Come possiamo vedere in Figura 1.4, a seconda di come sono tra di loro disposti i primitivi abbiamo diversi possibili cristalli con geometrie e simmetrie differenti; in due dimensioni ne esistono cinque: quadrato, rettangolare, rettangolare centrato, esagonale e obliquo.

Il reticolo a nido d'ape non può essere ricondotto ai semplici casi mostrati in Figura 1.4 poiché non soddisfa la definizione di nessuno dei reticoli di Bravais possibili. Il reticolo del

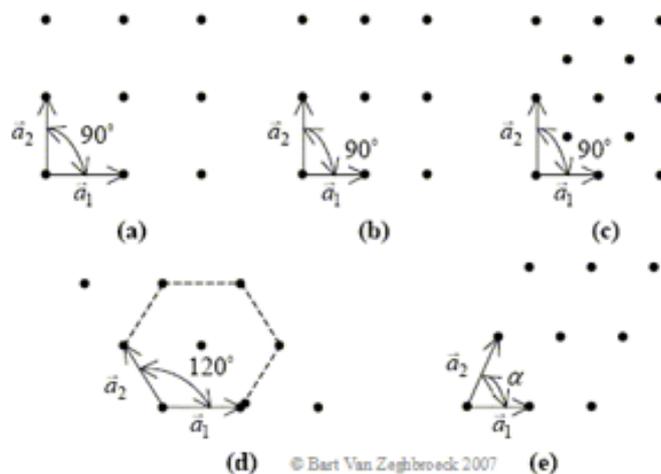


Figura 1.4: I cinque reticoli di Bravais per il cristallo bidimensionale: a) quadrato; b) rettangolare; c) rettangolare centrato; d) esagonale; e) obliquo. a e b sono i vettori primitivi e α è l'angolo tra di loro.

grafene appartiene ad una diversa classe di reticoli detti *reticoli cristallini*, che possono essere costruiti a partire da un reticolo di Bravais, con l'aggiunta di una "base", che in questo caso è rappresentata da due atomi di carbonio C_1 e C_2 e dai vettori primitivi a e b , che sono indicati in Figura 1.5. Nel caso del grafene tra i due primitivi c'è un angolo di 120° . Il reticolo di Bravais che è più simile al reticolo del grafene è quello esagonale, ma non è identico, presenta infatti un nodo in più al centro dell'esagono (cfr. Figura 1.3).

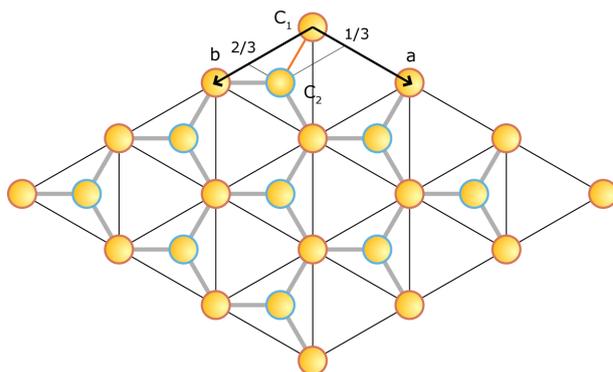


Figura 1.5: Struttura del grafene. I punti evidenziati dallo stesso colore sono punti equivalenti appartenenti allo stesso reticolo; nell'immagine sono evidenziati anche i vettori primitivi C_1 e C_2 .

Il reticolo a nido d'ape non è, quindi, un reticolo di Bravais; piuttosto può essere visto come la compenetrazione di due reticoli di Bravais esagonali (vedi Fig. 1.5, dove i due reticoli sono indicati con atomi di colore differente). Possiamo altrimenti considerare un'estensione alla definizione di reticolo di Bravais, introducendo quello che viene chiamato *reticolo*

cristallino, costituito in questo caso da un reticolo di Bravais esagonale e da una *base* di due atomi di carbonio ($C1$ e $C2$ in Fig. 1.5), posti nell'origine del sistema di riferimento e nella posizione $1/3\mathbf{a}, 2/3\mathbf{b}$, rispetto ai vettori di base \mathbf{a} e \mathbf{b} , con $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = \sqrt{3}d$.

Reticolo Reciproco

Ci occorre ora un altro strumento matematico per descrivere il cristallo in modo completo che, come vedremo successivamente, ci tornerà utile nell'analisi degli esperimenti di diffrazione e d'interferenza di elettroni in microscopia elettronica in trasmissione (TEM). Come abbiamo già detto, i reticoli di Bravais sono approssimabili ad insiemi di punti nello spazio aventi una determinata regolarità e periodicità geometrica. Siamo interessati ad estrarre un'informazione legata proprio alla periodicità con cui, scelta una determinata direzione nel reticolo, incontriamo la stessa disposizione spaziale di punti. Vogliamo dei dati che, per ogni direzione scelta a partire da un nodo di base, ci indichino la *frequenza spaziale* con cui ritroviamo la stessa sequenza di punti nel reticolo di Bravais.

Questo nuovo insieme non è altro che un insieme di punti che costruiamo a partire dal reticolo di Bravais (che chiamiamo *reticolo diretto*). Questi punti si dispongono in un nuovo reticolo, chiamato *reticolo inverso*, e la loro distribuzione spaziale definisce la frequenza spaziale con cui incontriamo una certa struttura periodica, lungo una determinata direzione, del reticolo di Bravais.

La relazione tra reticolo di Bravais e l'associato reticolo inverso è analoga alla relazione che c'è tra un dato insieme di onde sinusoidali, regolari nel tempo, e l'insieme delle frequenze temporali delle suddette onde regolari. È possibile infatti identificare nel reticolo di Bravais la distanza tra un punto di base e un punto geometricamente equivalente, in modo analogo a come si definisce la lunghezza d'onda come la distanza tra due creste di una sinusoide. A questo punto è evidente la simmetria tra frequenza temporale di un'onda e frequenza spaziale dei punti nel cristallo. Matematicamente il reticolo reciproco è generato dai vettori reciproci \mathbf{a}^* e \mathbf{b}^* , definiti dalle relazioni standard:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (1.1)$$

$$\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0 \quad (1.2)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1 \quad (1.3)$$

$$\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1 \quad (1.4)$$

I vettori che soddisfano queste relazioni sono mostrati in Figura 1.6 e i loro moduli a^* e b^* sono legati a quelli dei vettori reali $a = |\mathbf{a}|$ e $b = |\mathbf{b}|$ dalle relazioni:

$$a^* = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{a} \quad (1.5)$$

$$b^* = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{b} \quad (1.6)$$

in questo modo le combinazioni lineari dei vettori \mathbf{a}^* e \mathbf{b}^* generano tutti i punti nel reticolo reciproco.

Per indicizzare i punti nel reticolo inverso e per indicare le famiglie di piani con uguale distanza nel reticolo reale è comune utilizzare gli *indici di Miller* [2]. Una famiglia di piani reticolari è determinata da tre numeri interi h, k, l , detti appunto indici di Miller, che vengono

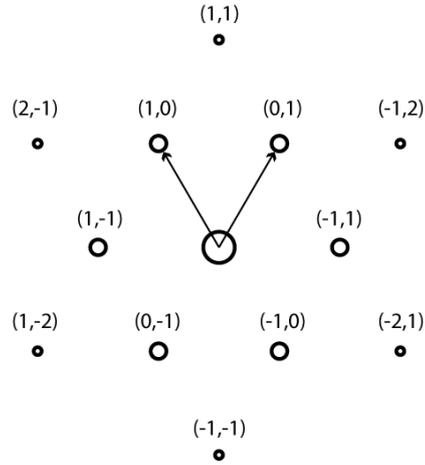


Figura 1.6: Reticolo reciproco del reticolo cristallino a nido d'ape. I punti sono individuati da due indici di Miller.

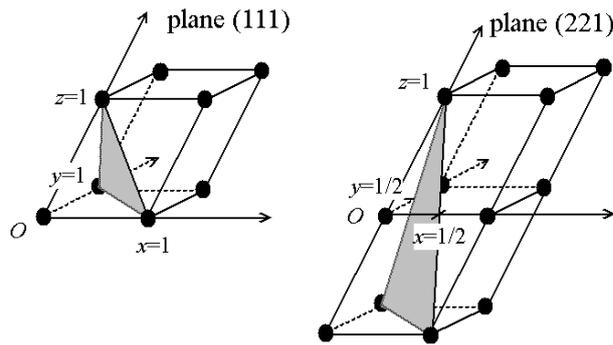


Figura 1.7: Esempi di come determinare gli indici per un piano utilizzando le intercette con gli assi; a sinistra (111), a destra (221)

indicati con (hkl) . Ogni indice denota un piano: gli indici (hkl) rappresentano un vettore $1/ha + 1/kb + 1/lc$ nel reticolo diretto che è perpendicolare al piano che intercetta i punti $1/h$, $1/k$ e $1/l$. Ciò significa che questi indici sono proporzionali agli inversi delle intercette del piano. La distanza interplanare d_{hkl} sarà uguale alla distanza normale tra la superficie del dato piano con l'origine. Nello spazio reciproco la famiglia di piani (hkl) corrisponde al vettore $\mathbf{t}_{hkl} = (h, k, l)$, che è perpendicolare alla famiglia di piani e ha modulo t è inversamente proporzionale alla distanza interplanare secondo la relazione:

$$t_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1.7)$$

In Figura 1.7 sono indicati due esempi di come determinare gli indici per i piani (111) e (221) utilizzando le intercette con gli assi. Ovviamente nel caso del grafene due indici saranno sufficienti a spazzare tutto il reticolo bidimensionale. La Figura 1.6 mostra il reticolo reciproco del reticolo a nido d'ape identificato dagli indici di Miller.

1.2 Struttura elettronica

La struttura atomica a nido d'ape del reticolo cristallino conferisce al grafene proprietà elettroniche uniche. Dal 2004 ad oggi l'interesse scientifico per il grafene è andato via via aumentando e numerose aziende e centri di ricerca stanno confermando con prove sperimentali le proprietà chimiche e fisiche che già venivano teorizzate a partire dagli anni '50 [4, 5].

Proprio per il fatto che l'analisi sperimentale è ancora "giovane", è molto difficile descrivere in modo esaustivo e approfondito tutte le particolarità e le proprietà fisiche e chimiche del grafene che sono di fatto oggetto di studio e, a volte, dibattito quotidiano. In questa sezione mi limiterò a descrivere brevemente le basi della sua struttura elettronica a bande.

Bande energetiche nei materiali

Nei solidi, cristallini o non, i livelli energetici sono divisi in bande di energia e non in livelli discreti come nel caso di atomi singoli. Le bande possono essere pensate come l'insieme di tutti i livelli energetici degli elettroni che circondano ogni atomo. A causa della distanza ravvicinata degli atomi in un solido e alla grande densità (in un solido abbiamo circa 10^{23} atomi per cm^3), il principio di esclusione di Pauli non permette agli elettroni di atomi vicini di avere livelli energetici identici e questi assumeranno energie leggermente diverse.

Una descrizione approfondita della struttura a bande nei solidi cristallini, richiede lo studio dei potenziali periodici degli atomi nel materiale, attraverso l'introduzione di funzioni d'onda periodiche per gli elettroni, chiamate *funzioni di Bloch* [2], che va oltre lo scopo di questo scritto. Qui basterà osservare che il risultato è che i livelli energetici si raggruppano in bande dense separate da zone energetiche proibite, cioè da insiemi di livelli energetici che gli elettroni non possono avere, chiamate *band gaps*.

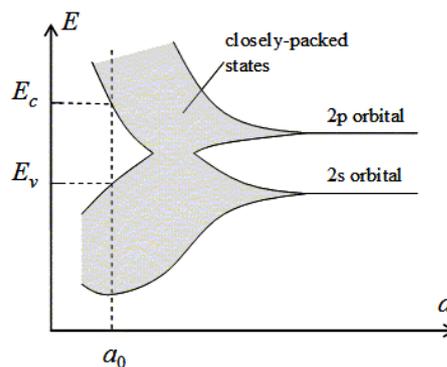


Figura 1.8: Bande energetiche del diamante in relazione alla distanza reticolare

Per meglio capire questo concetto si osservi il grafico di Figura 1.8, che illustra l'effetto sugli elettroni, e quindi sulla loro energia, di una configurazione cristallina periodica. Nel grafico vengono mostrati i livelli energetici degli elettroni in un cristallo di carbonio, in questo caso il diamante, in funzione della distanza tra gli atomi nel materiale, indicata con a . Un atomo di carbonio isolato possiede sei elettroni che occupano in coppie gli orbitali $1s$, $2s$ e, parzialmente, il $2p$ come meglio spiegato nella Sezione 1.1.

In figura viene mostrata l'energia degli elettroni negli orbitali $2s$ e $2p$ (l'energia dell'orbitale $1s$, maggiormente legato al nucleo, viene trascurata). Più la costante reticolare si riduce, più notiamo una sovrapposizione delle funzioni d'onda che atomi adiacenti possono occupare. Questo porta ad una separazione dei livelli energetici, in rispetto del principio di esclusione di Pauli, ognuno dei quali si "espande" a formare una "banda" di livelli disponibili ad essere occupati dagli elettroni.

Fissiamo una distanza di equilibrio a_0 , solitamente dell'ordine di qualche Å nei comuni cristalli, e immaginiamo di inserire uno ad uno gli elettroni nel reticolo. Il primo occuperà lo stato più basso, il secondo lo stato successivo e così via, fino ad arrivare al livello di E_v . A questo punto l'elettrone successivo non potrà andare nello stato subito superiore ad E_v , perché, come si vede nella figura, c'è un "buco" (*gap*) energetico, uno spazio vuoto sino al valore E_c . Gli elettroni aventi energia superiore ad E_v di conseguenza dovranno avere valori pari a E_c o superiori. I valori energetici tra E_v ed E_c sono quindi proibiti e costituiscono un *band gap*, un insieme di livelli energetici che gli elettroni non possono avere.

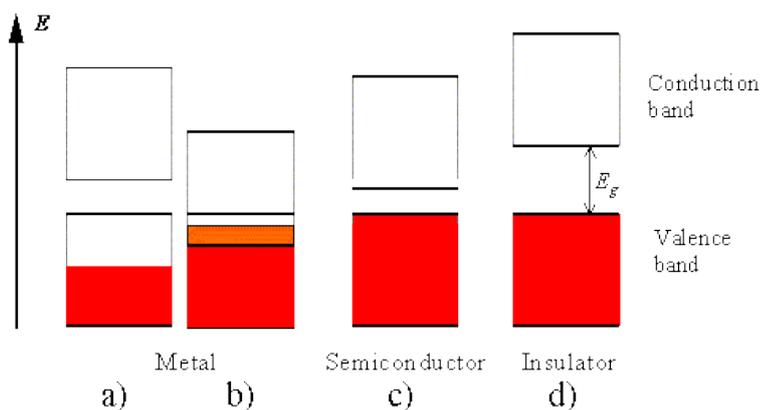


Figura 1.9: Possibili diagrammi a bande per un solido. *a)* banda semioccupata, *b)* due bande sovrapposte, *c)* banda piena e banda vuota separate da un piccolo band gap *d)* banda piena e banda vuota separate da un grande band gap.

Il livello più alto di energia posseduta dagli elettroni, in condizioni di equilibrio viene chiamato *energia di Fermi*. L'occupazione parziale o totale delle bande e la dimensione del bandgap tra di esse sono elementi chiave per descrivere il comportamento di un materiale e sono indispensabili, di conseguenza, per definirlo come metallo, conduttore o isolante.

Quando applichiamo una differenza di potenziale ai capi di un materiale, forniamo energia agli elettroni. Se questi elettroni sono in grado di riceverla, cioè se sono in grado di salire ad un livello energetico più alto, possono utilizzarla per muoversi nel cristallo acquisendo dunque una certa energia cinetica e contribuendo alla conduzione elettrica nel materiale.

Si osservi a questo punto la Figura 1.9, in cui vengono mostrate le strutture a bande semplificate dei casi più significativi. Quando l'energia di Fermi cade all'interno di una banda semipiena, come nel caso *a)*, se forniamo energia agli elettroni questi possono sicuramente acquisirla e dunque partecipare alla conduzione. Nel caso *b)*, in cui viene mostrato il

diagramma di una famiglia di materiali per i quali il livello E_c è più basso di E_v , le due bande si compenetrano e gli elettroni sono comunque liberi di muoversi e partecipare alla conduzione elettrica. Queste due casistiche sono tipiche dei metalli, ossia dei noti conduttori comuni come ferro, rame, argento, oro, ecc.

Negli altri casi, invece, l'energia di Fermi cade in un band gap, in una zona ad energia proibita. Se questo band gap è piccolo, come nel caso *c*), fornendo sufficiente energia gli elettroni possono essere in grado di superarla e dunque partecipare alla conduzione elettrica, se pur con meno efficacia rispetto ai casi precedenti. Questo è il caso dei semiconduttori, come il silicio.

Viceversa nel caso *d*) in cui il bandgap è grande (rispetto in generale all'energia che comunemente possiamo offrirgli) gli elettroni non sono in grado di saltare alla banda sovrastante e non ricevono quindi l'energia necessaria a muoversi nel cristallo, ergo a condurre corrente. Questo è il caso degli isolanti, come il vetro o il legno. Solitamente la banda immediatamente superiore al livello di Fermi prende il nome di *banda di conduzione*, mentre quella inferiore di *banda di valenza*.

Struttura a bande e conduzione elettrica nel grafene

Quanto detto nella sezione precedente per descrivere la conduzione degli elettroni in un materiale è necessario considerare la loro *quantità di moto* e l'interazione con gli atomi del reticolo cristallino.

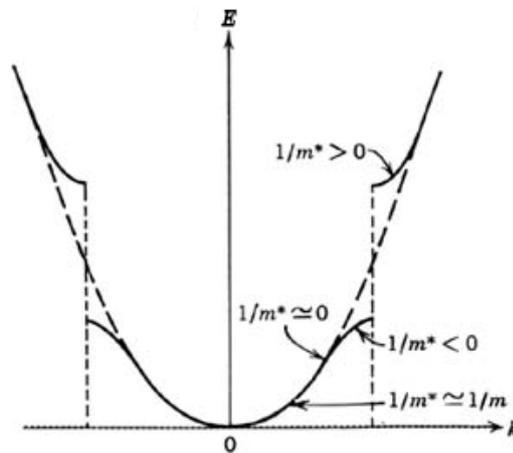


Figura 1.10: Relazione tra curvatura e massa efficace nel grafico $E(k)$.

Pensiamo prima al caso più semplice che possiamo considerare, quello in cui, quando applichiamo una differenza di potenziale ai capi del materiale, gli elettroni sono liberi di muoversi e sfruttano tutta l'energia potenziale per aumentare la propria velocità e quantità di moto. Se indichiamo con k la quantità di moto degli elettroni, l'energia cinetica di questi sarà in generale $E(k)$ funzione di questa quantità. In Figura 1.10 possiamo vedere il grafico di $E(k)$ nel caso generale di un materiale dotato di bandgap. Per semplificare al limite la trattazione, possiamo considerare che l'energia degli elettroni sia dotata solo della componente cinetica:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2m} \quad (1.8)$$

Nel grafico osserviamo che la linea tratteggiata indica un andamento parabolico per $E(k)$, come indicato dall'eq. 1.8, ma in certe regioni $E(k)$ si discosta da questo andamento, ad indicare, in un generico materiale, interazioni con il reticolo cristallino, o tra gli stessi elettroni, capaci di modificarne l'energia. In particolare, è interessante osservare come si modifica la curvatura del grafico di $E(k)$ nelle diverse regioni, infatti la curvatura della funzione energia risulta essere proporzionale alla *massa* dell'elettrone:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{1}{m} \quad (1.9)$$

Nel caso di un elettrone libero, la cui energia cinetica sia descritta dall'eq. 1.8, la massa è un termine costante uguale alla massa $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg dell'elettrone a riposo. Il fatto che la curvatura del grafico in Fig. 1.10 non sia costante non significa quindi che la massa m_0 dell'elettrone si modifica, ma bensì che il moto dell'elettrone varia come se variasse il suo valore di massa. Questo comportamento ci costringe ad introdurre il concetto di *massa efficace* m^* , una grandezza che ci aiuta a descrivere le interazioni fra gli elettroni e il reticolo cristallino del materiale nel quale si muovono.

Una massa efficace maggiore indica che la variazione di quantità di moto di un elettrone, per un determinato incremento di energia fornitogli, sarà minore di quella che potrebbe ottenere un elettrone con massa minore. Questo semplice ragionamento chiarisce il fatto che nelle regioni energetiche in cui la curvatura di $E(k)$ è grande la *mobilità* degli elettroni è limitata e la *conducibilità* del materiale sarà inferiore. In generale un buon conduttore, dotato di portatori di carica di elevata mobilità, sarà caratterizzato da bande energetiche che, nei pressi dell'energia di Fermi, sono praticamente rettilinee e prive di curvatura, proprio come avviene per il grafene che vedremo tra poco.

Si osservi la Figura 1.11, in cui è rappresentata la forma delle bande energetiche del grafene. Da questa figura è possibile capire come la particolare struttura cristallina del grafene si rifletta in un'altrettanto particolare struttura a bande. Le bande del grafene, come vediamo, si toccano in una zona degenere, i vertici delle cosiddette zone di Brillouin formata da sei singoli punti. Questi sei punti definiscono una zona avente energia pari all'energia di Fermi e rappresentano di fatto il band gap tra le due bande che risulta nullo. Il grafene è quindi un *semimetallo* o *semiconduttore a gap zero*, una configurazione dove banda di conduzione e banda di valenza si toccano, nei sei punti indicati.

Ponendo l'attenzione sugli elettroni responsabili della conduzione, cioè quelli vicini all'energia di Fermi, notiamo che la banda che li ospita è di forma conica. Dato che la curvatura di questa banda è zero, ricordando la relazione tra curvatura e massa efficace discussa in precedenza, abbiamo che nel grafene i portatori di carica si comportano come se fossero praticamente dotati di massa efficace nulla. Come già evidenziato, la mobilità dei portatori di carica in un materiale è inversamente proporzionale alla loro massa efficace: nel caso del grafene, essendo questi liberi di muoversi come particelle prive di massa, avranno quindi una mobilità estremamente elevata, rendendo il grafene un eccellente conduttore elettrico (e termico, come vedremo brevemente nel seguito).

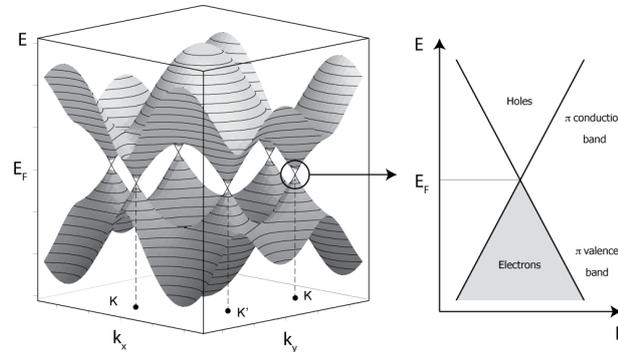


Figura 1.11: Struttura a bande del Grafene. La superficie di Fermi si riduce a sei punti K e K' , dove la banda sovrastante e sottostante si uniscono. Attorno all'energia di Fermi, le bande hanno forma conica. I portatori di carica che si muovono con un'energia vicina a quella di Fermi si comporteranno come particelle non massive.

1.3 Proprietà fisiche del grafene

Nelle precedenti sezioni abbiamo visto come la particolare struttura atomica del grafene, con atomi di carbonio legati in un reticolo a nido d'ape, sia all'origine della peculiare struttura a bande di questo materiale. In particolare abbiamo visto come la forma conica delle bande di energia del grafene renda i portatori di carica in questo cristallo come particelle di massa efficace nulla, liberi di muoversi nel reticolo senza subire interazioni significative con gli atomi. Queste caratteristiche rendono teoricamente il grafene uno dei materiali con la *mobilità* elettronica più alta esistente in natura.

A livello sperimentale il grafene si discosta di tanto da questi limiti teorici, poiché il materiale analizzato in laboratorio presenta spesso difetti reticolari, anche in numero significativo, e tipicamente i processi necessari alla sua sintesi lasciano diverse contaminazioni chimiche sulla sua superficie, tutti fattori che rendono il materiale prodotto con processi differenti significativamente diverso dal punto di vista delle proprietà chimiche o fisiche. Nonostante questo, esistono ormai numerosissimi risultati sperimentali che hanno permesso di verificare molte delle aspettative teoriche. In questa sezione proverò ad elencare brevemente le principali proprietà elettroniche, fisiche e optoelettroniche.

Proprietà elettriche ed elettroniche

Fin dai primi esperimenti del 2004 il grafene è stato isolato sotto forma di foglietti supportati su substrati di silicio ricoperti di ossido di silicio. Da subito risulta che la presenza del substrato di ossido di silicio, spesso inevitabilmente ricoperto di un sottile velo di contaminanti (acqua, idrocarburi dall'atmosfera, ecc...) che interagiscono con gli atomi di carbonio del reticolo del grafene, può modificarne le proprietà anche in modo significativo. È in questa configurazione sperimentale che il grafene è comunque stato caratterizzato per le sue proprietà di trasporto elettronico, dimostrando una conduzione *ambipolare*, ovvero ad opera, indifferentemente, di elettroni e lacune [6], con una mobilità elettronica fino a $40,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [7] indipendentemente dalla temperatura a cui viene effettuata la misura.

Per comprendere le eccellenti proprietà di conduzione del grafene, questo valore di mobilità dei portatori di carica deve essere confrontato, ad esempio, con il valore del silicio utilizzato nei comuni dispositivi elettronici, il quale difficilmente supera i

$1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Rispetto al silicio, nel grafene la mobilità dei portatori è praticamente indipendente dalla concentrazione degli stessi e dal livello di drogaggio, caratteristiche essenziali nella realizzazione di sistemi capaci di grande velocità di commutazione, di sostenere correnti elevate o che necessitano di dissipare alte potenze [8].

Esperimenti successivi hanno poi dimostrato che l'assenza di un substrato, nel caso di cristalli di grafene sospesi tra due elettrodi, permette di ottenere, a temperatura ambiente, valori di mobilità vicini al limite teorico di $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, superiore a quello di $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ previsto per i nanotubi di carbonio [8].

Proprietà termiche

Comunemente nei materiali la buona conduzione elettrica si associa, come nel caso dei metalli, ad una buona conduzione termica. Solitamente infatti i portatori di carica sono anche responsabili di mediare e trasportare le vibrazioni collettive del reticolo cristallino, legate alle variazioni di temperatura e quindi all'eccitazione termica, da un capo all'altro del materiale. Nella sezione precedente abbiamo visto le eccellenti proprietà di conduzione elettrica del grafene, e numerosi dati sperimentali hanno confermato anche l'eccellente conduzione termica di questo materiale. La conducibilità termica a temperatura ambiente del grafene è stata misurata essere tra $(4,84 \pm 0,44)$ e $(5,30 \pm 0,48) 10^3 \text{ W/mK}$ [9], valori più grandi rispetto a quelli misurati per i nanotubi di carbonio $(3,5 \cdot 10^3) \text{ W/mK}$ o il rame $(0,401 \cdot 10^3) \text{ W/mK}$.

Rispetto a questi materiali, tutti dal comportamento metallico ed anche ottimi conduttori elettrici, dobbiamo però specificare che il grafene presenta alcune similitudini con il comportamento dei semiconduttori, nei quali, ad alta temperatura, il trasferimento del calore non viene più mediato principalmente dai portatori di carica, ma dalle stesse vibrazioni collettive del reticolo cristallino. Tra i migliori conduttori termici, ma pessimi conduttori elettrici, troviamo ad esempio il diamante, con una conducibilità termica comunemente tra i 900 e i 2320 W/mK [10], comunque inferiore a quella del grafene.

Proprietà Meccaniche

Relativamente alle proprietà meccaniche, un foglio di grafene si comporta similmente ad un foglio di carta: quando proviamo a tirarlo lungo il piano questo offre una notevole resistenza, ma basta una leggera folata di vento per alzarlo e farlo piegare su se stesso. Il grafene infatti non è solo molto robusto, ma è anche estremamente leggero, con una densità di soli $0,77 \text{ mg/m}^2$ (si pensi che 1 m^2 di normale carta pesa circa 1000 volte tanto) e la struttura stessa del reticolo ne facilita la flessione. Un singolo strato di grafene, grande abbastanza da coprire un campo da calcio, peserebbe meno di 1 g. L'articolo d'annuncio del premio Nobel parlava della grande robustezza del grafene dicendo che un'ipotetica amaca da 1 m^2 sarebbe in grado di sostenere un gatto da 4 kg, pesando però solo come un suo singolo baffo [11].

Il grafene è dunque un materiale molto resistente. Solitamente questa proprietà si quantifica a partire dalla capacità di resistere agli sforzi meccanici: attraverso il *modulo di Young* o *modulo di elasticità longitudinale*, definito come il rapporto tra sforzo e deformazione, un valore misurabile sperimentalmente che ci dà un'idea sulla robustezza e deformabilità di un materiale, e ci dice quanto un materiale sia in grado di deformarsi prima della rottura. Nel 2008 questa grandezza è stata misurata per un campione di grafene ottenuto tramite esfoliazione meccanica (vedi Cap. 2), con un valore intorno ad 1TPa [12, 13]. Uno studio più recente del 2012, in cui si effettua la misura in modo differente, sfruttando la spettroscopia *Raman* [14], riporta un valore del modulo di Young di $(2,4 \pm 0,4) \text{ TPa}$ per uno strato singolo di grafene e di $(2,0 \pm 0,5) \text{ TPa}$ per uno strato doppio [15].

Confrontiamo questi dati del grafene con i dati relativi ai materiali più robusti comunemente utilizzati per la loro resistenza: l'acciaio Inox 430, comunemente usato in metalmeccanica, ha un modulo di Young di 0,2 TPa, il titanio di 0,196 TPa, il nickel di 0,214 TPa, il tungsteno di 0,4 TPa. È evidente come il grafene sia estremamente più resistente di questi materiali.

Proprietà Optoelettroniche

Quando si pensa ai materiali in carbonio si immaginano solitamente solidi completamente neri ed opachi, come la grafite o il carbone, ma il carbonio si presenta in natura anche in solidi trasparenti o quasi, come il diamante. Anche il grafene è un solido trasparente: un singolo foglio di grafene assorbe soltanto il 2,3% dello spettro luminoso. Non solo, questo ridotto assorbimento è indipendente dalla frequenza della radiazione, il che significa che il grafene non assorbe di preferenza particolari intervalli di radiazione, ma si lascia attraversare da tutte indistintamente [16].

Questa proprietà, unita alla straordinaria proprietà di trasporto elettrico, rendono il grafene potenzialmente molto interessante per applicazione optoelettroniche, ed in particolare come elettrodo trasparente e conduttivo.

Confrontiamo il grafene con un altro materiale trasparente e conduttivo, per capire quali sono i suoi punti di forza e di debolezza. Il materiale più significativo con cui fare un paragone è di certo l'ossido di indio-stagno ITO: *Indium Tin Oxide*, che è certamente quello più comunemente usato in questo campo. In Fig. 1.12 [17] è possibile vedere un grafico in cui si paragona la *trasmissione* (funzione inversa dell'assorbimento) dei materiali trasparenti e conduttivi più comunemente usati.

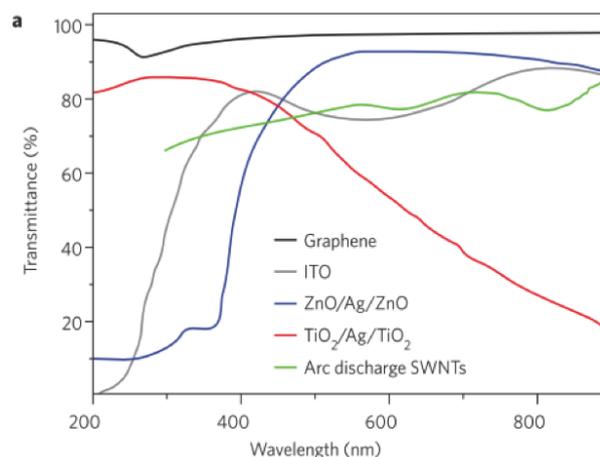


Figura 1.12: Grafico della trasmittanza dei più comuni materiali trasparenti e conduttivi, in relazione alla lunghezza d'onda della radiazione incidente.[17]

ITO viene a tutt'oggi sfruttato come elettrodo conduttivo nei rivestimenti degli schermi a cristalli liquidi e negli schermi a LED, OLED, tattili ecc, con ottimi risultati. I dispositivi costruiti con questo materiale, nonostante siano molto performanti dal punto di vista della

conduttività e della trasparenza, soffrono però diverse limitazioni, tra le quali l'elevato costo di produzione dovuto alla scarsità in natura di indio, la grande sensibilità ad ambienti acidi e basici e l'elevata fragilità meccanica [18, 19, 20]. A differenza del grafene, infatti, ITO è rigido e fragile. Queste debolezze potrebbero essere superate dal grafene che, oltre ad essere trasparente e conduttivo, è molto più resistente agli urti e alle alte temperature e, soprattutto, è flessibile.

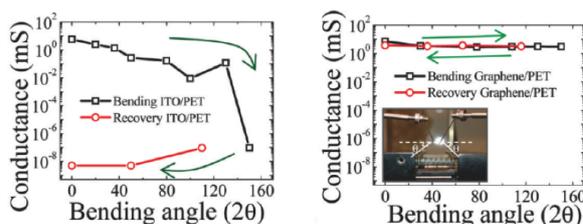


Figura 1.13: Grafici della conduttanza in relazione all'angolo di piegatura per ITO (a sinistra) e grafene (a destra). La riga nera è relativa alla flessione mentre la riga rossa al rilascio e ritorno a configurazione orizzontale [21].

Si osservi a questo proposito l'immagine in Fig. 1.13: in questa figura si mostra come varia la conduttanza di un foglio singolo di grafene/PET e di un substrato di ITO/PET in relazione all'angolo di flessione [21]. Come si nota subito, dopo la flessione le proprietà conduttive del campione di ITO calano drasticamente; al contrario, il campione di grafene le mantiene quasi inalterate.

Il grafene dunque è a tutti gli effetti un conduttore flessibile. Per questa caratteristica, anche se i campioni oggi prodotti non hanno proprietà conduttive così performanti come quelle degli attuali supporti in ITO, sia nell'ambiente della ricerca scientifica che nel privato si cerca di superare le attuali limitazioni tecniche per produrre campioni via via più puri e di più grandi dimensioni.

Superate queste limitazioni, il grafene potrà sostituire ITO e venire impiegato nella produzione di schermi flessibili e trasparenti [22]. Alcune grandi aziende come Sony, Samsung e Nokia, hanno già sperimentato queste possibilità, costruendo dispositivi e schermi flessibili in grafene o altri materiali [23, 24].

A questo punto possiamo considerare concluso questo capitolo sulle proprietà del grafene, che vediamo riassunte in Figura 1.14, dove il grafene viene confrontato con altri materiali, restando in ogni caso quello dalle prestazioni migliori.

Nel prossimo capitolo parleremo delle tecniche di sintesi e di traferimento, con particolare attenzione alla tecnica utilizzata nel laboratorio di IMM, la *Chemical Vapour Deposition*.

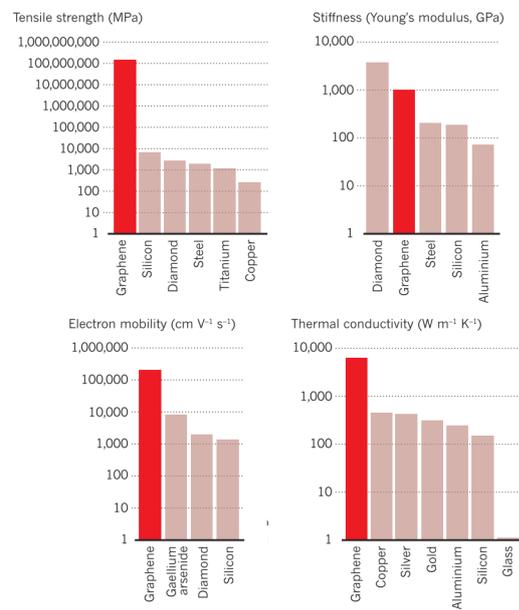


Figura 1.14: Schema riassuntivo delle proprietà del grafene e confronto con altri materiali

METODI DI PRODUZIONE E DI SINTESI

Il grafene è stato isolato per la prima volta nel 2004 tramite una tecnica molto semplice ed economica, l'*esfoliazione meccanica* di grafite per mezzo di un nastro di scotch. Da quel momento sono state studiate e sperimentate altre tecniche di produzione, ognuna finalizzata a produrre campioni adatti a diverse applicazioni ed usi. In questa sezione mi prefiggo di fare un breve quadro generale sulle tecniche più importanti, soffermandomi con più attenzione e dettagli sulla tecnica di *Deposizione da Fase Vapore* (Chemical Vapour Deposition - CVD), utilizzata nei laboratori della sezione di Bologna dell'Istituto di Microelettronica e Microsistemi del CNR.

2.1 Strategie per la Sintesi e la Produzione di Grafene

2.1.1 Esfoliazione Meccanica



Figura 2.1: Tecnica *Scotch-Tape*.

La tecnica che ha permesso a Geim e Novoselov di isolare il grafene per la prima volta, prende il nome di *scotch-tape method* o *esfoliazione meccanica*. Questa tecnica prevede l'uso

di un adesivo con il quale si “strappano” letteralmente degli strati di una particolare grafite pirolitica altamente orientata (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*, HOPG). Questo è possibile grazie alle deboli forze di Van der Waals con cui gli strati di grafite sono tenuti insieme.

Nel metodo dello *scotch-tape*, per prima cosa viene rimosso il primo strato di grafite, solitamente ossidato e contaminato per l'esposizione all'ambiente. Dopodiché si procede con l'esfoliazione tramite il nastro adesivo, che viene letteralmente premuto contro la grafite e poi strappato. Una volta ottenuti i primi strati di grafite come in Figura 2.1, ripiegando il nastro su se stesso e continuando l'esfoliazione per circa 10-20 volte si ottengono strati via via sempre più sottili, fino ad essere invisibili ad occhio nudo.

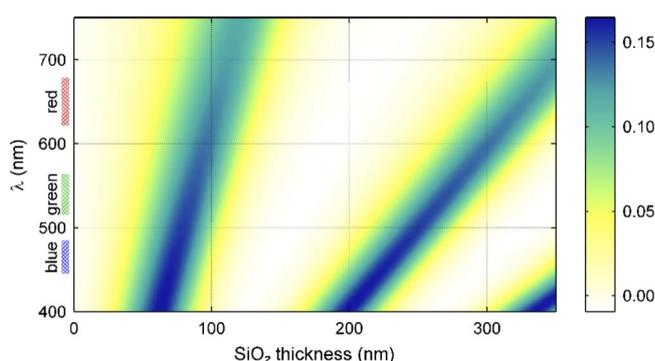


Figura 2.2: Condizioni di visibilità del grafene monolayer al microscopio ottico.

Si procede quindi al trasferimento dei campioni su di un substrato differente, solitamente di silicio o di ossido di silicio. Terminata la fase di trasferimento si passa alla pulizia del campione dalle tracce collose del nastro adesivo, attraverso lavaggi in acetone ed isopropanolo. A questo punto, se la procedura è andata a buon fine, si sono isolati uno o più strati (o fiocchi, *flakes*) di grafene. Per evitare contaminazioni, l'intero processo viene praticato tipicamente in camera pulita.

È possibile osservare i flakes prodotti con questo sistema al microscopio ottico: entro determinate lunghezze d'onda della luce incidente e per determinati spessori di ossido di silicio è possibile osservare i singoli flakes di grafene nonostante il loro spessore monoatomico, come mostra il grafico di Fig. 2.2.

Fissando un valore di lunghezza d'onda, quindi un “colore” di luce al microscopio ottico, si incontrano zone di contrasto solo per determinati spessori; questo significa che se abbiamo ad esempio una luce “verde” di 600 nm, potremo vedere al microscopio ottico dei flakes depositati su substrati spessi intorno ai 100 o 300 nm.

Geim e Kosovelov sono stati in grado di osservare al microscopio ottico alcuni flakes di grafene perchè utilizzavano substrati in ossido di silicio spessi 300 nm, spessore “magico” per il quale i foglietti monoatomici sono infatti in grado di dare contrasto ottico.

In Fig. 2.3 possiamo vedere un'immagine per microscopia ottica di alcuni flakes di grafene depositati su un substrato di ossido di silicio. La zona leggermente più scura all'interno dell'ovale tratteggiato è un flake di grafene, probabilmente monolayer, mentre le zone gialle sono impurità collose amorphe rimaste attaccate al wafer.

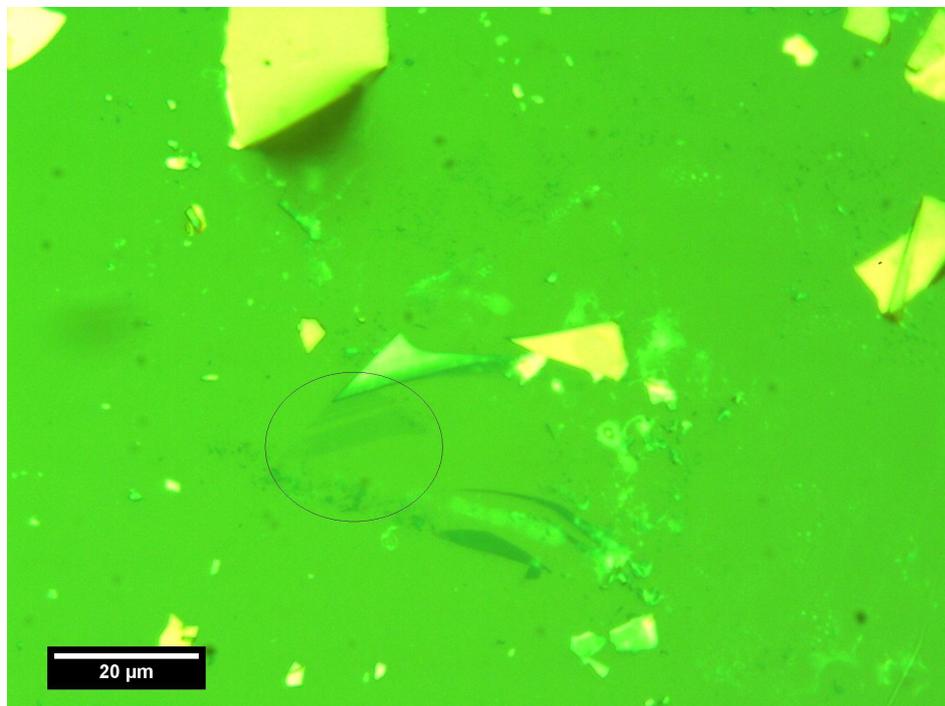


Figura 2.3: Fotografia al microscopio ottico di flakes di grafene ovale tratteggiato), ottenuti tramite esfoliazione meccanica e depositati su un substrato di silicio.

Questa tecnica, molto semplice ed economica, produce flakes di grafene di alta qualità, ottimi per esperimenti e dimostratori per i laboratori di ricerca. Per le sue caratteristiche intrinseche però è difficilmente scalabile in un sistema industriale di produzione automatizzato, producendo campioni di piccole dimensioni (alcune decine di micrometri) e dal posizionamento casuale sul substrato finale.

2.1.2 Esfoliazione Chimica

Una via differente alla produzione di grafene è l'*esfoliazione chimica in fase liquida*, in cui si sfruttano processi chimici per isolare singoli strati di grafene da una polvere di grafite sospesa in un solvente. Questa tecnica, nelle sue varianti, è adatta alla produzione industriale e gode di grande scalabilità, ma purtroppo produce campioni di scarsa qualità e spesso imperfetti o contaminati. Questa tecnica sostanzialmente consiste nell'esfoliare grafite tramite dei solventi chimici; la tecnica può variare in base al tipo di solventi che vogliamo utilizzare e all'uso, o meno, di sonicazione durante il processo.

La variante più classica prevede l'uso di polvere di grafite: quando la polvere viene dispersa in un opportuno solvente questo tende a penetrare tra i piani di grafite gonfiandola e aumentando la distanza tra di essi; quando il composto è esposto ad ultrasonificazione, i piani di grafite si separano e il solvente impedisce la loro riunificazione. A questo punto è necessario separare i costituenti della soluzione attraverso vari metodi, uno dei quali ad esempio è la *density gradient ultracentrifugation*, separazione in base densità per

centrifugazione.

Tra le tecniche di esfoliazione chimica c'è anche l'esfoliazione dell'ossido di grafite, un materiale simile alla grafite in cui alcuni atomi di carbonio sono legati all'ossigeno. L'esfoliazione di questo ossido, che presenta una struttura lamellare come la grafite ma che per sua natura ha una distanza fra i piani maggiore, viene fatta attraverso l'acqua, sfruttando la sua naturale idrofilicità. Tramite sonicazione le molecole d'acqua si interpongono tra i piani di ossido di grafite e ne provocano la quasi totale esfoliazione in strati monoatomici di ossido di grafene. I legami con l'ossigeno rendono l'ossido di grafene un forte isolante, a differenza del normale grafene molto conduttivo. Per ottenere grafene è necessario sottoporre l'ossido a riduzione, rompendo i legami con l'ossigeno per via chimica, termica o per esposizione a radiazione.

Il vantaggio di questa tecnica di produzione è la possibilità di produrre materiale in quantità pressoché arbitraria, a scapito però del controllo nel processo di sintesi, che produce campioni non sempre monostrato come desiderato; isolare i monolayer comporta purtroppo l'uso di tecniche ulteriori molto complesse e sofisticate. I campioni di grafene prodotti con questa tecnica sono purtroppo caratterizzati da un'alta percentuale di difetti che limitano notevolmente le proprietà elettriche ed ottiche del materiale.

È possibile avere una descrizione più curata e dettagliata di questa tecnica nell'articolo *The Chemistry of Graphene Oxide* di Dreyer D. R. et. al. [28].

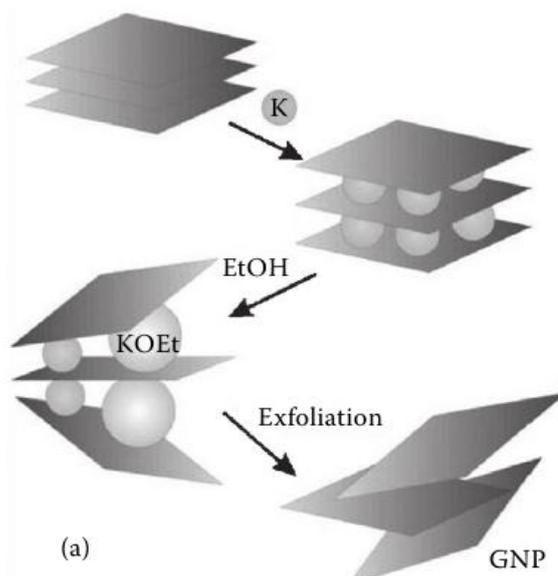


Figura 2.4: Reazione chimica attuata da Kanel: intercalazione di ioni K^+ e successiva riduzione acido-base con l'etanolo con perdita di idrogeno. Il processo causa l'esfoliazione della grafite [29].

Un'ulteriore evoluzione dell'esfoliazione chimica sfrutta l'intercalazione di atomi differenti, come ad esempio i metalli alcalini tra i piani di polvere di grafite sospesa in soluzione, i quali la esfoliano in grafene.

I metalli alcalini hanno il grande vantaggio è che il loro *raggio ionico* è più piccolo della distanza interplanare tra i layer di grafene e di conseguenza la loro intercalazione risulta molto facile.

Kanel et. al. hanno pubblicato per primi [29] un articolo in cui si mostra la sintesi di alcuni strati di grafene usando il potassio (K) come elemento intercalato. Quando mescolato con la polvere di grafite sotto i 200°C in atmosfera d'elio inerte, il potassio forma un composto KC_8 tra un piano e l'altro di grafite. Questo composto subisce una reazione esotermica quando entra in contatto con delle soluzioni acquose di etanolo (CH_3CH_2OH), generando così sale di potassio e idrogeno, processo che induce la separazione dei piani. Lo schema del processo è osservabile in Figura 2.4

La soluzione ottenuta viene poi lavata e purificata per ottenere il prodotto finale in soluzione pura. Il metodo dell'intercalazione è stato successivamente sviluppato in modo da produrre grandi quantità di monolayer di grafene, utilizzando sempre composti intercalati di KC_8 ma in NMP [30], un solvente largamente usato per disperdere materiali a base di carbonio, con l'ausilio dell'ultrasonificazione.

Per una descrizione completa di questa ulteriore tecnica è possibile fare riferimento a tre articoli citati in ref.[30, 31, 32].

2.1.3 Metodi fisici

Una classe di strategie completamente differenti da quelle viste fino ad ora consiste nell'indurre la crescita di un cristallo di grafene attraverso reazioni ad alta temperatura tra precursori, piuttosto che isolarlo partendo da un cristallo macroscopico di grafite o ossido di grafite. Questi metodi di sintesi vengono comunemente chiamati *metodi fisici*, proprio a sottolineare la sostanziale differenza con le vie chimiche in soluzione viste precedentemente.

La crescita di grafene su carburo di silicio (SiC) è un processo nel quale viene sfruttata la decomposizione termica del carburo di silicio: quando un campione di SiC, posto in condizione di vuoto, viene portato ad una temperatura di 1300°C, il silicio sublima ed il restante carbonio è spinto a riorganizzarsi sulla superficie in uno strato grafiteo. A temperature così elevate, infatti, il carbonio presente tende a organizzarsi in un reticolo a nido d'ape, ricoprendo la superficie di grafene.

In particolare, se del cristallo di carburo viene scaldata la faccia che termina con atomi di silicio, a 1650°C in atmosfera controllata (900 mbar di Argon), si ottiene la produzione di membrane di grafene a strato singolo, omogenee e uniformi, sulla scala di diverse decine di cm, con ottime caratteristiche elettriche.

Il maggiore problema del materiale prodotto in questo modo è l'impossibilità di rimuoverlo dal substrato di crescita. Il grafene e il SiC sono infatti, all'interfaccia, legati da legami chimici forti, che rendono impossibile separare i materiali e modificano significativamente alcune proprietà elettriche del grafene così supportato.

Un'altra tecnica di crescita del grafene, largamente utilizzata in molti dei laboratori che sintetizzano e studiano questo material, è la Deposizione da Fase Vapore (*Chemical Vapour Deposition* - CVD). Questa tecnica è quella utilizzata nei laboratori dell'IMM di Bologna ed è l'argomento della prossima sezione.

2.2 CVD: Chemical Vapour Deposition

2.2.1 Sintesi per CVD

La tecnica utilizzata nel laboratorio della sezione di Bologna dell'istituto CNR-IMM per la sintesi del grafene è la *Chemical Vapour Deposition* (CVD), mediante la quale viene depositato uno strato di materiale su substrati metallici attraverso la decomposizione di molecole di idrocarburi, che forniscono il carbonio necessario alla crescita di un film di grafene cristallino.

Rispetto ad altre tecniche di sintesi presentate precedentemente, la CVD permette di sintetizzare grafene su superfici di diversi centimetri quadrati, ottenendo un film dall'elevata qualità cristallina (continuità su tutta la superficie, bassa presenza di difetti e contaminanti, grande dimensione dei grani cristallini) e con la possibilità, a differenza delle crescite su *SiC*, di trasferire facilmente il materiale prodotto su una vasta gamma di substrati per le più diverse applicazioni.

In questa sezione vedremo i dettagli di questa tecnica di sintesi, ripercorrendo le fasi del processo di crescita del grafene e del trasferimento dei film così ottenuti sul substrato finale, per la caratterizzazione ed eventuale successiva lavorazione.

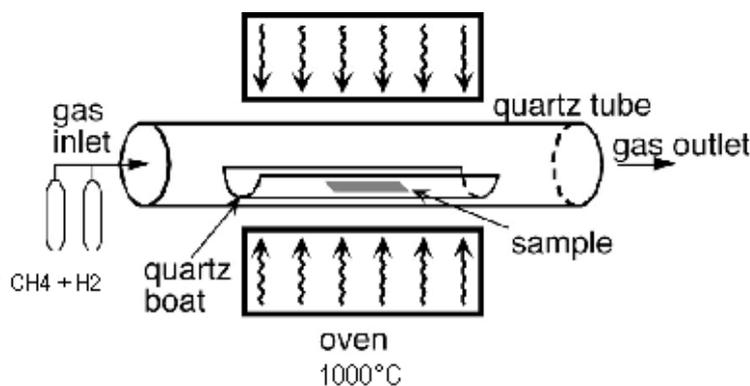


Figura 2.5: Schema di una fornace per CVD: sulla sinistra sono evidenziate le linee di rifornimento dei precursori gassosi. Sulla destra, in fondo al tubo di quarzo, avviene l'estrazione dei prodotti esausti della reazione.

La Fig. 2.5 mostra lo schema di una fornace tubolare generalmente utilizzata per processi CVD [21]. Nel tubo di quarzo, capace di resistere a temperature fino a 1400°C , vengono inseriti i substrati sui quali verrà depositato il grafene. Solitamente vengono utilizzati substrati metallici, come film di nichel e rame evaporati su SiO_2 o fogli sottili di rame laminato, che svolgono la funzione di *catalizzatori*.

Dopo una rampa di riscaldamento che porta il sistema a 1000°C , detti substrati vengono sottoposti ad un processo di *annealing* [33] per rimuovere lo strato di metallo eventualmente ossidato in superficie. L'atmosfera all'interno del tubo riscaldato deve essere controllata in modo da evitare la presenza nell'ambiente di reazione di O_2 , che porterebbe a "bruciare" il carbonio, legandosi con questo per formare CO_2 . Generalmente viene utilizzata un'atmosfera riducente con idrogeno biatomico (H_2). Durante l'*annealing* in idrogeno i metalli all'interno del reattore degassano, liberandosi dall'umidità e da altri contaminanti presenti sulla loro

superficie.

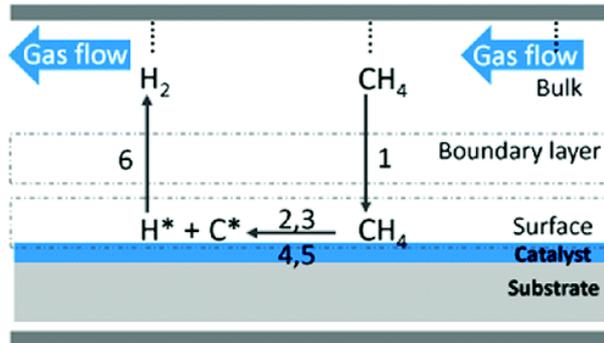
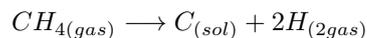


Figura 2.6: Fasi del processo. Fase 1: Avvicinamento del precursore alla superficie del catalizzatore. Fase 2: Assorbimento del metano. Fase 3: Scissione della molecola. Fase 4: Creazione dei nuovi legami ($2H_2$, C). Fase 5: Desorbimento scarti di reazione ($2H_2$). Fase 6: Allontanamento dell'idrogeno molecolare.

Lo schema rappresentato in Fig. 2.6 mostra le fasi del processo di deposizione all'interno della fornace CVD [21]. Il metallo catalizzatore viene esposto al flusso dei gas precursori, come ad esempio il metano (CH_4) o l'etilene (C_2H_4), i quali vengono assorbiti sulla superficie metallica. A contatto con la superficie la molecola si scinde ed il carbonio comincia a riorganizzarsi in nuove configurazioni, mentre il sottoprodotto della reazione viene nuovamente reimmesso nell'atmosfera della camera.

Quello che avviene nella fase di deposizione è sostanzialmente una reazione in cui vengono a formarsi materiali in forma solida e gassosa, a partire dal precursore in forma gassosa, secondo la reazione:



Scissa la molecola di metano, il carbonio ottenuto va a riorganizzarsi in forma solida, mentre l'idrogeno molecolare in fase gassosa viene portato fuori dalla camera dal flusso gassoso. Alla fine della deposizione, la cui durata può variare da qualche minuto a qualche decina di minuti, si ottiene la ricopertura del substrato con una membrana di grafene.

Un esempio è riportato in Fig. 2.7, dove sono messi a confronto due fogli sottili di rame, uno dei quali è stato utilizzato come catalizzatore per una deposizione e sul quale è cresciuto il grafene, l'altro invece non processato.

La fase finale del processo di sintesi consiste nel raffreddamento della fornace e nell'estrazione dei campioni. In questa fase la temperatura viene portata nuovamente a quella ambiente tramite una rampa in discesa che può essere controllata, decidendo la velocità di raffreddamento, oppure rapida, cioè estraendo i campioni dalla zona calda della camera senza attendere l'abbassamento di temperatura.

È importante notare che questa fase gioca un ruolo fondamentale nell'intero processo,

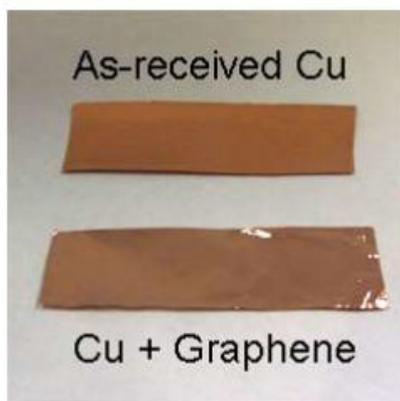


Figura 2.7: Fogli di rame con e senza la membrana cresciuta tramite CVD.

in quanto le sollecitazioni termiche a cui i campioni vengono sottoposti possono causare l'insorgere di difetti e di rotture nel film cresciuto.

2.2.2 Trasferimento su substrati target

Il risultato finale del processo è la crescita di un film di grafene, composto da uno o più strati atomici, direttamente sul substrato metallico. Per poter procedere alla caratterizzazione ed allo studio delle proprietà dei film così ottenuto, il passo successivo è quello di separare le membrane dai substrati e trasferirle su altri substrati opportuni, che saranno differenti a seconda del tipo di analisi.

La procedura di trasferimento è sostanzialmente indipendente dal tipo di catalizzatore utilizzato, quello che varia a seconda del metallo impiegato è il tipo di attacco necessario per la sua dissoluzione. Nel caso del rame, usato nel processo descritto precedentemente, viene utilizzata una soluzione di acido nitrico (HNO_3) che libera dal rame la membrana di grafene.

La prima operazione da compiere per il trasferimento del grafene su un substrato arbitrario è quella di ricoprire la membrana con uno strato di polimero, o *resist* (quello più comunemente utilizzato è il PMMA, *PolyMethyl MethAcrylate*), così da isolare il grafene dall'ambiente esterno, proteggendolo da eventuali contaminazioni e conferendogli una maggiore resistenza meccanica. Tutto il processo di crescita e di trasferimento avviene in camere ad atmosfera controllata, in cui la presenza di polveri ed altri contaminanti sono limitate.

Una volta depositato il resist tramite *spin-coating* e sottoposto il tutto ad un processo termico che conferisce stabilità meccanica al campione, la struttura Si/SiO₂/Cu/grafene/PMMA è posta in un bagno di acido, come si vede nella Fig. 2.8a, nel caso specifico di acido nitrico (HNO_3), che ha il compito di dissolvere il film di rame e permettere così alla membrana di staccarsi dal substrato e portarsi a galla (Fig. 2.8b).

Una volta ripulita tramite un bagno in acqua deionizzata (DI), la membrana grafene/PMMA viene deposta sul substrato target, che solitamente è un substrato di silicio, una griglia per osservazioni di microscopia elettronica, o anche un substrato plastico, come il *PolyEthylene Terephthalate* (PET); dopo la deposizione si lascia asciugare per assicurare una

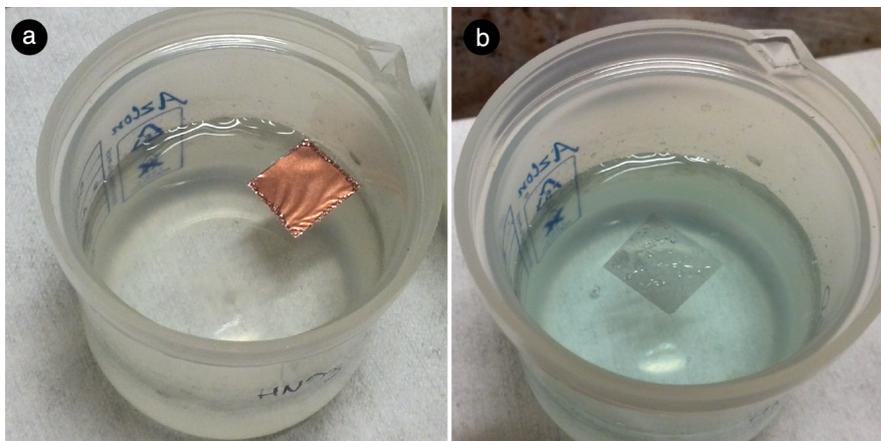


Figura 2.8: a) Foglio di rame su cui è stato cresciuto il grafene, ricoperto di PMMA, messo in un bagno di acido nitrico per rimuovere il metallo. b) Dopo la dissoluzione del rame, sulla superficie dell'acido galleggia la membrana di PMMA con il film grafene.

buona adesione al substrato stesso.

L'ultimo passaggio, che termina la fase di trasferimento, consiste nello scioglimento della protezione a base di PMMA. Solitamente tale operazione si compie prima di sottoporre il campione alle misure di interesse o ad eventuali ispezioni al microscopio elettronico, proprio per limitare possibili contaminazioni della superficie. Per procedere all'eliminazione dello strato protettivo di resist, il campione viene sottoposto ad un bagno di acetone caldo che dissolve il PMMA. Il tutto viene poi ripulito con alcool isopropilico (IPA), in grado di eliminare eventuali contaminazioni organiche derivanti dall'impiego di solventi organici, come l'acetone stesso.

2.3 Caratterizzazione del grafene sintetizzato

Nel laboratorio dell'IMM di Bologna, due tecniche di caratterizzazione vengono utilizzate normalmente per la caratterizzazione del grafene prodotto: la microscopia elettronica in scansione (SEM) e quella in trasmissione (TEM). In particolare, la fase di caratterizzazione dei film cresciuti è anzitutto fondamentale per fornire un feedback all'attività di sintesi, verificando l'uniformità di ricopertura del substrato di crescita, il numero di piani atomici che compone il film e la qualità cristallina del grafene prodotto.

Il SEM è lo strumento principe per osservare, direttamente sulla superficie del foglio di rame di crescita o sul substrato finale, la morfologia (forma, dimensioni, contaminazioni superficiali) del grafene prodotto, con il vantaggio di non richiedere una particolare preparazione del campione per l'osservazione. Il TEM, al prezzo di una preparazione per l'osservazione più elaborata, permette invece di studiare con tecniche di alta-risoluzione e di diffrazione elettronica, la struttura cristallina e la composizione chimica su scala nanometrica.

In questa sezione descriveremo brevemente i principi di funzionamento di questi due strumenti d'indagine, osservando nel dettaglio i risultati della caratterizzazione di membrane di grafene.

2.3.1 Caratterizzazione morfologica al SEM

La Fig. 2.9 mostra in maniera essenziale lo schema di funzionamento di un SEM [35]. Gli elettroni vengono generati da una sorgente e focalizzati in un sottile pennello, del diametro di pochi nanometri, sulla superficie del campione. Gli elettroni generati vengono accelerati da una differenza di potenziale variabile tra poche centinaia di eV e 30 keV. Due coppie di bobine, dette di scansione, permettono di controllare la posizione del fascio elettronico, andando a sondare l'intera superficie del campione. L'interazione del fascio incidente con gli atomi del campione dà luogo all'emissione di diversi segnali, quali l'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi, che costituiscono due dei segnali più comunemente usati, ed ancora raggi X e radiazione nelle regioni UV, visibile e IR.

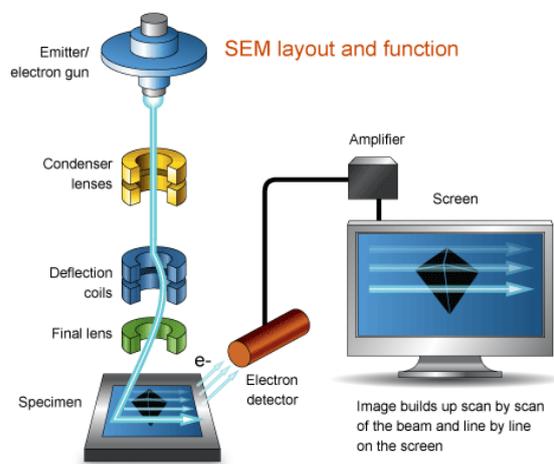


Figura 2.9: Schema di funzionamento di un microscopio SEM. Il campione viene spazzato da un pennello di elettroni, inducendo l'emissione di *elettroni secondari* e *retrodiffusi* dal campione, i quali vengono raccolti da un rivelatore che restituisce, punto per punto, un valore di intensità del segnale raccolto.

Gli elettroni retrodiffusi (*Backscattered Electrons – BSE*) sono elettroni del fascio che in seguito ad urti elastici vengono deflessi all'indietro e riemessi dalla superficie del campione. L'informazione che se ne estrapola è principalmente di tipo composizionale, perché l'emissione di BSE è correlata alla densità e numero atomico dei dettagli osservati. Gli elettroni secondari (*Secondary Electrons – SE*) sono invece elettroni degli atomi del campione che, in seguito ad urti inelastici, vengono emessi dalla superficie. Essendo, questi, elettroni scarsamente energetici, provengono da strati molto superficiali e sono quindi utili per ottenere informazioni legate alla topografia ed alla morfologia del campione.

La Fig. 2.10 mostra due immagini SEM relative ad un film di grafene trasferito su una reticella TEM e parzialmente sospeso sopra ai fori del film di carbonio. Dall'analisi dell'immagine risulta evidente che il particolare processo di sintesi utilizzato ha prodotto un film dalla ricopertura non completa, costituito da *isole* di grafene parzialmente interconnesse.

La caratterizzazione TEM di questo campione ha fornito al laboratorio importanti informazioni sul processo di sintesi e trasferimento. In particolare il danneggiamento della superficie del film e la parziale ricopertura della griglietta TEM hanno permesso di capire

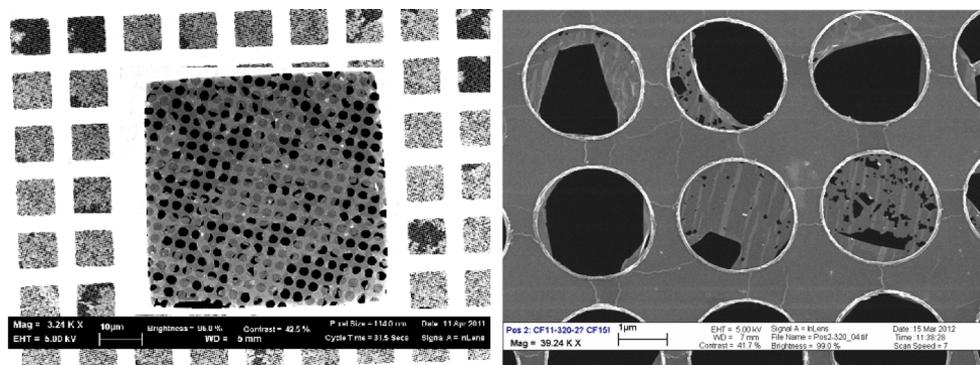


Figura 2.10: (Sinistra) Immagine SEM a basso ingrandimento di una membrana di grafene cresciuta per Cvd depositata sulle maglie di una reticella TEM. (Destra) Ingrandimento SEM dello stesso campione in cui si vede il film di grafene, parzialmente danneggiato e ripiegato su se stesso, ricoprire i fori del film di carbonio della reticella TEM.

che la fase di rimozione del PMMA, inizialmente portata a termine mediante immersione del campione prima in acetone e poi in isopropanolo bollente, doveva essere modificata per essere meno aggressiva, in modo da preservare l'integrità del film, estremamente sensibile a stress meccanici. Grazie alle informazioni provenienti dalle immagini SEM, si sono quindi potute perfezionare le fasi relative ai trasferimenti, ottenendo campioni di qualità sempre migliore.

2.3.2 Caratterizzazione strutturale al TEM

Una caratterizzazione completa del grafene prodotto per CVD non può non considerare anche la qualità cristallina del materiale sintetizzato. Per questo compito il TEM [34] è particolarmente indicato, permettendo un'analisi cristallografica e strutturale completa del campione in esame.

La Fig. 2.11 mostra uno schema di un TEM, dove si vedono anche, in analogia con la descrizione per raggi luminosi di un sistema ottico classico, le traiettorie degli elettroni nel sistema di lenti magnetiche dalla sorgente allo schermo di registrazione. A differenza di un SEM, in cui un pennello di elettroni viene spazzato sulla superficie del campione, in un TEM gli elettroni attraversano il campione (sottile a sufficienza da essere trasparente agli elettroni) e, analogamente ad un sistema ottico luminoso, vengono focalizzati da un sistema di campi magnetici per formare un'immagine ingrandita del campione stesso.

Nello schema di Fig. 2.11, riconosciamo infatti gli elementi consueti di un microscopio ottico: un sistema condensatore che modula l'intensità della radiazione emessa dalla sorgente sul campione, una lente obiettivo che genera una prima immagine ingrandita del campione su un piano intermedio (*piano dell'immagine intermedia*) e un sistema di lenti successive (*intermedia e proiettore*) che accoppiano e ingrandiscono ulteriormente questa immagine sullo schermo di osservazione.

Il TEM può fornire diverse informazioni morfologiche e strutturali sul campione in esame. In particolare la Fig. 2.12 a sinistra mostra un'immagine a basso ingrandimento di una membrana di grafene sospesa su un foro del film di carbonio di supporto della reticella

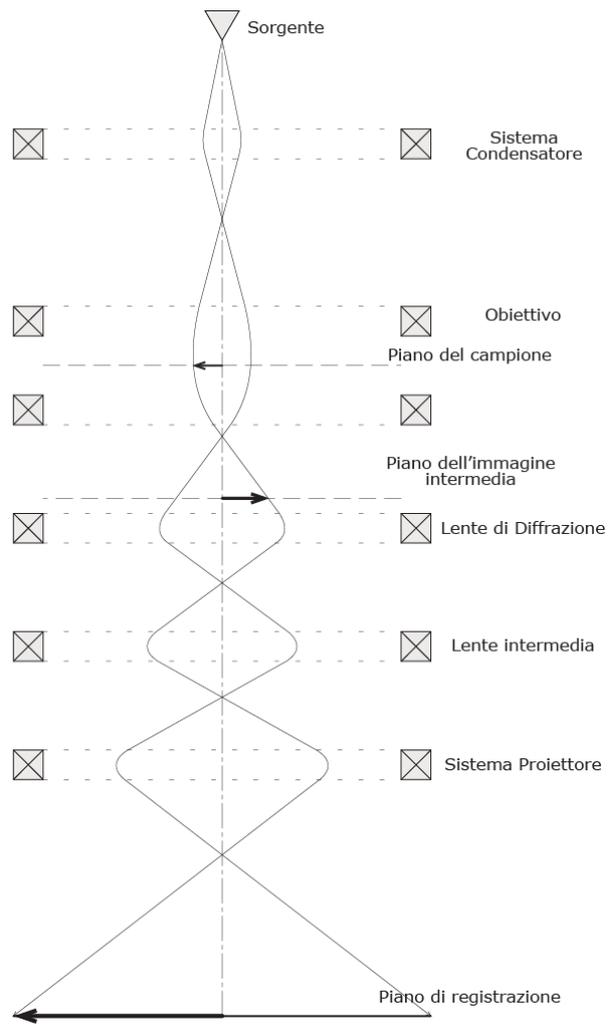


Figura 2.11: Schema di un microscopio TEM con l'evoluzione delle traiettorie elettroniche evidenziate dalla sorgente allo schermo di osservazione

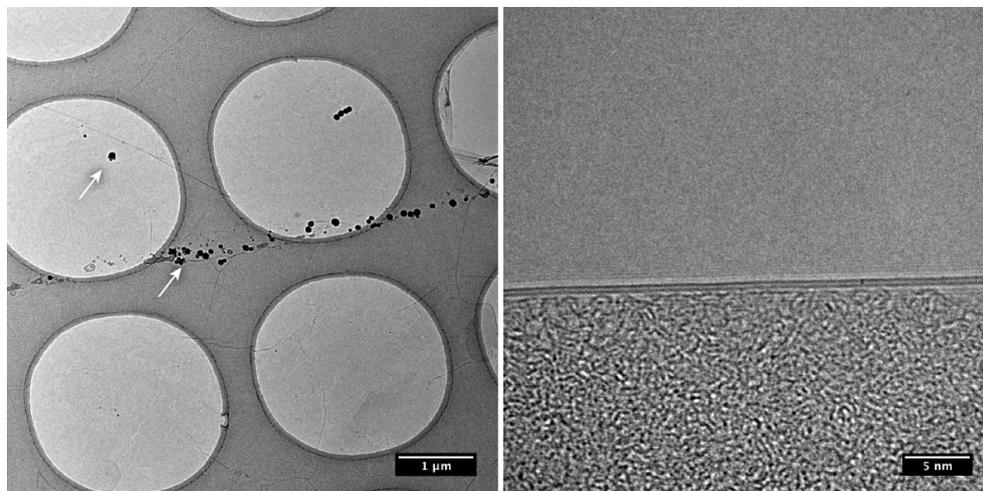


Figura 2.12: (sinistra) Immagine TEM di una membrana di grafene sospesa su una reticella TEM per l'osservazione. (destra) Immagine ad alto ingrandimento di un bordo ripiegato della membrana di grafene, dove sono visibili due linee scure che rappresentano la vista in sezione di due piani di grafene.

TEM. Le contaminazioni superficiali dovute a residui metallici non completamente dissolti dal bagno di acido o altre nano-strutture indesiderate di carbonio (indicate con le frecce bianche nella figura) dovute ad imperfezioni della crescita CVD sono evidenti nell'immagine.

A maggiore ingrandimento, l'elevata risoluzione dello strumento permette di studiare la disposizione dei piani cristallini che costituiscono la membrana di grafene. In particolare, studiando i bordi in cui la membrana si ripiega su se stessa a causa di lacerazioni o buchi, è possibile osservare in sezione la stessa e ottenere informazioni sullo spessore (numero di piani di grafene) locale. La Fig. 2.12 a destra mostra una regione vicino al bordo ripiegato del film di grafene, dove si osservano due linee scure parallele che rappresentano i due piani di grafene, che costituiscono il film, visti in sezione.

Dall'analisi del campione al TEM è quindi possibile avere un'informazione diretta sul numero di piani di grafene che compongono localmente il film cresciuto, controllando direttamente l'efficacia del processo di sintesi nel realizzare un film dallo spessore di pochi piani di grafene. Per avere informazioni sulla cristallinità del film, poiché il microscopio in dotazione ha una risoluzione di 0.24 nm, non è possibile ottenere un'immagine diretta del reticolo a nido d'ape del grafene, dove i piani cristallini sono spaziati, come abbiamo visto nel primo capitolo di questo manoscritto, 0.213 nm.

Per ottenere informazioni sulla struttura del reticolo nel piano di grafene il TEM dispone però di una lente, la *lente di diffrazione*, che accoppia lo schermo di osservazione con il piano focale posteriore della lente obiettivo. Su questo piano si forma la *figura di diffrazione* originata dal reticolo cristallino nella regione illuminata del campione.

Nella Fig. 2.13 la figura di diffrazione ottenuta da una regione della membrana di grafene di Fig. 2.12, dove due piani di grafene sono sovrapposti in una zona ripiegata su se stessa. La figura di diffrazione presenta due pattern esagonali, indicati in blu e arancione nella figura, ognuno dei quali composto dalle riflessioni originare dai fasci diffratti dalle famiglie di piani di ciascun reticolo a nido d'ape. Il pattern indicato in blu è stato indicizzato in accordo

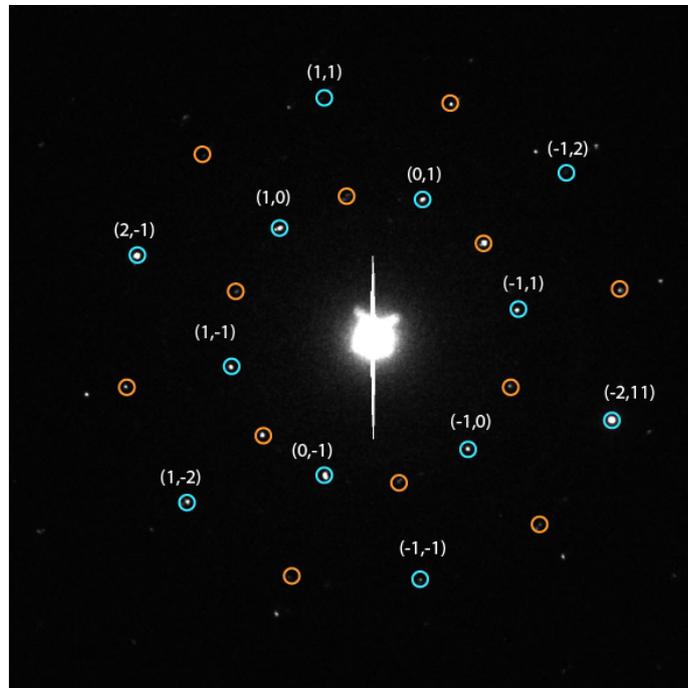


Figura 2.13: Figura di diffrazione di una membrana di grafene cresciuta per CVD con evidenziati due pattern esagonali da reticoli a nido d'ape. Le riflessioni evidenziate in azzurro sono indicizzate utilizzando gli indici di Miller per il reticolo a nido d'ape.

alla notazione introdotta nella Sezione 1.1. Dalla figura di diffrazione possiamo verificare la cristallinità del materiale e misurare l'orientazione relativa dei reticoli cristallini sovrapposti nella regione illuminata dal fascio.

GRAFENE: TRA POTENZIALITÀ E POSSIBILITÀ

Ora conosciamo meglio la struttura del grafene e abbiamo un'idea più chiara rispetto alle tecniche di sintesi. Come sappiamo, però, prima che un materiale possa essere realmente utilizzato come componente in dispositivi d'uso comune deve soddisfare i requisiti di scalabilità necessari per entrare nel ciclo produttivo industriale.

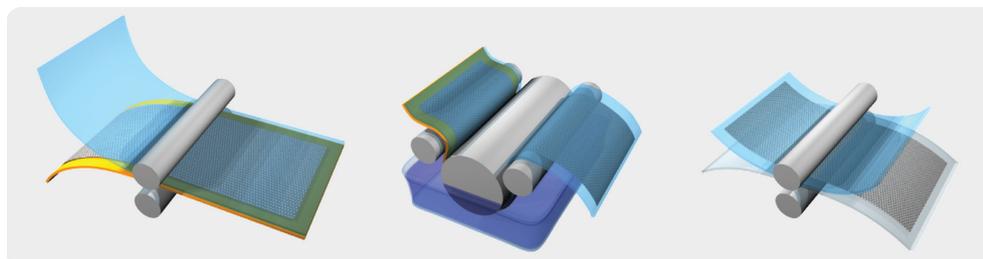


Figura 3.1: Schema di produzione roll-to-roll

Come citato in Paragrafo 1.3, alcune grandi aziende hanno lavorato per risolvere questo problema, mettendo a punto alcune tecniche di deposizione del grafene ad alta scalabilità. Un esempio è la tecnica di produzione *roll-to-roll* messa a punto da Samsung, tramite la quale è stata in grado di creare un foglio di grafene, cresciuto da CVD, avente lunghezza diagonale di 30 pollici [23].

Lo schema in Fig. 3.1 mostra il sistema roll-to-roll, tramite cui è possibile trasferire un ampio foglio di grafene, cresciuto su di un foglio di rame per CVD, direttamente su un altro film del materiale desiderato. Il risultato finale è riportato in Figura 3.2, che mostra il largo foglio di grafene prodotto nell'immagine a sinistra; a destra, è mostrato invece un touch-screen sottile, trasparente e flessibile costruito a partire da una porzione del largo foglio di grafene.

Questa tecnica, perfezionata da Sony che quest'anno ha presentato un rotolo di grafene lungo ben 100 metri, visibile in Figura 3.3 [24], dimostra come sia già possibile produrre

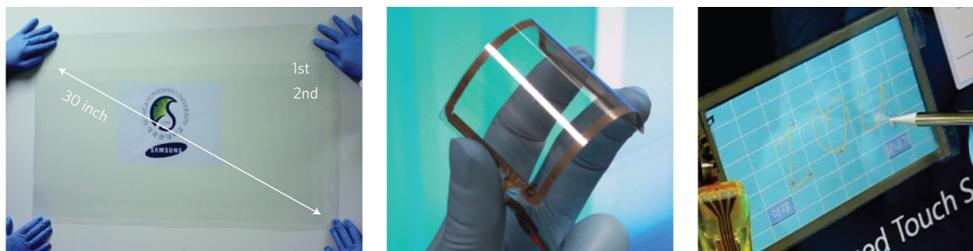


Figura 3.2: A sinistra: rotolo di grafene sintetizzato tramite CVD. Al centro: elettrodo a base di grafene, flessibile e trasparente. A destra: touch-screen basato sul grafene.

campioni di grafene sufficientemente grandi e performanti da essere impegnati come componenti in dispositivi tattili flessibili e trasparenti. Nei soli nove anni trascorsi dal 2004 ad oggi, l'ingegnerizzazione dei processi produttivi del grafene ha già raggiunto un livello alto, tanto da far presubilmente sperare l'introduzione nel largo mercato di dispositivi basati sul grafene già nei prossimi anni.

Sono già diversi i campi in cui il grafene simboleggia al contempo una sfida e una promessa per il futuro, tra i quali ovviamente l'industria dei materiali e l'industria chimica, ma soprattutto, come abbiamo appena visto, l'elettronica flessibile. Grazie infatti alla sua conducibilità, trasparenza e flessibilità, il grafene sembra essere il miglior candidato per varare una futura generazione di dispositivi come: schermi per computers, televisori, dispositivi tattili, sensori, celle fotovoltaiche ecc, che, grazie al grafene potranno essere non solo trasparenti, ma anche flessibili.

Ci auguriamo di veder spalancato, fra qualche anno, anche il mercato dei dispositivi elettronici indossabili che, attraverso le nuove possibilità del grafene, potranno costituire interessanti innovazioni tecnologiche. Nel pubblico e nel privato si lavorerà in questo senso, immaginando possibilità finora irrealizzabili, come ad esempio lettori multimediali, elettrocardiogrammi, o ancora celle fotovoltaiche e sensori integrabili direttamente negli indumenti.

Il crescente fermento attorno al grafene ha suscitato un forte interesse a livello europeo, al punto che l'Unione Europea ha deciso di intervenire in maniera decisa: "Il 28 gennaio di quest'anno la Comunità Europea ha approvato i due più grandi progetti di ricerca mai finanziati in Europa. Tra questi il *Graphene Flagship Project* (www.graphene-flagship.eu) coinvolge oltre 120 gruppi di ricerca da 17 Stati Europei e distribuirà nei prossimi anni 1 G€ (1000 milioni di euro) per lo sviluppo di tecnologie e dispositivi a base grafene [25, 26]".

Questo grande progetto contribuirà molto fortemente allo sviluppo di dispositivi basati sul grafene, tanto che ci si aspetta la produzione in larga scala di dispositivi elettronici flessibili già entro il 2020 [22].

Ma non è l'unico campo in cui il progetto Graphene intende intervenire, al contrario le aree di ricerca saranno molteplici: dai Materiali alla Salute e all'Ambiente, dall'Elettronica ad Alte Frequenze alla ricerca sui Materiali Bidimensionali oltre il Grafene, e ancora Spintronica, Sensori, Energia, Nanocompositi, Tecniche di Produzione Industriale, oltre ovviamente all'Elettronica Flessibile [36].

A partire dal 1 Ottobre di quest'anno, e per i prossimi dieci anni, i ricercatori e le aziende coinvolte nella Graphene Flagship lavoreranno per portare nel minor tempo possibile il grafene nel sistema produttivo europeo e nella nostra vita di tutti i giorni, lavorativa e privata.

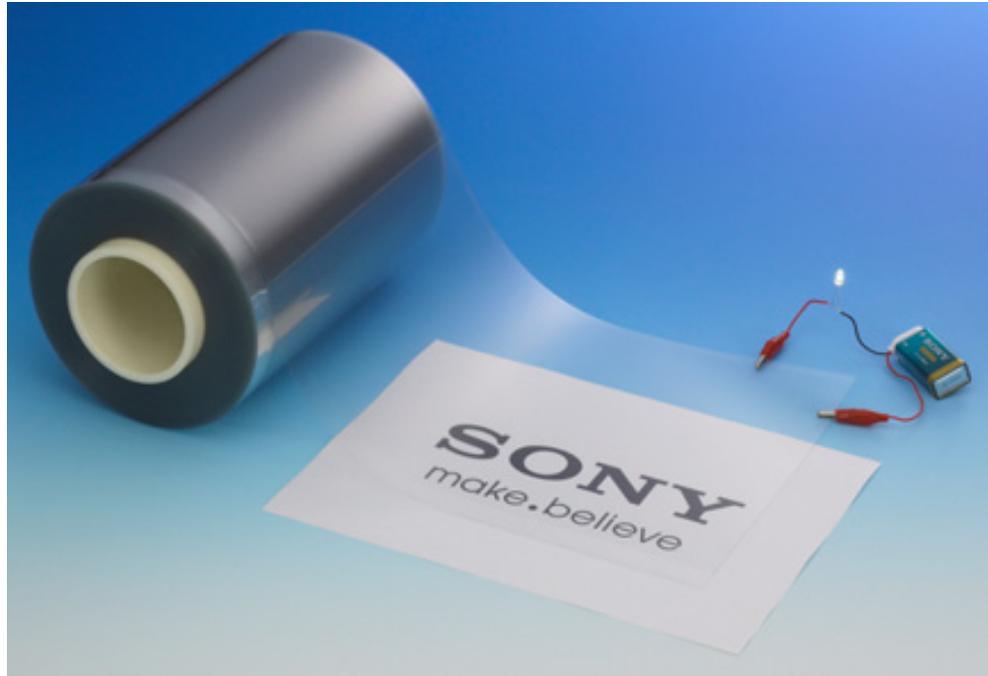


Figura 3.3: Rotolo di grafene/PET lungo 100 m e largo 210 mm. Una piccola lampadina dimostra la conducibilità del substrato.

Per rimanere in tema di vita privata, vorrei infine citare una recentissima novità sul grafene, un progetto ambizioso che ha vinto la cifra di 100000\$ dalla *Bill Amanda Gates Foundation*, che ha avuto moltissimo spazio sugli organi di stampa nelle ultime settimane. Il gruppo di ricerca, guidato dal Dott. Aravind Vijayaraghavan, intende sviluppare una nuova linea di preservativi ultra sottili e resistenti in lattice e grafene. “Questo materiale composito verrà progettato per migliorare la sensazione durante un rapporto con l’uso di profilattico, il che dovrebbe incoraggiarne e promuoverne l’uso” spiega il Dott. Vijayaraghavan. “Tutto questo verrà ottenuto combinando la forza del grafene con l’elasticità del lattice, per produrre un nuovo materiale che potrà essere più sottile, più forte, più elastico, più sicuro e, forse cosa più importante, che renda il rapporto più godibile.” L’importanza di questo progetto, oltre a rendere il rapporto più godibile(!), come dice il Dott. Vijayaraghavan, risiede nel fatto che profilattici composti di lattice e grafene potrebbero essere pressoché indistruttibili durante un rapporto. Questa caratteristica potrebbe renderli un’incredibile arma contro la diffusione di virus letali come l’HIV, e costituendo quindi un grande supporto alla lotta contro l’Aids.

Il grafene sembra quindi destinato ad entrare in qualche modo nella nostra vita, e in un tempo nemmeno troppo distante, in maniera probabilmente più profonda di quanto pensiamo; per citare proprio le parole del Dott. Vijayaraghavan: “Se questo progetto sarà un successo, potremo fare un uso del grafene che letteralmente entrerà a far parte della nostra vita nel modo più intimo possibile.” [37].

CONCLUSIONI

In questo lavoro di Tesi ho presentato il grafene partendo dalle mie conoscenze maturate durante il triennio di Laurea in Fisica di primo livello. Per la comprensione dei processi fisici e chimici necessari alla sintesi del grafene e al suo trasferimento, è stato necessario integrare le mie conoscenze con lo studio di articoli di ricerca, libri ed argomenti che vanno oltre il programma del triennio di Fisica. Nonostante questo ho cercato di rendere la trattazione esposta in questo elaborato più semplice e comprensibile possibile, senza perdere il rigore e la correttezza metodologica necessarie, rendendola fruibile ad uno studente al termine del triennio di Fisica.

Grazie a questa esperienza mi sono potuto avvicinare all'affascinante mondo della ricerca italiana, e per questo voglio ringraziare l'Alma Mater di Bologna la possibilità datami di vivere in questo ambiente ed appassionante. Durante la redazione di questo scritto ho infatti avuto la possibilità di frequentare la sezione di Bologna dell'Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche e, sotto la guida del Dott. Luca Ortolani e del Dott. Vittorio Morandi e con la supervisione del Prof. Fabio Ortolani del dipartimento di Fisica dell'Università di Bologna, ho avuto la possibilità di entrare nei laboratori del centro e di osservare personalmente la tecnologia per la sintesi e il trasferimento del grafene.

Questa esperienza è stata molto importante per la mia formazione e mi ha dato modo di lavorare ad un soggetto di ricerca così attuale, importante e promettente come il grafene. Nutro personalmente grande passione e aspettativa per questo materiale e sono convinto che nel prossimo futuro la tecnologia del grafene saprà entrare nella vita quotidiana di tutti noi.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografia

- [1] Katsnelson M. I. *Graphene: carbon in two dimensions*, Materials Today 10, 1-2. (2007)
- [2] Ashcroft, Neil W. ; Mermin, N. David *Solid State Physics*, Cengage Learning Emea. (1976)
- [3] Geim, A. L. ; MacDonald, A. H. *Graphene: exploring carbon flatland*, Physics Today 60 , 8 , 35 (2007)
- [4] Ruess G., Vogt F. *Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd*, Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, Volume 78, Issue 3-4 , pp 222-242. (1948)
- [5] Boehm H. P. et. al. *Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Volume 316, Issue 3-4, pages 119–127. (1962)
- [6] Novoselov, K. et al. *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science 306, 666–669 (2004)
- [7] Chen, J. H. et al. *Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂*, Nature Nanotechnology 3 4): 206–9. (2008)
- [8] Novoselov, K. S. et al. *Electronic properties of graphene*, phys. stat. sol. (b) 244, 4106–4111. (2007)
- [9] Balandin, A. A. et al. *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Letters ASAP 8 3): 902–907. (2008-02-20).
- [10] Wei, L. et. al. *Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond* Physical Review Letters 70 24): 3764–3767. (1993).
- [11] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: GRAPHENE*, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm. (2010)
- [12] Lee, C. et. al. Science, 321. (2008)
- [13] Koenig, S. P. et. al. Nat. Nanotechnol. 6, 543-546. (2010)
- [14] Gardiner, D.J. *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag. (1989)
- [15] Jae-Ung Lee, Duhee Yoon, Hyeonsik Cheong *Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy*, Nano Letters, ACS Publication. (2012)

- [16] Nair, R. R. et. al. *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, Science 320. (2008)
- [17] Bonaccorso F. et. al. *Graphene photonics and optoelectronics*, Nature Photonics 4, 611 - 622 (2010)
- [18] Hamberg, I. ; Granqvist, C. G. *Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows*, J. Appl. Phys, 60. (1986)
- [19] Granqvist, C. G. *Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91, (2007)
- [20] Sheraw, C. D. et al. *Organic thin-film transistor-driven polymer dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates*, Appl. Phys. Lett. 80, (2002)
- [21] De Arco L. G. et. al. *Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics*, American Chemical Society, 2865 - 2873. (2010)
- [22] Novoselov K. S. et. al. *A roadmap for graphene*, Nature 490, 192–200. (2012)
- [23] Sukang Bae et. al. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nature Nanotechnology 5, 574–578. (2010)
- [24] Kobayashi T. et. al. *Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process*, Appl. Phys. Lett. 102. (2013)
- [25] Peplow M. *The quest for supercarbon*, Nature 503, (21 Novembre 2013)
- [26] Abbott A.; Schiermeier Q. *Research prize boost for Europe*, Nature 493, 585–586 (31 Gennaio 2013)
- [27] American Institute of Steel Construction *Steel Construction Manual, 8th Edition*, American Institute of Steel Construction, ch. 1 pages 1–5. (1986)
- [28] Dreyer D. R. et. al. *The Chemistry of Graphene Oxide*, Chem. Soc. Rev., 39, 228-240. (2010)
- [29] Viculis, L. M.; Mack, J. J.; Kaner, R. B. *A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls*, Science 299, 1361. (2003)
- [30] Vallés C.; Ortolani, L. et. al. *Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons*, J. Am. Chem. Soc. 130, 15802-15804 (2008).
- [31] Catheline A.; Ortolani, L.; Morandi, V. et. al. *Graphene Solutions*, Chem. Commun. (2008)
- [32] Catheline A.; Ortolani, L.; Morandi, V. et. al. *Solutions of Fully Exfoliated Individual Graphene Flakes in Low Boiling Point Solvents*, Soft Matter 8, 7882-7887. (2012)
- [33] Gianni Arduino; Renata Moggi, *emphEducazione tecnica*, Lattes, (1990)
- [34] David B. Williams, C. Barry Carter *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer. (1996)

-
- [35] Joseph Goldstein et. al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer. (2003)
- [36] Graphene Flagship, Area of Research <http://graphene-flagship.eu/research/areas-of-research/>
- [37] Richard Gray *Graphene used to create more pleasurable condoms*, The Telegraph, Science News. 20 Novembre (2013)