
ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

CORSO DI LAUREA INGEGNERIA BIOMEDICA

TESI DI LAUREA

in
Biomateriali

GRAFENE: Proprietà, Sintesi e Applicazioni

CANDIDATA:
Cristiana Canova

RELATORE:
Chiar.mo Prof. Giovanni Valdrè

Anno Accademico 2014/15

Sessione I

INDICE

| | |
|--|----|
| ABSTRACT | 5 |
| INTRODUZIONE | 6 |
| CAPITOLO I | 11 |
| IL GRAFENE E LE SUE PROPRIETÀ | 11 |
| 1.1 - Materiali a base carbonio | 11 |
| 1.2 - Reticolo cristallino e struttura a bande | 12 |
| 1.3 - Proprietà elettriche | 19 |
| 1.4 - Proprietà termiche | 24 |
| 1.5 - Proprietà meccaniche | 25 |
| 1.6 - Proprietà Optoelettroniche | 29 |
| 1.7 - Proprietà di sensing | 32 |
| 1.8 - Altre proprietà | 34 |
| CAPITOLO II | 36 |
| METODI DI PRODUZIONE E DI | 36 |
| SINTESI | 36 |
| 2.1 - Esfoliazione Meccanica : tecnica “scotch-tape” | 37 |
| 2.1 - Esfoliazione Chimica | 42 |
| 2.2 - Metodi fisici | 45 |
| 2.3 - CVD: Chemical Vapour Deposition | 46 |
| Sintesi per CVD | 46 |
| 2.4 - Trasferimento su substrati target | 49 |
| CAPITOLO III | 51 |
| CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE | 51 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1 - Individuazione del grafene al microscopio ottico | 51 |
| 3.2 - Spettroscopia Raman. | 52 |
| 3.3 - Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD) | 58 |
| 3.4 - Microscopia a forza atomica | 60 |
| 3.5 - Caratterizzazione morfologica al SEM | 65 |
| 3.6 - Caratterizzazione strutturale al TEM | 67 |
| CAPITOLO IV | 71 |
| Grafene: Tra potenzialità e possibilità | 71 |
| 4.1 - Applicazioni biomediche | 73 |
| 4.2 - Somministrazione mirata di farmaci | 76 |
| 4.3 - Imaging e diagnosi | 78 |
| 4.4 - Malattie dentali | 78 |
| 4.5 - Film sottili, protesi articolari | 79 |
| 4.6 - Protesi neurali | 80 |
| Conclusioni | 82 |
| Abbreviazioni e Acronimi | 83 |
| Bibliografia | 85 |

*“La natura compone alcune delle sue poesie più belle davanti al
microscopio...”*

[Theodore Roszak]

ABSTRACT

Nel 2004 due Fisici dell'Università di Manchester, nel Regno Unito, isolarono 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 un' elevata trasparenza.

Il crescente fermento attorno al grafene ha suscitato un forte interesse a livello europeo, al punto che la Comunità Europea ha approvato due dei 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.

Con Flagship Grafene l'Europa punta sul grafene, e lo fa in grande. L'obiettivo è dunque ambizioso. Il suddetto materiale è infatti non solo il più sottile che conosciamo, con uno spessore di un atomo di carbonio, ma è anche 100 volte più resistente dell'acciaio e al tempo stesso flessibile. E' Inoltre trasparente e conduce l'energia elettrica e termica molto meglio del rame. Ergo, il grafene offre le stesse performance dei materiali usati attualmente nei nostri dispositivi, con l'aggiunta però di ulteriori funzionalità.

INTRODUZIONE

“Graphene is the name given to a single layer of carbon atoms densely packed into a benzene-ring structure” [1]. È questa la definizione con cui, nel 2004, il primo materiale effettivamente bidimensionale in natura irrompe nel panorama scientifico, aprendo così una nuova era di ricerca.

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 prende il nome da un materiale indispensabile, la cui scoperta o sfruttamento ha segnato indiscutibilmente un cambiamento, a volte radicale, della struttura e dell'architettura socio-economica. Il progresso scientifico e tecnologico ha influenzato progressivamente la nostra vita e le nostre abitudini. In ogni epoca la tecnologia si è evoluta con le nostre necessità rendendo possibile nel futuro ciò che era impossibile in passato.

Il XXI secolo, dopo le ere del carbone, bronzo, rame, ferro e del silicio, è stato definito l'inizio dell'era del grafene, materiale bidimensionale costituito da un singolo strato di carbonio ibridizzato sp^2 . Il grafene, in realtà, rappresenta molto più di un cristallo bidimensionale, poiché in soli 0,4 nm di spessore sono racchiuse così tante e tali proprietà non comuni a nessun altro materiale che sin da subito ha catturato l'attenzione dell'intera comunità scientifica.

E' da almeno sessant'anni che il grafene viene studiato con approcci teorici puramente accademici motivati dalla ritenuta impossibilità di isolarlo poiché considerato termodinamicamente instabile rispetto alla formazione di strutture curvate (fullereni e nanotubi) probabilmente a causa dell'assenza di opportuni strumenti di indagine [108].

In realtà, nel 2004, due fisici dell'Università di Manchester, Andrei Geim e Konstantin Novoselov riuscirono per la prima volta a produrre, isolare, identificare e caratterizzare sperimentalmente questo materiale attraverso una semplice tecnica divenuta universalmente nota come il metodo “scotch-tape”. L'originalità della scoperta, in effetti, risiede sia nelle proprietà esibite dal materiale, che in questa singolare tecnica con cui il materiale è stato prodotto per la prima volta.

Tra le proprietà che caratterizzano il mono-strato atomico, vi è la possibilità di osservarlo con l'ausilio del solo microscopio ottico. L'analisi ottica, in realtà, si rivela il primo e più potente mezzo di riconoscimento del grafene a cui è possibile far seguire altre tecniche di visualizzazione, come la microscopia a forza atomica (AFM), la microscopia a scansione elettronica (SEM), a trasmissione (TEM) o la spettroscopia Raman.

Il grafene, tuttavia, appare visibile al microscopio ottico solo se posto su un determinato spessore di SiO₂ (biossido di silicio). Pertanto, le tecniche di crescita conosciute ad oggi necessitano di una mappatura del substrato per individuare il materiale dopo la deposizione.

Grazie a questi studi nell'ottobre 2010, a distanza di pochi anni dai primi "esperimenti innovativi", l'idea di Andrei Geim e Konstantin Novoselov è stata premiata con il Nobel per la Fisica.

L'interesse nel rivoluzionario strato monoatomico è confermato dalla crescita esponenziale degli studi sull'argomento tanto da affermare che questo innovativo ambito di ricerca risulta, ad oggi, il più esplorato al mondo, non solo da un punto di vista prettamente sperimentale, ma anche da un punto di vista teorico. Le proprietà elettriche, termiche, meccaniche e ottiche del grafene, comprensibili attraverso l'analisi della sua conformazione chimico-fisica e la sua particolare struttura a bande, sono eccezionali e si riflettono nella vasta gamma di potenziali applicazioni a cui questo nanomateriale può essere destinato, prima tra queste è la preparazione di nano-compositi polimerici.

In seguito all'inserimento della matrice polimerica di grafene o di altre nano-strutture basate su di esso [3], si sono osservati straordinari miglioramenti di diverse proprietà come la conducibilità elettrica, la stabilità termica, il modulo elastico o la resistenza alla trazione.

Un altro dei settori in cui la ricerca mostra particolare interesse è l'industria micro e nanoelettronica (transistor, circuiti integrati, processori, LED), vista la combinazione nello stesso materiale delle caratteristiche richieste al conduttore ideale, come il più basso valore di resistività ($1,0 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$), l'elevata densità di corrente che vi può fluire ($>108 \text{ A/cm}^2$), l'alto valore di conducibilità termica ($600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ed il grande livello di integrazione con la tecnologia CMOS.

L'impiego del grafene in elettronica è molto promettente in virtù dell'elevata mobilità dei portatori di carica e del basso rumore, peculiarità ben sfruttabili nella fabbricazione di transistor a effetto di campo (FET) ad alte prestazioni [2,4]. Nel febbraio 2010 è stata annunciata la realizzazione di un FET in grafene fabbricato su un wafer da 2 pollici con una frequenza di taglio pari a 100 GHz; partendo da un *bilayer* di grafene si è anche realizzato un FET *dual-gate* con un rapporto on / off di circa 100 a temperatura ambiente e pari a 2.000 a 20 °K.

Il *bandgap* (ovvero **banda proibita** o **energia di gap** è l'intervallo di energia interdetto agli elettroni) nullo fa perdere al grafene un requisito essenziale nel campo dell'elettronica digitale. Un modo per ovviare a questo problema consiste nel ricorrere ai *nanoribbon* di grafene (GNRs). I GNRs posseggono *bandgap* di dimensioni sufficienti per le applicazioni in elettronica digitale; l'ampiezza del *bandgap* è correlata sia alla larghezza del ribbon che alla geometria dei suoi bordi (*zigzag* o *armchair*) [5], tuttavia, è difficile ottenere su scala atomica il controllo necessario per fabbricare GNRs di larghezza e direzione precisa. Recentemente, partendo da precursori molecolari, è stata però dimostrata la possibilità di crescere GNRs su substrati metallici con precisione atomica.

Il grafene risulta estremamente interessante in applicazioni dove il funzionamento del dispositivo può essere ottenuto mediante meccanismi di trasporto di carica alternativi a quelli classici.

L'ottima conducibilità elettrica e l'alta trasparenza ottica del grafene ne fanno un candidato ideale per la realizzazione di elettrodi trasparenti e conduttori, con ricadute importanti in optoelettronica ed in ambito fotovoltaico [6] (componenti per celle fotovoltaiche ed immagazzinamento di idrogeno).

La combinazione delle sue proprietà meccaniche con quelle elettriche ne consente l'impiego nell'elettronica flessibile, pieghevole e *stretchable*.

La proprietà di assorbimento saturabile ha rilevanza per le possibili applicazioni nel campo dei laser e nella fotonica ultraveloce. La fabbricazione di dispositivi che sfruttano fonti di energia pulita potrebbe trarre vantaggio dalle proprietà del grafene che, in effetti, viene già impiegato come elettrodo

per le batterie ricaricabili a ioni di litio e negli ultracondensatori. Numerosi sono gli studi che riguardano l'impiego del grafene per lo stoccaggio d'idrogeno nelle celle a combustibile.

È stata anche valutata la possibilità d'utilizzo del grafene in sostituzione del metallo in giunzioni Schottky (barriera di potenziale formata da una giunzione metallo-semiconduttore che possiede caratteristiche rettificanti, adatta ad essere usata come diodo). La grafite è stata già utilmente impiegata in questa applicazione in combinazione con una vasta gamma di semiconduttori, tra i quali il Si, il GaAs (Arseniuro di Gallio) e il 4H-SiC (4H polytype- carburo di silicio); la barriera Schottky formata all'interfaccia grafite/semiconduttore è estremamente robusta ed offre molti vantaggi rispetto a quella determinata dai metalli tradizionali.

A causa del forte legame esistente tra atomi di carbonio e le dimensioni relativamente modeste di tale atomo, non si verificano fenomeni di migrazione del carbonio nel semiconduttore, preservando in tal modo tutte le proprietà rettificanti della barriera. Inoltre, a differenza del metallo il cui livello di Fermi (E_f definito come quel livello di energia che ha il 50% di probabilità di essere occupato da un elettrone) è fisso, la grafite può essere drogata e ciò consente di modulare l'altezza dell'energia di Fermi e di conseguenza anche quella della barriera Schottky. Infine, non essendo un metallo pesante, la grafite non è tossica. La sostituzione della grafite con il grafene aggiungerebbe a tutti questi vantaggi anche la risoluzione del problema che finora ha limitato l'impiego dei dispositivi Schottky in ambito fotovoltaico, ovvero l'assorbimento della luce incidente da parte dello strato metallico frontale: in questo caso il grafene, con la sua elevata trasparenza, consente alla luce incidente di passare quasi inalterata, aprendo in tal modo la strada all'impiego dei dispositivi Schottky in ambito fotovoltaico (figura introduzione).

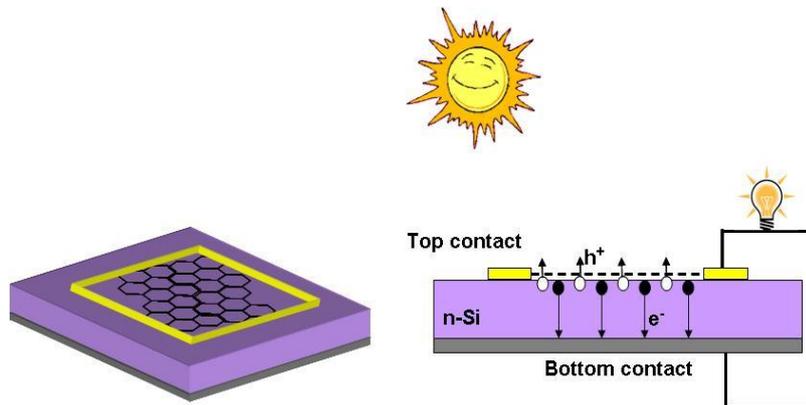


Figura introduzione: Rappresentazione schematica di una cella solare Schottky realizzata in grafene su silicio

Le altre applicazioni vanno dall'ottica (display, touchscreen), alla sensoristica (NEMS e altri dispositivi che sfruttano soprattutto le caratteristiche elettriche e la resistenza meccanica unita alla flessibilità dei fogli di grafene) e alla messa appunto di apparecchi per applicazioni biomediche [11]. In letteratura sono riportate molte altre possibili applicazioni del grafene, oltre a quelle appena nominate, dall'utilizzo in processi di distillazione [10], fino all'azione antibatterica per scopi legati all'igiene e alla conservazione dei cibi [12].

Il presente lavoro presenterà il grafene e le sue proprietà fisiche, chimiche e meccaniche, mostrando alcuni dei metodi sperimentali con il quale viene sintetizzato, le varie applicazioni e le prospettive nei vari campi. 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.

CAPITOLO I IL GRAFENE E LE SUE PROPRIETÀ

1.1 - Materiali a base carbonio

Il carbonio è uno degli elementi più conosciuti, studiati e comuni: i suoi composti sono alla base della chimica organica e costituiscono una delle principali fonti energetiche della Terra, esso inoltre rappresenta la base per la produzione di materie plastiche.

Il carbonio esiste puro in natura principalmente in due forme allotropiche (Fig. 1.1):

➤ La grafite è la forma più comune; essa è costituita da una serie di fogli di atomi di carbonio con struttura esagonale impilati uno sull'altro e tenuti assieme da forze di van der Waals. Questo materiale ha acquistato notorietà con l'invenzione della matita nel 1564, e la sua utilità nella scrittura si deve alla capacità degli strati di carbonio di sfaldarsi e depositarsi sul foglio; (Fig. 1.1b)

➤ Il diamante è la forma più rara e preziosa; esso è costituito da un reticolo cristallino di atomi di carbonio disposti secondo una struttura tetraedrica; (Fig. 1.1a)

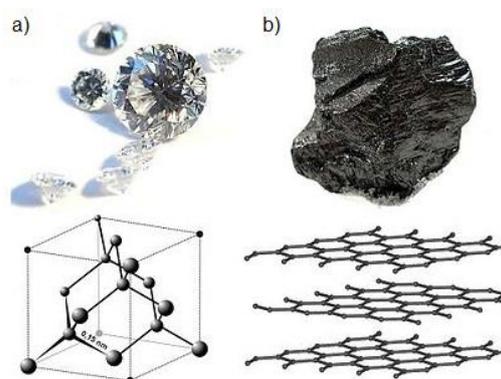


Figura 1.1. Immagini del diamante (a) e della grafite (b) e della relativa struttura cristallina.

Oltre a queste esistono altre tre forme allotropiche meno comuni, il fullerene, i nanotubi ed il grafene.

Il fullerene è un oggetto zerodimensionale che possiede una struttura sferica. Il più comune, il C₆₀ (Fig. 1.2a), è costituito da 60 atomi di carbonio che formano 20 esagoni e 12 pentagoni, disposti in modo tale da formare una sfera. Il primo fullerene è stato ottenuto nel 1985 da Curl e Smalley, che ricevettero il premio Nobel per la chimica nel 1996.

I Nanotubi di carbonio sono oggetti monodimensionali sintetizzati nel 1991, hanno forma cilindrica e sono costituiti da un corpo a struttura esagonale come la grafite e da estremità arrotondate come i fullereni. Possono essere distinti in due categorie:

- nanotubo a parete singola o SWCNT (*Single-Walled Carbon NanoTube*): costituito da un singolo foglio grafiteico avvolto su sé stesso (Fig. 1.2b);
- nanotubo a parete multipla o MWCNT (*Multi-Walled Carbon NanoTube*): formato da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro;

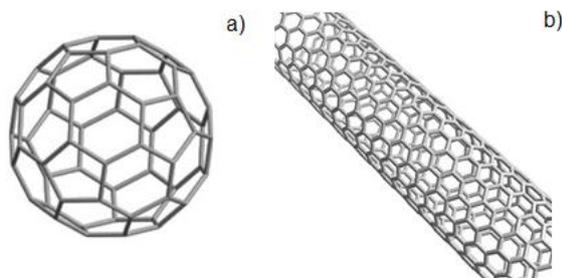


Figura 1.2. Struttura di un fullerene C₆₀ (a) e di un SWCNT (b).

1.2 - Reticolo cristallino e struttura a bande

Come già detto, l'atomo di carbonio è alla base di tutta la chimica organica e, soprattutto, costituisce l'elemento fondamentale del grafene.

Nella configurazione elettronica del carbonio ($Z=6$), $1s^2 2s^2 2p^2$, gli elettroni nell'orbitale $1s$ sono sostanzialmente inerti e non contribuiscono al legame chimico, mentre gli orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, in seguito all'ibridazione, formano

l'orbitale planare sp^2 , che genera il forte legame covalente σ garantendo la notevole stabilità meccanica del grafene.

Gli orbitali sp^2 formano angoli di 120° nel piano e determinano la tipica forma esagonale della struttura reticolare, detta "a nido d'ape" (Fig. 1.3).

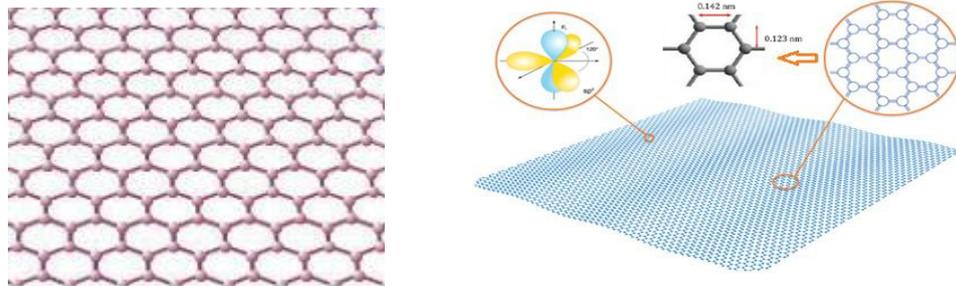


Figura 1.3: struttura reticolare del grafene
(immagine riprodotta con il permesso di ref. [37])

Il restante orbitale $2p_z$ è diretto perpendicolarmente al piano individuato dall'orbitale sp^2 e, legandosi con un orbitale di un atomo differente, costituisce il legame π , responsabile delle straordinarie proprietà elettroniche del grafene.

Il mono-strato atomico di grafite, dunque, si può considerare la struttura di base per tutti gli allotropi del carbonio: ad esempio, la sovrapposizione tridimensionale di diversi piani di grafene, legati da deboli forze di tipo Van de Waals [21], costituisce la grafite; i nanotubi di carbonio sono vere e proprie strutture tubolari unidimensionali ottenute avvolgendo uno strato di grafene in forma cilindrica, mentre il fullerene, generalmente indicato come struttura zero-dimensionale, si ottiene ripiegando su se stesso, in forma sferica cava, il foglio di grafene (Fig. 1.4) [37, 49, 79]. La formazione di strutture così diverse tra loro con proprietà fisico-chimiche così differenti è da attribuire ai diversi tipi di legame chimici con cui gli atomi di carbonio sono in grado di legarsi tra di loro.

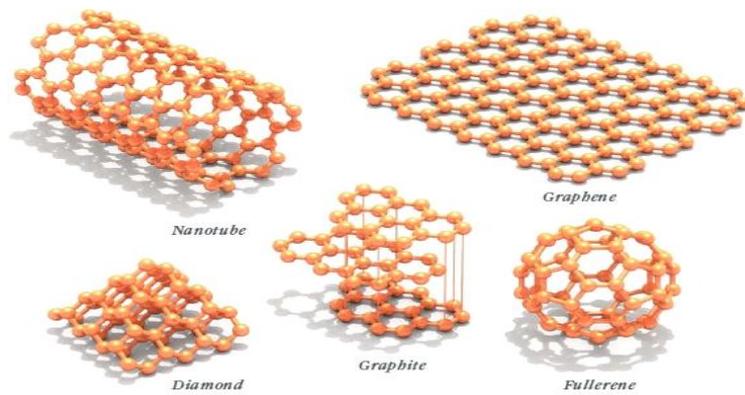


Figura 1.4: allotropi del carbonio in diverse dimensioni
(immagine riprodotta con il permesso di ref. [37])

Il reticolo cristallino esagonale si ottiene dalla compenetrazione di due sottoreticoli triangolari equivalenti, detti reticoli di Bravais, contenente ciascuno lo stesso numero di atomi di carbonio, indicati con A (verde) e B (rosso) in Fig. 1.5, ma perfettamente identici dal punto di vista chimico. Inoltre, il sito individuato da un atomo è posizionato al centro del sotto-reticolo definito dall'altro atomo [33, 37,79].

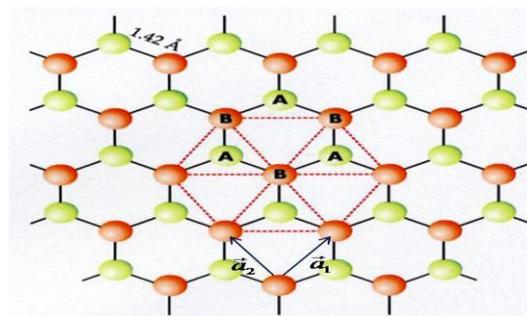


Figura 1.5: reticoli di Bravais e cella unitaria
(immagine riprodotta con il permesso di ref. [33], copyright American Institute of Physics)

I vettori (\vec{a}_1, \vec{a}_2) invece, individuano la cella unitaria, o primitiva, rappresentata da un rombo; poiché, come si nota in Fig. (1.3), questa contiene i due atomi di carbonio, lo spettro di energia, che si ottiene dagli orbitali p_z , è costituito da

due bande: la banda di valenza π (BV) e la banda di conduzione π^* (BC) (Fig.1.6).

Ogni orbitale p_z contribuisce con un solo elettrone, pertanto BV risulta completamente piena mentre BC è vuota ed inoltre risultano perfettamente simmetriche rispetto all'energia di Fermi (E_F), che si pone convenzionalmente pari a $E_F=0$ eV.

Gli stati con energia negativa, quindi, appartengono alla BV, mentre quelli con energia positiva sono localizzati in BC (Fig. 1.6).

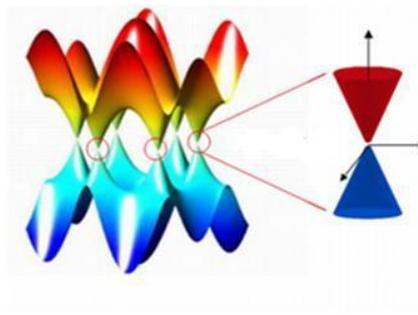


Figura 1.6: bande di conduzione e di valenza del grafene

In questi punti, in cui le bande sono a contatto, non vi è energy gap, infatti il grafene è l'unico materiale in natura che si comporta come un semiconduttore con energy gap nullo; ciò determina, come si vedrà in seguito, la traslazione del livello di Fermi e la conseguente inversione dei portatori di carica, in relazione all'inversione della tensione applicata [95].

Generalmente, si studiano le proprietà del sistema in due punti della BZ, detti "punti di Dirac" ed indicati con K_+ e K_- (Fig. 1.7), oppure con K e K' (Fig.1.8), poiché gli altri quattro sono equivalenti a questa coppia e sono collegati a questi ultimi da vettori del reticolo reciproco [33].

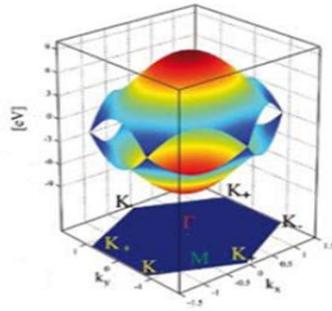


Figura 1.7: zona di Brillouin e punti di Dirac
(immagine riprodotta con il permesso di Società Italiana di Fisica, ref. [49])

In prossimità dei punti CNP, le bande assumono una tipica forma conica, come si nota in Fig. 1.4 e Fig. 1.6¹, e la legge di dispersione mostra un andamento lineare con il vettore d'onda k ,

$$E = \pm v_f p \quad (1.1)$$

dove $p = \hbar k$ è il momento, \hbar è la costante di Planck e v_F è la velocità di Fermi, circa pari a 10^6 m/s; allontanandosi dai punti di carica neutra, la legge di dispersione non ha più un andamento lineare [33, 79, 37].

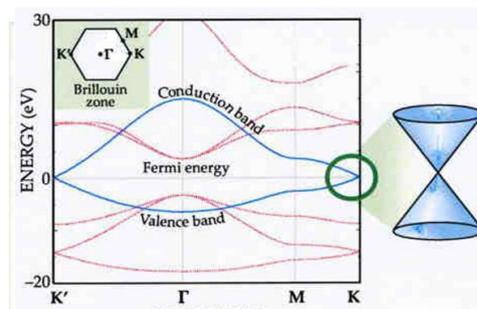


Figura 1.8: struttura a bande del grafene

(immagine riprodotta con il permesso di ref. [33])

¹ In Fig. 1.6, sono evidenziate le bande energetiche π e π^* (in blu) e le bande σ e σ^* (in rosso) in funzione dei punti della BZ; si nota il loro disaccoppiamento ed, in particolare, nei punti di Dirac, in quanto, come detto, i legami σ , generati dagli orbitali planari sp^2 , non contribuiscono al trasporto di carica a bassa energia [79].

Questo risultato sembra contrastare con l'energia tipica dei metalli e dei semiconduttori, data da $E=p^2/2m$, dove m è la massa effettiva dell'elettrone. In realtà, la contraddizione si spiega in virtù del fatto che, vicino i punti CNP, ovvero a bassa energia, la fisica del sistema è descritta dall'equazione di Dirac in due dimensioni, data la natura prettamente bi-dimensionale del grafene, e non più dall'equazione di Schrödinger²: gli elettroni degli orbitali p_z , infatti, interagendo con il potenziale periodico del reticolo cristallino, danno origine a quasi-particelle, o particelle prive di massa, dette particelle di Dirac [37, 49, 79], come mostra l'equazione (1.1). Tale equazione fornisce uno spettro energetico di particelle con massa nulla e velocità di propagazione v_F , analogamente a quanto avviene per particelle ultrarelativistiche.

La struttura elettronica del grafene è abbastanza differente rispetto a quelle dei normali materiali 3D; la superficie di Fermi è caratterizzata da sei doppi coni. Nel grafene intrinseco, il livello di Fermi è situato nei punti di connessione dei coni. Poiché la densità di stati è zero in questi punti, la conducibilità elettrica del grafene, per temperature diverse da zero, è abbastanza ridotta. E' possibile tuttavia modificare il livello di Fermi con campi elettromagnetici, rendendo il materiale drogato di tipo n (con elettroni) o di tipo p (con buche) a seconda della polarità del campo applicato. Il grafene può essere drogato anche mediante adsorbimento di molecole, come acqua o ammoniaca. La conducibilità in questi casi è potenzialmente molto alta, e a temperatura ambiente può arrivare a superare quella del rame [13].

Dal momento che le masse effettive di elettroni e lacune sono date dalla curvatura delle bande di energia, ciò corrisponde a masse effettive nulle vicino al livello di Fermi. Gli elettroni e le buche, vicino ai sei punti d'incontro dei doppi coni (*punti di Dirac*) si comportano come particelle relativistiche e sono chiamati *fermioni di Dirac*.

A causa dell'insolito comportamento dei portatori di carica (particelle relativistiche a massa nulla) è possibile osservare per il grafene un *effetto Hall quantistico anomalo* (*QHE* è l'equivalente quantistico dell'effetto hall classico

² L'equazione di Schrödinger, costituita dal termine cinetico e dal potenziale periodico, fornisce, tuttavia, una prima descrizione del sistema e continua a valere lontano dai punti di carica neutra [79,37].

che porta alla formazione di una differenza di potenziale, detto **potenziale di Hall**, sulle facce opposte di un conduttore elettrico dovuta a un campo magnetico perpendicolare alla corrente elettrica che scorre in esso.)[14], inoltre, se sono applicati campi magnetici sufficientemente intensi, l'effetto è osservabile anche a temperatura ambiente [15]. Benché sia costituito da un solo strato di atomi, il grafene, nella regione visibile dello spettro, assorbe una frazione significativa della luce bianca incidente pari al 2.3% ed è pertanto visibile anche ad una semplice osservazione al microscopio ottico [16]. Questo valore è dato da $\pi\alpha$ dove $\alpha = e^2/hc \approx 1/137$ è la costante di struttura fine, parametro adimensionale che determina l'entità dell'interazione tra fotoni ed elettroni relativistici, tradizionalmente associato all'elettrodinamica quantistica. Il coefficiente di trasmissione ottica del grafene è di conseguenza pari a circa il 98% della luce incidente e si mantiene quasi piatto in tutto lo spettro visibile. Il band-gap del grafene può essere variato tra 0 e circa 0.25 eV applicando campi elettrici o magnetici [17]; questo comportamento ha portato sistemi di tipo grafenico ad essere utilizzati per applicazioni elettrocromiche.

Il grafene è un perfetto conduttore termico. Recentemente la sua conducibilità termica è stata misurata a temperatura ambiente ($> 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ed è molto più alta rispetto ai valori osservati in altre strutture di tipo carbonioso [18]. La differenza della conducibilità termica del grafene da quella della grafite (circa cinque volte inferiore) è dovuta alla struttura bidimensionale del primo. Mediante misure di Atomic Force Microscopy (AFM) è possibile osservare come la durezza del grafene sia superiore a quella del diamante e almeno 200 volte maggiore rispetto all'acciaio [19]. In aggiunta a ciò il grafene è anche molto estensibile, fino al 20% della lunghezza iniziale. Queste proprietà sono molto interessanti per applicazioni nel campo di nuovi materiali compositi estremamente resistenti e tuttavia flessibili. In maniera simile a quanto avviene sulla superficie della grafite, il grafene è in grado di adsorbire e desorbire diverse specie atomiche o molecolari (ad esempio NO ossido di azoto, NH, K potassio, OH ione idrossido). Le specie adsorbite possono fungere da donatori o accettori modificando la concentrazione dei portatori di carica e aumentando sensibilmente la conducibilità del materiale [7].

Oltre che adsorbire diverse specie chimiche, il grafene può anche essere funzionalizzato con diversi gruppi, per esempio OH- o F-, per dare grafene ossido o grafene fluorurato. E' stata evidenziata la reattività molto maggiore di singoli strati di grafene rispetto a sistemi a doppio, triplo o a numero maggiore di strati.

1.3 - Proprietà elettriche

Studi precedenti al 1999 mostrano come materiali bi-dimensionali fossero dinamicamente instabili e potessero essere solo parte integrante di strutture tri-dimensionali; Ruoff et al., invece, riescono ad ottenere sottili isole di grafite allo stato libero [7] e nel 2004 Geim e Novoselov [12] dimostrano che non solo i cristalli 2D possono esistere ed essere continui, ma possiedono anche un'elevata qualità [37].

Il primo esempio di cristallo perfettamente bi-dimensionale è rappresentato dal grafene, visto il suo spessore atomico di 0,4 nm. In esso, queste peculiari proprietà hanno trovato un riscontro maggiormente evidente poiché, come si è detto, le particelle di Dirac hanno massa effettiva nulla e, di conseguenza, il loro moto non è soggetto ad alcun tipo di scattering [12, 16, 37, 70].

L'effetto macroscopico che ne deriva è l'elevata mobilità dei portatori di carica: sono stati osservati, infatti, valori compresi nell'intervallo³ $[3-15] \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; inoltre, poiché tale parametro dipende debolmente dalla temperatura, alla temperatura ambiente ($T_a=300\text{K}$) esso è limitato solo dallo scattering delle impurezze, quasi del tutto assenti nel grafene e, quindi, si possono raggiungere anche picchi di mobilità pari a $10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

In modo equivalente, si può affermare che il grafene costituisce il materiale conosciuto finora con la più bassa resistività, $1,0 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$, inferiore anche a quella dell'argento ($1,59 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$) [12, 17, 37] e, di conseguenza, è possibile ottenere densità di correnti anche superiori a 10^8 A/cm^2 [15], ovvero circa sei

³ Alcuni semiconduttori non-drogati, come ad esempio il InSb, mostrano una mobilità circa pari a $77 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente, mentre per il grafene μ resta elevata anche ad alte concentrazioni ($n > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [37].

ordini di grandezza maggiori di quelle che possono fluire nell'argento [70]. Tali caratteristiche costituiscono le proprietà ideali per un conduttore e, unite alle dimensioni nano-scopiche, giustificano l'interesse riversato da parte dell'industria elettronica in questo rivoluzionario materiale.

La perfezione del cristallo, la notevole mobilità dei portatori e la particolare struttura delle bande del grafene determinano il cosiddetto fenomeno del "trasporto balistico bipolare" [17, 95]. Tale fenomeno consiste nell'inversione dei portatori di carica in relazione alla tensione applicata, in quanto un campo elettrico induce una concentrazione di elettroni o lacune ed il conseguente spostamento del livello di Fermi che, trasforma il semi-metallo in un conduttore con un solo tipo di portatori [37]. Per spiegare il fenomeno, si può considerare un classico modello bidimensionale della struttura a bande del metallo, in cui si nota una sovrapposizione delle stesse: il livello di Fermi è localizzato tra 0 e $\delta\varepsilon$, dove vi è la presenza di stati misti in cui vi sono entrambi i tipi di portatori, con concentrazioni n_e ed n_h e mobilità μ_e e μ_h , rispettivamente. La conducibilità del metallo è data, quindi, da:

$$\sigma = 1/\rho = e \cdot (n_e\mu_e + n_h\mu_h) \quad (1.5)$$

Se il livello di Fermi è traslato al di sotto di 0 oppure oltre $\delta\varepsilon$, nel sistema prevalgono elettroni o lacune cosicchè, nella (1.5), la conducibilità del metallo è data da uno dei due termini [12].

Per il grafene, in modo del tutto analogo (Fig. 1.9) [12], se il livello di Fermi è situato al di sotto del punto di Dirac, la BV è piena di lacune, mentre se E_F si trova oltre il punto di Dirac, in BC vi è una prevalenza di elettroni.

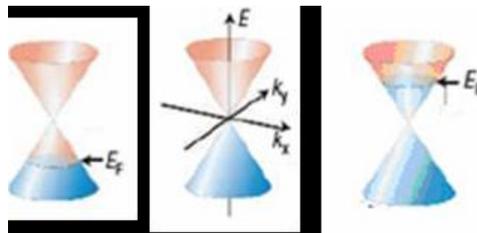


Figura 1.9: effetto del campo elettrico nel punto di Dirac
(immagine riprodotta con il permesso di ref. [37])

Tale proprietà è stata verificata sperimentalmente in dispositivi, il cui schema è mostrato in Fig. 1.10: su un substrato di silicio, rivestito di biossido di silicio (SiO_2), si pone il mezzo attivo, costituito da alcuni strati di grafene (FLG, Few-Layer Graphene) sul quale si realizzano i contatti elettrici [12].

In generale, la geometria delle zone conduttrici si realizza con tecniche fotolitografiche; in questo caso particolare, invece, è stata ottenuta con tecniche di litografia e-beam.

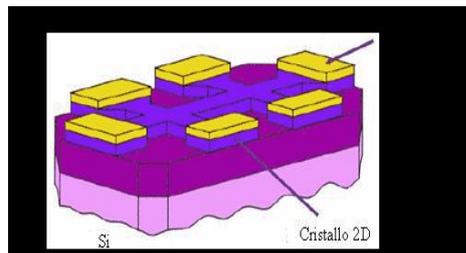


Figura 1.10: schema del dispositivo per misure di resistività
(immagine riprodotta con il permesso di ref. [12])

La conducibilità è stata determinata al variare della tensione di gate (V_g) (Fig. 1.11a), applicata tra il substrato in Si ed i contatti elettrici; inoltre, se si applica un campo magnetico in direzione ortogonale al piano del dispositivo, in questo caso con intensità $B=2\text{T}$, si possono ottenere informazioni anche sul coefficiente di Hall⁴ (Fig. 1.11b): per entrambe le polarità e lontano dalla regione $V_g=0$, conducibilità e coefficiente di Hall ($1/R_H = n_e$) mostrano un andamento lineare con la tensione, confermando come una sostanziale concentrazione di elettroni sia indotta da una tensione positiva, mentre una polarità negativa genera un incremento di lacune; $1/R_H$ cambia segno in quanto la resistenza di Hall è sensibile al tipo di portatore di carica e, di conseguenza, diverge per piccoli valori di n poiché, per $V_g \approx 0$, si ha la transizione tra elettroni e lacune (Fig. 1.11c).

⁴ La particolare geometria dei contatti elettrici è stata effettuata per consentire misure di Hall.

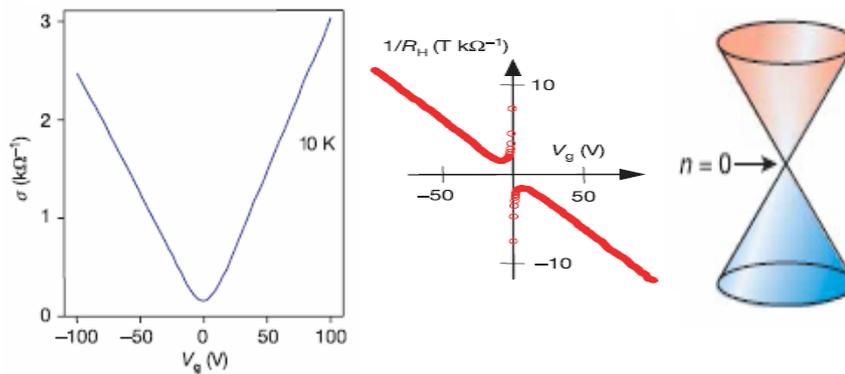


Figura 1.11: (a) conducibilità del grafene; (b) resistenza di Hall; (c) concentrazione dei portatori nel punto di Dirac

La dipendenza lineare di $1/R_H$ implica che $n = \alpha V_g$, con $\alpha = 7,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$, in perfetto accordo con la stima teorica, data dalla densità di carica: $\approx 7,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$, dove ϵ_0 ed ϵ sono, rispettivamente, la permittività nel vuoto e del SiO_2 , t è lo spessore dello strato di SiO_2 ed e la carica dell'elettrone; questi valori indicano, dunque, che tutti i portatori indotti dal campo elettrico nel mezzo attivo sono mobili e non vi sono presenti trappole [12, 17].

È importante osservare, infine, come per $V_g = 0$, la conducibilità abbia un valore ben definito, diverso da zero (Fig. 1.11a), praticamente indipendente dalla temperatura tra 4K e 100K, nonostante lo spettro di energia nel punto di Dirac preveda una concentrazione nulla di entrambi i tipi di portatori [17]. Questa caratteristica, presente esclusivamente nel grafene, va sotto il nome di “conducibilità di campo nullo” ed il valore minimo⁵ risulta proporzionale al “quanto” della conducibilità (e^2/h), determinato a partire da costanti fondamentali [42].

La quantizzazione della conducibilità o, analogamente, della resistività, è la conseguenza macroscopica dell'effetto Hall quantistico (QHE, Quantum Hall Effect), fenomeno scoperto nel 1980 e rivelatosi uno dei più interessanti in fisica dello stato condensato per i sistemi bi-dimensionali [42].

L'aspetto sperimentale fondamentale che caratterizza il QHE è l'annullamento della componente longitudinale della conducibilità elettrica (σ_{xx}) in un sistema bi-dimensionale di elettroni, immerso in un forte campo magnetico; il termine

trasverso σ_{xy} , invece, è. quantizzato, come già detto, in termini di e^2/h (Fig. 1.12) [15, 17]. E' da notare come la grandezza quantizzata sia la conducibilità (o la resistività) e non la conduttanza (o la resistenza) [17], anche se, attraverso il metodo di Van der Pauw si determinano la magnetoresistenza, o resistenza longitudinale ($R_{xx}(B)$), e la resistenza di Hall (R_{xy}); da queste si ottiene ρ , quindi σ , attraverso la seconda legge di Ohm, $R=\rho/l/A$, dove l ed A rappresentano, rispettivamente, la lunghezza e la superficie del conduttore.

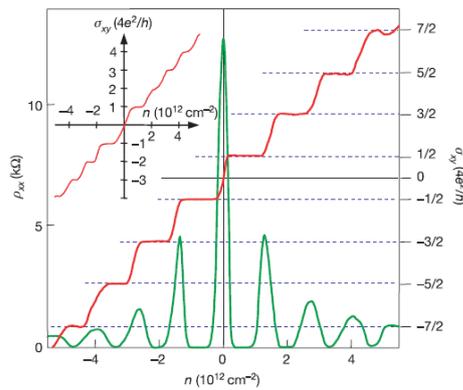


Figura 1.12: Effetto Hall Quantistico

(immagine riprodotta con il permesso di ref. [17])

Il QHE (Fig. 1.12) si presenta come una serie di gradini equispaziati, continui anche nel punto CNP, dove si ha l'inversione dei portatori, con un andamento crescente al variare della concentrazione. La sequenza e l'altezza dei plateaux è quella attesa per i sistemi bi-dimensionali (inserto Fig. 1.12), tuttavia si osserva uno shift di $1/2$ tale che la conducibilità assume l'espressione

$$\sigma_{xy} = 4 \frac{e^2}{h} \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (1.6)$$

invece di $\sigma_{xy} = 4 \frac{e^2}{h} (N)$, dove N è un numero intero e rappresenta l'indice del livello di Landau ed il fattore 4 è dovuto allo spin ed alla degenerazione di valley. La formula (1.6) è un'evidenza di come in un SLG si ha QHE semi-intero invece del QHE intero (IQHE, Integer QHE)[15, 33, 60].

In un sistema bi-dimensionale di fermioni immerso in un campo magnetico esterno B , si dicono "livelli di Landau" i valori quantizzati dell'energia che, nel

caso non-relativistico, coincidono con quelli dell'oscillatore armonico:

$$E_N = h\omega \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (1.7)$$

dove $\omega = eB/(mc)$ è la frequenza di ciclotrone. Per il grafene, invece, in cui le particelle di Dirac sono assimilabili a fermioni relativistici, la formula (1.7) diventa:

$$E_N = \pm V_F \sqrt{eh2NB} \quad (1.8)$$

dove il segno “+” si riferisce agli elettroni, il segno “-” alle buche. [14, 60].

I valori dei plateaux della conducibilità ed i minimi di ρ_{xx} (Fig. 1.12) forniscono le densità dei portatori corrispondenti ai livelli di Landau pieni mentre il picco dei massimi di ρ_{xx} centrato su $n=0$ indica l'esistenza di un livello di Landau anche nel punto CNP [33]. La densità degli stati relativa alla (1.8) mostra la presenza di stati energetici anche per $N=0$, con una degenerazione che è la metà rispetto agli altri livelli ed è equamente suddivisa tra BC e BV, come confermano anche i plateaux in $\sigma_{xy} = \pm \frac{2e^2}{h}$ Fig. (1.12).

Tale caratteristica del QHE è tipica esclusivamente del grafene ed è all'origine della sequenza dei plateaux nella (1.6) [14, 15, 17, 33, 41, 60].

1.4 – 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 risultata essere tra $(4, 84 \pm 0, 44)$ e $(5, 30 \pm$

0, 48) 103 W/mK [9], valori più grandi rispetto a quelli misurati per i nanotubi di carbonio (3, 5 · 103) W/mK o il rame (0, 401 · 103) 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.

1.5 - Proprietà meccaniche

Una delle qualità che più frequentemente si accompagna alla proprietà principale, legata al suo spessore, è la definizione di grafene come “materiale più resistente mai scoperto finora”. Tale accostamento tra le due antitetiche caratteristiche è oggetto di intensa attività di ricerca, soprattutto per le innumerevoli applicazioni di carattere nano-elettromeccanico [110], ed evidenzia l’eccezionalità del materiale, dovuta principalmente alla sua particolare struttura chimico-fisica.

Il legame C–C, infatti, che si instaura nel piano in seguito all’ibridazione sp_2 tra un orbitale s e due orbitali p , è considerato il più forte tra tutti i legami chimici [9] e, come detto nel Par 1.1, ad esso è dovuta l’inusuale rigidità meccanica del foglio atomico di grafite, a differenza del legame interplanare π estremamente debole, che rende facilmente possibile la separazione dei piani della grafite ed è all’origine della tecnica di microesfoliazione meccanica, introdotta da Geim e Novoselov [12], a cui si farà ampiamente riferimento nel corso del testo. Il parametro che in Fisica esprime la misura della rigidità di un solido è il modulo⁵ di Young (E), caratteristica propria di ogni materiale poiché

⁵ Oltre al modulo di Young, si possono definire anche altre grandezze che descrivono le proprietà elastiche dei materiali: ad esempio, il modulo di taglio, dato dal rapporto delle componenti incrociate dei tensori ed il rapporto di Poisson che pone in relazione le deformazioni lungo gli assi trasversali.

dipende dalle forze interatomiche ed, in generale, è utilizzato nei mezzi continui ed isotropi per definire le proprietà meccaniche [103].

Tale grandezza è data dal rapporto tra il tensore della tensione meccanica applicata al materiale, detto anche tensore di stress (σ), e quello della deformazione subita (ϵ). Se i due tensori sono uni-assiali, si ha, lungo l'asse x , ad esempio:

$$E = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\delta^2 E_s}{\delta \epsilon_x^2} \right)_{E_0} \quad (1.11)$$

dove V_0 è il volume di equilibrio ed E_s è l'energia di deformazione.

Nel caso del grafene, ha senso considerare la rigidità nel piano piuttosto che quella 3D, a causa della bi-dimensionalità del materiale cosicchè la formula

1.11. diventa $E = \frac{1}{A_0} \left(\frac{\delta^2 E_s}{\delta \epsilon_x^2} \right)_{E_0}$ dove si normalizza per la superficie

all'equilibrio [103]. Il valore che più frequentemente si trova in letteratura risulta pari a $1,02 \pm 0,03$ TPa [57] e, se confrontato con quello del diamante (0,82 TPa) o dell'acciaio (0,21 TPa), mostra come la suddetta definizione non appaia affatto ingiustificata.

Tuttavia, i valori sperimentali, riportati da molti autori, possono variare in un ampio intervallo, anche di alcuni ordini di grandezza, a causa della difficoltà di determinare la precisa geometria del campione di grafene, la tensione nei punti di contatto della membrana con la struttura di supporto e per la densità intrinseca dei difetti del materiale, mai completamente nulla [74].

Per la determinazione delle proprietà elastiche del grafene si utilizza AFM. La punta dell'AFM (Atomic Force Microscopy) scansiona, in entrambi i versi, la membrana di grafene sospesa tra le pareti di fori di differenti dimensioni e, applicando, attraverso la punta, forze di intensità variabile, si determinano le deformazioni subite dalla membrana stessa [57, 74]. Le misure risultano altamente ripetibili e diversi set di dati, ottenuti variando focchi del materiale, diametri delle membrane e della punta AFM e velocità di spostamento della punta, restituiscono valori del modulo di Young statisticamente indistinguibili.

Inoltre, i dati non mostrano alcun tipo di isteresi e ciò evidenzia il comportamento elastico del film e la perfetta adesione sui bordi dei fori della struttura in Fig. 1.18, come conferma anche la frattura della membrana nella zona di pressione della punta e non altrove.

Data la bassa densità di difetti, il comportamento elastico del materiale riflette esattamente le proprietà intrinseche dei legami interatomici [74], anche se tale comportamento lascia intendere la presenza di un'energia potenziale che può essere espressa come serie di Taylor del tensore di deformazione. La relazione che meglio descrive tale comportamento risulta:

$$\sigma = \varepsilon E + D\varepsilon^2$$

dove σ è il tensore di stress, ε quello di deformazione, E il modulo di Young e D è la costante elastica del terzo ordine che consente di spiegare al meglio il comportamento elastico non-lineare [2, 57].

In Fig. 1.13 è mostrato un esempio di diagramma che pone in relazione sforzo vs deformazione, uno strumento di cui si fa largo uso per determinare le proprietà elastiche dei materiali. In esso si pongono a confronto i risultati sperimentali dei test effettuati con la curva di equazione (1.12) e, come si può notare, il perfetto accordo ribadisce la bontà di questa relazione.

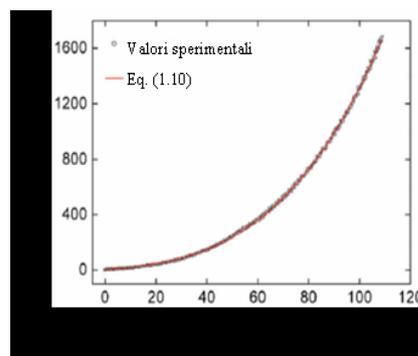


Figura 1.13: diagramma sforzo-deformazione
(immagine riprodotta con il permesso di ref. [74])

Tra le informazioni estraibili da un diagramma di questo tipo vi è anche il punto di rottura che, in questo caso, si ottiene con una deflessione di 100 nm della membrana ed una forza di circa 1,6 μN , e rappresenta il massimo sforzo che il film può sopportare [74].

È importante sottolineare come ogni tipo di manipolazione meccanica induce delle variazioni nella struttura elettronica del materiale, in particolare, si osserva la modifica della struttura a bande con la formazione di un gap nello spettro energetico. Pertanto, gli effetti prodotti dalla deformazione sono equivalenti a quelli determinati da un campo magnetico costante applicato localmente in un determinato punto del campione. Questa prerogativa totalmente nuova apre la strada ad un filone di ricerca completamente innovativo e del tutto inesplorato, ovvero la deformazione meccanica della struttura elettronica [108]. Inoltre, molti studi, sia di natura teorica che sperimentale, mostrano come sia possibile manipolare le proprietà elastiche del materiale variando temperatura, dimensioni del campione o densità dei difetti. Tale proprietà ha una notevole importanza per le applicazioni poiché può risultare estremamente vantaggioso ottenere valori variabili di alcune grandezze in base alle diverse esigenze [72].

Le straordinarie caratteristiche meccaniche del grafene, dunque, lo rendono il candidato ideale per la realizzazione, tra gli altri, di dispositivi elettromeccanici risonanti, i cosiddetti NEMS (nano-electromechanical system), ovvero membrane risonanti in seguito all'applicazione di forze esterne, che trovano applicazione dal processamento di informazioni, ai sensori chimici, di massa o di forza, sino a costituire degli ottimi filler per materiali nano-compositi.

I prototipi di NEMS realizzati finora mostrano vibrazioni con frequenze di risonanza nell'intervallo dei MHz [28, 110].

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 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 1g. L'articolo d'annuncio del premio Nobel parlava della grande robustezza del grafene sostenendo che un'ipotetica amaca da 1 m^2 sarebbe stata in grado di sostenere un gatto da 4 kg, pesando però come un suo singolo baffo [11].

Riassumendo il grafene è dunque un materiale molto resistente. Solitamente questa proprietà si quantifica a partire dalla capacità di resistere agli sforzi meccanici, come già evidenziato attraverso il modulo di Young o modulo di elasticità longitudinale, definito come il rapporto tra sforzo e deformazione. Tale valore misurabile sperimentalmente 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 $(2,4 \pm 0,4)$ TPa per uno strato singolo di grafene e di $(2,0 \pm 0,5)$ 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.

1.6 - 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 titanio-indio (**ITO: Indium Tin Oxide**), che è certamente quello più comunemente usato in questo campo. In Fig. 1.14 [17] è possibile vedere un grafico in cui si paragona la trasmittanza (funzione inversa dell'assorbimento) dei materiali trasparenti e conduttivi più comunemente usati.

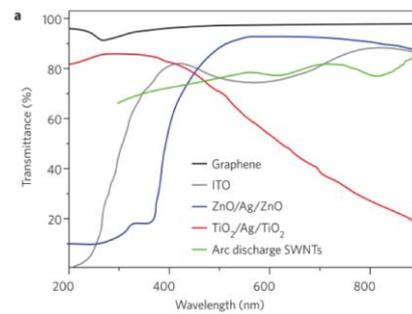


Figura 1.14: Grafico della trasmittanza dei più comuni materiali trasparenti e conduttivi, in relazione alla lunghezza d'onda della radiazione incidente.[17]

L'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.

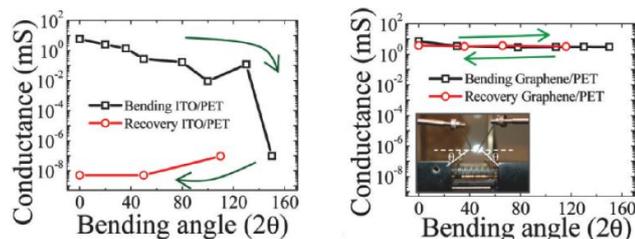


Figura 1.15: Grafici della conduttanza in relazione all'angolo di piegatura per ITO (a sinistra) e grafene (a destra). La riga nera è relativa alla flessione mentre la riga rossa al rilascio e ritorno a configurazione orizzontale [21].

Si osservi a questo proposito l'immagine in Fig. 1.15: 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]. In figura 1.16 vediamo il grafene confrontato con altri materiali, restando in ogni caso quello dalle prestazioni migliori.

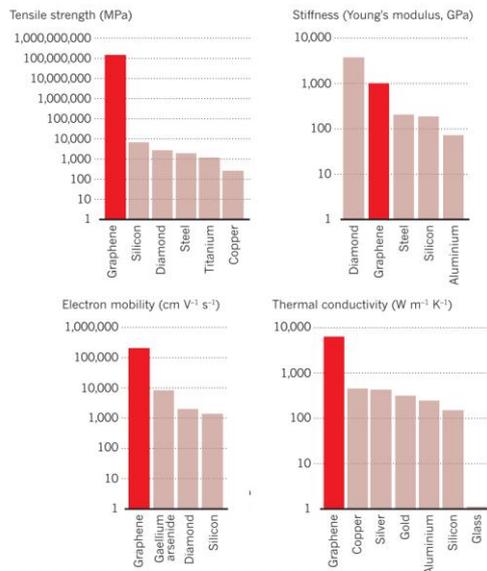


Figura 1.16

1.7 - Proprietà di sensing

L'applicazione del grafene al campo della sensoristica è stata già accennata in precedenza a proposito dei NEMS (cfr Par 1.4) e degli altri dispositivi che sfruttano soprattutto le caratteristiche elettriche e la resistenza meccanica unita alla flessibilità dei fogli di grafene [28]. In questo vasto settore, una classe particolarmente importante, soprattutto nell'ambito del monitoraggio ambientale, ma non solo [97], è costituita dai sensori chimici in cui lo strato di grafene riveste il ruolo di mezzo attivo.

Già i primi studi sperimentali [12], infatti, lasciavano presagire la potenzialità del grafene come materiale molto sensibile ai gas, visto che i dispositivi risultavano drogati in seguito al contatto con acqua o all'esposizione ad ammoniaca (NH₃) o a vapori di etanolo. Successivi lavori teorici e, soprattutto, sperimentali [97] hanno confermato e rafforzato questa idea tanto che nel 2007 sono stati realizzati sensori chimici in

grado di rilevare una singola molecola di gas [45]. L'obiettivo ultimo di ogni metodo di rilevamento, infatti, è raggiungere un livello di sensibilità tale da poter discriminare il "quanto" della grandezza misurata. Nel caso dei sensori chimici, l'entità fondamentale è rappresentata dall'atomo o dalla molecola

della specie analizzata ma, se tale risoluzione costituiva un limite invalicabile anche per i detector più sensibili, la combinazione di alcune proprietà del grafene consente di ottenere prestazioni non riscontrabili in altre tipologie di sensori a stato solido [97]. La principale limitazione alla risoluzione per questi tipi di sensori generalmente è rappresentata dai difetti intrinseci del materiale di cui sono costituiti che determinano un elevato rumore e, di conseguenza, un basso **rapporto segnale – rumore (SNR, Signal to noise ratio)** [5]. Al rumore intrinseco, si devono aggiungere anche altre fonti dovute soprattutto ai contatti con cui si realizza il sensore. Il parametro SNR è assunto, dunque, come fattore di merito in quanto il principio di funzionamento di tali dispositivi si basa sulla trasduzione dell'adsorbimento o del desorbimento del gas nella variazione di una grandezza elettrica [78, 97]. Nel caso in cui l'informazione è convertita in tensione o in corrente, si può ottenere direttamente la variazione della resistenza ed i sensori si dicono anche chemiresistori.

Il fiocco di grafene, che funge da resistore, è sottoposto alla tensione applicata ai suoi estremi e la corrente fluisce in esso attraverso i contatti metallici. In generale, le proprietà di sensing del grafene e la particolare applicazione al campo dei sensori chimici si spiegano principalmente per quattro ordini di motivi, legati alla particolare struttura e alle caratteristiche del materiale:

- La struttura cristallina a nido d'ape (Fig. 1.1) che lo rende impermeabile all'attraversamento dei gas, anche del più piccolo gas atomico, come l'elio [70].
- L'effettiva bi-dimensionalità del materiale. Lo spessore di 0,4 nm implica l'assenza della componente volumetrica e, quindi, l'esposizione di tutti gli atomi agli analiti che vi interagiscono. In altri termini, si può dire che il rapporto tra l'area esposta ed il volume del sensore è massimo e, di conseguenza, il mezzo attivo partecipa totalmente all'interazione, che avviene solo in superficie in seguito ai legami che si instaurano tra gli orbitali π e le molecole che vengono a contatto [97].
- La perfezione del cristallo dovuta alla quasi totale assenza di difetti che non introducono ulteriori livelli energetici (trappole) per i portatori di

carica e, quindi, la corrente non è soggetta a fluttuazioni, riducendo così il cosiddetto rumore con densità spettrale $1/f$.

- L'alta conducibilità metallica lontano dal punto di minimo. L'andamento lineare della conducibilità nel limite dell'assenza di portatori o, analogamente, il basso valore della resistività del grafene ($1,0 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$) contribuisce a determinare un basso rumore di Johnson.

È proprio dalla combinazione di queste proprietà, ed in particolare delle ultime tre, che è stato possibile massimizzare il SNR ad un livello tale da consentire il rilevamento, a temperatura ambiente, di una singola molecola durante l'adsorbimento/desorbimento degli analiti [45].

1.8 - Altre proprietà

L'interesse riversato dall'industria elettronica nel grafene si spiega, oltre che per le eccezionali proprietà elettriche (Par 1.3) e per le caratteristiche meccaniche (Par 1.5), per un'altra proprietà generalmente poco menzionata, ma di fondamentale importanza in elettronica, la conducibilità termica. La miniaturizzazione, la crescente densità di integrazione e le velocità di clock raggiunte nei circuiti integrati, infatti, rientrano tra i fattori che determinano un notevole incremento della temperatura di funzionamento con la conseguente limitazione delle prestazioni [63, 98].

Pertanto, la presenza di un materiale, dalle dimensioni atomiche, con un elevato livello di integrazione nella tecnologia CMOS e, soprattutto, che permetta la rapida dissipazione del calore, rappresenta un approccio di fondamentale importanza per la soluzione di tale problema [53].

In letteratura, tuttavia, vi è una presenza piuttosto ridotta di lavori sulle proprietà termiche del grafene, a causa della difficoltà di adattare al sistema bidimensionale le tecniche generalmente utilizzate per la misura della conducibilità termica nei sistemi tridimensionali. Nel caso del grafene, infatti, la misura si effettua attraverso un uso particolare della spettroscopia Raman su un SLG sospeso tra due estremità di un substrato di SiO_2/Si (Fig. 1.26), secondo lo stesso principio utilizzato per le misure di trasmittanza e di rigidità meccanica [47, 53]. I valori di conducibilità termica ottenuti sperimentalmente

per lo strato di grafene a temperatura ambiente variano nell'intervallo 4800-5300 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e, confrontato con quello del diamante (1000-2200 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), evidenzia come il grafene risulti il migliore conduttore di calore presente in natura [47].

Il monostrato depositato su un substrato di SiO_2 , invece, mostra una conducibilità pari a 600 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, superiore a quella di metalli come il rame (380 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e l'argento (430 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [98].

L'abbattimento di circa un fattore 10 del valore della conducibilità dello strato di grafene depositato su substrato rispetto a quello allo stato libero si ipotizza sia dovuto allo scattering dei fononi con le impurezze all'interfaccia del SiO_2 , ma l'effetto dell'interazione del substrato sul trasporto termico è uno degli obiettivi della ricerca in questo campo [98, 102].

Infine, una proprietà del monostrato atomico, prevista teoricamente, ma non ancora osservata sperimentalmente, è la superconduttività. Solo il tempo ed il perfezionamento delle tecniche sperimentali potranno raccontare se questo intrigante materiale, abbondante in natura, potrà essere considerato anche il superconduttore del terzo millennio [30].

CAPITOLO II

METODI DI PRODUZIONE E DI SINTESI

Come detto in precedenza, il Grafene viene isolato per la prima volta nel 2004 da due fisici dell'Università di Manchester, *Andrei Geim e Konstantin Novoselov* tramite una tecnica semplice ed economica, tecnica divenuta universalmente nota come il metodo “**scotch-tape**” o “**drawing method**” [2] che prevede l'essfoliazione meccanica della grafite mediante un nastro adesivo, la dissoluzione del nastro con i flakes (fiocchi di grafene) attaccati in un opportuno solvente e, in seguito, la sedimentazione dei flakes su un wafer di silicio. Da quel momento vengono studiate e sperimentate altre tecniche di produzione, ognuna finalizzata a produrre campioni adatti alle diverse applicazioni ed usi.

In letteratura sono descritti molti metodi adottati per la realizzazione del grafene basati soprattutto sull'approccio chimico per la produzione del materiale in laboratorio. In seguito si riportano alcuni cenni su quelli più importanti soffermandosi con più attenzione e dettaglio sulla tecnica che permette di ottenere il grafene per crescita epitassiale su substrati metallici (generalmente di nichel o rame) per deposizione chimica da fase vapore (***Chemical Vapour Deposition - CVD***).

La tecnica CVD consente la crescita del materiale su substrati metallici, generalmente⁶ di nichel (Ni) o rame (Cu), utilizzando una miscela di idrocarburi precursori, come il metano o l'etilene in presenza di H₂ e ad una temperatura compresa in 700°-1000° C [75, 91 95].

Altra tecnica è la crescita sul substrato isolante di SiC, invece, che avviene per desorbimento termico di Si, portando lo stesso substrato a temperatura (1200°-2000°)C in ultra-alto vuoto (UHV, Ultra-High Vacuum), sebbene risultati soddisfacenti si ottengano anche a pressione atmosferica [24, 34, 54,

⁶ Nichel o rame sono i metalli che forniscono il minore mismatch reticolare [1, 70].

87, 95, 97]. Nonostante queste tecniche permettano di ottenere film delle dimensioni laterali dell'ordine del centimetro [75], nel caso della CVD, ad esempio, le sfoglie richiedono il trasferimento su substrati isolanti per poter essere utilizzate nelle applicazioni, mentre su SiC si ottengono cristalli di grafene composti da una moltitudine di piccoli domini, poco omogenei tra loro [95].

2.1 - Esfoliazione Meccanica : tecnica “scotch-tape”

Le tecniche di esfoliazione, chimica e meccanica consistono nella separazione dei singoli piani di grafite, poiché l'obiettivo ultimo è riuscire ad ottenere su larga scala il singolo strato di grafene [59]. L'origine della tecnica di esfoliazione meccanica si può far risalire al 1564, anno in cui l'invenzione della matita si rivela un utilissimo strumento per la scrittura. Questo particolare uso della grafite deriva dalla sua struttura, costituita da piani sovrapposti e legati dalle deboli forze di Van der Waals (cfr Par 1.1) che la rendono facilmente friabile [68]. Il tratto lasciato dalla matita, quindi, è il più semplice ed immediato esempio di esfoliazione della grafite [51]. Il motivo per cui il singolo strato di grafite è stato isolato solo dopo più di quattro secoli trova giustificazione negli studi teorici, che prevedevano l'impossibilità di ottenere il monostrato allo stato libero (cfr Par 1.2), e nella mancanza di validi strumenti per la sua osservazione [68]. La caratteristica fondamentale che contraddistingue l'esfoliazione meccanica dalle altre, che da questa derivano, è la qualità dei cristalli ottenuti, viceversa il limite sostanziale è dato dall'efficienza, poiché la percentuale di monostrato risulta generalmente molto bassa sul totale dei fiocchi (*flakes o strati*) [16].

La tecnica di “*microesfoliazione meccanica*”, espressione con cui in letteratura si individua il metodo “*scotch-tape*”, è illustrata in Fig. 2.1.



Figura 2.1: Tecnica Scotch-Tape.

Il materiale di partenza è un blocchetto di grafite pirolitica altamente orientata (**HOPG, Highly-Oriented Pyrolytic Graphite**) di dimensioni $10 \cdot 10^2 \text{ mm}^3$, disponibile in quattro differenti tipologie (Tabella 2.1).

| Tipo | Mosaic spread |
|------|---------------------------|
| ZYA | $0.4^\circ \pm 0.1^\circ$ |
| ZYB | $0.8^\circ \pm 0.2^\circ$ |
| ZYD | $1.2^\circ \pm 0.2^\circ$ |
| ZYH | $3.5^\circ \pm 1.5^\circ$ |

Tabella 2.1: differenti tipologie di HOPG (da www.ntmdt.ru)

Il parametro “*mosaic spread*” è l’angolo formato nel piano tra la sovrapposizione dei differenti strati della HOPG : quanto minore è il valore di tale angolo tanto più i piani risultano allineati e la grafite presenta, idealmente, meno dislivelli.

L’intero processo di esfoliazione si effettua in camera pulita per evitare contaminazioni.

Si inizia con una operazione di rimozione dello strato superficiale della HOPG, che può risultare eventualmente ossidato [12] eliminando il primo strato di grafite con il nastro adesivo (tipo Kapton), dopo aver esercitato una lieve

pressione. Successivamente, la stessa operazione si esegue con un altro pezzo di nastro adesivo di lunghezza pari a 10-12 cm. Per rendere più sottile la grande quantità di materiale grafítico presente su di esso, lo si ripiega in successione per 10-20 volte fino ad ottenere uno strato di grafite che risulterebbe invisibile senza l'ausilio di un microscopio ottico. Infine, si trasferisce l'ultima esfoliazione sul SiO₂ depositato sul Si (cfr Par 2.2) [37, 51]. Poiché sul substrato di ossido, oltre ai frammenti di materiale, si osservano anche residui di materiale adesivo, si effettuano lavaggi del campione in acetone e successivamente in alcol isopropilico. Infine, si riscalda il substrato per 1-2 minuti su hot-plate a T=100° C per eliminare eventuali depositi dei solventi utilizzati nei lavaggi. Osservazioni condotte al microscopio ottico permettono di apportare alcune significative modifiche alle singole fasi descritte per ottimizzare soprattutto le dimensioni⁷ dei fiocchi ed, in secondo luogo, lo spessore. Si è osservato che il numero delle esfoliazioni ha effetti sia sulla riduzione del numero di strati (fiocchi) sia sulle dimensioni laterali. Ad esempio, ripetendo l'operazione 10-15 volte si ottengono fiocchi, anche monostrati, di dimensioni 2-3 µm, mentre con 5-8 esfoliazioni si passa a 5-6 µm di lato. Pertanto, una serie di prove porta a concludere che l'equilibrio tra lo spessore delle sfoglie e le dimensioni si ottiene con un numero di esfoliazioni pari a 4-5.

Osservazioni e risultati analoghi sono stati ottenuti operando in modo leggermente differente da quanto descritto finora. Invece di ripiegare in successione l'impronta della grafite e trasferire su SiO₂/Si (Fig. 2.1), è possibile applicare ripetutamente il nastro adesivo sulla matrice riducendone gli strati di materiale depositato su di essa, ed infine riportando su substrato isolante i frammenti sottili della prima copia di HOPG.

Inoltre, l'intera procedura con le relative analisi viene ripetuta per tre dei quattro diversi tipi di HOPG (ZYA, ZYB, ZYH), tra cui la grafite di grado B che permette di incrementare mediamente le dimensioni di 1-2 µm.

⁷ È bene evidenziare che le isole che si ottengono (cfr Fig. 2.4) non hanno forme regolari, quindi, quando si parla di dimensioni laterali, ci si riferisce a lati di figure geometriche regolari che idealmente circoscrivono la struttura.

I residui di materiale adesivo che i lavaggi nei solventi non consentono di rimuovere forniscono un contrasto ottico molto simile a quello degli strati di grafene tanto da rendere estremamente difficoltoso il riconoscimento visivo del materiale e solo la tecnica di *caratterizzazione Raman* permette la discriminazione tra le due entità. Nella fase successiva della realizzazione del dispositivo chemiresistore, inoltre, tali residui hanno effetti drammatici sul processo fotolitografico, poiché non permettono la perfetta adesione del fotoresist al substrato, come si vedrà meglio in seguito.

Data l'estrema rilevanza del problema, diverse soluzioni adottate hanno fornito importanti indicazioni. Innanzitutto, il primo lavaggio dei campioni è stato effettuato in acetone portato a temperatura $T=100^{\circ}\text{C}$, invece che a T_a , tuttavia, non è stato osservato alcun significativo miglioramento della qualità dei substrati. Ciò ha condotto a ripetere le esfoliazioni con un differente tipo di nastro adesivo (3M) in luogo del Kapton utilizzato precedentemente.

Un'attenta analisi sulle dimensioni e sugli spessori dei fiocchi ottenuti evidenzia come:

- attraverso la tecnica di microesfoliazione meccanica è possibile ottenere il monostrato di grafite;
- a differenza delle altre tecniche di crescita, si osserva sperimentalmente l'elevata qualità dei cristalli realizzati, come si potrà notare dall'assenza del picco D nello spettro Raman;
- nonostante la bassa efficienza in termini di monostrati sul totale dei frammenti osservabili sul substrato, i risultati sono perfettamente in linea con quelli riportati in letteratura, infatti i fiocchi formati da pochi strati e dal singolo strato hanno dimensioni medie di 5-6 μm .

E' possibile osservare i flakes prodotti con questo sistema al microscopio ottico.

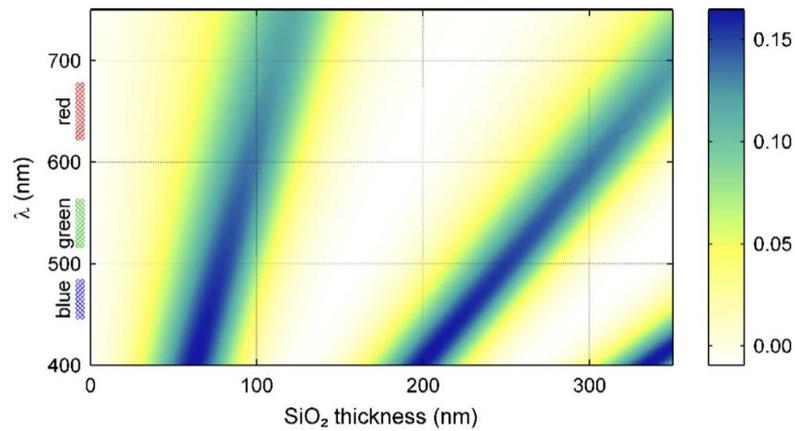


Fig. 2.2. Condizioni di visibilità del grafene monolayer al microscopio ottico.

Entro determinate lunghezze d'onda della luce incidente e per determinati spessori di ossido di silicio è possibile osservare i singoli fiocchi 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.

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.

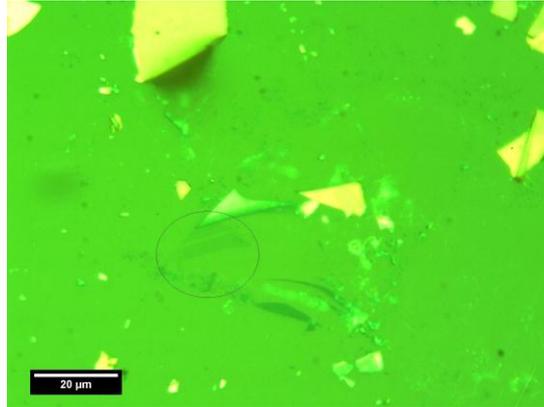


Figura 2.3: Fotografia al microscopio ottico di flakes di grafene ovale tratteggiato), ottenuti tramite esfoliazione meccanica e depositati su un substrato di silicio

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 - Esfoliazione Chimica

Una via differente alla produzione di grafene è *l'esfoliazione chimica in fase liquida*. In tale procedura 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. Essa sostanzialmente consiste nell'esfoliare grafite tramite dei solventi chimici; la tecnica può variare in base al tipo di solventi che si utilizzano e all'uso, o meno, di sonicazione (termine usato per descrivere l'utilizzo di onde acustiche in vari scopi) 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].

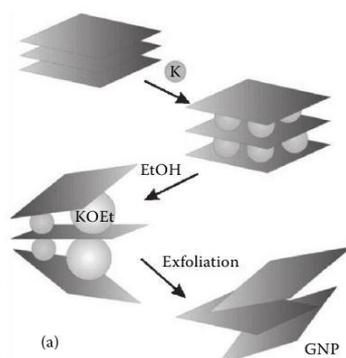


Figura 2.4: Reazione chimica attuata da Kanel: intercalazione di ioni K^+ e successiva riduzione acido-base con l'etanolo con perdita di idrogeno. Il processo causa l'esfoliazione della grafite [29].

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 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 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 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].

2.2 - *Metodi fisici*

Una tecnica completamente differente 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 grafatico. 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 materiale, è la Deposizione da Fase Vapore (Chemical Vapour Deposition - CVD).

2.3 - CVD: Chemical Vapour Deposition Sintesi per CVD

La Chemical Vapour Deposition (CVD), è una tecnica 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.

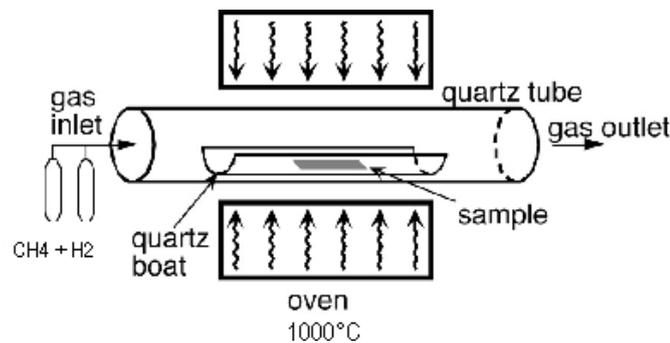


Figura 2.5: Schema di una fornace per CVD: sulla sinistra sono evidenziate le linee di rifornimento dei precursori gassosi. Sulla destra, in fondo al tubo di quarzo, avviene l'estrazione dei prodotti esausti della reazione.

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 SiO₂ 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 O₂, che porterebbe a “bruciare” il carbonio, legandosi con questo per formare CO₂. Generalmente viene utilizzata un'atmosfera riducente con idrogeno biatomico (H₂). Durante l'annealing in idrogeno i metalli all'interno del reattore degassano, liberandosi dall'umidità e da altri contaminanti presenti sulla loro superficie.

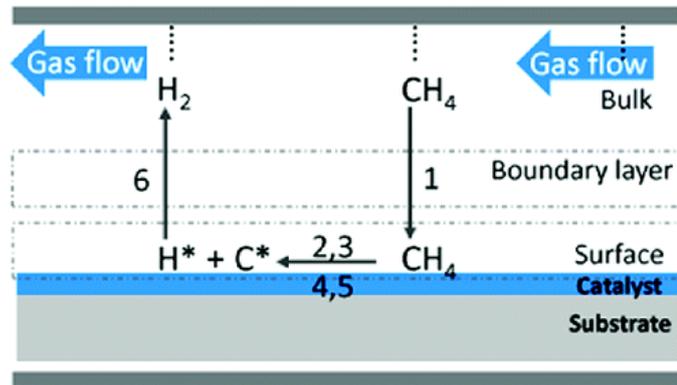
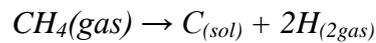


Figura 2.6: Fasi del processo. Fase 1: Avvicinamento del precursore alla superficie del catalizzatore. Fase 2: Assorbimento del metano. Fase 3: Scissione della molecola. Fase 4: Creazione dei nuovi legami (2H₂, C). Fase 5: Desorbimento scarti di reazione (2H₂). Fase 6: Allontanamento dell'idrogeno molecolare.

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 (CH₄) o l'etilene (C₂H₄), 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 reimesso 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, in quanto le sollecitazioni termiche a cui i campioni vengono sottoposti possono causare l'insorgere di difetti e di rotture nel film cresciuto.

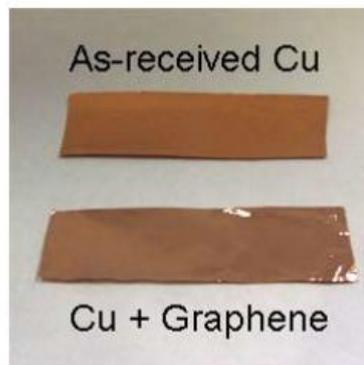


Figura 2.7: Fogli di rame con e senza la membrana cresciuta tramite CVD.

2.4 - 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 deposto 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 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.

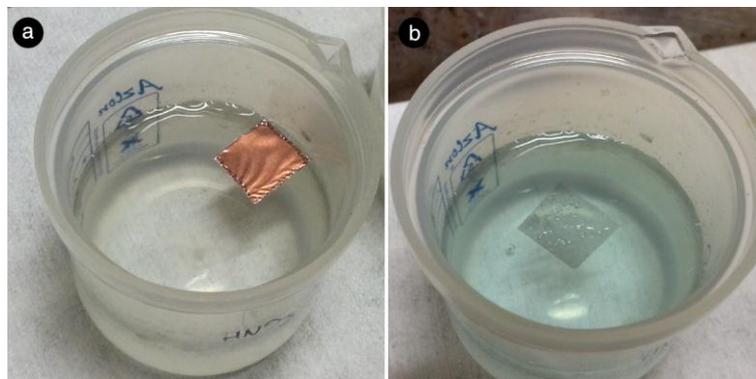


Figura 2.8: a) Foglio di rame su cui è stato cresciuto il grafene, ricoperto di PMMA, messo in un bagno di acido nitrico per rimuovere il metallo. b) Dopo la dissoluzione del rame, sulla superficie dell'acido galleggia la membrana di PMMA con il film grafene.

CAPITOLO III

CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE

3.1 - Individuazione del grafene al microscopio ottico

L'ampia diffusione delle tecniche di microesfoliazione meccanica è stata favorita dalla relativa semplicità di preparazione e dalla qualità del materiale ottenibile. È nota, d'altra parte, la difficoltà nell'individuazione dei fiocchi con pochi strati, in particolare dei monostrati, e nella valutazione del loro numero [20, 27, 33, 37, 68]. Per quanto la tecnica di scansione ottica non fornisca un'informazione univoca su tale parametro, la letteratura mostra un generale assenso nell'indicarla come la più efficiente per il riconoscimento dei multistrati di grafene, [26-27, 37, 44, 52, 64, 82, 84, 94, 99], poiché la delocalizzazione dei frammenti su substrati isolanti rende inadeguata, in prima istanza, qualsiasi altra tecnica di microscopia, quali ad esempio AFM, SEM, TEM, che in generale risultano poco efficienti in quanto capaci di fornire informazioni su aree molto limitate, in genere micron quadri.

La microscopia ottica, offrendo la possibilità di visualizzare porzioni di substrato più ampie rispetto a quelle scansionate con le tecniche prima citate, è dunque considerata la tecnica più idonea per individuare le aree ove sono presenti frammenti few layer. La conferma della presenza o meno di grafene in tali zone viene poi ottenuta attraverso l'impiego di tecniche più precise che ne consentono l'individuazione univoca e che verranno illustrate nei prossimi paragrafi.

Il problema della visibilità al microscopio ottico riveste un ruolo cruciale nel campo della ricerca sul grafene (cfr Par 2.1- 2.2) tanto che, oltre agli studi sull'ottimizzazione dello spessore del SiO₂, per incrementare la visibilità sono state proposte soluzioni alternative, come l'utilizzo di altri materiali come substrati isolanti o l'aggiunta di materiali polimerici sul dielettrico, ad esempio PMMA (Polimetilmetacrilato) o fotoresist [10, 26, 52, 64, 76, 84, 94, 99].

Nella fase dedicata alla fotolitografia, infatti, è stato verificato sperimentalmente che non solo il fotoresist (AZ5214E) non compromette la visibilità del grafene, ma contribuisce ad aumentarne il contrasto e, di

conseguenza, rende più agevole la distinzione tra i fiocchi con un diverso numero di strati [111].

Esistono diverse tecniche per determinare il numero di strati del grafene prodotto e le dimensioni dei fiocchi:

- Spettroscopia Raman,
- Diffrazione ai raggi X
- Microscopia a forza atomica (AFM)
- Caratterizzazione morfologica al SEM (Microscopia Elettronica a Scansione)
- Caratterizzazione strutturale al TEM (Microscopia Elettronica a Trasmissione).

3.2 - Spettroscopia Raman.

La spettroscopia è il principale metodo sperimentale di determinazione delle frequenze di vibrazione di una molecola. Essa si basa sull'interazione fra la molecola e la radiazione, che può portare a vari effetti fra i quali l'assorbimento e la diffusione da parte della molecola bersaglio. Nel primo caso si ottiene uno spettro di assorbimento infrarosso, nel secondo uno spettro di diffusione Raman.

Nella spettroscopia Raman in particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. Lo spettro che si ottiene, detto per l'appunto spettro Raman, fornisce così una sorta di impronta digitale della molecola in esame permettendone l'identificazione. Questa tecnica è ampiamente usata per identificare e caratterizzare tutti i componenti della famiglia del carbonio, non è distruttiva, ha un'elevata risoluzione e fornisce la massima informazione strutturale ed elettronica; essa è ormai diventata una tecnica standard fondamentale per l'identificazione del grafene.

Nella spettroscopia Raman, in particolare, la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. Lo spettro che si ottiene, detto per l'appunto spettro Raman, fornisce così una sorta di

impronta digitale della molecola in esame permettendone l'identificazione. Quando una radiazione monocromatica colpisce una sostanza può provocare i seguenti effetti:

- La maggior parte della radiazione passa attraverso il campione.
- Una piccola parte della radiazione diffonde elasticamente in tutte le direzioni senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (*diffusione elastica o Rayleigh*); tale diffusione si ritiene sia provocata da urti elastici fra quanti e molecole.
- Una parte ancora più piccola viene invece diffusa anelasticamente cedendo (*diffusione Raman Stokes*) o acquisendo (*diffusione Raman anti-Stokes*) energia nell'interazione con la molecola, vibrando così a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali.

L'intensità della radiazione diffusa (inferiore all'intensità della radiazione incidente) dipende dunque sia dal contributo dato dallo *scattering* elastico che dallo *scattering* anelastico e questi, a loro volta, dipendono dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione. Un tipico spettro della luce diffusa è generalmente dato da intensità contro *shift* in frequenza dalla radiazione eccitatrice ($\Delta\nu$ = definito come la differenza tra la radiazione diffusa emessa dal campione e quella emessa dalla sorgente, un parametro perciò indipendente dalla lunghezza d'onda del laser). Per spettro Raman, infatti, si intende generalmente la parte dello spettro contenente le linee Stokes. Esse corrispondono a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali (diffusione anelastica, o effetto Raman). Il fenomeno descritto viene illustrato nella Figura 3.1.

Tali differenze corrispondono alla separazione di due livelli vibrazionali e sono le frequenze caratteristiche di emissione delle molecole urtate dalla luce incidente: l'insieme di queste differenze genera lo spettro Raman del composto.

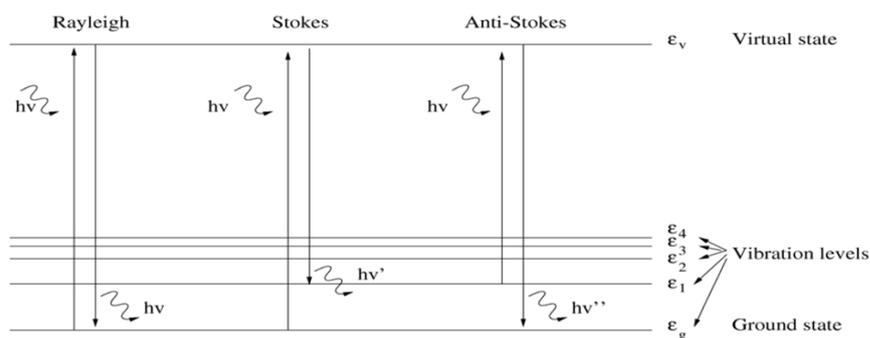


Figura 3.1. Differenze di quanti vibrazionali fra le varie componenti dello spettro Raman

Esso trae la propria origine da assorbimento e riemissione legati ad eccitazione o rilassamenti vibrazionali. Questa radiazione diffusa può venire risolta spettralmente e registrata. Nella spettroscopia Raman i livelli energetici della molecola vengono esplorati analizzando le frequenze presenti nella radiazione diffusa dalla molecola. In un tipico esperimento Raman, un fascio di luce monocromatica viene fatto incidere sul campione per poi rilevarne la radiazione diffusa ad un angolo ortogonale rispetto alla direzione del fascio incidente. Quando i fotoni incidenti urtano la molecola, essi possono perdere o guadagnare energia. Se la molecola assorbe parte dell'energia del fotone per passare ad uno stato eccitato, il fotone riemergerà con un'energia (frequenza) minore di quella d'incidenza andando a formare le cosiddette righe Stokes dello spettro Raman.

Se invece la molecola si trova già in uno stato eccitato (l'energia termica a temperatura ambiente eccita alcuni stati rotazionali) può cedere energia al fotone incidente che riemergerà dall'urto con un'energia maggiore andando a formare le righe anti-Stokes. La componente della radiazione diffusa nella stessa direzione d'origine senza cambiamenti di frequenza è chiamata radiazione Rayleigh.

Le righe Raman sono quindi il risultato della dispersione anelastica della radiazione incidente da parte del campione: le righe spostate a frequenze inferiori sono prodotte da molecole che cedono energia ai fotoni passando dallo stato fondamentale al primo eccitato (righe Stokes), quelle a frequenze superiori da molecole in uno stato vibrazionale eccitato che assorbono energia

dai fotoni (righe anti-Stokes). Le righe Stokes sono più intense delle anti-Stokes e sono quelle utilizzate ai fini analitici. La riga con la stessa frequenza della sorgente, derivante dalla diffusione Rayleigh della radiazione incidente, è la componente di gran lunga più intensa dello spettro Raman e deve essere allontanata. Un sistema per spettroscopia Raman (Figura 3.2) è sinteticamente composto da una sorgente laser, un sistema di campionamento per inviare il fascio laser sul campione e raccogliere il segnale Raman, un sistema per separare il segnale Raman dalla componente di luce diffusa in modo quasi elastico (il cosiddetto *scattering* Rayleigh), un interferometro e un sistema di rivelazione che, fino a non molto tempo fa, era un tradizionale fotomoltiplicatore (oggi sostituito da moderni rivelatori CCD).

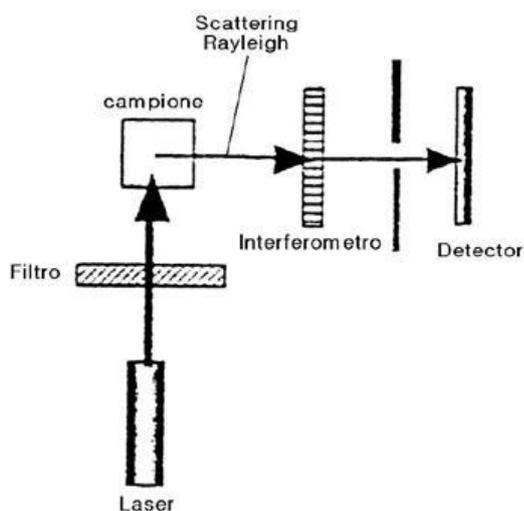


Figura 3.2. Schema di spettrometro Raman

La scelta della sorgente di eccitazione condiziona la gran parte delle altre caratteristiche strumentali. Nella maggior parte dei campioni reali i deboli segnali Raman sono oscurati dalla fluorescenza di fondo. In genere la fluorescenza diminuisce se la frequenza d'onda passa dal visibile alla regione del vicino IR (NIR), cioè se diminuisce l'energia della sorgente di eccitazione. Questo fa sì che, come sorgenti di eccitazione, si scelgano comunemente il laser o i diodi laser (che emettono nel rosso lontano e nel NIR, riducendo la fluorescenza di fondo). Benché la fluorescenza diminuisca con l'aumentare della lunghezza d'onda, anche l'intensità del segnale Raman diminuisce nello

stesso verso. Poiché l'intensità del segnale Raman è proporzionale alla quarta potenza della frequenza della luce diffusa, la lunghezza d'onda più lunga utilizzabile è in pratica 1064 nm. La situazione ideale prevede di scegliere la minore lunghezza d'onda laser che prevenga il fenomeno della fluorescenza senza introdurre altri problemi, come surriscaldamento del campione o la fotodegradazione.

La spettroscopia Raman è considerata un'ottima tecnica di caratterizzazione per la famiglia dei materiali a base di carbonio [8, 29, 35].

Gli spettri Raman dei materiali carboniosi sono molto semplici e caratterizzati da due bande principali nella regione tra 1000 e 3000 cm^{-1} , la cui posizione, forma ed intensità permettono di discriminare tra i vari tipi di materiale (Fig. 3.3) [85]. Per quanto riguarda il grafene, i due picchi fondamentali cadono a circa ≈ 1580 e ≈ 2700 cm^{-1} e vengono chiamati rispettivamente picco G e picco 2D. Ad essi si aggiunge il picco D, che non sempre è visibile e che cade intorno a 1350 cm^{-1} . Il picco G è dovuto allo *stretching* dei legami C-C, mentre il picco D è dovuto ai *breathing mode* degli atomi di carbonio degli anelli benzenici [86], infine il picco 2D rappresenta il secondo ordine del picco D. La tecnica Raman, oltre a fornire informazioni sulle caratteristiche strutturali ed elettroniche del grafene, è utilizzata anche per altri tipi di analisi, come ad esempio per la conducibilità termica (Par 1.4) [31-32] o per individuare la presenza di droganti nel materiale [62]. L'obiettivo prioritario, tuttavia, resta l'estrapolazione del numero di strati dei fiocchi, poiché, a differenza delle altre tecniche di caratterizzazione, la spettroscopia Raman risulta immediata, non-invasiva [20] ed univoca nell'individuazione del grafene; per tale motivo viene largamente impiegata per affiancare ed integrare l'analisi effettuata preliminarmente al microscopio ottico. Il riconoscimento del monostrato di grafene e la determinazione del numero di strati avviene attraverso la combinazione di una serie di proprietà dello spettro riguardanti principalmente il picco 2D, che rappresenta la caratteristica principale del grafene [21, 50, 62], mettendo a confronto lo spettro Raman di alcuni campioni preparati in laboratorio.

Come mostrato nella Figura. 3.4, l'analisi Raman permette di differenziare in modo univoco grafite e grafene, infatti il picco 2D nel grafene è molto più intenso del picco G, inoltre anche la sua forma e la sua posizione cambiano: nella grafite il picco è formato da due componenti, 2D₁ e 2D₂, [87] rispettivamente a circa 1/4 e 1/2 dell'altezza del picco G, mentre il grafene ha un singolo picco simmetrico spostato verso numeri d'onda più bassi e circa 4 volte più intenso del picco G[88]. Il picco 2D permette anche di determinare il numero di strati di grafene: passando da strato singolo a doppio strato esso diminuisce di intensità e diventa circa 2/3 del picco G; via via che aumentano gli strati cambia la forma e la posizione del picco: per il grafene doppio strato si sposta verso destra, diviene più largo e non simmetrico, in quanto costituito da 4 componenti. Per ulteriori aumenti del numero di strati la componente a più bassa frequenza diminuisce di intensità, e per strati superiori a cinque il picco diventa molto simile a quello della grafite. Infine, per ciò che riguarda il picco D, la sua intensità cresce con l'aumentare del disordine strutturale del materiale grafiteo che si sta analizzando[89], che solitamente si concentra nei bordi del materiale, e dunque è direttamente proporzionale al rapporto superficie/perimetro.

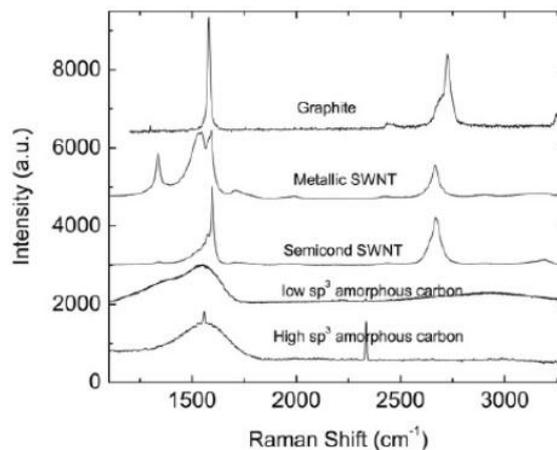


Figura 3.3. Spettri Raman di vari tipi di materiali carboniosi

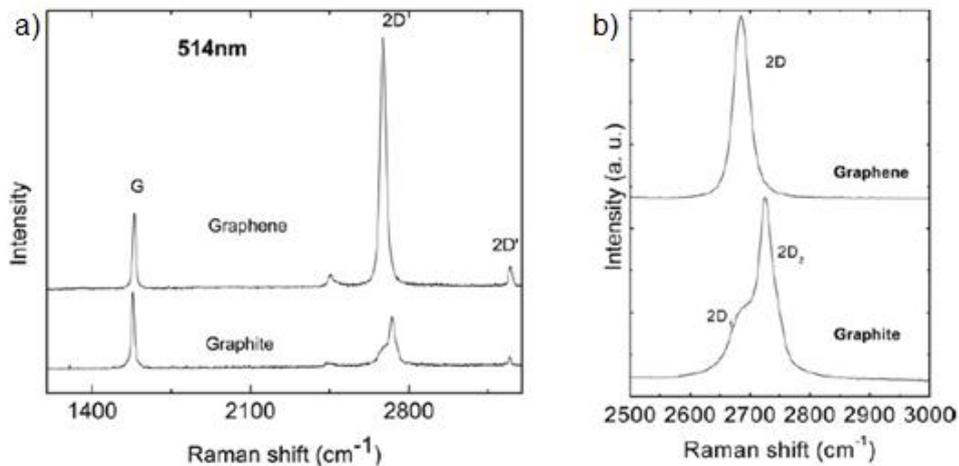


Figura 3.4 Confronto tra gli spettri Raman della grafite e del grafene a strato singolo (a) e ingrandimento del picco 2D (b).

3.3 - Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD)

La diffrazione ai raggi X permette di studiare l'interazione fra una radiazione elettromagnetica, un fascio di raggi X appunto, e la materia di cui è fatto il campione analizzato. I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente.

La radiazione X viene generata in un tubo a raggi X che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni colpiscono l'anodo e all'impatto irradiano raggi X in tutte le direzioni. Questa radiazione viene fatta diffondere nel campione che deve essere cristallino; in tal modo può nascere una interferenza con la struttura del materiale attraversato, detta appunto diffrazione se tale interferenza è costruttiva. Con lo scopo di descrivere questo fenomeno William Henry Bragg e suo figlio William Lawrence nel 1913 approssimarono la diffrazione ad un fenomeno di riflessione nel caso di utilizzo di radiazione X monocromatica. Tale riflessione, data la natura dell'onda e la complessità del reticolo, non è sempre possibile ed è limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione di incidenza ed il piano in questione. In particolare imponendo la condizione di interferenza costruttiva si deriva la *legge di Bragg* (3.1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Nella relazione: n è l'ordine di riflessione, λ la lunghezza d'onda [nm], θ l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino, d la distanza interplanare [Å].

Le altre ipotesi imposte per applicare la legge di Bragg richiedono che i raggi X riescano a penetrare anche dentro al reticolo cristallino e che quest'ultimo sia formato da un accatastamento regolare di piani reticolari(73).

La (3.1) mostra come sia possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti si deve principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, si possono avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità dei raggi. Se questa differenza è un multiplo intero di λ si avrà un rafforzamento mutuo in direzione θ .

Una rappresentazione di ciò avviene quando i raggi X incontrano un cristallo si rappresenta in Figura 3.5.

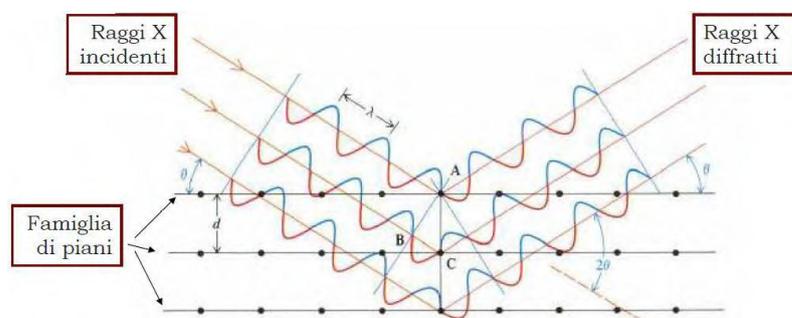


Figura 3.5. *Nascita di differenze di percorso in un cristallo(73).*

I raggi in fase saranno diffratti se il cammino percorso è pari a λ o a $[n\lambda]$. Nella figura il tratto $2BC$ corrisponde al valore $n\cdot\lambda$; di conseguenza in base a Bragg BC risulta pari a $[d\sin\theta]$.

L'analisi XRD viene fatta al fine di determinare proprio lo spostamento dei piani lamellari di materiali stratificati quali la grafite. In particolare il parametro più importante da valutare è la posizione angolare (2θ) dei picchi dalla quale è possibile ricavare la distanza interplanare d . Se i picchi

diffrattometrici risultano spostati, allargati o addirittura scomparsi rispetto a quelli del riferimento, significa che è cambiata la spaziatura fra i piani lamellari o che la carica ha perso la sua regolarità strutturale.

Un'altra applicazione possibile con questa tecnica è la valutazione dello spessore (*crystal size*) delle nanoparticelle attraverso l'equazione di Scherrer

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (3.2)$$

dove la larghezza del picco B è inversamente proporzionale alla *crystal size* (L) della particella espressa in Ångström, mentre K rappresenta una costante che dipende dal metodo con cui si ricava la larghezza del picco analizzato.

Questo metodo tuttavia non è applicabile con campioni che presentano difetti o asimmetrie nel reticolo cristallino. In particolare la diffrazione di raggi X viene usata per dimostrare se la grafite è intercalata. Ad esempio, il picco di riflessione a $2\theta=26.3^\circ$ (radiazione Cu K α , lunghezza d'onda dei raggi X = 0.154 nm) della grafite si sposta a $14.1 - 14.9^\circ$ nell'ossido di grafite.

3.4 - Microscopia a forza atomica

Il microscopio di forza atomica (*Atomic Force Microscope* AFM) appartiene alla famiglia dei microscopi a scansione di sonda (SPM) ed è oggi impiegato per lo studio, alla scala delle dimensioni atomiche, delle superfici di composti di varia natura: film sottili o spessi di materiali ceramici, materiali amorfi, vetri, membrane sintetiche o biologiche, metalli, polimeri, semiconduttori, ecc. Il microscopio a forza atomica è in grado di operare in aria, in UHV e in liquido (campioni biologici) e di analizzare sia materiali conduttori sia isolanti. I microscopi più potenti raggiungono una risoluzione di 0.01-1 nm lungo gli assi x, y e di 0.01 nm lungo l'asse z.

Con l'AFM è possibile avere la microtopografia di un campione su una scala che varia tra i 100 nm e i 150 μ m.

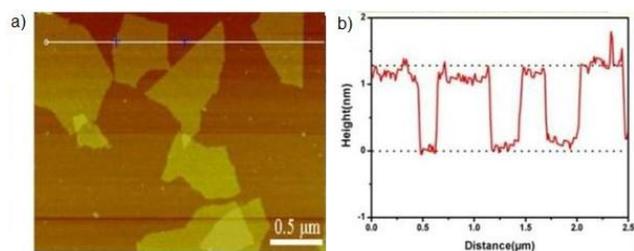


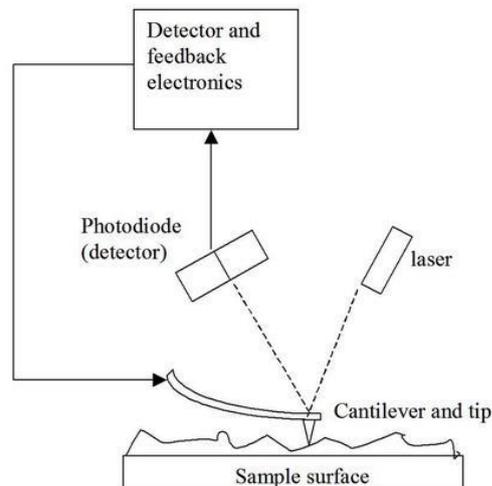
Figura 3.6. Immagine AFM di alcuni fiocchi di grafene a strato singolo (a) con i relativi profili di altezza (b).

Nell'AFM, una piccola punta acuminata (*tip*) di materiale conduttivo (tipicamente silicio o nitrato di silicio) è fissata all'estremità di una microleva flessibile che presenta un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri (*cantilever*) che preme la punta sul campione durante il processo di misura. Ad un'osservazione ravvicinata la punta di un qualunque AFM risulta di forma arrotondata. Il raggio di curvatura terminale (*end radius*) costituisce un parametro importante per la risoluzione dello strumento. La realizzazione di punte con raggi di curvatura sempre più piccoli costituisce uno dei limiti principali allo sviluppo della microscopia di forza atomica. L'entità della deflessione della barretta, accertata rilevando la corrente di tunnel che si crea tra la barretta e una seconda punta posta al disopra della barretta, costituisce una misura della forza che agisce tra la superficie del campione e la punta.

Nell'AFM la punta interagisce con la superficie del campione, di cui si vuole effettuare la scansione, muovendosi lungo i tre assi cartesiani mediante un movimento indotto da un meccanismo piezoelettrico. La Forza di van der Waals che agisce tra tip e campione provoca una deflessione della microleva (la cui costante elastica è nota), in accordo con la legge di Hooke. Un sistema di servocontrollo (*feedback*) consente di tenere la punta in condizioni di "forza costante" (per acquisire informazioni sulla forza di interazione tra la superficie del campione e la punta) o di "altezza costante" (per acquisire informazioni sulle variazioni in altezza del campione). Le oscillazioni del cantilever sono rilevate da un sistema ottico che registra anche lievissimi movimenti della barretta che sostiene la punta. Un diodo laser è focalizzato sulla parte

posteriore riflettente della barretta. Nella misura a “forza costante”, durante il movimento di scansione della superficie del campione, le variazioni in altezza provocano la deflessione del fascio laser.

Un fotoanalizzatore misura le differenze di intensità luminosa tra i due componenti del fotodiodo binario che raccoglie il fascio deflesso e le converte in una tensione che rappresenta il risultato della misura



Rappresentazione schematica del funzionamento di un microscopio a forza atomica.

Nella misura ad “altezza costante” la tensione misurata è proporzionale alla forza necessaria affinché la distanza tra superficie del campione e punta sia sempre costante. Questa modalità d’impiego implica la conoscenza di parametri di calibrazione che devono essere inseriti prima dell’operazione di misura. Il sistema piezoelettrico della maggior parte degli SPM usa cilindri di *piezoceramics* come generatori della scansione superficiale. Con piccoli spostamenti del campione questi microscopi sono in grado di misurare quantitativamente la microtopografia delle superfici, con una risoluzione laterale di 5 nm e verticale di 0.01 nm.

Il risultato dell’osservazione consiste nella produzione di una matrice tridimensionale (x, y, z) della superficie che è stata oggetto di scansione. Le prime due coordinate forniscono informazioni monodimensionali dell’oggetto, la terza fornisce la misura delle altezze (distanze tra superficie del campione e punta). La microtopografia effettiva del campione è ricostruita elaborando le

informazioni relative a (i) modalità di movimento relativo tra campione e punta e (ii) risultati puntuali sulla distanza campione-punta.

Le forze che tipicamente agiscono tra punta e campione variano tra 10^{-11} e 10^{-6} N. Considerando che tra due atomi uniti da legame covalente alla distanza di ~ 0.1 nm agisce una forza di 10^{-9} N all'incirca, si comprende che le misure eseguite con l'impiego dell'AFM non sono distruttive.

I principali modi di funzionamento sono:

- a contatto statico (*contact mode*);
- ad assenza di contatto dinamico (*non-contact mode*);
- a contatto dinamico (*dynamic mode*).

Durante il lavoro di tesi le analisi AFM sono state effettuate con il metodo di funzionamento a contatto statico, in cui la punta poggia sul campione in seguito all'azione esercitata dal sistema piezoelettrico sulla leva che alloggia la punta. La deflessione della microleva è misurata e confrontata con il valore atteso. Se la deflessione misurata è diversa dal valore atteso il sistema di servocontrollo esercita una tensione sul sistema piezoelettrico in modo che, allontanando o avvicinando la punta dalla superficie, si ripristina il valore atteso della deflessione. La tensione applicata al sistema piezoelettrico è una misura del profilo della superficie del campione.

L'immagine finale si ottiene esprimendo questa tensione in funzione della posizione relativa del campione (immagine in deflessione).

Il microscopio a forza atomica presenta diversi vantaggi rispetto al microscopio elettronico: diversamente da quest'ultimo, che fornisce una proiezione bidimensionale di un campione, l'AFM produce un reale profilo tridimensionale della superficie; inoltre i campioni analizzati da un microscopio a forza atomica non richiedono nessun trattamento speciale (metallizzazione e grafitizzazione) che potrebbe modificare o distruggere irrimediabilmente il campione. Mentre un microscopio elettronico per un funzionamento corretto necessita di un costoso ambiente sottovuoto, la maggior parte delle modalità operative del microscopio ad interazione atomica funzionano perfettamente nell'ambiente normale o perfino in un ambiente liquido. Ciò lo rende un ottimo strumento per lo studio di macromolecole

biologiche e di organismi viventi. D'altra parte, il principale svantaggio del microscopio a forza atomica rispetto al microscopio elettronico a scansione (SEM) consiste nelle dimensioni dell'immagine: quest'ultimo è in grado di mostrare un'area dell'ordine del millimetro per millimetro ed una profondità di campo dell'ordine del millimetro; il microscopio a forza atomica può invece riprodurre solo una profondità dell'ordine del micrometro ed un'area massima di circa 100 per 100 micrometri. Un altro inconveniente di tale strumento è che l'elevata risoluzione e la qualità delle immagini sono limitate dal raggio di curvatura della sonda e una scelta errata della sonda può portare anche alla formazione di artefatti. Inoltre l'AFM non è in grado di analizzare le immagini altrettanto velocemente di un microscopio elettronico a scansione: per effettuare la scansione di un'area ci vogliono tipicamente diversi minuti con un microscopio a forza atomica, mentre un microscopio elettronico a scansione (una volta effettuato il vuoto nella colonna) è in grado di esplorarla quasi in tempo reale (anche se con una qualità relativamente bassa). I lunghi tempi impiegati per formare l'immagine possono anche portare molto spesso al *drift* termico dell'immagine. Per questo motivo il microscopio a forza atomica può non rivelarsi adatto per misurare in modo accurato le distanze tra gli artefatti di tali immagini.

Infine molte immagini AFM sono caratterizzate dall'isteresi dei materiali piezoelettrici e dai disturbi nella trasmissione prodotta da alterazione o disordine nei segnali fra i diversi canali degli assi (x,y,z). L'immagine deve essere perciò post-processata e filtrata con un opportuno software.

Mentre la punta, detta cantilever, scansiona la superficie del campione, le differenze di quota incontrate determinano la variazione del parametro monitorato, che può differire in base alla modalità⁸ di utilizzo della tecnica. Il circuito di feedback trasforma la variazione di tale parametro in un segnale in grado di ricostruire la topografia della superficie. L'applicazione della tecnica alla struttura delle molecole permette di ottenere informazioni sui legami,

⁸ La tecnica AFM, oltre alla modalità considerata, può essere utilizzata in modalità "contact", "tapping".

mentre nel caso del grafene è prevalentemente utilizzata per misurare lo spessore del materiale, ma anche per determinare la presenza di droganti e, di conseguenza, la qualità del materiale [39].

Generalmente la caratterizzazione AFM è successiva all'analisi Raman poiché si sfruttano le indicazioni fornite dagli spettri sulle regioni da scansione (cfr Par 3.2). Infatti, attraverso la misura di spessore è possibile stimare il numero di strati di cui sono costituite le isole di materiale.

3.5 - Caratterizzazione morfologica al SEM

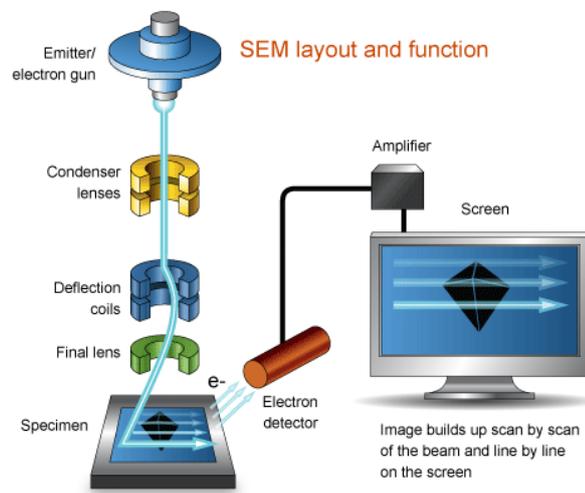


Figura 3.7: Schema di funzionamento di un microscopio SEM. Il campione viene spazzato da un pennello di elettroni, inducendo l'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi dal campione, i quali vengono raccolti da un rivelatore che restituisce, punto per punto, un valore di intensità del segnale raccolto

La Fig. 3.7 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.

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.

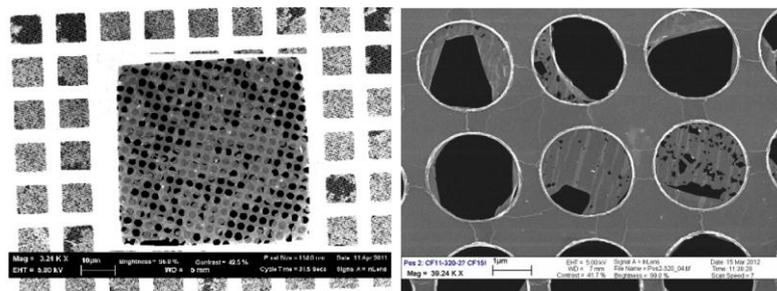


Figura 3.8: (Sinistra) Immagine SEM a basso ingrandimento di una membrana di grafene cresciuta per Cvd depositata sulle maglie di una reticella TEM. (Destra) Ingrandimento SEM dello stesso campione in cui si vede il film di grafene, parzialmente danneggiato e ripiegato su se stesso, ricoprire i fori del film di carbonio della reticella TEM.

La Fig. 3.8 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 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.

3.6 - 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.

Con questa tecnica si possono valutare le dimensioni dei fogli di grafene ed in maniera approssimativa il numero di strati, [76] inoltre i *pattern* di diffrazione permettono di discriminare chiaramente tra grafene a singolo e a doppio strato [83]. La Figura. 3.9 mostra una tipica immagine TEM di un fiocco di grafene. Il TEM ad alta risoluzione (HR-TEM) permette di identificare i legami atomici nel grafene funzionalizzato (C-OH e C-O-C), i difetti nella struttura [84] ed eventuali zone alifatiche dovute alla presenza di legami con l'ossigeno.

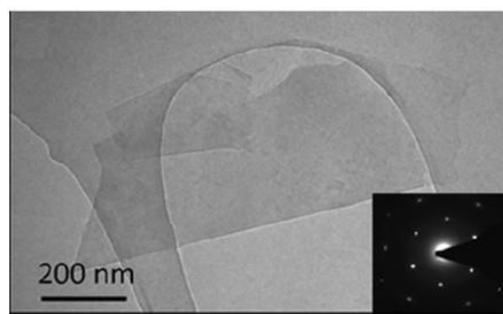


Figura 3.9. Immagine TEM di grafene a strato singolo con il relativo pattern di diffrazione

La Fig. 3.10 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 dall'interazione tra il fascio incidente e gli atomi del campione si rivelano i segnali ottenuti dallo scattering (elastico e non), in un TEM il segnale rivelato è quello ottenuto dal fascio di elettroni collimato che attraversa il campione (sottile a sufficienza da essere trasparente agli elettroni) e che, analogamente ad un sistema ottico luminoso, viene focalizzato da un ulteriore sistema di campi magnetici per formare un'immagine ingrandita del campione stesso.

Nello schema di Fig. 3.10, 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. 3.11 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 TEM.

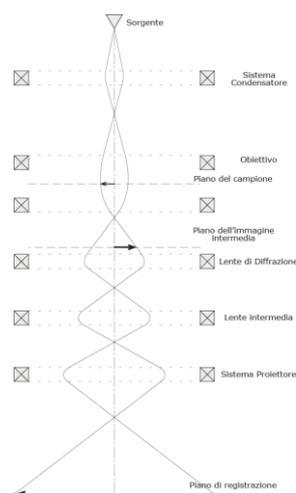


Figura 3.10: Schema di un microscopio TEM con l'evoluzione delle traiettorie elettroniche evidenziate dalla sorgente allo schermo di osservazione

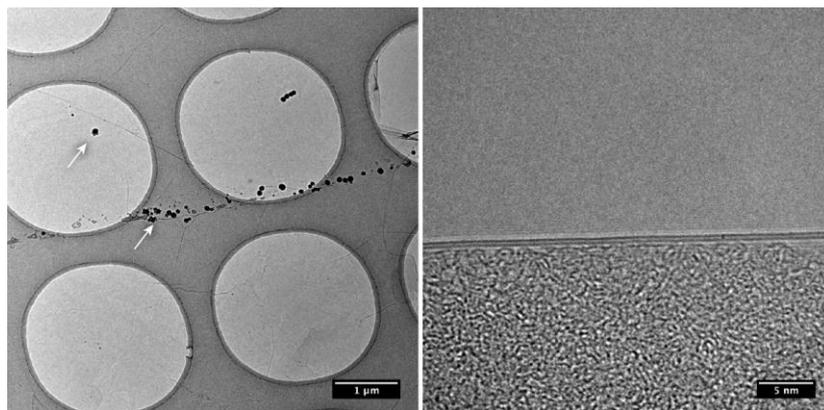


Figura 3.11: (sinistra) Immagine TEM di una membrana di grafene sospesa su una reticella TEM per l'osservazione. (destra) Immagine ad alto ingrandimento di un bordo ripiegato della membrana di grafene, dove sono visibili due linee scure che rappresentano la vista in sezione di due piani di grafene

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. 3.11 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.

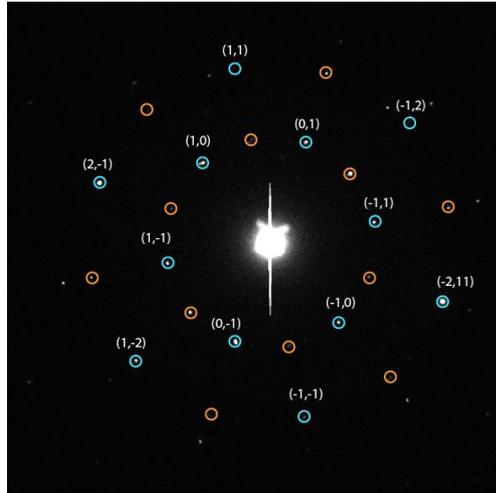


Figura 3.12: Figura di diffrazione di una membrana di grafene cresciuta per CVD con evidenziazioni di due pattern esagonali da reticoli a nido d'ape. Le riflessioni evidenziate in azzurro sono indicizzate utilizzando gli indici di Miller per il reticolo a nido d'ape.

Nella Fig. 3.12 la figura di diffrazione ottenuta da una regione della membrana di grafene di Fig. 3.11, 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 originate dai fasci diffratti dalle famiglie di piani di ciascun reticolo a nido d'ape. Dalla figura di diffrazione possiamo verificare la cristallinità del materiale e misurare l'orientazione relativa dei reticoli cristallini sovrapposti nella regione illuminata dal fascio.

CAPITOLO IV

Grafene: Tra potenzialità e possibilità

Dopo aver descritto la struttura del grafene e le tecniche di sintesi è possibile parlare del suo reale utilizzo. Come sappiamo, prima che un materiale possa essere realmente utilizzato deve soddisfare i requisiti di scalabilità necessari per entrare nel ciclo produttivo industriale.

Per quanto riguarda le applicazioni tecnologiche 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, tramite CVD, avente lunghezza diagonale di 30 pollici [23].

Lo schema in Fig. 4.1 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.

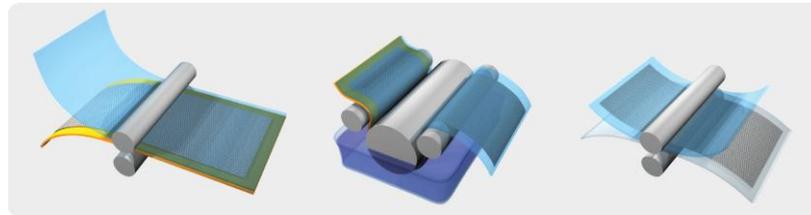


Figura 4.1: Schema di produzione roll-to-roll

Il risultato finale è riportato in Figura 4.2, che mostra il largo foglio di grafene prodotto nell'immagine a sinistra; a destra, è mostrato invece un touchscreen sottile, trasparente e flessibile costruito a partire da una porzione del largo foglio di grafene.

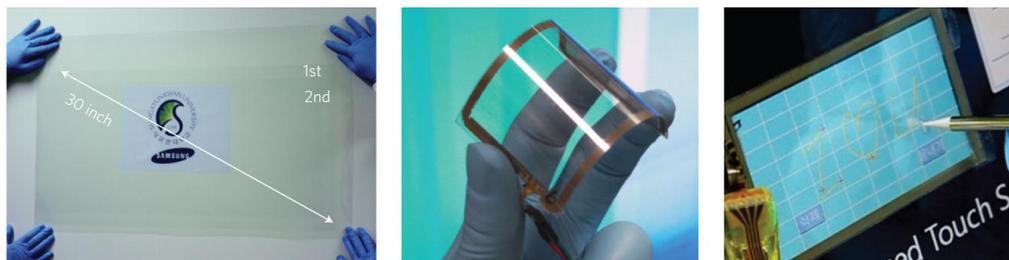


Figura 4.2: A sinistra: rotolo di grafene sintetizzato tramite CVD. Al centro: elettrodo a base di grafene, flessibile e trasparente. A destra: touch-screen basato sul grafene.

Questa tecnica, perfezionata da Sony che quest'anno ha presentato un rotolo di grafene lungo ben 100 metri, [24], dimostra come sia già possibile produrre campioni di grafene sufficientemente grandi e performanti da essere impiegati come componenti in dispositivi tattili flessibili e trasparenti. Nei soli undici anni trascorsi dal 2004 ad oggi, l'ingegnerizzazione dei processi produttivi del grafene ha già raggiunto un livello alto, tanto da far presumibilmente 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.

Il gruppo di ricerca, guidato dal Dott. Aravind Vijayaraghavan, intende sviluppare una nuova linea di preservativi ultra sottili e resistenti in lattice e grafene. L'importanza di questo progetto 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; [37].

Oltre a quelle già citate vi sono poi molte altre applicazioni possibili per il grafene e i suoi derivati:

- Sensori elettrochimici e biologici per rilevare la presenza di gas o cambiamenti in ambienti biologici.
- Sensori di massa.
- Materiali compositi con polimeri, leggeri e dalle elevate proprietà meccaniche per impieghi aerospaziali.
- Dispositivi optoelettronici.
- Materiali assorbenti e catalitici per la cattura e la fotodegradazione di inquinanti sia organici che inorganici sia in fase liquida che gassosa.
- Membrane per aumentare la risoluzione del TEM.

4.1 - Applicazioni biomediche

Il grafene mostra proprietà chimiche che portano a molte applicazioni potenziali. Tra le varie applicazioni, quelle biomediche hanno attirato un crescente interesse negli ultimi anni.

Le Nanotecnologie rappresentano un settore di punta della ricerca scientifica. Secondo la definizione data nel 2000 nell'ambito della National Nanotechnology Initiative (NNI): "Nanotecnologia è lo studio e il controllo della materia alle dimensioni comprese fra 1 e 100 nanometri, dimensioni alle quali avvengono fenomeni che sono in grado di conferire ai materiali proprietà fisiche, chimiche e biologiche uniche e completamente diverse da quelle della materia di base".

I "nanoprodotti" sono pertanto quei materiali o dispositivi nei quali vi è almeno un componente funzionale con dimensioni inferiori a 100 nm.

Le prospettive rivoluzionarie associate alla nanotecnologie derivano dal fatto che, come detto, a questi livelli di dimensioni le caratteristiche e il comportamento della materia cambiano drasticamente. Numerosi prodotti, alcuni dei quali già attualmente sul mercato, sono basati sull'utilizzo delle nanotecnologie: nanoparticelle per cosmetici o per vernici, prodotti tessili, "hard disks" con superfici nanostrutturate etc.

La nanomedicina è una delle più portentose applicazioni e dei più promettenti sviluppi delle nanotecnologie. La nanomedicina comprende un'ampia serie di attività di ricerca che vanno dallo sviluppo di biosensori, nanomateriali con applicazioni biomediche, alla costruzione di nanovettori a scopo terapeutico e diagnostico. Non dobbiamo dimenticare che la dimensione "nano" presenta notevoli vantaggi anche, e forse soprattutto, in campo biomedico e farmacologico, dove la riduzione dei volumi a beneficio delle superfici di scambio, è in grado di migliorare in maniera sensibile le interazioni fra i nanomateriali e le cellule viventi.

Attualmente, le nanotecnologie applicate alla medicina più promettenti e già in fase di sperimentazione riguardano: lo sviluppo di nano-vettori per la distribuzione mirata dei farmaci (*drug delivery*), ed i cosiddetti "lab-on-a-chip" e altri tipi di Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), utilizzabili a scopo diagnostico.

Le NP (nanoparticelle) sono materiali con una microstruttura la cui scala caratteristica ha una dimensione dell'ordine di qualche nanometro, dai 100 nanometri in giù e offrono proprietà uniche come DRUG DELIVERY (sistema di indirizzamento dei farmaci nell'organismo), e rilevatori d'immagine. Essi potrebbero anche essere in grado di coniugare il processo diagnostico con la terapia (teranostica). Sono disponibili diversi tipi di NP, che vanno da quelle polimeriche a quelle metalliche, di liposomi, ai dendrimeri, alle microcapsule, ecc. Tutti questi sistemi sono attualmente in via di sviluppo. I GRM (Graphene related materials) hanno recentemente attirato grande attenzione per il loro potenziale utilizzo in nanomedicina e biologia. Un approccio comune per la funzionalizzazione covalente del grafene impiega il GO (grafene ossidato) che offre una nuova classe di piattaforma di soluzione dispersibile policromatica

per uso chimico. La presenza dei gruppi funzionali rende il GO idrofilo, consentendo la sua dispersione in acqua. Inoltre, i gruppi funzionali permettono al GO di interagire con una vasta gamma di specie organiche ed inorganiche in modo ionico, covalente e non-covalente, in modo che gli ibridi funzionali possano essere sintetizzati. Per di più, a differenza del grafene puro, il GO è fluorescente su una vasta gamma di lunghezze d'onda. Questa fluorescenza tunable (sintonizzabile), è stata utilizzata in applicazioni biologiche per sensing (rilevamento) e drug-delivery. Ulteriori modifiche e processi chimici dovranno continuare verso tale scopo. La ricerca sul grafene per applicazioni biomediche sta progredendo rapidamente a causa del know-how (competenze acquisite) su CNTs (nanotubi di carbonio), poiché la chimica di superficie è adattabile da un sistema all'altro. Entrambi i materiali mostrano un comportamento simile, con il grafene che fornisce funzionalità aggiuntive rispetto ai nanotubi di carbonio, ad esempio, un carico maggiore di biomolecole, dovuto alla sua forma bidimensionale (2d). Le sfide attuali includono la funzionalizzazione chimica controllata dal grafene con unità funzionali per ottenere sia una buona processabilità in vari mezzi sia la regolazione di varie proprietà fisico-chimiche. Uno degli scopi dell'ossidazione di superficie controllata è la produzione di punti di ancoraggio per ulteriori gruppi di superficie miranti all'unione di biomolecole (peptidi, DNA, fattori di crescita..) per mezzo di gruppi carbossilici.

Il grafene ha anche il potenziale per applicazioni legate ai biosensori e alla bioelettronica.

I GFETs (transistor ad effetto di campo a base di grafene) hanno attirato l'attenzione per il loro uso potenziale in bioelettronica, in particolare per l'interfaccia cellule viventi-tessuto nervoso. Inoltre, la combinazione di eccellenti proprietà elettroniche, stabilità chimica, biocompatibilità, e l'integrazione facile con tecnologia flessibile, rende grafene un candidato per la prossima generazione di neuroprotesi. Presentiamo quindi una panoramica dei progressi e le attuali applicazioni del grafene in biomedicina insieme ad una breve discussione sulle sfide e prospettive per la futura ricerca in questo campo.

4.2 - Somministrazione mirata di farmaci

Sono molte le ricerche sperimentali per la produzione e caratterizzazione di nanoparticelle che possano agire da vettori efficienti per il ‘drug delivery’, inteso come lo sviluppo di sistemi alternativi di distribuzione mirata dei farmaci nell’organismo. Ciò al fine di circoscrivere l’effetto biologico della terapia a una determinata tipologia di cellule, migliorandone l’efficacia e riducendone, nel contempo, la tossicità sistemica.

Pertanto, i nanovettori rappresentano una delle alternative migliori per la somministrazione di medicinali ai malati cronici, che necessitano di trattamenti continuativi, solitamente ad alti dosaggi, che comportano spesso significativi effetti collaterali.

Il drug delivery (“distribuzione del farmaco”) riguarda lo sviluppo di sistemi alternativi per l’indirizzamento dei farmaci nell’organismo.

In tal senso, per lo sviluppo di una molecola farmacologica, è di fondamentale importanza la scelta della dose, della via e della forma di somministrazione allo scopo di ottimizzarne l’effetto terapeutico, ridurne al minimo gli effetti collaterali e ottenere un farmaco di facile assunzione.

Negli ultimi anni si è assistito ad un notevole impulso dei finanziamenti per studi su sistemi a rilascio mirato e controllato di farmaci, in modo da garantire biodisponibilità e quantità adeguate. Parallelamente, il grande sviluppo delle tecniche di realizzazione e di modifica superficiale dei materiali, soprattutto a livello nanometrico, ha aperto una serie di nuove possibilità prima solamente immaginabili (ad esempio solidi nanostrutturati a cui possono legarsi biomolecole in modo specifico o matrici inorganiche inerti per l’incapsulamento di biomolecole).

Tale crescita di interesse si colloca all’interno della ricerca di metodi alternativi per la cura delle malattie ad alta criticità in modo da migliorare sensibilmente la qualità della vita dei pazienti e la loro speranza di sopravvivenza.

È essenziale lo studio delle “biointerfacce”, le superfici dei biomateriali che vengono in contatto con tessuti o fluidi biologici. Le interazioni con il sistema vascolare come il sangue o i vasi sanguigni sono critiche poiché possono innescare una serie di eventi che possono minacciare la vita del paziente. In

molti casi l'adsorbimento di proteine sull'interfaccia dà inizio a reazioni a cascata che possono portare a trombosi o all'attivazione del sistema immunitario e del complemento, meccanismi di difesa che rispondono quando nel corpo vengono riconosciuti agenti infettivi.

Queste reazioni sono le principali responsabili del rigetto, per questo motivo lo studio della biocompatibilità dei materiali alle biointerfacce è diventato parte integrante nella ricerca e nel design di drug delivery. Per minimizzare i rischi legati all'uso di biomateriali, in linea generale vengono modificate le interfacce in modo tale che l'oggetto o il sistema possa "amalgamarsi" con i fluidi corporei; un approccio alternativo è invece quello di renderlo invisibile al meccanismo di difesa del corpo. L'interazione biomateriale-sangue è la più delicata di tutte perciò è considerata come un indicatore della biocompatibilità dei materiali per varie applicazioni biomediche. Le modifiche sulle biointerfacce per rendere più compatibili i biomateriali possono essere morfologiche, fisico chimiche e biologiche. Le reazioni di risposta ad un elemento esterno dipendono oltre dalle modifiche superficiali anche dalle caratteristiche morfologiche come il grado di rugosità e la struttura. Queste proprietà influenzano a valle reazioni cellulari quali l'adesione di proteine e l'interazione con componenti del sangue come le piastrine.

Le modifiche fisico chimiche sono eseguite per alterare la risposta biologica ad esempio variando l'idrofilia/idrofobia di polimeri oppure modificando le biointerfacce con gruppi funzionali o con peptidi fattori di crescita che facilitano adesione e crescita cellulare.

Il rilascio mirato e controllato di farmaci ad un paziente è quindi una delle principali aree di ricerca in nano-medicina. I nanodispositivi destinati al trasporto dei farmaci devono essere in grado di erogare una certa quantità di agente terapeutico per un periodo di tempo controllato ad una zona malata all'interno del corpo. E' emerso che i derivati del grafene solubili in acqua hanno una potenziale applicazione nella somministrazione di farmaci e nell'immobilizzazione degli enzimi. I PEG-GO è stato applicato come nano-trasportatore per il carico di farmaci antitumorali via fisisorbimento non covalente. Un esempio è la recente approvazione, per il trattamento del

carcinoma ovarico e del sarcoma di Kaposi associato all'AIDS della doxorubicina liposomiale, secondo una formulazione semplificata rispetto alla analoga preparazione (Doxil). Il rapporto di carico (rapporto in peso di carico farmaco rispetto ai vettori) del GO è stato fino al 200% superiore rispetto ad altre nanocarriers, come i NPs, che di solito hanno un rapporto di carico inferiore al 100%. È stato inoltre riportato che il GO funzionalizzato con acido solforico seguito dal legame covalente di acido folico, permette di affrontare specificamente cellule tumorali di cancro alla mammella. E' anche stato studiato il carico controllato di due medicinali antitumorali come la dexorubicina e la camptotecina via accostamento π - π e le interazioni idrofobiche. Questi risultati aprono la strada alla somministrazione di farmaci a base di grafene.

4.3 - Imaging e diagnosi

Le luminescenze QDs (quantum dots, nanocompositi fluorescenti) sono ampiamente utilizzati per l'etichettatura biologica (bioetichettatura) e le bioimmagini. Tuttavia, la loro tossicità e il potenziale pericolo ambientale hanno limitato il loro largo impiego nelle applicazioni in vivo. I nanomateriali fluorescenti biocompatibili a base di carbonio potrebbero essere una valida alternativa. Specie fluorescenti in IR e NIR (spettroscopia ad infrarosso e vicino infrarosso) sono utili per le applicazioni biologiche, poiché le cellule e i tessuti mostrano poca auto-fluorescenza in questa area. Le proprietà ottiche potrebbero essere sfruttate nella ricerca medica e biologica, come nelle immagini, e, di conseguenza, nella diagnosi. Materiali luminescenti a base di grafene potranno essere prodotti di routine coprendo IR, visibile e blu. Lo sviluppo dei materiali a base di grafene (GRMs) in questo campo necessita di essere confrontato con l'indagine degli effetti tossici di questi materiali.

4.4 - Malattie dentali

Le malattie dentali, causate dalla crescita eccessiva di alcuni batteri nella bocca, sono tra i problemi di salute più comuni al mondo. Gli scienziati hanno

scoperto che l'ossido di grafene è efficace per eliminare questi batteri, alcuni dei quali hanno sviluppato resistenza agli antibiotici. Sono necessari nuovi approcci per superare questi problemi che possono portare alla perdita di denti. Lo studio è stato pubblicato in the Journal ACS Applied Materials & Interfaces. L'ossido di grafene, materiale stratificato prodotto dall'ossidazione della grafite (che a differenza della grafite è fortemente ossigenato) è prodotto mediante l'ossidazione di cristalli di grafite con una miscela di acido solforico, nitrato di sodio e permanganato di potassio (metodo Hummers). Studi precedenti hanno dimostrato che l'ossido di grafene può inibire alcuni ceppi batterici con un minimo danno alle cellule di mammifero. Zisheng Tang e colleghi della Shanghai Jiao Tong University hanno cercato di verificare se l'ossido di grafene poteva essere utilizzato per combattere i batteri che causano le malattie dentali. In laboratorio i ricercatori hanno testato il materiale su tre specie di batteri differenti che sono collegati a carie e malattie dentali. Distruggendo le pareti e le membrane delle cellule batteriche, l'ossido di grafene ha effettivamente rallentato la crescita dei patogeni. I ricercatori hanno concluso che l'ossido di grafene potrebbe avere potenziali impieghi in cure odontoiatriche.[100]

4.5 - Film sottili, protesi articolari

Alcune applicazioni mediche richiedono materiali idrofobici con una superficie non adesiva alla cellula, come le strumentazioni a contatto col sangue umano (valvole del cuore artificiali) oppure le protesi articolari nella zona di attrito, mentre altre necessitano di una superficie adesiva alla cellula per assicurare una completa integrazione nel tessuto del materiale impiantato nel corpo umano. Il grafene potrebbe essere un'altra possibilità come rivestimento biocompatibile, insieme ad altri strati di carbonio, come i rivestimenti di nano diamante o i DLC (il Diamond Like Carbonio è un rivestimento innovativo a base di carbonio).

Per questo scopo, tecniche di deposizione ad inchiostro di grafene, così come la crescita sui metalli, potrebbero adattarsi per avere un costo competitivo ed essere in grado di ricoprire superfici grandi e complicate.

Il grafene potrebbe essere utile come rivestimento di arnesi o strumenti medici. Comunque, quest'area di ricerca è ancora agli inizi, e necessiterebbe di un grande miglioramento. Il grafene potrebbe anche essere utilizzato come rinforzo per le protesi polimeriche e di ceramica. Piccole percentuali di grafene o GO migliorano l'allungamento a rottura del polimero, portando ad ottenere materiali più duri. Questi composti polimerici basati sul grafene possono anche esibire buone proprietà tribologiche, il punto di partenza verso la realizzazione di protesi.

4.6 - Protesi neurali

Gli studi emergenti sulle protesi neurali – particolari dispositivi che potrebbero essere impianti per esempio nel cervello, negli occhi o nella colonna vertebrale – promettono in un possibile futuro lo sviluppo di tecnologie in grado di contrastare le malattie degenerative, di riparare i tessuti danneggiati, addirittura di potenziare i nostri sensi. Le difficoltà che gli scienziati si trovano ad affrontare in questo campo sono tuttavia notevoli, si legge sulla MIT Technology Review. Il silicio, materiale usato per creare gli impianti sperimentali, non si integra bene con i tessuti molli del nostro organismo: è rigido, tagliente e rischia di danneggiare il substrato che lo circonda. Un substrato generalmente umido, caldo e salino che, col tempo, compromette anche le componenti elettroniche del dispositivo.

Servirebbe dunque un materiale flessibile e maggiormente compatibile con i tessuti umani. Un materiale che, secondo Lucas Hess e i suoi colleghi della Technische Universität München (Germania), potrebbe essere proprio il grafene, grazie alle sue particolari proprietà intrinseche.

Il grafene, costituito da un unico strato di atomi di carbonio, è infatti sottile, super-flessibile ed estremamente resistente. Ideale per questo tipo di impianti. Ecco allora che i ricercatori hanno cominciato a testare la sua biocompatibilità ottenendo eccellenti risultati.

Non solo, nel corso degli esperimenti, hanno anche scoperto che i dispositivi in grafene sono molto più sensibili alle variazioni elettriche rispetto a quelli realizzati in silicio e che non vengono danneggiati dai fluidi corporei, anzi li

utilizzano nei loro processi di funzionamento. Un primo passo, certamente, che tuttavia potrebbe segnare un percorso rivoluzionario nel settore delle biotecnologie applicate alla ricerca medica.

Conclusioni

Il campo del grafene, riferito a cristalli bidimensionali e ibridi sta oggi evolvendo rapidamente da pura scienza a tecnologia. Applicazioni differenti richiedono GRMs (materiali a base di grafene) con proprietà diverse. Il mercato attuale e futuro delle applicazioni GRMs è guidato dalle strategie di produzione di questi materiali. Quando il percorso di produzione sarà abbastanza maturo, ciò consentirà una diffusa implementazione pratica di questi materiali. Quindi, la disponibilità di un prodotto per l'utente finale dipende strettamente dalla diversa velocità (percorso) del materiale prodotto. I GRMs più economici e con condizioni meno stringenti potrebbero essere i primi disponibili sul mercato, per essere utilizzati, per esempio, in strumentazioni elettroniche flessibili basate su inchiostri conduttivi, come le cellule solari flessibili, le batterie e i supercondensatori, mentre per le attrezzature che richiedono il più alto grado di qualità elettronica, come le valvole spin, le memorie non volatili, ci vorrà più tempo perché progrediscono. Lo scopo è quello di sviluppare nuove applicazioni, progettate grazie alle proprietà uniche di ciascun GRM, piuttosto che sostituire altri materiali nelle applicazioni esistenti. I GRMs sostituiranno i materiali standard esistenti solo se le proprietà dei nuovi componenti saranno ampiamente competitive per giustificare il costo del cambiamento degli attuali processi industriali. Come in molti altri campi, la ricerca sulle applicazioni biomediche del grafene ha visto un progresso drammatico, ed è in rapida espansione, ma soprattutto nella sua fase iniziale. I progressi compiuti in questo campo finora sono entusiasmanti e incoraggianti, le sfide che abbiamo di fronte, però, sono anche molto grandi e devono essere superate. Sicuramente, questi obiettivi potranno essere raggiunti solo dagli sforzi congiunti di chimica, la biomedicina, scienze dei materiali, e la nanotecnologia.

Abbreviazioni e Acronimi

Si riporta di seguito un breve elenco delle principali abbreviazioni ed acronimi incontrati nel corso del testo.

| | |
|----------------------|--|
| AFM | Atomic Force Microscopy (Microscopia a Forza Atomica) |
| BC | Banda di Conduzione |
| BV | Banda di Valenza |
| CNP | Charge Neutrality Point (Punto di Carica Neutra) |
| CVD | Chemical Vapour Deposition (Deposizione da fase vapore) |
| FLG | Few-Layer Graphene |
| GO | Graphite Oxide (Ossido di Grafite) |
| QED | Quantum ElectroDynamics (ElettroDinamica Quantistica) |
| NEMS | Nano-ElectroMechanical System (Dispositivi Nano-ElettroMeccanici) |
| SEM | Scanning Electron Microscopy (Microscopia a Scansione Elettronica) |
| SLG | Single-Layer Graphene |
| SNR | Signal to Noise Ratio (Rapporto Segnale - Rumore) |
| T_a | Temperatura ambiente |
| TEM | Transmission Electron Microscopy (Microscopia a Trasmissione Elettronica) |
| UHV | Ultra-High Vacuum (Ultra Alto Vuoto) |
| GRM | Graphene and Related Materials |
| PEG-GO | PEGylated Graphene Oxide (Ossido di grafene stabilizzato Glicol polietilene) |
| DLC | Diamond Like Carbon |
| QDs | Quantum Dots |

QHE Effetto Hall Quantistico
FET Transistor ad Effetto di Campo
GNR nanoribbon di grafene (GNRs).

Bibliografia

- [1] *M. Xu et al.*: Single-Layer Graphene Nearly 100% Covering an Entire Substrate. *arXiv:1006.5085*.
- [2] *R. N. Thurston e K. Brugger*: Third-Order Elastic Constants and the Velocity of Small Amplitude Elastic Waves in Homogeneously Stressed Media. *Physical Review* **133**, A1604 (1964).
- [3] *F. Tuinstra e J. L. Koenig*: Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* **53**, 1126 (1970).
- [4] *H. J. Hovel*: Semiconductors and Semimetals. R. K. Willardson, ed., Vol. II of Solar Cells Series (Academic Press, New York, 1975).
- [5] *P. Dutta e P. M. Horn*: Low-frequency fluctuations in solids: 1/f noise. *Reviews of Modern Physics* **53**, 1981.
- [6] *D. S. Knight e W. B. White*: Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research* **4**, 385 (1989).
- [7] *X. Lu et al.*: Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology* **10**, 269 (1999).
- [8] *A. C. Ferrari e J. Robertson*: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **61**, 14095 (2000).
- [9] *B.G. Demczyk et al.*: Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering* **A334**, 173 (2002).
- [10] *J. Henrie et al.*: Electronic color charts for dielectric films on silicon. *Optics Express* **12**, 1464 (2004).
- [11] *I. A. Luk'yanchuk e Y. Kopelevich*: Phase Analysis of Quantum Oscillations in Graphite. *Physical Review Letters* **93**, 166402 (2004).
- [12] *K. S. Novoselov et al.*: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666 (2004).
- [13] *S. G. Sharapov et al.*: Magnetic oscillations in planar systems with the Dirac-like spectrum of quasiparticle excitations. *Physical Review B* **69**, 075104 (2004).
- [14] *V. P. Gusynin e S. G. Sharapov*: Magnetic oscillations in planar systems

- with the Dirac-like spectrum of quasiparticle excitations. II. Transport properties. *Physical Review B* **71**, 125124 (2005).
- [15] V. P. Gusynin e S. G. Sharapov: Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene. *Physical Review Letters* **95**, 146801 (2005).
- [16] K. S. Novoselov et al.: Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **102**, 10451 (2005).
- [17] K. S. Novoselov et al.: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [18] Y. Zhang et al.: Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201 (2005).
- [19] A. Atland e B. Simons: Condensed Matter Field Theory. *Cambridge University Press, New York* (2006).
- [20] A. Ferrari et al.: Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **97**, 187401 (2006).
- [21] A. Gupta et al.: Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. *Nano Lett.* **6**, 2667 (2006).
- [22] J. Nilsson et al.: Electronic Properties of Graphene Multilayers. *Physical Review Letters* **97**, 266801 (2006).
- [23] M. I. Katsnelson et al.: Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature physics* **2**, 620 (2006).
- [24] E. Rollings et al.: Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 2172 (2006).
- [25] S. Stankovich et al.: Graphene-Based Composite Materials. *Nature* **442**, 282 (2006).
- [26] D. S. L. Albergel et al.: Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate. *Applied Physics Letters* **91**, 063125 (2007).
- [27] P. Blake et al.: Making graphene visible. *Applied Physics Letters* **91**, 063124 (2007).
- [28] J. S. Bunch et al.: Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* **315**, 490 (2007).
- [29] C. Casiraghi et al.: Raman fingerprint of charged impurities in graphene.

- Applied Physics Letters* **91**, 233108 (2007).
- [30] A. H. Castro Neto: Phonons behaving badly. *Nature* **6**, 176 (2007).
- [31] A. Calizo et al.: Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers. *Nano Letters* **7**, 2645 (2007).
- [32] A. Calizo et al.: Variable temperature Raman microscopy as a nanometrology tool for graphene layers and graphene-based devices. *Applied Physics Letters* **91**, 071913 (2007).
- [33] A. K. Geim e A. H. MacDonald: Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today* **60**, 35 (2007).
- [34] M. V. S. Chandrashekar et al.: Large Area Nanocrystalline Graphite Films on SiC for gas sensing application. *IEEE SENSORS Conference*, 558, ISBN 1-4244-1262-5 (2007).
- [35] A. C. Ferrari: Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **143**, 47 (2007).
- [36] A. K. Geim e K. S. Novoselov: Graphene calling. *Nature* **6**, 169 (2007).
- [37] A. K. Geim e K. S. Novoselov: The rise of graphene. *Nature* **6**, 183 (2007).
- [38] E. H. Hwang et al.: Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. *Physical Review B* **76**, 195421 (2007).
- [39] M. Ishigami et al.: Atomic Structure of Graphene on SiO₂. *Nano Letters* **7**, 1643 (2007).
- [40] I. Jung et al.: Simple Approach for High-Contrast Optical Imaging and Characterization of Graphene-Based Sheets. *Nano Letters* **7**, 3569 (2007).
- [41] M. I. Katsnelson: Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today* **10**, 20 (2007).
- [42] K. S. Novoselov et al.: Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science* **315**, 1379 (2007).
- [43] M. Qazi et al.: Trace gas detection using nanostructured graphite layers. *Applied Physics Letters* **91**, 233101 (2007).
- [44] S. Roddaro et al.: The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO₂. *Nano Letters* **7**, 2707 (2007).

- [45] *F. Schedin et al.*: Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature* **6**, 652 (2007).
- [46] *S. J. Sque et al.*: The transfer doping of graphite and graphene. *Physica Status Solidi A* **204**, 3078 (2007).
- [47] *A. A. Balandin et al.*: Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **8**, 902 (2008).
- [48] *A. Calizo et al.*: Spectroscopic Raman Nanometrology of Graphene and Graphene Multilayers on Arbitrary Substrates. *Journal of Physics: Conference Series* **109**, 012008 (2008).
- [49] *A. Cresti*: Electronic and transport properties of pristine graphene nanoribbons. *Il Nuovo Saggiatore* **24**, 16 (2008).
- [50] *A. Das et al.*: Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bull. Mater. Sci.* **31**, 579 (2008).
- [51] *A. K. Geim e P. Kim*: Carbon Wonderland. *SCIENTIFIC AMERICAN*, **90** (Aprile 2008).
- [52] *L. Gao et al.*: Total Color Difference for Rapid and Accurate Identification of Graphene. *ACS NANO* **2**, 1625 (2008).
- [53] *S. Ghosh et al.*: Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters* **92**, 151911 (2008).
- [54] *Y. Hernandez et al.*: High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology* **3**, 563 (2008).
- [55] *V. Huc et al.*: Large and flat graphene flakes produced by epoxy bonding and reverse exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite. *Nanotechnology* **19**, 455601 (2008).
- [56] *A. B. Kuzmenko et al.*: Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters* **100**, 117401 (2008).
- [57] *C. Lee et al.*: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **321**, 385 (2008).
- [58] *O. Leenaerts et al.*: Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study. *Physical Review B* **77**, 125416 (2008).

- [59] *D. Li e R. B. Kaner*: Graphene-Based Materials. *Science* **320**, 1170 (2008).
- [60] *S. V. Morozov et al.*: Electron transport in graphene. *Physics - Uspekhi* **51**,744 (2008).
- [61] *R. R. Nair et al.*: Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **320**, 1308 (2008).
- [62] *Z. Ni et al.*: Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene. *Nano Res* **1**, 273 (2008).
- [63] *Q. Shao et al.*: High-temperature quenching of electrical resistance in graphene interconnects. *Applied Physics Letters* **92**, 202108 (2008).
- [64] *G. Teo et al.*: Visibility study of graphene multilayer structures. *Journal of Applied Physics* **103**, 124302 (2008).
- [65] *Y. Y. Wang et al.*: Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Applied Physics Letters* **92**, 043121 (2008).
- [66] *B. Q. Bao et al.*: Atomic-Layer Graphene as a Saturable Absorber for Ultrafast Pulsed Lasers. *Advanced Functional Materials* **19**, 3077 (2009).
- [67] *M. Bruna e S. Borini*: Optical constants of graphene layers in the visible range. *Applied Physics Letters* **94**, 031901 (2009).
- [68] *A. H. Castro Neto*: The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [69] *Y. Dan et al.*: Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors. *Nano Letters* **9**, 1472 (2009).
- [70] *A. K. Geim*: Graphene: Status and Prospects. *Science* **324**, 1530 (2009).
- [71] *L. Gomez De Arco et al.*: Synthesis, Transfer and Devices of Single and Few Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition. *IEEE Transactions On Nanotechnology* **8**, 135 (2009).
- [72] *J.-W. Jiang et al.*: Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study. *Physical Review B* **80**, 113405 (2009).
- [73] *S. W. Lee et al.*: A Study on Field Emission Characteristics of Planar Graphene Layers Obtained from a Highly Oriented Pyrolyzed Graphite Block. *Nano Express, Nanoscale Res Letters* (2009).
- [74] *C. Lee et al.*: Elastic and frictional properties of graphene. *Physica Status*

- Solids B* **246**, 2562 (2009).
- [75] X. Li *et al.*: Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **324**, 1312 (2009).
- [76] P. E. Gaskell *et al.*: Counting graphene layers on glass via optical reflection microscopy. *Applied Physics Letters* **94**, 143101 (2009).
- [77] L. M. Malarda *et al.*: Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* **473**, 51 (2009).
- [78] C. O. Park *et al.*: Solid-state electrochemical gas sensors. *Ionics* **15**, 261 (2009).
- [79] N. M. R. Peres: Graphene: new physics in two dimensions. *Europhysics News* **40/3**, 17 (2009).
- [80] A. Shukla *et al.*: Graphene made easy: High quality, large-area samples. *Solid State Communications* **149**, 718 (2009).
- [81] D. Teweldebrhan e A. A. Balandin: Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation. *Applied Physics Letters* **94**, 013101 (2009).
- [82] X. Wang *et al.*: Optical contrast and clarity of graphene on an arbitrary substrate. *Applied Physics Letters* **95**, 081102 (2009).
- [83] T.O. Wehling *et al.*: Adsorbates on graphene: Impurity states and electron scattering. *Chemical Physics Letters* **476**, 125 (2009).
- [84] V. Yua e M. Hilke: Large contrast enhancement of graphene monolayers by angle detection. *Applied Physics Letters* **95**, 151904 (2009).
- [85] Y.-H. Zhang *et al.*: Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology* **20**, 185504 (2009).
- [86] A. Balan *et al.*: Anodic bonded graphene. *Journal Of Physics D: Applied Physics* **43**, 374013 (2010).
- [87] F. Bonaccorso *et al.*: Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics* **4**, 611 (2010).
- [88] I. Childres *et al.*: Effect of electron-beam irradiation on graphene field effect devices. *Applied Physics Letters* **97**, 173109 (2010).
- [89] J. Dai e J. Yuan: Adsorption of molecular oxygen on doped graphene:

- atomic, electronic and magnetic properties. *arXiv:1004.0518v2 [cond-mat.meshall]*(2010).
- [90] *L. Gross et al.*: Textbook images of a molecule. *Europhysics News* **41**, 15 (2010).
- [91] *A. Ismach et al.*: Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces. *Nano Letters* **10**, 1542 (2010).
- [92] *H. C. Kao et al.*: Ballistic transport, chiral anomaly, and emergence of the neutral electron-hole plasma in graphene. *Physical Review B* **82**, 035406 (2010).
- [93] *G. Ko et al.*: Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. *Current Applied Physics* **10**, 1002 (2010).
- [94] *P. De Marco et al.*: Rapid identification of graphene: alumina is better. *Nanotechnology* **21**, 255703 (2010).
- [95] *T. Polichetti et al.*: Overview On Graphene: Properties, Fabrication And Applications. *Chemistry Today* **28**, 6 (2010).
- [96] *A. N. Ramanayaka e R. G. Mani*: Transport study of the Berry phase, resistivity rule, and quantum Hall effect in graphite. *Physical Review B* **82**, 165327 (2010).
- [97] *K. H. Ratnac et al.*: Toward Ubiquitous Environmental Gas Sensors. *Environmental Science Technology* **44**, 1167 (2010).
- [98] *J. H. Seol et al.*: Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science* **328**, 213 (2010).
- [99] *E. B. Song et al.*: Visibility and Raman spectroscopy of mono and bilayer graphene on crystalline silicon. *Applied Physics Letters* **96**, 081911 (2010).
- [100] *Z. Sun et al.*: Graphene Mode-Locked Ultrafast Laser. *ACS Nano* **4**, 803 (2010).
- [101] *H. Zhang e P. X. Feng*: Fabrication and characterization of few-layer graphene. *CARBON* **48**, 359 (2010).
- [102] *B. Y. Zhu et al.*: Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advantage Materials* **22**, 3906 (2010).
- [103] *R. Faccio et al.*: Mechanical and Electronic Properties of Graphene Nanostructures, tratto da "*Physics and Applications of Graphene - Theory*", a

- cura di S. Mikhailov, edito da InTech, ISBN 978-953-307-152-7 (2011).
- [104] A. K. Geim: Nobel Lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics* **83**, 851 (2011).
- [105] L. Lancellotti et al.: Graphene based Schottky barrier solar cell. *Conference Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2011)*.
- [106] E. Massera et al.: Gas sensors based on graphene. *Chemistry Today* **29**, 39(2011).
- [107] M. L. Miglietta et al.: Chemically exfoliated graphene detects NO₂ at the ppb level. *Proceedings Eurosensors XXV* (2011).
- [108] K. S. Novoselov: Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics* **83**, 838 (2011).
- [109] T. Polichetti et al.: Chemically Derived Graphene For sub - ppm Nitrogen Dioxide Detection. *GraphITA 2011, Selected papers from the Workshop on Fundamentals and Applications of Graphene*; L. Ottaviano e V. Morandi (Editors), **ISBN 978-3-642-20643-6** (in stampa). 101
- [110] A. R. Ranjbartoreh et al.: Advanced mechanical properties of graphene paper. *Journal of Applied Physics* **109**, 014306 (2011).
- [111] F. Ricciardella et al.: UV Lithography On Graphene Flakes Produced By Highly Oriented Pyrolytic Graphite Exfoliation Through Polydimethylsiloxane Rubbing. *GraphITA 2011, Selected papers from the Workshop on Fundamentals and Applications of Graphene*; L. Ottaviano e V. Morandi (Editors), **ISBN 978- 3-642-20643-6** (in stampa).
- [112] R. Martinazzo et al.: The effect of atomic-scale defects and dopants on Graphene electronic structure. *GraphITA 2011, Selected papers from the Workshop on Fundamentals and Applications of Graphene*; L. Ottaviano e V. Morandi (Editors), **ISBN 978-3-642-20643-6**.
- [113] T. Kampfrath et al.: Strongly Coupled Optical Phonons in the Ultrafast Dynamics of the Electronic Energy and Current Relaxation in Graphite. *Physical Review Letters* **95**, 187403 (2005).
- [114] K. Nagashio et al.: Mobility Variations in Mono- and Multi-Layer Graphene Films. *Applied Physics Express* **2**, 025003 (2009).

- [115] *M. A. Pimenta et al.*: Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1276 (2007).
- [116] *M. L. Miglietta et al.*: Sub-ppm nitrogen dioxide conductometric response at room temperature by graphene flakes based layer. *AISEM PROCEEDINGS* (2011).

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti coloro che mi hanno aiutato nella stesura della tesi con suggerimenti, critiche ed osservazioni. Persone che mi hanno trasmesso coraggio nei momenti di sconforto, sostegno nei momenti di insicurezza e tranquillità nell'agitazione. A loro va la mia gratitudine.

Desidero precisare che ogni errore o imprecisione contenuto in questa tesi è imputabile soltanto a me.

Ringrazio anzitutto il Chiar.mo Professor Giovanni Valdrè, Relatore di questa tesi, dapprima per aver fatto nascere in me l'interesse in questo campo, secondariamente per essere stato sempre gentile e disponibile prima, durante e dopo la stesura. Senza il suo supporto e la guida sapiente questa tesi non esisterebbe.

Proseguo con il personale Universitario, che ha saputo ascoltare ed interpretare ogni esigenza, facilitandomi nel lavoro. Un grazie particolare va alla Dott.ssa Sandra Fantini che si è occupata del mio percorso accademico riservandomi non solo professionalità ma anche affetto.

Un ringraziamento particolare va ai colleghi (ed amici). Persone che mi hanno accompagnata nel percorso universitario e non: Paola Ferraresi e i suoi interminabili integrali per parte, Francesca (collega e coinquilina), Chiara R., Maddalena e le sue crocette di geometria, Gaia, Omar e tanti altri... grazie a voi molti esami sono stati "uno spasso".

Ringrazio tutte le persone che ho scelto di avere accanto perché completano la mia persona migliorandola: Ancio (che mi sopporta), Sonia, Alessia, Roberta, Carmen Giorgina C., Fabiana, Ilaria, Laura, il Cece, La Sacca, Eleonora & Agatino, Matti e il gruppo di "Zesena", Nonna Silvia (per ogni sua preghiera), Sara, Luana, Giovanna e tutto il gruppetto Bolognese, mio fratello (e miglior amico) Francesco che dovrà sopportarmi per ancora molto tempo

(visto la parentela)... e tanti altri che non verranno citati, non perché meno importanti ma solamente perché mi ci vorrebbe un intero capitolo.

Infine, ma non per ordine di importanza, ringrazio la mia Famiglia per i sacrifici fatti.

Desidero, in conclusione, ricordare le mie Zie (Tita e Franca), mia Nonna Nuccia e mia Nonna Graziella alla quale dedico questo lavoro.

“Non credo in un Dio personale e non ho mai nascosto questa mia convinzione, anzi l’ho espressa chiaramente. Se c’è qualcosa che si può definire sentimento religioso, è proprio quella sconfinata ammirazione per la struttura del mondo nei limiti in cui la scienza ce la può rivelare..”

[A. Einstein]