

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Proprietà di conduzione elettrica in campioni di grafene poroso

Relatore:

**Prof. Cristian Degli Esposti
Boschi**

Presentata da:

Chiara Labanti

Correlatore:

**Dott.ssa Rita Rizzoli
Dott.ssa Meganne Christian**

Anno Accademico 2015/2016

Indice

Abstract	1
1 Il grafene e le sue proprietà di conduzione elettrica	3
1.1 Che cos'è il grafene	3
1.2 Struttura cristallina del grafene	5
1.3 Calcolo dei livelli elettronici	7
1.4 Calcolo dei livelli energetici del grafene con il formalismo della seconda quantizzazione	10
1.5 Moto degli elettroni: proprietà di conduzione	12
1.6 Conduzione elettrica nei reticoli: modello semiclassico	17
2 Sintesi dei campioni di grafene	25
2.1 Metodi di sintesi del grafene	25
2.1.1 Metodi top down	25
2.1.2 Metodi bottom up	26
2.2 Crescita su schiume commerciali di nichel	28
2.3 Crescita su schiume di nanoparticelle di nichel	31
2.3.1 Perché utilizzare l'ossido di nichel?	33
2.4 Crescita di schiume di grafene su rame	35
2.5 Prospettive nell'utilizzo delle schiume di grafene	37
3 Misure di resistività sulle schiume di grafene	39
3.1 Resistività: definizione	39
3.2 La tecnica di van der Pauw	41
3.3 Tecnica sperimentale per la misura di resistività su schiume di grafene	42
3.3.1 Preparazione del circuito di misura e dei campioni	42
3.3.2 Realizzazione dei contatti in argento	43
3.3.3 Misure di resistività con il metodo di van der Pauw: apparato sperimentale	45
3.3.4 Il software	47

3.3.5	Criticità nel procedimento di misura per campioni nanostrutturati a base grafene	51
3.4	Risultati delle misure	53
3.4.1	Misure a temperatura ambiente	53
3.4.2	Misure in temperatura	56
3.5	Proprietà resistive del grafene: effetti di sollecitazioni meccaniche	57
3.5.1	Misure di resistenza su campioni di schiume di grafene sottoposti a pressione	57
3.5.2	Misure di resistenza su campioni di schiume di grafene sottoposti a trazione	59
3.6	Conclusioni	59
A Calcolo dello spessore dei campioni		67
Bibliografia		67

Abstract

Il grafene, allotropo del carbonio costituito da un reticolo bidimensionale, è uno dei nanomateriali più promettenti allo stato attuale della ricerca nei campi della Fisica e della Chimica, ma anche dell'Ingegneria e della Biologia. Isolato e caratterizzato per la prima volta nel 2004 dai ricercatori russi Andre Geim e Konstantin Novoselov presso l'Università di Manchester, ha aperto la via sia a studi teorici per comprendere con gli strumenti della Meccanica Quantistica gli effetti di confinamento in due dimensioni (2D), sia ad un vastissimo panorama di ricerca applicativa che ha l'obiettivo di sfruttare al meglio le straordinarie proprietà meccaniche, elettriche, termiche ed ottiche mostrate da questo materiale.

Nella preparazione di questa tesi ho personalmente seguito presso l'Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi (IMM) del CNR di Bologna la sintesi mediante Deposizione Chimica da Fase Vapore (CVD) di grafene *tridimensionale* (3D) o *poroso* (denominato anche *schiuma di grafene*, in inglese *graphene foam*), ossia depositato su una schiuma metallica dalla struttura non planare. In particolare l'obiettivo del lavoro è stato quello di misurare le proprietà di conduttività elettrica dei campioni sintetizzati e di confrontarle con i risultati dei modelli che le descrivono teoricamente per il grafene planare. Dopo un primo capitolo in cui descriverò la struttura cristallina, i livelli energetici e la conduzione dei portatori di carica nel reticolo ideale di grafene 2D (utilizzando la teoria delle bande e l'approssimazione *tight-binding*), illustrerò le differenti tecniche di sintesi, in particolare la CVD per la produzione di grafene poroso che ho seguito in laboratorio (cap.2). Infine, nel capitolo 3, presenterò la teoria di van der Pauw su cui è basato il procedimento per eseguire misure elettriche su film sottili, riporterò i risultati di conduttività delle schiume e farò alcuni confronti con le previsioni della teoria.

Capitolo 1

Il grafene e le sue proprietà di conduzione elettrica

1.1 Che cos'è il grafene

Come è noto, il carbonio è un elemento chimico che può formare una grande varietà di legami e presentarsi in numerose forme allotrope, molte delle quali possono essere descritte a partire da un allotropo di base, il grafene. Il grafene è definito come un singolo strato di carbonio (carbonio *single-layer*) la cui struttura cristallina è un reticolo esagonale a nido d'ape in due dimensioni, come vedremo meglio in seguito. Già a metà del secolo scorso era stata ipotizzata la sua esistenza come singolo piano di grafite, ma la sua teorizzazione era più che altro un esercizio formale: non era ritenuta possibile la stabilità della sua struttura a causa dei cosiddetti *fononi flessurali*, cioè le vibrazioni collettive del reticolo al di fuori del piano. Per questo il suo isolamento, oltre a valere il premio Nobel agli scopritori Geim e Novoselov nel 2010, ha aperto un ricco e fecondo campo di ricerche. Come detto in precedenza, è possibile comprendere la struttura di alcuni importanti allotropi del carbonio a partire da quella del grafene, come mostrato in figura 1.1:

- piegandola otteniamo i fullereni;
- arrotolandola otteniamo i nanotubi di carbonio;
- sovrapponendo diversi piani di grafene, uniti da legami di van der Waals, otteniamo la grafite.

Per descrivere i legami chimici che tengono insieme la struttura cristallina del grafene è necessario il concetto di *ibridizzazione* degli orbitali. Lo stato fondamentale di un atomo isolato di carbonio $[He] 2s^2 2p^2$ viene infatti modificato quando vengono formati i legami con gli altri atomi (in questo caso sempre di carbonio), in modo che i quattro

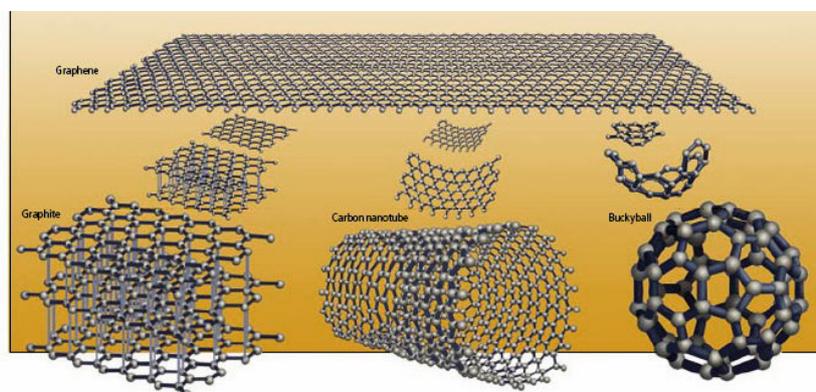


Figura 1.1: Alcuni allotropi del carbonio, la cui struttura può essere vista come una modificazione di quella bidimensionale del grafene.

elettroni di valenza occupino gli orbitali $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. I primi tre vengono combinati formando orbitali ibridi sp^2 , che permettono i forti legami covalenti planari di tipo σ (localizzati) con i tre atomi primi vicini, responsabili principali dell'alta energia di legame e delle proprietà elastiche della struttura. L'*overlap* tra gli orbitali $2p_z$ di diversi atomi concorre invece alla formazione del legame di tipo π , da cui dipendono le particolari proprietà di conduzione elettrica del grafene, come spiegherò in dettaglio in seguito, dovute all'elevata mobilità dell'elettrone che occupa questo livello. Prima di descrivere in maniera dettagliata il moto degli elettroni nel grafene e quindi la sua conduttività possiamo elencare alcune delle straordinarie proprietà di questo materiale, che lo rendono unico nel suo genere e che aprono il campo ad un numero sconfinato di possibili applicazioni, che sono in parte già state realizzate. In particolare:

- una delle caratteristiche più evidenti del grafene è la sua struttura composta da un singolo strato atomico: è il materiale più sottile che l'essere umano abbia mai sintetizzato ed è incredibilmente leggero, considerando che la massa di 1 m^2 è di soli 0.77 mg .
- Essendo un materiale molto sottile, nel caso ideale dello spessore di un atomo, è anche estremamente trasparente, ma è comunque in grado di assorbire una frazione di luce incidente sulla sua superficie sufficiente a renderlo visibile al microscopio ottico: l'assorbanza per singolo piano di grafene è solo del 2.3% , con una trasmittanza di poco meno del 98% (la luce che viene riflessa è inferiore allo 0.1%). Questi valori sono quasi costanti con la lunghezza d'onda tra 300 e 2500 nm . Come verrà spiegato in seguito, il gap di energie proibite nel grafene è nullo e questa proprietà provoca il cosiddetto *assorbimento ottico saturabile non-lineare*, cioè il fenomeno per cui il coefficiente di assorbimento della luce incidente non varia più quando la radiazione con cui interagisce supera una soglia di intensità.

- Ha una grandissima resistenza meccanica, che lo rende “il più forte materiale di sempre”. Con una tecnica che prevede la sospensione di campioni di grafene su fori delle dimensioni del micrometro e la loro sollecitazione per mezzo di una punta di diamante è stato infatti stimato un carico di rottura di 42 N/m ed un modulo di Young di 1 TPa, superiore a quello dell'acciaio (dell'ordine di 0.1 TPa). Questa proprietà è unita all'elasticità: il grafene può subire una deformazione reversibile che arriva fino al 25% della sua lunghezza[1].
- La conduttività termica κ , grandezza tensoriale definita come rapporto tra il flusso di calore osservato ed il corrispondente gradiente spaziale di temperatura, a temperatura ambiente è dovuta principalmente ai fononi, quanti delle vibrazioni collettive del reticolo cristallino. In assenza di difetti reticolari è isotropa e va da 600 W·m⁻¹·K⁻¹ fino a misure di 5000 W·m⁻¹·K⁻¹ e può quindi superare quella del diamante (2200 W·m⁻¹·K⁻¹)[1].

Come verrà spiegato in seguito, il grafene può anche essere “tridimensionale”, cioè può essere sintetizzato su substrati di diverse forme, che possono venire poi rimossi in modo tale da creare una struttura di carbonio *single-layer* complessa. In particolare le schiume di grafene (*graphene foams*) di cui ho seguito la sintesi in laboratorio sono ottenute depositando il carbonio su un campione poroso di metallo, poi eliminabile per via chimica: la struttura che ne risulta ha una grandissima superficie concentrata in un volume molto ridotto, caratteristica che rende possibile un vasto panorama di applicazioni, a partire da quelle elettriche ed energetiche.

1.2 Struttura cristallina del grafene

La struttura del grafene e di ogni altro materiale cristallino può essere descritta con l'ausilio di uno strumento matematico, il *reticolo di Bravais*, definito in modo equivalente come[2]:

- un arrangiamento di punti discreti che appare esattamente lo stesso in forma ed orientazione, indipendentemente da quale punto del reticolo venga osservato;
- tutti i punti individuati nello spazio da vettori posizione \vec{R} della forma

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3,$$

dove \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 sono una base di vettori in tre dimensioni, detti *vettori primitivi*, che *generano* il reticolo, mentre n_1 , n_2 e n_3 sono coefficienti interi.

Le unità che compongono il reticolo possono essere semplici atomi o anche particelle più complesse come gruppi di atomi, ioni o molecole, ma questo non modifica la struttura

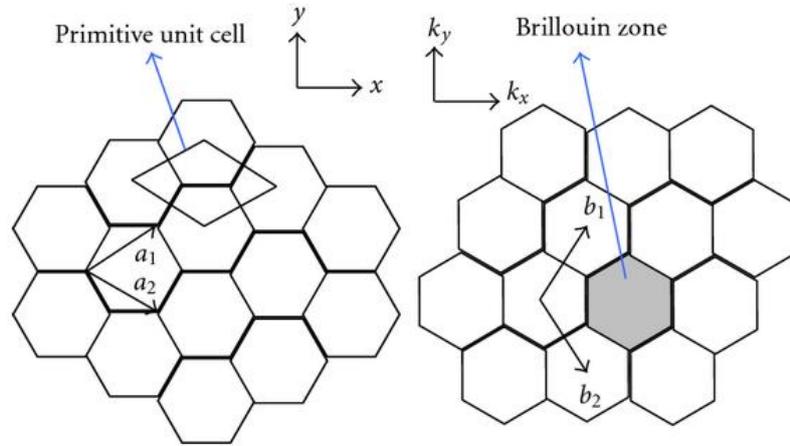


Figura 1.2: A sinistra: struttura cristallina del grafene nello spazio reale, con la cella elementare e i vettori di base che definiscono le traslazioni. A destra: reticolo reciproco del grafene nello spazio dei vettori d'onda, con in evidenza i vettori di base e la prima zona di Brillouin.

del reticolo di Bravais, che descrive soltanto la periodicit  geometrica del cristallo.

Per descrivere il grafene   necessario un reticolo di Bravais in due sole dimensioni, la cui cella primitiva   composta da due atomi di carbonio non equivalenti, come visibile a sinistra in figura 1.2. Si tratta quindi di un reticolo decorato, le cui unit  strutturali non sono cio  elementari.

L'insieme delle traslazioni   infatti individuato da una base di due vettori:

$$\vec{a}_1 = (\sqrt{3}, -1)\frac{a}{2}$$

$$\vec{a}_2 = (\sqrt{3}, +1)\frac{a}{2},$$

dove il modulo di \vec{a}_1 e di \vec{a}_2   il medesimo a , uguale al passo reticolare ($\approx 2.46\text{Å}$). A partire da questi due vettori vengono definite le posizioni dei due atomi che compongono una cella elementare:

$$\vec{R}_1 = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$$

$$\vec{R}_2 = \vec{R}_1 + \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$$

dove i coefficienti n_1, n_2 sono degli interi. Volendo invece utilizzare nella descrizione del reticolo solo coefficienti n_1 ed n_2 interi possiamo vedere il grafene come la sovrapposizione di due sottoreticoli non decorati, traslati reciprocamente della distanza di separazione $a_{CC} \approx 1.44\text{Å}$ dei due atomi di carbonio non equivalenti (che formano la cella

minima nella descrizione a reticolo decorato).

Definiamo invece *reticolo reciproco* quello formato dai vettori d'onda \vec{K} tali da soddisfare la condizione

$$e^{i\vec{K}(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\vec{r}}$$

tale per cui un'onda piana ha la medesima periodicità del reticolo di passo \vec{R} . Da questo conseguono le relazioni fondamentali con i vettori del reticolo diretto:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi; & \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 &= 0; \\ \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 &= 0; & \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 &= 2\pi. \end{aligned}$$

Troviamo quindi una base per il reticolo reciproco nello spazio dei vettori d'onda:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1\right) \frac{2\pi}{a} \\ \vec{b}_2 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, +1\right) \frac{2\pi}{a}. \end{aligned}$$

Tutti i siti nel reticolo saranno quindi descritti dalle traslazioni:

$$\vec{K} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2.$$

Se i coefficienti interi di questa combinazione lineare vengono sostituiti da valori compresi tra 0 e 1 viene definita la cosiddetta *prima zona di Brillouin* (a destra in figura 1.2).

1.3 Calcolo dei livelli elettronici

Per ricavare l'energia degli elettroni nella materia (metalli o isolanti) è possibile utilizzare due approcci complementari. Considerando un reticolo cristallino in cui gli ioni positivi sono fissi nella struttura e gli elettroni hanno la possibilità di muoversi, questi ultimi possono essere pensati come sottoposti solamente ad una debole perturbazione dovuta alle interazioni con gli ioni positivi (modello degli *elettroni quasi liberi*) oppure come fortemente legati nei singoli atomi e perturbati dai potenziali creati quando le particelle vengono avvicinate per la formazione dei legami del reticolo. Questo secondo approccio è conosciuto come metodo *tight-binding* o di *combinazione lineare degli orbitali atomici* (LCAO). Il suo utilizzo è vantaggioso quando gli orbitali atomici considerati hanno un'estensione confrontabile con la distanza del passo reticolare, tale per cui ci sia un'interazione tra atomi adiacenti che non può essere considerata nulla per una descrizione realistica dei livelli di energia, ma trattabile come una piccola perturbazione nel legame tra gli elettroni ed i singoli nuclei. Questo, ad esempio, non è il caso delle *shell* più interne, come la *1s*, perché gli elettroni che si trovano in questi livelli non sono

perturbati dagli atomi vicini e possono essere ritenuti legati esclusivamente al proprio nucleo. Se consideriamo un atomo isolato, in cui l'operatore hamiltoniano è semplicemente \hat{H}_{at} , le autofunzioni $\Psi_n(r)$ che codificano il comportamento degli elettroni appartengono ai livelli energetici E_n calcolabili dalla meccanica quantistica. Questa descrizione è valida anche se l'atomo fa parte di un reticolo cristallino, nella condizione in cui l'autofunzione sia sostanzialmente diversa da zero solo a distanze dal nucleo inferiori al passo reticolare. Per tener conto invece degli effetti dovuti all'interazione con le particelle vicine bisogna utilizzare una diversa forma dell'Hamiltoniano, aggiungendo un termine che introduca tutte le correzioni necessarie:

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \Delta\hat{U}(r). \quad (1.1)$$

Va precisato che queste correzioni non tengono conto, o lo fanno in termini di media, delle interazioni tra i diversi elettroni, ma soltanto delle perturbazioni che gli elettroni subiscono dai nuclei a cui non sono direttamente legati. Se la correzione $\Delta U(r)$ fosse nulla quando le autofunzioni imperturbate $\Psi_n(r - R)$ (dove R indica le diverse posizioni degli N atomi nel reticolo) avessero valore diverso da zero, ci troveremmo davanti a N livelli degeneri, ognuno occupato da un elettrone associato ad un atomo. Questi livelli devono però essere compatibili con il teorema di Bloch[2], secondo cui le autofunzioni energetiche in un potenziale periodico di periodo R sono nella forma

$$\Psi(r - R) = e^{i\vec{K}\vec{r}}\Psi(r).$$

È dimostrabile che questo è vero per le combinazioni lineari di funzioni

$$\Psi_{nk}(r) = \sum_R e^{i\vec{K}\vec{r}}\Psi_n(r - R), \quad (1.2)$$

in cui il vettore d'onda \vec{k} appartiene alla prima zona di Brillouin e può assumere N differenti valori corrispondenti alle N celle reticolari. Questa descrizione non è però esaustiva: i possibili valori energetici risulterebbero semplicemente gli autovalori discreti $E_n(k)$, uguali in ogni posizione del reticolo. L'approssimazione per cui se è diversa da zero l'autofunzione imperturbata allora è nulla la correzione $\Delta U(r)$ al potenziale e viceversa non è un modello realistico per l'interazione reticolare. Non c'è motivo per ritenere che nella (1.2) gli elementi della sommatoria le cui combinazioni danno gli autostati elettronici debbano essere esattamente autofunzioni imperturbate: potrebbero essere rappresentati da qualsiasi funzione Φ ; dato che, però, le correzioni energetiche $\Delta U(r)$ possono essere pensate come piccole perturbazioni agli autostati, queste Φ sono esprimibili come combinazioni di onde stazionarie localizzate nei singoli siti reticolari:

$$\Phi(r) = \sum_n b_n \Psi_n(r),$$

che sono a loro volta stati localizzati, noti come *funzioni di Wannier*. Ecco che viene introdotta un'ipotesi forte che esclude dal modello gli elettroni poco legati agli

atomi, descritti invece più propriamente con l'approccio degli *elettroni quasi liberi*, che ora mostra il suo ruolo complementare al metodo *tight-binding*.

Con queste assunzioni, partendo dall'Hamiltoniana perturbata (1.1), possiamo ottenere l'equazione da cui sono ricavabili sia i b_n sia gli autovalori energetici $E(k)$ degli elettroni che tengono conto anche dell'interazione $\Delta U(r)$:

$$\begin{aligned}
 (E(k) - E_m)b_n = & -(E(k) - E_m) \sum_n \left(\sum_{R \neq 0} \int \Psi_m^*(r) \Psi_n(r - R) e^{i\vec{k}\vec{R}} dr \right) b_n + \\
 & + \sum_n \left(\int \Psi_m^*(r) \Delta U(r) \Psi_n(r) dr \right) b_n + \\
 & + \sum_n \left(\sum_{R \neq 0} \int \Psi_m^*(r) \Delta U(r) \Psi_n(r - R) e^{i\vec{k}\vec{R}} dr \right) b_n, \tag{1.3}
 \end{aligned}$$

dove gli E_m sono i valori di energia che gli elettroni avrebbero senza le correzioni al potenziale; notiamo la presenza nel primo termine al membro destro di un *integrale di sovrapposizione* (o di *overlap*), espressione in cui compare il prodotto di coppie di autostati imperturbati relativi a due differenti siti reticolari. Analizziamo i termini sulla destra nella (1.3):

- il primo, dove troviamo l'*overlap* di orbitali di atomi vicini, è molto minore dell'unità come conseguenza del modello in cui stiamo operando, in cui gli elettroni sono solamente perturbati dalla loro condizione di localizzazione attorno al proprio nucleo;
- il secondo, dove troviamo invece il prodotto di stati relativi alle medesime posizioni \vec{r} , è una quantità energetica molto piccola rispetto all'energia dei livelli poiché siamo sempre nell'ipotesi che le correzioni $\Delta U(r)$ siano minime entro il range in cui le autofunzioni Ψ_n sono apprezzabilmente non nulle;
- il terzo, analogamente al primo, è una piccola correzione energetica perché vi compare il prodotto tra funzioni riferite a differenti centri del reticolo.

Ecco spiegata l'essenza del metodo *tight-binding*: gli autovalori effettivi dell'energia elettronica $E(k)$ si discostano di poco dagli E_m calcolati per un atomo isolato ed i coefficienti b_n da considerare non nulli sono solo quelli associati agli orbitali di energie degeneri o vicine agli autovalori imperturbati E_m . Dall'equazione (1.3) possiamo dunque calcolare esplicitamente i valori di energia possibili per gli elettroni, che non sono più livelli discreti, ma diventano *bande* che nascono dagli orbitali atomici di energie degeneri (come i tre orbitali E_m) oppure simili: in quest'ultimo caso nasce il cosiddetto processo di *ibridazione* per cui viene originata un'unica banda energetica da due diversi orbitali che sarebbero non degeneri nell'atomo isolato (per esempio orbitali d ed s).

1.4 Calcolo dei livelli energetici del grafene con il formalismo della seconda quantizzazione

Utilizzando le conoscenze di meccanica quantistica, il formalismo di Dirac e le nozioni della cosiddetta *seconda quantizzazione*[3], il passaggio dagli autostati che risolvono l'equazione di Schrödinger per un potenziale periodico (funzioni di Bloch Ψ) alle funzioni di Wannier Φ , che descrivono particelle fortemente localizzate, si esplica in un cambio di base per cui i due set di autostati sono reciprocamente trasformate di Fourier, sempre all'interno della prima zona di Brillouin:

$$|\Phi_{\vec{R}n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} |\Psi_{\vec{k}n}\rangle; \quad (1.4)$$

$$|\Psi_{\vec{k}n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{+i\vec{k}\vec{R}} |\Phi_{\vec{R}n}\rangle. \quad (1.5)$$

Notiamo che le funzioni di Wannier (1.4) sono indicizzate dalle posizioni \vec{R} degli atomi nello spazio reale in cui si trova il reticolo, mentre quelle di Bloch (1.5), che invece sono estese a tutto l'insieme degli atomi che crea il potenziale periodico, dipendono dall'indice \vec{k} , vettore d'onda appartenente al reticolo reciproco, spazio coniugato a quello reale tramite una trasformazione di Fourier. Questa nuova base viene utilizzata per esprimere gli stati elettronici tenendo conto delle interazioni con il reticolo: non è una base di autofunzioni per la singola particella perché dove c'è un *overlap* non trascurabile tra atomi adiacenti le funzioni di Wannier introducono proprio le correzioni necessarie tali da rendere ortogonali gli stati effettivi. Se le Φ vengono utilizzate come base per i singoli elettroni l'operatore energia non è quindi diagonalizzato, ma esprimibile come

$$\hat{H} = \sum_{\vec{R}\vec{R}'\sigma} t_{\vec{R}\vec{R}'} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}'\sigma}, \quad (1.6)$$

dove $c_{\vec{R}'\sigma}$ è l'operatore che distrugge un elettrone con spin σ dalla posizione \vec{R}' , mentre il coniugato $c_{\vec{R}\sigma}^\dagger$ crea l'elettrone di spin σ in posizione \vec{R} . Ricordando che gli stati delle particelle create o distrutte sono ora espressi tramite le funzioni di Wannier, segue che i diversi elementi matriciali $t_{\vec{R}\vec{R}'}$ dell'Hamiltoniana, che indicano le energie che servono per passare da un sito reticolare ad un altro (parametri di *hopping*), non sono necessariamente nulli quando sono fuori dalla diagonale della matrice: nell'operatore che descrive l'energia del sistema bisogna tenere conto anche delle interazioni tra atomi che occupano posizioni differenti nel reticolo, per cui gli indici sono diversi ($R \neq R'$). È però possibile che molti di questi elementi fuori dalla diagonale siano nulli o drasticamente trascurabili e questo semplifica notevolmente la descrizione. Cerchiamo di capire come questo modello descrittivo sia utile per il calcolo dei livelli energetici nel grafene e dunque

per comprendere le sue proprietà di mobilità elettronica, di resistività e, quindi, di conduttività. Riferendoci al modello di Hamiltoniana *tight-binding* espresso dalla (1.6) e considerando che sia possibile soltanto l'interazione tra primi vicini con un parametro di hopping $\simeq 2.8$ eV, troviamo un'espressione relativamente semplice per l'Hamiltoniana:

$$\hat{H} = -t \sum_{\vec{R}\vec{R}'\sigma} c_{\sigma}^{\dagger}(R)c_{\sigma}(R') + c_{\sigma}^{\dagger}(R')c_{\sigma}(R),$$

dove \vec{R} ed \vec{R}' sono intesi come le coppie di siti primi vicini contate una sola volta. È convenzionale escludere dalla sommatoria i prodotti tra gli operatori di creazione e distruzione di una particella nel medesimo sito, perché queste interazioni aggiungerebbero all'energia un termine costante. Bisogna precisare inoltre che gli elettroni che vengono considerati sono quelli altamente mobili creati e distrutti negli orbitali p_z che contribuiscono alla formazione del legame π delocalizzato.

Considerando la struttura reticolare del grafene descritta in precedenza e notando che i primi vicini di un atomo, con i quali è possibile lo scambio di elettroni, sono quello della medesima cella e i due delle celle adiacenti, troviamo una forma più esplicita dell'Hamiltoniana:

$$\begin{aligned} \hat{H} = -t \sum_{\vec{R}\sigma} & c_{1\sigma}^{\dagger}(R)c_{2\sigma}(R) + c_{1\sigma}^{\dagger}(R)c_{2\sigma}(R - a_1) + c_{1\sigma}^{\dagger}(R)c_{2\sigma}(R - a_2) + \\ & + c_{2\sigma}^{\dagger}(R)c_{1\sigma}(R) + c_{2\sigma}^{\dagger}(R - a_1)c_{1\sigma}(R) + c_{2\sigma}^{\dagger}(R - a_2)c_{1\sigma}(R), \end{aligned}$$

dove i pedici 1 e 2 negli operatori di creazione e distruzione indicano che i due processi avvengono nelle due posizioni $\vec{R}_1 = \vec{R}$ ed $\vec{R}_2 = \vec{R} + \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ del reticolo diretto. Attraverso la trasformata di Fourier l'Hamiltoniana può essere espressa nello spazio dei vettori d'onda con un'espressione in cui compaiono gli operatori \tilde{c} e \tilde{c}^{\dagger} , trasformati di c e c^{\dagger} , che distruggono/creano le particelle con un certo vettore d'onda \vec{k} nel reticolo reciproco:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}\sigma} (\tilde{c}_{1\sigma}^{\dagger}(k), \tilde{c}_{2\sigma}^{\dagger}(k)) \begin{pmatrix} 0 & -tf(k) \\ -tf(k)^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{c}_{1\sigma}(k) \\ \tilde{c}_{2\sigma}(k) \end{pmatrix}$$

dove $f(k) = 1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2}$. La forma antidiagonale della matrice permette di ricavare gli autovalori energetici in funzione dei vettori d'onda \vec{k} , ottenendo in questo modo la relazione di dispersione per gli elettroni nel grafene[3]:

$$E_k^{\pm} = \pm |tf(k)| = \pm |t| \sqrt{3 + 2 \cos(2\pi k_1) + 2 \cos(2\pi k_2) + 2 \cos(2\pi(k_1 - k_2))}, \quad (1.7)$$

dove k_1 e k_2 sono le due componenti del vettore d'onda \vec{k} nello strato bidimensionale di grafene. Questa è l'equazione delle due bande di energia, una positiva ed una negativa, visibili nel grafico in figura 1.3, che hanno punti di contatto per $(k_1, k_2) = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$,

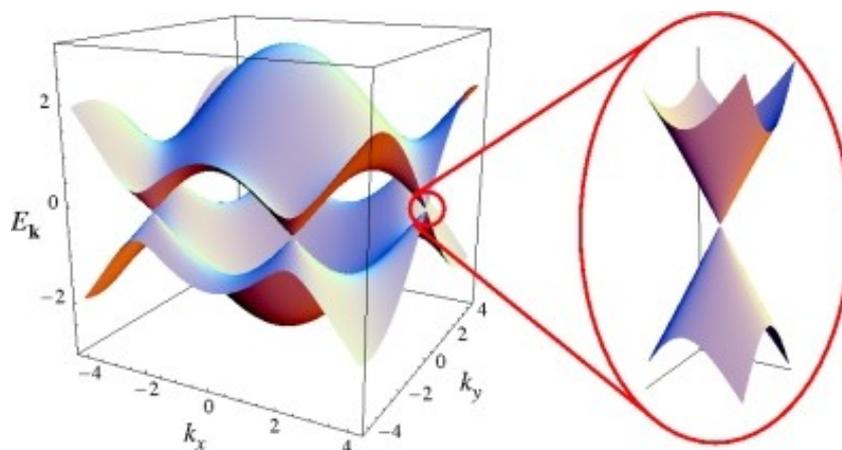


Figura 1.3: Grafico delle livelli energetici del grafene: energia in elettronvolt in funzione delle due componenti nel piano del numero d'onda. Sono visibili i punti di Dirac, in cui c'è il contatto tra le bande di valenza e di conduzione e per i quali il gap energetico è nullo. La relazione di dispersione nel loro intorno è conica, come mostrato nel dettaglio.

$(k_1, k_2) = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$, $(k_1, k_2) = (-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3})$, $(k_1, k_2) = (-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3})$, $(k_1, k_2) = (\frac{1}{3}, -\frac{1}{3})$ e $(k_1, k_2) = (-\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$, che sono i sei *punti di Dirac* nella prima zona di Brillouin. Si viene a creare una configurazione in cui la banda inferiore, a energia negativa, è occupata dai due elettroni di spin antiparallelo dei due atomi della cella elementare, mentre la quella superiore, a energia positiva, è vuota: il livello di Fermi è proprio quello a energia nulla dove si trovano i punti di contatto delle bande di valenza e di conduzione. La relazione di dispersione (1.7) è conica nell'approssimazione intorno ai punti di Dirac e forma strutture chiamate appunto *coni di Dirac*, come visibile in figura 1.3. Possiamo pensare che il livello di Fermi cada dunque a metà di una banda semipiena, come nei materiali conduttori, ma anche all'interno di un intervallo di energie proibite di ampiezza nulla, come negli isolanti. Il grafene viene comunemente definito un *semiconduttore a gap zero*, nome dal quale possiamo intuire le straordinarie proprietà conduttive di questo materiale.

1.5 Moto degli elettroni: proprietà di conduzione

La descrizione dell'elettrodinamica classica del meccanismo di conduzione nella materia è basata sul *modello di Drude*, secondo il quale gli elettroni, per esempio quelli della *shell* esterna degli atomi di un reticolo cristallino, si muovono di moto accelerato sotto l'effetto del campo elettrico applicato, mentre le collisioni con gli ioni positivi li fanno di volta in volta decelerare. Questa teoria è però inadeguata perché la descrizione quantistica ricava le funzioni d'onda elettroniche come soluzioni stazionarie dell'equazione di Schrödinger in cui è già contenuto il potenziale periodico dei nuclei positivi. Dal teore-

ma di Bloch discende invece che la velocità media di un elettrone di vettore d'onda \vec{k} descritto dall'autostato $\Psi_{\vec{k}n}$ è costante in una banda n di energia:

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}. \quad (1.8)$$

Questa velocità media rimane costante per l'elettrone e non è quindi corretto pensare a continue accelerazioni seguite da urti totalmente anelastici. La (1.8) può essere dimostrata utilizzando la teoria perturbativa. Si nota infatti che espandendo in serie i valori energetici $\epsilon_n(\vec{k} + \vec{q})$ attorno a $\vec{q} = 0$ compare la derivata prima dell'energia rispetto alle componenti del vettore d'onda:

$$\epsilon_n(\vec{k} + \vec{q}) = \epsilon_n(\vec{k}) + \sum_i \frac{\partial \epsilon_n}{\partial k_i} q_i, \quad (1.9)$$

ma d'altra parte $\epsilon_n(\vec{k} + \vec{q})$ è anche l'autovalore dell'autofunzione $H_{\vec{k}+\vec{q}}$, soluzione del problema di Schrödinger in un potenziale periodico:

$$H_{\vec{k}+\vec{q}} u_{\vec{k}+\vec{q}}(r) = \left(\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \vec{k} + \vec{q})^2 + U(r) \right) u_{\vec{k}+\vec{q}}(r),$$

dove $u_{\vec{k}+\vec{q}}$ ha la medesima periodicità del reticolo. Segue che

$$H_{\vec{k}+\vec{q}} = H_{\vec{k}} + \frac{\hbar^2}{m} \vec{q} (-i\nabla + \vec{k}) + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (1.10)$$

e che quindi è possibile considerare l'autofunzione $u_{\vec{k}+\vec{q}}$ uno stato perturbato di quello relativo al solo vettore d'onda \vec{k} . È noto che le correzioni del potenziale V agli autovalori imperturbati di energia E_n^0 sono ottenute dagli stati imperturbati Ψ_n :

$$E_n = E_n^0 + \int dr \Psi_n^* V \Psi_n.$$

Nella (1.10) consideriamo solo il termine lineare in \vec{q} della perturbazione e sostituiamolo nello sviluppo al prim'ordine (1.9):

$$\sum_i \frac{\partial \epsilon_n}{\partial k_i} q_i = \sum_i \int dr u_{n\vec{k}}^* \frac{\hbar^2}{m} (-i\nabla + \vec{k})_i q_i u_{n\vec{k}}.$$

Considerando tutte le componenti:

$$\frac{\partial \epsilon_n}{\partial \vec{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int dr u_{n\vec{k}}^* (-i\nabla + \vec{k}) u_{n\vec{k}}.$$

Questa espressione può essere riespressa ricordando che le autofunzioni di Bloch per un potenziale periodico sono nella forma

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

ed ottenendo infine:

$$\frac{\partial \epsilon_n}{\partial \vec{k}} = -i \frac{\hbar^2}{m} \int d\vec{r} \Psi_{n\vec{k}}^* \nabla \Psi_{n\vec{k}},$$

dove individuamo proprio l'operatore velocità $-\frac{i\hbar}{m}\nabla$ e ritroviamo l'espressione (1.8). La velocità con cui gli elettroni si propagano nel reticolo non viene quindi diminuita dalle interazioni con gli ioni positivi e senza la presenza dei difetti cristallini o delle vibrazioni termiche la conduttività elettronica risulterebbe infinita. Questo comportamento deriva dal fatto che gli elettroni hanno natura ondulatoria e la velocità media costante della (1.8) è quella delle onde-particelle diffuse che interferiscono costruttivamente. Serve dunque studiare il moto degli elettroni tra una collisione e la successiva nel potenziale periodico cristallino sotto l'effetto di campi elettrici o magnetici applicati dall'esterno. Utilizzando la teoria classica per un elettrone *libero* di momento $\hbar\vec{k}$ questo sarebbe semplicemente descritto dalle equazioni:

$$\vec{r} = \frac{\hbar\vec{k}}{m} \quad (1.11)$$

$$\hbar\vec{k} = -e\left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{H}\right). \quad (1.12)$$

Se invece consideriamo un pacchetto d'onda localizzato in una regione Δk ben definita all'interno della prima zona di Brillouin troviamo che questo sarà poco localizzato nello spazio reale, espandendosi su una scala di lunghezza superiore a diverse volte la costante reticolare (per le proprietà della trasformata di Fourier la localizzazione ΔR nel reticolo reale è proporzionale a $\frac{1}{\Delta k}$). Se i campi elettrici e magnetici di cui vogliamo studiare gli effetti variano molto lentamente sulla regione in cui è descritto il pacchetto d'onda elettronico, che a sua volta varia molto lentamente rispetto al passo del reticolo cristallino, abbiamo le condizioni appropriate per utilizzare il *modello semiclassico*, cioè la teoria che tratta classicamente i potenziali esterni al reticolo e quantisticamente il potenziale periodico del reticolo stesso. Le equazioni del moto che discendono da questo modello sono:

$$\vec{r} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (1.13)$$

$$\hbar\vec{k} = -e \left(\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{\vec{v}_n(\vec{k})}{c} \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right). \quad (1.14)$$

Se pensiamo agli elettroni nel reticolo come onde-particelle in moto sottoposte a continui urti con gli ioni fissi che provocano processi di scattering, le equazioni del modello semiclassico si occupano solo di descrivere come evolvono le posizioni \vec{r} ed i vettori d'onda

\vec{k} di tali elettroni tra un urto e l'altro. Come possiamo notare dalla (1.13) e dalla (1.14) i livelli di energia che possono occupare le particelle, cioè la struttura a bande che contiene implicitamente le informazioni sulla forma del potenziale degli ioni positivi, deve essere già nota per poter prevedere l'evoluzione di \vec{r} e \vec{k} . Notiamo anche che tra le variabili che descrivono lo stato degli elettroni, oltre a posizione e vettore d'onda, compare anche l'indice di banda, che però nella (1.13) e nella (1.14) non subisce modifiche: il modello semiclassico del trasporto elettronico non fornisce quindi una descrizione delle transizioni tra una banda e l'altra all'interno del materiale. Inoltre dal teorema di Bloch, che continua ad essere il punto di partenza per la parte quantistica del modello, cioè per tenere conto del campo periodico a cui è soggetto l'elettrone *internamente* al reticolo, discende che due indici \vec{k} e \vec{k}' che differiscono per un multiplo intero della vettore \vec{K} che dà la periodicità del reticolo reciproco sono equivalenti: il modello semiclassico descrive la dinamica elettronica all'interno della prima zona di Brillouin. Prima di comprendere il significato delle equazioni (1.13) e (1.14) sono necessarie alcune precisazioni:

1. anche se le coppie di equazioni dei modelli classico e semiclassico ((1.11)-(1.12) e (1.13)-(1.14)) possono sembrare analoghe sostituendo all'energia di un elettrone libero $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ la $\epsilon_n(\vec{k})$ relativa alla banda n , bisogna notare che il momento $\hbar\vec{k}$ non ha il medesimo significato: nelle (1.11)-(1.12) si tratta del momento *dell'elettrone libero*, la cui evoluzione dipende dalla totalità delle forze a cui la particella è sottoposta, mentre la (1.14) descrive come varia nel tempo il momento *del cristallo*, considerando solo l'effetto dei campi *esterni*, poiché l'espressione dell'energia di banda $\epsilon_n(\vec{k})$ dell'elettrone contempla già l'effetto dei campi *interni* alla struttura cristallina.
2. I due modelli ritornano ad equivalersi quando il potenziale periodico reticolare del modello semiclassico si annulla e l'elettrone diventa libero, ma poiché il modello semiclassico vieta le transizioni tra le bande energetiche i campi elettrici e magnetici devono soddisfare alcune limitazioni, che è possibile dimostrare, perché non forniscano agli elettroni energia sufficiente per la transizione interbanda [2]:

$$eEa \ll \frac{[\epsilon_{gap}(\vec{k})]^2}{\epsilon_F};$$

$$\hbar\omega_c \ll \frac{[\epsilon_{gap}(\vec{k})]^2}{\epsilon_F},$$

dove a è la costante reticolare, ω_c la frequenza di ciclotrone e $\epsilon_{gap}(\vec{k})$ l'energia necessaria ad una particella che si trova in \vec{k} nel reticolo reciproco per passare dalla banda n a quella successiva n' . Inoltre le frequenze dei campi devono avere un limite inferiore per impedire ai singoli fotoni di far saltare gli elettroni tra due bande adiacenti:

$$\hbar\omega \ll \epsilon_{gap}.$$

3. La lunghezza d'onda λ dei campi elettrici e magnetici deve essere molto maggiore del passo reticolare a perché abbia senso la descrizione di un *pacchetto d'onda*:

$$\lambda \gg a.$$

Possiamo ora comprendere il significato delle equazioni (1.13) e (1.14): la prima descrive l'evoluzione della posizione dell'elettrone di energia $\epsilon = \hbar\omega$ nel cristallo come la velocità di gruppo del pacchetto d'onda di cui fa parte $\frac{\partial\omega}{\partial\vec{k}} = \frac{\partial}{\partial\vec{k}}(\frac{\epsilon}{\hbar})$. La seconda invece non è di semplice dimostrazione, ma possiamo esaminare il caso in cui sia presente solamente un campo elettrico costante $\vec{E} = -\nabla\phi$. La conservazione dell'energia implica che sia nulla nell'evoluzione del sistema la sua derivata temporale

$$\frac{\partial(\epsilon_n(\vec{k}(t)) - e\phi\vec{r}(t))}{\partial t}$$

e cioè, dalla (1.13), la quantità

$$\vec{v}_n(\vec{k})[\hbar\vec{k} - e\nabla\phi].$$

Questa condizione di annullamento è sicuramente soddisfatta se $\hbar\vec{k} = e\nabla\phi = -e\vec{E}$, verificando dunque la (1.14) in presenza del solo campo elettrico, ma anche se al termine $-e\vec{E}$ ne viene sommato un altro ortogonale a $\vec{v}_n(\vec{k})$, che si può dimostrare essere proprio quello che appare nella (1.14). Una prima conseguenza di questo modello descrittivo è che per predire le proprietà di mobilità e di conduzione nella materia è sufficiente prendere in considerazione gli elettroni delle bande energetiche attorno all'energia di Fermi ϵ_F . È noto dalla termodinamica statistica che all'equilibrio termico la distribuzione di Fermi fornisce un'espressione per la densità degli stati occupati dagli elettroni con indice di banda n e vettore d'onda in una regione infinitesima $d\vec{k}$ del reticolo reciproco:

$$f(\epsilon_n(\vec{k})) \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} = \frac{d\vec{k}/4\pi^3}{e^{\frac{\epsilon_n(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1}.$$

Se prendiamo in considerazione una banda che ha tutte le energie inferiori alla ϵ_F di molte volte $k_B T$, pertanto completamente occupata in tutti gli stati disponibili, vediamo che il suo contributo alla densità degli stati sarà, per ogni regione $d\vec{k}$, pari a $d\vec{k}/4\pi^3$, mentre in un volume $d\vec{r}$ nello spazio reale il numero di elettroni con tali proprietà sarà pari alla densità in \vec{k} per il volume stesso, ossia $d\vec{r}d\vec{k}/4\pi^3$; una banda piena ha densità elettronica costante $1/4\pi^3$ nello spazio rk . Il fatto che le particelle cariche all'interno della banda piena non contribuiscano alla conduzione può essere visto ora come conseguenza del teorema di Liouville reinterpretato nel modello semiclassico, secondo cui il volume nello spazio delle fasi (il cui analogo semiclassico è lo spazio rk) si conserva: un volume descritto all'istante t dalle coordinate \vec{r} e \vec{k} evolve nel tempo seguendo le equazioni

semiclassiche e all'istante t' le coordinate evolute \vec{r}' e \vec{k}' descriveranno il medesimo volume nello spazio delle fasi. Poiché una banda totalmente piena ha densità elettronica costante $1/4\pi^3$ all'istante iniziale t in cui i campi elettrici e magnetici cominciano ad agire e poiché una regione dello spazio delle fasi evolve conservando il numero di elettroni al suo interno, il teorema di Liouville implica che anche al tempo t' la densità elettronica sia $1/4\pi^3$, cioè che la banda rimanga piena e non modifichi le proprietà di conduzione. Analizzando ora il moto elettronico sotto l'effetto di un campo elettrico in corrente continua ricaviamo dalla (1.13) e dalla (1.14) l'equazione che descrive l'evoluzione del vettore d'onda nel tempo:

$$\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar},$$

da cui concludiamo che il campo elettrico fa cambiare della stessa quantità i vettori d'onda di tutti gli elettroni, senza cambiare la densità degli stati $1/4\pi^3$ (costante) nelle bande piene. In questo caso non c'è conduzione perché la corrente elettrica dipende dalla velocità dei portatori, ma quest'ultima è descritta dalla (1.13) come funzione periodica nel reticolo reciproco e non cresce linearmente con \vec{k} come succede per gli elettroni liberi. Questa proporzionalità diretta vale solo al centro della zona di Brillouin, ma ai suoi confini la velocità arriva a zero e in certe regioni diventa negativa, indicando che l'elettrone subisce oltre al potenziale del campo elettrico esterno anche quello degli ioni del reticolo che esercitano una forza di richiamo. Tale forza non viene esplicitata nelle equazioni semiclassiche, ma è "nascosta" nel fatto che la velocità dell'elettrone non dipende più linearmente da \vec{k} , come per la particella libera, ma dalla derivata dell'energia (equazione (1.13)), in cui è contenuto il significato fisico della struttura a bande ed, in ultima analisi, il potenziale periodico interno al cristallo, che combina i suoi effetti a quelli del campo elettrico esterno.

1.6 Conduzione elettrica nei reticoli: modello semiclassico

Per comprendere a fondo i fenomeni di conduzione nei materiali e ricavare un'espressione per la conduttività σ , che in generale è una grandezza tensoriale, è necessario considerare la distribuzione $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ degli stati in condizioni di non equilibrio causate da campi di forza esterni, dipendente dalle variabili \vec{r} e \vec{k} nello spazio delle fasi generalizzato, dal tempo t e dall'indice n della banda energetica esaminata, tale che al tempo t nel volume infinitesimo attorno alle coordinate \vec{r} , \vec{k} della banda n siano presenti

$$dN = g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{1}{4\pi^3} d\vec{r}d\vec{k} \quad (1.15)$$

elettroni e tale da ricondursi in condizioni di equilibrio alla funzione di distribuzione di Fermi dipendente solamente dall'energia $\epsilon_n(\vec{k})$ e non dalla posizione \vec{r} né dal tempo t :

$$g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \equiv f(\epsilon_n(\vec{k})) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_n(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1}.$$

Trattando il comportamento delle particelle responsabili della conduzione come una successione di intervalli di tempo in cui esse seguono le traiettorie previste dalle equazioni del moto semiclassiche (1.13) e (1.14) e di collisioni con gli ioni del reticolo schematizzabili con l'approssimazione del *tempo di rilassamento*[2], è possibile ricavare la funzione $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$. Il ruolo del tempo di rilassamento τ è analogo al modello classico, in quanto la probabilità che un elettrone subisca un processo di scattering in un intervallo dt è data dal rapporto di tale dt con la scala temporale τ , ma in più introduciamo la dipendenza del tempo di rilassamento dalle condizioni dell'elettrone, cioè dalla sua posizione nello spazio rk e dalla sua banda energetica n : $\tau_n(\vec{r}, \vec{k})$. Per ricavare la $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ in presenza, ad esempio, di un campo elettrico assumiamo innanzitutto che il ruolo degli urti sia proprio quello di ripristinare l'equilibrio nella configurazione degli stati e che quindi le collisioni creino nuove distribuzioni elettroniche che non hanno alcun legame con le $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ appena precedenti. Un secondo compito di questi urti è di conservare la configurazione stabile nelle regioni in cui questa è stata raggiunta, cioè di non alterare la funzione di distribuzione di equilibrio indipendente dal tempo $g_n^0(\vec{r}, \vec{k})$ in un certo volume spaziale attorno alla posizione \vec{r} e ad una determinata temperatura $T(\vec{r})$:

$$g_n^0(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_n(\vec{k}) - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}} + 1}.$$

Abbiamo già quindi gli strumenti per ricavare il differenziale $dg_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ della distribuzione in non equilibrio anche senza conoscere la $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ stessa: l'ipotesi appena fatta che le collisioni cancellino le informazioni sulle precedenti configurazioni degli stati fa sì che la particolare forma della g non influenzi la dg , che ha il significato fisico di descrivere gli elettroni appena usciti da un processo di scattering nell'intervallo dt centrato in t e nella posizione \vec{r} . Questo differenziale dipenderà quindi dalla funzione di distribuzione ad un qualsiasi istante fissato, per esempio a quello di equilibrio t_0 , per il quale scegliamo quindi di calcolarlo. Ma qui bisogna ricordare la seconda ipotesi, secondo cui la $g_n^0(\vec{r}, \vec{k})$ di equilibrio si conserva: se una frazione di elettroni $\frac{dt}{\tau_n(\vec{r}, \vec{k})}$ muta l'indice di banda n o la coordinata \vec{k} nell'intervallo dt è necessario che altrettanti entrino nella medesima banda n con la medesima coordinata \vec{k} . Comprendiamo quindi la forma del differenziale dg , che non dipenderà dall'istante temporale t in cui avvengono gli urti, ma dall'ampiezza dell'intervallo dt per cui l'urto dura:

$$dg_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{dt}{\tau_n(\vec{r}, \vec{k})} g_n^0(\vec{r}, \vec{k}). \quad (1.16)$$

Per poter calcolare esplicitamente l'espressione della funzione di distribuzione bisogna ricordare la (1.15), che ha il significato del numero di elettroni in un certo volume dello spazio delle fasi in una certa banda energetica: queste particelle saranno arrivate in quella configurazione dopo aver subito collisioni in istanti di tempo t' precedenti, durate per un intervallo dt' , che le hanno portate nel volume $d\vec{r}'d\vec{k}'$ ad avere le coordinate $\vec{r}_n(t')$ e $\vec{k}_n(t')$ proprio sulla traiettoria che risolve le equazione semiclassiche (1.13) e (1.14) in modo che l'elettrone, nel suo moto, giunga all'istante t ad avere le coordinate \vec{r} e \vec{k} ; gli intervalli dt' dell'ultimo processo di scattering sono centrati in istanti t' diversi per i differenti elettroni che si trovano ad occupare il medesimo volume al successivo tempo t e sarà necessario integrare su tutti i possibili $t' < t$. Utilizzando la (1.16) in $\vec{r}_n(t')$, $\vec{k}_n(t')$ troviamo il numero di particelle che l'urto avvenuto in dt' ha diffuso nella regione dello spazio delle fasi $d\vec{r}'d\vec{k}'$ che evolverà in quella centrata in \vec{r} e \vec{k} :

$$\frac{dt'}{\tau_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))} g_n^0(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')) \frac{1}{4\pi^3} d\vec{r}' d\vec{k}',$$

che il teorema di Liouville permette di scrivere come

$$\frac{dt'}{\tau_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))} g_n^0(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')) \frac{1}{4\pi^3} d\vec{r} d\vec{k}.$$

Esprimiamo dunque nuovamente il numero degli elettroni in \vec{r} , \vec{k} :

$$dN = \frac{1}{4\pi^3} d\vec{r} d\vec{k} \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))} g_n^0(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')) P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t'),$$

dove $P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t')$ è la probabilità che gli istanti t' siano quelli dell'ultima collisione e che non se ne verifichino altre tra t' e t . Dalla (1.15) possiamo quindi avere l'espressione per la funzione di distribuzione degli stati fuori dall'equilibrio:

$$g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))} g_n^0(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')) P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t'). \quad (1.17)$$

Per esplicitare il termine P_n notiamo che la probabilità di non subire altre collisioni tra t' e t è inferiore a quella di non subirne tra $t' + dt'$ e t , precisamente del fattore $[1 - \frac{dt'}{\tau_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))}]$. Per $dt' \rightarrow 0$ e assumendo $P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t) = 1$ risulta un'equazione differenziale con soluzione:

$$P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t') = e^{-\int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau_n(\vec{r}_n(t''), \vec{k}_n(t''))}},$$

espressione che può essere ulteriormente semplificata notando che, in assenza di omogeneità temporale, il tempo di rilassamento non varia ai diversi istanti t' nel caso in cui

sia legato a \vec{k}_n solo indirettamente attraverso la sua dipendenza da $\epsilon_n(\vec{k})$, che è costante in un campo magnetico:

$$P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t') = e^{-\frac{t-t'}{\tau_n(\vec{r}_n, \vec{k}_n)}}. \quad (1.18)$$

Inoltre elaborando la (1.17) ed integrando per parti otteniamo in modo chiaro la funzione di distribuzione in condizioni di non equilibrio come correzioni a quella all'equilibrio termodinamico locale:

$$g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = g_n^0(\vec{r}_n(t), \vec{k}_n(t)) - \int_{-\infty}^t dt' P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t') \frac{d}{dt'} g_n^0(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')).$$

Infine utilizziamo la (1.13) e la (1.14) e ricordiamo la dipendenza della distribuzione dal tempo attraverso $\epsilon_n(\vec{k}_n(t'))$, $\mu(\vec{r}_n(t'))$ e $T(\vec{r}_n(t'))$:

$$g(t) = g^0 + \int_{-\infty}^t dt' P(t; t') \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(-e\vec{E} - \nabla\mu - \left(\frac{\epsilon - \mu}{T} \right) \nabla T) \right],$$

dove le coordinate \vec{r} , \vec{k} ed n sono sottintese, mentre f è la funzione di Fermi all'equilibrio termodinamico. Infine, dalla (1.18):

$$g(\vec{k}, t) = g^0(\vec{k}) + \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tau(\epsilon(\vec{k}))}} \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}(t')) (-e\vec{E}(t') - \nabla\mu(t') - \left(\frac{\epsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \right) \nabla T(t')) \right]. \quad (1.19)$$

È quindi immediatamente possibile studiare l'effetto di un campo elettrico senza la presenza di campi magnetici, per ricavare l'espressione semiclassica della conduttività σ . Prendendo in considerazione alcune condizioni semplificate:

- $\vec{H} = 0$, per cui il vettore d'onda \vec{k} resta costante in t' ;
- il campo elettrico \vec{E} è indipendente dal tempo;
- il gradiente ∇T è indipendente dal tempo;
- la temperatura T è costante nello spazio,

la (1.19) diventa

$$g(\vec{k}) = g^0(\vec{k}) - e\vec{E}\vec{v}(\vec{k})\tau(\epsilon(\vec{k})) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right). \quad (1.20)$$

Ora ricordiamo che, secondo la legge di Ohm nella forma tensoriale, la conduttività σ (che è in generale un tensore) è data da

$$\vec{j} = \sigma \vec{E},$$

mentre la densità di corrente \vec{j} nella singola banda in una zona di Brillouin è esprimibile attraverso la distribuzione degli stati:

$$\vec{j} = -e \int \frac{1}{4\pi^3} d\vec{k} \vec{v}(\vec{k}) g. \quad (1.21)$$

Concludiamo dunque dalla (1.20) e dalla (1.21) che la conduttività σ è la somma delle σ_n delle bande energetiche parzialmente riempite di elettroni e che

$$\sigma_n = e^2 \int \frac{1}{4\pi^3} d\vec{k} \tau_n(\epsilon_n(\vec{k})) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_n(\vec{k})}. \quad (1.22)$$

Il discorso sviluppato finora va modificato per il caso particolare del grafene che, essendo un materiale bidimensionale, richiede una differente espressione per l'elemento di volume nello spazio dei vettori d'onda. Chiamiamo $\sigma_{n\parallel}$ la conduttività del singolo piano di grafene, dovuta al moto dei portatori di carica lungo le direzioni giacenti sul piano stesso. Questa volta nella definizione $\vec{j}_{2D} = \sigma_{n\parallel} \vec{E}$ notiamo che compare la densità di corrente bidimensionale, cioè il vettore che, integrato sulla lunghezza della curva perpendicolare alla direzione del flusso di carica, fornisce la corrente che scorre attraverso tale linea. La (1.22) diventa quindi:

$$\vec{\sigma}_{n\parallel} = e^2 \int \frac{1}{c\pi^2} d\vec{k} \tau_n(\epsilon_n(\vec{k})) \vec{v}_n^2(\vec{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_n(\vec{k})}. \quad (1.23)$$

dove \vec{k} indica questa volta un vettore a due componenti (dunque anche $d\vec{k}$ è un differenziale in due dimensioni, esplicitabile come d^2k). Notiamo la necessità di introdurre per esigenze dimensionali il parametro $\frac{c}{2}$, pari a 3.37\AA , che è definito come la distanza tra due piani di grafene all'interno di una struttura composta da tanti *layer*, la grafite. In effetti il primo approccio allo studio delle proprietà del grafene, che risale ad un articolo di P.R.Wallace del 1947[4], fu proprio quello di pensarlo come un esercizio teorico di analisi dei singoli strati cristallini della grafite. La (1.23) è la fondamentale espressione che permette di ricavare le proprietà di conduzione nei metalli o nei semimetalli (come il grafene) avendo soltanto la conoscenza del tempo di rilassamento τ e della struttura delle bande di energia del materiale (da cui, con la (1.13), conosciamo anche la velocità $\vec{v}_n(\vec{k})$). La (1.23) può essere resa ancora più esplicita con ulteriori manipolazioni matematiche ed approssimazioni che implicano alcune ipotesi fisiche di cui vedremo a breve il significato. Ricordiamo innanzitutto la (1.8), secondo cui la velocità media di un portatore di carica in una banda energetica può essere espressa come velocità di gruppo:

$$\vec{v} = \frac{\nabla_{\vec{k}} \epsilon}{\hbar} \quad (1.24)$$

Sono necessarie inoltre alcune considerazioni di tipo geometrico: esaminando il grafico della relazione di dispersione, in cui l'energia ϵ viene espressa in funzione del vettore

d'onda \vec{k} , possiamo costruire per ogni punto di una curva ad energia costante $\epsilon = cost$ un nuovo sistema di coordinate k' , in cui gli assi k'_{\parallel} e k'_{\perp} , rispettivamente tangente e perpendicolare alla curva, risultano l'uno perpendicolare e l'altro parallelo al gradiente dell'energia. Indicando con $d\sigma_k$ l'elemento di lunghezza in direzione tangente alla curva $\epsilon = cost$, valgono dunque le relazioni

$$d^2k = d\sigma_k dk'_{\perp} = d\sigma_k \frac{dk'_{\perp}}{d\epsilon} d\epsilon = d\sigma_k \frac{d\epsilon}{|\nabla\epsilon|}, \quad (1.25)$$

dove compare il modulo del gradiente dell'energia dal momento che k'_{\perp} ha la medesima direzione di $\nabla\epsilon$. Possiamo inoltre considerare il tempo di rilassamento τ_n come un parametro costante, portandolo fuori dall'integrale. A questo punto nella (1.23) utilizziamo la (1.24) e la (1.25), ottenendo l'integrale

$$\sigma_{n\parallel} = \frac{e^2\tau_n}{\pi^2\hbar^2c} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \left[\int |\nabla\epsilon| d\sigma_k \right] d\epsilon. \quad (1.26)$$

Un'importante assunzione da fare a questo punto è che nella distribuzione di Fermi

$$f(\epsilon_n(\vec{k})) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_n(\vec{k})-\mu}{k_B T}} + 1},$$

di cui bisogna calcolare la derivata, il potenziale chimico μ sia costante per variazioni di temperatura, operando poi nell'integrale (1.26) il cambio di variabile $x = \frac{\epsilon_n(\vec{k})-\mu}{k_B T}$. Utilizzando l'espressione analitica delle bande energetiche del grafene nell'intorno dei punti di Dirac ricavata nella (1.7), è possibile dimostrare [4] che il calcolo conduce ad un risultato per la conduttività parallela al piano di un singolo strato di grafene nella forma

$$\sigma_{n\parallel} = \frac{4e^2\tau_n}{\pi\hbar^2c} k_B T \ln 2, \quad (1.27)$$

che mostra la dipendenza lineare di σ_{\parallel} da T , regime valido a basse temperature (per $\frac{k_B T}{\epsilon_F} \ll 1$). Una possibile stima numerica di questa grandezza, a temperatura ambiente e considerando un valore del tempo di rilassamento τ_n dell'ordine di 10^{-12} s in accordo con i dati sperimentali[5], è dunque

$$\sigma_{\parallel} \approx 1 \cdot 10^5 S \cdot cm^{-1}.$$

Il valore attualmente accettato per la conduttività σ di un foglio di grafene, ottenuto apportando alcune correzioni al modello sviluppato da Wallace, come quelle necessarie per tener conto dei fononi acustici che influiscono sulla mobilità dei portatori a temperatura ambiente, è di $10^6 S \cdot cm^{-1}$ [6], che è superiore a quella dell'argento (uno dei metalli più conduttivi, con $\sigma \approx 1.6 \cdot 10^6 S \cdot cm^{-1}$). In una struttura tridimensionale come quella delle

schiume di grafene, però, va esaminata anche la possibilità che il trasporto dei portatori di carica avvenga in direzione perpendicolare ai piani di carbonio. Il calcolo della componente perpendicolare della conduttività[4] σ_{\perp} mostra che questa ha un andamento di tipo

$$\sigma_{\perp} \propto (k_B T)^2 \ln\left(\frac{1}{k_B T}\right).$$

A temperatura ambiente, quindi, l'effetto della componente σ_{\parallel} è predominante: tenendo conto di tutti i fattori numerici di proporzionalità risulta infatti che

$$\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \approx 0.01.$$

È infine necessario notare che dalla (1.27) risulta che la conduttività diventa nulla allo zero assoluto e questo è in effetti valido nel modello del gas di elettroni, poiché per $T = 0$, cioè quando il livello di Fermi è in corrispondenza dei punti di Dirac, la densità di portatori di carica diventa nulla. Nel grafene bisogna invece prendere in considerazione anche gli effetti della *minima conducibilità metallica*, che determina il fenomeno del trasporto di cariche elettriche anche a $k_B T \tau / \hbar \ll 1$. Il valore previsto teoricamente[7][8] e osservato sperimentalmente [9] è

$$\sigma \approx \frac{e^2}{h}$$

e questo non varia con la temperatura.

Capitolo 2

Sintesi dei campioni di grafene

2.1 Metodi di sintesi del grafene

Prima di illustrare il metodo seguito in laboratorio per la sintesi mediante CVD dei campioni di schiuma di grafene su cui sono state poi effettuate le misure elettriche, è necessario avere una panoramica delle diverse tecniche utilizzate per la produzione del grafene bidimensionale. Lo scopo di queste ultime è quello di creare uno strato di carbonio quanto più possibile regolare ed omogeneo, senza fratture né difetti reticolari, cioè di buona qualità cristallina[1].

2.1.1 Metodi top down

Le tecniche *top down* prevedono di isolare un singolo strato di carbonio, il grafene appunto, a partire da un campione di grafite *bulk*, che deve quindi essere sottoposto ad opportuni trattamenti di tipo fisico o chimico.

1. L'**esfoliazione meccanica** è il metodo utilizzato da Geim e Novoselov nel 2004 per isolare il grafene per la prima volta. Utilizzando un semplice scotch adesivo per applicare uno stress sulla superficie della grafite è possibile infatti rompere i deboli legami di tipo van der Waals che uniscono i piani di carbonio. Gli scienziati russi riuscirono ad ottenere grafene composto da un singolo strato a partire da grafite pirolitica altamente orientata (HOPG) di dimensioni millimetriche ripetendo più volte la tecnica di *scotch tape exfoliation*. I cristalli di grafene ottenuti vennero poi rilasciati in acetone, depositati su un substrato di silicio e puliti con acqua ed acetone per rimuovere le tracce di adesivo. Questa tecnica non permette però di controllare lo spessore o le dimensioni del grafene né di evitare i difetti di superficie ed è inoltre difficilmente adattabile alla produzione industriale su larga scala.
2. Nell'**esfoliazione chimica** la grafite è dispersa in soluzione liquida e la separazione dei suoi piani avviene per mezzo di altre molecole. Una tipologia di questa tecnica

prevede l'utilizzo come intercalanti di metalli alcalini in soluzione, che hanno un raggio ionico inferiore alla distanza tra un piano e l'altro della grafite. Vengono in seguito portate in soluzione sostanze come l'etanolo, che si combinano con gli atomi metallici creando all'interno della struttura di carbonio molecole dal diametro grande a sufficienza per provocare la separazione di alcuni piani della grafite: il risultato è grafene *multilayer* di poche decine di strati. Un altro metodo prevede la dispersione e l'esfoliazione in solventi organici eventualmente unite a procedimenti di sonicazione. I vantaggi di queste tecniche, che devono essere migliorate per ridurre al minimo la contaminazione del carbonio con le altre sostanze chimiche utilizzate, sono la scalabilità per la produzione di grandi quantità di materiale, il basso costo, la possibilità di lavorare a temperatura ambiente e di depositare il grafene ottenuto su substrati con le opportune funzionalità per le successive applicazioni.

3. La **sintesi chimica** è un metodo indiretto che consente di ottenere il grafene a partire dall'ossido di grafene. La grafite di partenza viene ossidata per mezzo di acidi forti in modo che la sua distanza interplanare diventi fino a tre volte maggiore. A questo punto la presenza di gruppi molecolari idrofilici legati al carbonio (gruppi carbonilici e carbossilici) permette di separare i diversi *layer* per intercalazione di solvente acquoso e sonicazione. Con reazioni chimiche, che coinvolgono per esempio l'idrazina, avviene infine la riduzione dell'ossido di grafene a grafene. È però complesso avere il pieno controllo di tali reazioni: spesso il processo di riduzione non è completo e viene prodotto un grafene con un'elevata percentuale di ossido di grafene residua. Inoltre il grafene così prodotto ha fogli di ridotte dimensioni e composti da molti strati. Questa tecnica è invece vantaggiosa dal punto di vista economico (non servono alte temperature ed il materiale di partenza, la grafite, è molto abbondante in natura) e per la produzione di grafene *funzionalizzato* per mezzo di particolari gruppi molecolari, utili per diverse applicazioni chimico-biologiche.

2.1.2 Metodi bottom up

È possibile anche sintetizzare direttamente il grafene a partire dal suo costituente di base, il carbonio, che viene depositato su appositi substrati (tecniche di tipo *bottom up*).

1. La tecnica dell'**unzipping di nanotubi** permette di "aprire" la struttura cilindrica dei nanotubi di carbonio per ottenere grafene di larghezza nanometrica (*nanoribbon*). Questo può avvenire con la deposizione del nanotubo su silicio successivamente ricoperto di un polimero, il PMMA (polimetilmetacrilato). Durante le varie fasi del processo le pareti del nanotubo vengono separate con l'utilizzo di plasma di argon ed infine, rimuovendo chimicamente il PMMA, rimane il *nanoribbon* di grafene, che con questa tecnica può risultare poco difettivo, a differenza del grafene prodotto con altri metodi.

2. La **crescita epitassiale su superficie di carburo di silicio (SiC)** è un metodo per sintetizzare un singolo strato cristallino di carbonio (detto *film epitassiale* o *layer epitassiale*) su un singolo substrato cristallino. In questo caso le molecole di SiC vengono sottoposte a condizioni particolari (agenti ossidanti, pulizia con bombardamento di elettroni in alto vuoto e a 1000°C, trattamento termico fino a 1450°C) in modo che gli atomi di silicio alla superficie sublimino e quelli di carbonio si riordinino, legandosi per formare il grafene. Quest'ultimo sarà però fortemente legato al substrato isolante di SiC e quindi utilizzabile solo per un certo tipo di applicazioni, specialmente elettroniche. L'epitassia è una tecnica scalabile e che produce grafene di alta qualità, ma più costosa ed elaborata da realizzare per le alte temperature e le basse pressioni necessarie.

3. La **deposizione chimica da fase vapore (CVD, Chemical Vapour Deposition)** è, per diversi motivi, uno dei metodi più promettenti. Infatti consente di produrre grafene di alta qualità anche su superfici ampie e questo la rende adatta alla produzione industriale. Inoltre è possibile trasferire il grafene depositato per CVD catalizzata da rame o nichel dal substrato di crescita su una grande varietà di substrati e questo consente la creazione di grafene *funzionalizzato*, che possiede cioè proprietà specifiche date appunto dalla sua interazione con il substrato finale o dall'aggiunta di molecole particolari sulla sua superficie. La CVD è però piuttosto costosa, poiché tipicamente viene utilizzato un substrato di rame, ed elaborata, per le alte temperature e le basse pressioni che richiede. Allo stato attuale della ricerca è anche piuttosto difficile trasferire il grafene senza determinarne una contaminazione con impurità e l'introduzione di difetti nella sua struttura. È proprio la CVD la tecnica che ho seguito in laboratorio per la sintesi dei campioni di schiuma di grafene e che illustrerò nel dettaglio in seguito. Per quanto riguarda CVD su substrato planare il procedimento è molto simile, ma per la crescita viene utilizzato tipicamente un foglio di rame (esamineremo le differenze con il nichel, necessario invece nella produzione delle schiume), che viene sottoposto a temperature fino a 1000°C all'interno di un'apposita fornace in cui un sistema di pompaggio controlla un flusso di metano. Questo gas in tali condizioni si decompone e rilascia il carbonio, che diffondendo sulla superficie del rame forma i legami del reticolo di grafene. Il fatto che la solubilità del carbonio nel rame sia bassa permette la crescita di grafene composto da pochi *layer*. Dopo la sintesi la superficie di carbonio esposta viene ricoperta di PMMA per fornire un sostegno necessario durante la successiva rimozione del metallo catalizzatore, che avviene tramite bagni chimici (in sostanze come il cloruro di ferro FeCl_3). Segue il pescaggio con il substrato target (*wafers* di silicio ed ossido di silicio SiO_2) e la rimozione chimica del PMMA per mezzo di vapori di acetone caldo.

2.2 Crescita su schiume commerciali di nichel

Rispetto al grafene su substrato planare, la sintesi su schiuma ha lo scopo di creare una struttura porosa, con una superficie efficace di carbonio molto maggiore e con la proprietà di autosostenersi (grafene *self-standing*). Per questo tipo di sintesi viene utilizzato come substrato metallico catalizzatore una schiuma di nichel, struttura porosa e leggera che può anche essere lasciata unita al grafene dopo la sintesi per coadiuvarne le proprietà di conduttività e di autosostenimento. La schiuma già pronta viene tagliata delle dimensioni desiderate (rettangolo con i lati di pochi centimetri) e sottoposta ad alcuni lavaggi, effettuati tramite bagni successivi, ognuno della durata di sei minuti, utilizzando anche ultrasuoni (tecnica di sonicazione). In particolare i lavaggi utilizzati sono:

- in acido cloridrico (HCl) diluito al 3%, allo scopo di eliminare gli eventuali ossidi presenti sulla superficie del metallo;
- in acqua, per eliminare le tracce di acidi;
- in acetone, per eliminare le tracce di acqua grazie al suo punto di ebollizione dell'ordine di 56 °C.

Dopo questa fase preliminare il campione viene inserito in una fornace tubolare a pareti calde per deposizione chimica da fase vapore (Chemical Vapour Deposition Hot Wall Furnace) quando il forno si trova già alla temperatura e pressione di processo in flusso di idrogeno. In tabella 2.1 viene mostrato uno schema di processo utilizzato in laboratorio con i vari parametri impiegati nelle diverse fasi della deposizione.

Step	Pressure	Temperature	Time (min)	CH ₄ (sccm)	H ₂ (sccm)	Ar (sccm)
Intro	Atm	Amb		0	0	0
Purge	Vent	Amb	10	0	0	1000
H ₂ test	Vent	Amb	10	0	200	0
Sample in	Vent	Amb	1	0	50	0
Thermal ramp	Vent	↑ 1000°C	60	0	50	0
Annealing	Vent	1000°C	30	0	50	0
Deposition	Vent	1000°C	5	10	500	0
Rapid extract	Vent	1000°C	1	10	500	0
Purge+cool	Vent	↓ cool	120	0	0	150

Tabella 2.1: Fasi del processo di deposizione del grafene con relativi parametri dell'ambiente della fornace.

La fornace è costituita da un tubo di quarzo, materiale isolante e chimicamente inerte che può raggiungere temperature superiori ai 1100°C senza subire decomposizione. Il

calore necessario al processo viene fornito tramite le resistenze che circondano all'esterno il tubo di quarzo. Cercherò ora di illustrare lo scopo ed il significato di ogni passo del processo di sintesi delle schiume di grafene.

- *Intro*: il processo inizia a temperatura ambiente e a pressione atmosferica. Nelle sintesi di grafene bidimensionale le reazioni devono avvenire a basse pressioni per ridurre il numero di strati depositati e creare strutture altamente cristalline. Questo non è invece necessario per le schiume, che anzi possono autosostenersi più facilmente se il grafene che le compone è costituito da molti strati di carbonio. Inoltre riducendo la pressione dell'ambiente di reazione diminuisce la temperatura di evaporazione della schiuma metallica su cui deve avvenire la CVD e questo fenomeno può causare contaminazioni alla fornace di quarzo; bisogna specificare che il problema è più significativo per le sintesi su rame, che ha un punto di fusione a pressione atmosferica di 1085 °C rispetto a quello di 1455 °C del nichel;
- *Purge*: si tratta di una "pulizia" dell'ambiente di reazione dai gas che potrebbero interferire con la CVD (in particolar modo dall'ossigeno) per mezzo di un flusso di gas inerte (argon);
- *H₂ test*: per qualche minuto viene immesso un flusso di idrogeno per monitorare tramite una sonda esterna l'eventuale fuoriuscita di gas dalla fornace;
- *Sample in*: il campione di schiuma di nichel, preparato come descritto sopra, viene inserito nel tubo di quarzo su una navicella di supporto, anch'essa in quarzo, fatta scorrere nella parte centrale della fornace grazie ad un magnete;
- *Thermal ramp*: la temperatura viene impostata a 1000°C e bisogna attendere che il campione raggiunga la temperatura di processo (persiste il flusso di idrogeno);
- *Annealing*: continuando a far crescere la temperatura (che altrimenti tenderebbe a calare) per mantenerla attorno ai 1000°C, sempre in idrogeno, l'ossido superficiale sulla schiuma di nichel si riduce. Inoltre l'*annealing* favorisce l'aumento di dimensione dei grani cristallini del nichel. In tal modo il grafene che verrà in seguito depositato sul nichel sarà costituito da grani cristallini più grandi;
- *Deposition*: è la fase di sintesi vera e propria. Per realizzarla in modo corretto è necessario introdurre un flusso di metano (il gas che contiene il carbonio da depositare) nelle giuste proporzioni con l'idrogeno (50 standard cubic centimetres per minute, sccm, di H₂ per 1 sccm di CH₄). L'idrogeno non partecipa direttamente alla reazione, ma concorre sia a facilitarla sul catalizzatore, mantenendone la superficie libera dall'ossido e favorendo la decomposizione del metano, sia a impedire la deposizione di carbonio amorfo o grafene difettivo;

- *Rapid extract*: poiché il nichel, a differenza del rame, presenta un'elevata solubilità del carbonio, la fase di estrazione e raffreddamento rapido è quella che consente la precipitazione del carbonio alla superficie del metallo con formazione del grafene. Il controllo del raffreddamento permette di modificare il numero di *layer* della schiuma, ma nelle crescite su nichel è estremamente difficile sintetizzare grafene a singolo strato. Nel caso delle schiume questo comunque presenterebbe seri problemi strutturali nel materiale poroso una volta rimosso il metallo;
- *Purge + cool*: mentre il campione raffredda viene sottoposto ad un flusso di argon per evitare che durante il raffreddamento, ancora alle alte temperature, si formi carbonio amorfo in presenza di residui di gas di reazione nel tubo o venga attaccato il grafene depositato in precedenza in presenza di ossigeno.

Terminato il processo di raffreddamento, il grafene si trova ancora sulla schiuma metallica e bisogna procedere all'attacco chimico (o *etching*) con il quale viene dissolta la struttura di nichel. Questo avviene tramite ripetuti bagni in sali ed acidi: il cloruro di ferro FeCl_3 (diluizione 4.5%, per una notte) reagisce con il nichel portandolo in soluzione sotto forma di cloruro di nichel; l'acido cloridrico HCl (diluizione 10%, per una notte a 80°C) elimina le tracce di sali; infine due lavaggi in acqua, che deve essere poi fatta evaporare completamente dalla struttura di grafene *self-standing* per evitarne la frammentazione. L'estrazione del campione dai diversi bagni avviene tramite pescaggio su substrato di plastica. A questo punto è possibile effettuare diversi tipi di analisi sui campioni sintetizzati per studiarne le proprietà, prevedere le applicazioni tecnologiche a cui le schiume sono adatte e progettare le modifiche da apportare al processo di CVD per migliorare la qualità del grafene ottenuto. Utilizzando il microscopio elettronico a scansione (SEM) è possibile osservare il risultato della sintesi (figure 2.1 e 2.2, quest'ultima acquisita ad un maggiore ingrandimento): una struttura reticolare porosa capace di sostenersi autonomamente, che ricalca quella della schiuma di nichel su cui è stata depositata, anch'essa preliminarmente osservata al SEM. Dalle immagini ulteriormente ingrandite otteniamo anche una stima dello spessore del grafene che forma questa rete tridimensionale, dell'ordine di 20 nm, e delle dimensioni dei pori, gli interstizi vuoti all'interno della schiuma, il cui diametro è di poche centinaia di micrometri, tipicamente da $200\ \mu\text{m}$ a $250\ \mu\text{m}$.

Altri metodi di indagine con i quali analizzare i campioni sono la diffrazione elettronica e la spettroscopia a raggi X, che consistono nell'inviare su di essi un fascio rispettivamente di elettroni o di onde elettromagnetiche, studiando poi l'intensità e la distribuzione della radiazione dopo lo scattering. Le indicazioni che questi esami possono fornire riguardano principalmente la struttura cristallina del materiale, che in questo caso risulta costituito da policristalli di grafene composti ognuno da qualche decina di strati di carbonio (~ 60 strati).

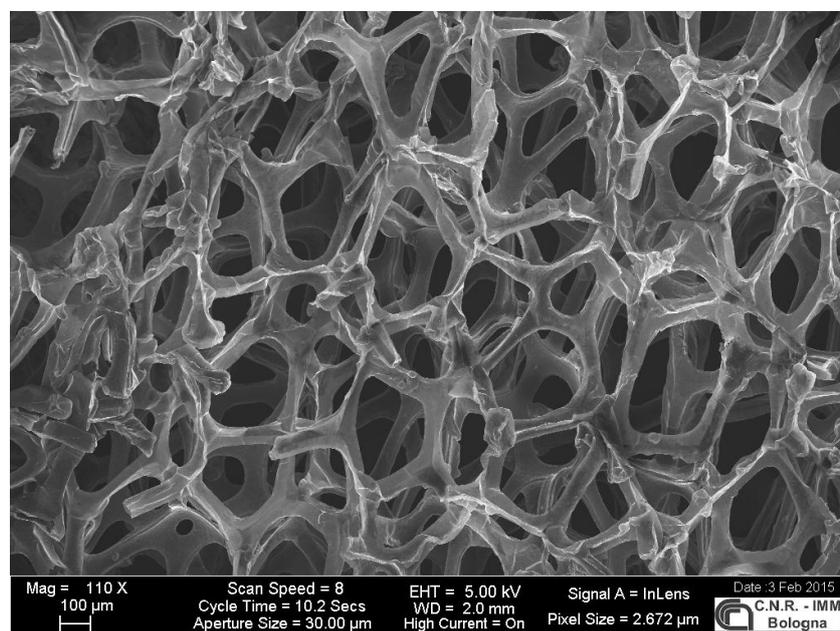


Figura 2.1: Immagine ottenuta al SEM della struttura della schiuma di grafene dopo la rimozione del substrato di nichel su cui è stata depositata.

2.3 Crescita su schiume di nanoparticelle di nichel

Il nichel utilizzato per questo tipo di sintesi ha una struttura molto più densa delle schiume commerciali e perciò il grafene prodotto presenta pori di dimensioni inferiori ed è costituito da policristalli con grani dell'ordine dei nanometri. Il vantaggio presentato dalla deposizione su schiume di nanoparticelle è la possibilità di realizzare la sintesi del grafene su un'area ancora più ampia rispetto alle schiume metalliche commerciali, in modo che i dispositivi ottenuti con questa tecnica abbiano una maggiore quantità di grafene per unità di volume. Il substrato viene preparato pressando meccanicamente con una massa di 60 kg polvere di nichel Ni e di ossido di nichel NiO: poiché il diametro del pellet ottenuto è ~ 1.2 cm la pressione esercitata per pressarlo è dunque ~ 53 kg/cm². Le proporzioni delle due sostanze devono essere attentamente calibrate: il nichel metallico ha scarsa capacità adesiva e rende difficoltosa la realizzazione per pura compressione di un pellet che non si frammenti; d'altra parte NiO rilascia l'ossigeno durante la CVD in fornace e tende a far rimpicciolire la struttura. Nel processo che ho seguito la proporzione Ni:NiO utilizzata è stata di 2:1. Il campione viene direttamente posto sulla navicella di quarzo e posizionato all'interno della fornace. A questo punto il processo di sintesi segue le stesse fasi analizzate per la sintesi su schiume commerciali, con la differenza che l'*annealing* avviene in due step successivi, della rispettiva durata di 10 e 30 minuti. Una prima rampa termica di 30 minuti porta le nanoparticelle di nichel a 600°C: una

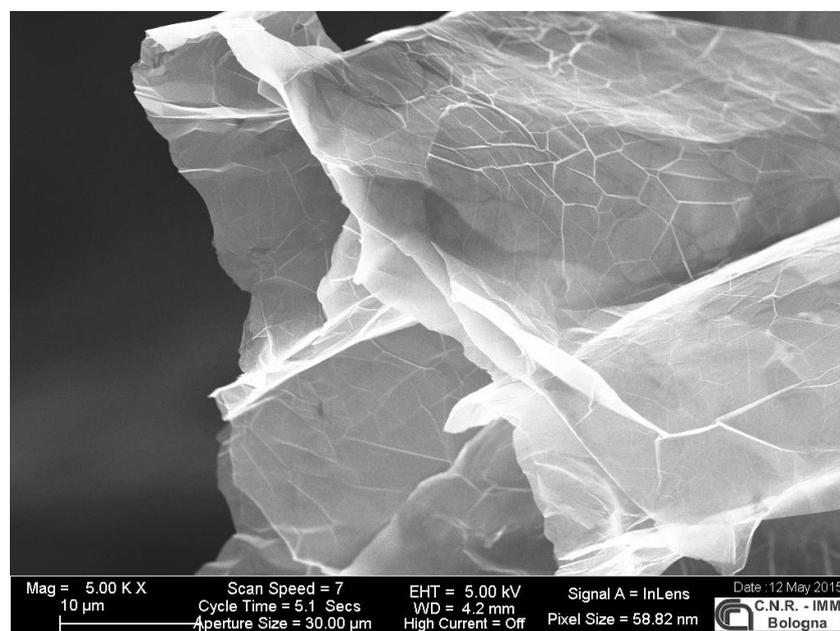
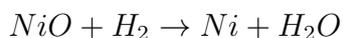


Figura 2.2: Ingrandimento al SEM della struttura della schiuma di grafene cresciuta su substrato di nichel. Sono visibili le pareti dei pori, costituite da multistrati di grafene con spessore ~ 20 nm. I pori hanno diametro tipico di 200-250 μm . Questa immagine non rende però possibile la stima di queste dimensioni, che è stata ottenuta aumentando ancora l'ingrandimento.

temperatura molto inferiore a quella di fusione per il metallo bulk, ma non per queste strutture nanometriche che, avendo alta energia superficiale, in queste condizioni iniziano a fondere per creare una struttura a *network* tridimensionale. Un secondo riscaldamento a 1000°C (rampa di 30 minuti) ha lo scopo di aumentare le dimensioni dei grani metallici e di eliminare gli ossidi superficiali. È in questa fase che avviene la reazione che rimuove l'ossigeno dall'ossido di nichel e fa diminuire le dimensioni del campione:



Dall'analisi del grafene sintetizzato non risultano però evidenti danni alla struttura dovuti alla rimozione degli atomi di ossigeno, ma nemmeno un calo della densità e la creazione di pori di dimensioni maggiori, simili a quelli delle schiume commerciali. Viste la notevole compattezza della struttura nanoparticellare, la grande estensione superficiale del sistema, la maggior quantità di metallo da rimuovere e la difficoltà di penetrazione di altre molecole nel complesso *network* in cui sono "impacchettati" i cristalli di nichel e di grafene al termine del processi di deposizione e di raffreddamento, occorrono grande cura nell'attacco chimico sullo scheletro di nichel e nel lavaggio dei campioni e tempi

più lunghi per la necessità di ripetere i bagni nel ferro cloruro finché il cambiamento di colore della soluzione indica la presenza di nichel rimosso dal grafene.

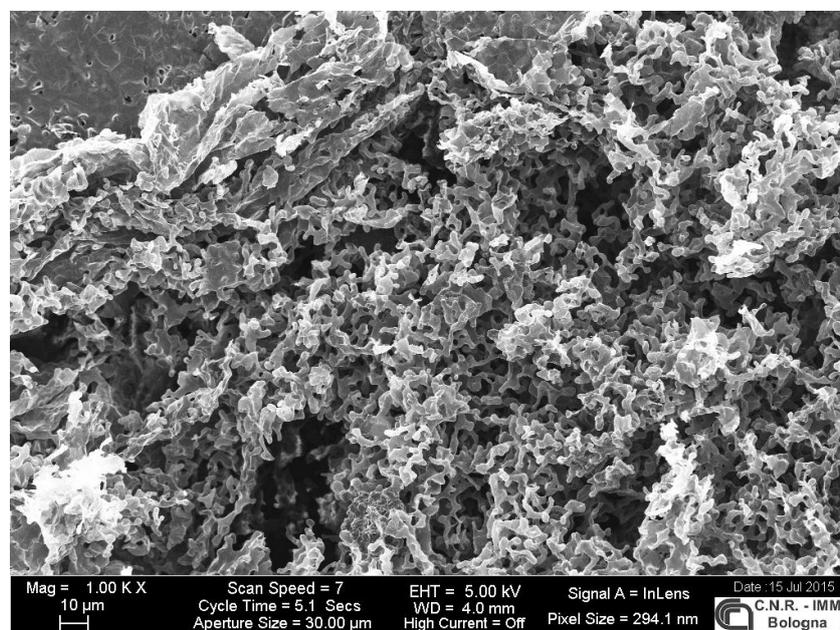


Figura 2.3: Schiuma di grafene sintetizzata su nanoparticelle di Ni/NiO, dalla struttura compatta e porosa.

2.3.1 Perché utilizzare l'ossido di nichel?

Merita un approfondimento la scelta dell'utilizzo di ossido di nichel NiO nella CVD su schiume di nanoparticelle. La tecnica sperimentale da me seguita in laboratorio, che ha previsto l'impiego di NiO e di Ni in una ben determinata proporzione, pressati insieme da una forza di qualche centinaio di newton, è in realtà il risultato di numerosi tentativi precedenti che hanno permesso di ottimizzare la sintesi del grafene. Vediamo le principali tappe di questo processo migliorativo.

1. La polvere di nichel può formare un *network* connesso anche senza dover subire sforzi meccanici, con un primo riscaldamento a 600°C precedente all'immissione di CH₄ nella fornace allo scopo di creare i legami tra le particelle, compattandole. In questo modo dopo l'attacco chimico per la rimozione del substrato la schiuma di grafene ottenuta non si frammenta e le dimensioni dei pori al suo interno, analizzabili al microscopio elettronico, sono molto inferiori a quelle riscontrabili nel grafene depositato su schiume commerciali. Questo aspetto è molto utile per le applicazioni in dispositivi elettronici o di filtraggio, come spiegherò in seguito, ma

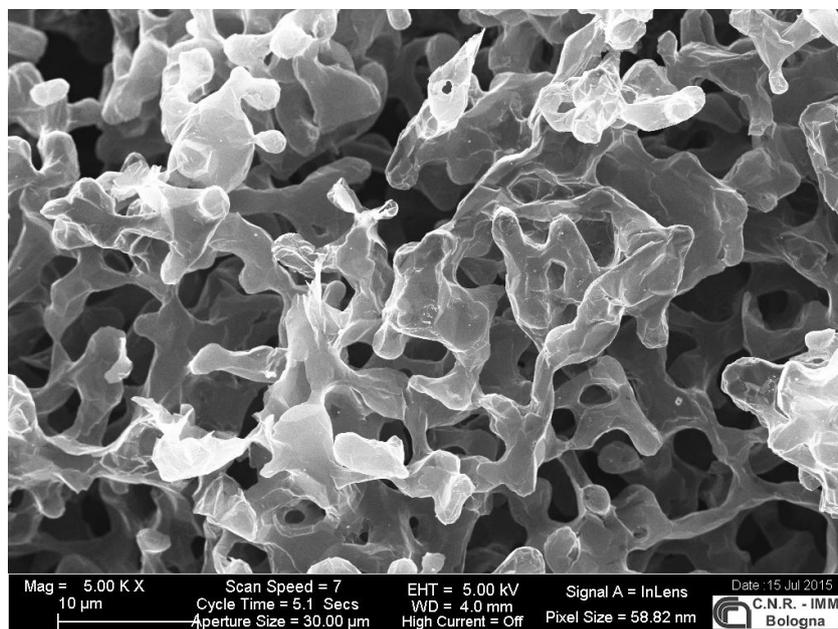


Figura 2.4: Ingrandimento al SEM della struttura della schiuma cresciuta su nanoparticelle di Ni/NiO. La superficie del grafene è sottile, ma non presenta punti di rottura; i pori sono regolari ed hanno dimensioni di 1-3 μm .

nel caso dei campioni sintetizzati con questa tecnica il diametro dei diversi pori è molto variabile, con la maggior parte di questi compresi tra 1 μm e 10 μm .

2. L'obiettivo per cui lavorare è allora quello di creare un reticolo di nichel dalla struttura più regolare su cui poter effettuare una deposizione mediante CVD e in cui tutti i pori presentino una grandezza simile. Esercitando con una pressa meccanica una pressione molto elevata sulle nanoparticelle (5 tonnellate su un campione del diametro ~ 1.2 cm, corrispondenti ad una pressione ~ 4420 kg/cm^2) questo scopo non viene raggiunto in modo soddisfacente, poiché risulta un film piatto, troppo compatto e privo delle proprietà della schiuma. Al SEM appare chiaramente che il carbonio ha la struttura di grafite e non di grafene, essendosi depositato in grande quantità sulla superficie esterna del nichel e non sulla vasta area costituita dalle pareti dei pori della schiuma, quasi inaccessibile per la troppa compattezza delle nanoparticelle.
3. Utilizzare la pressione minima che la pressa meccanica può esercitare (0.5 tonnellate sul medesimo pellet, corrispondenti ad una pressione ~ 442 kg/cm^2) permette di ottenere strutture porose più aperte in cui il grafene riesce a depositarsi tra le nanoparticelle metalliche entro pori nelle vicinanze della superficie. Si forma così una schiuma con porosità nanometriche, ma soltanto ai bordi del campione, mentre

la parte centrale resta ancora troppo compatta e al suo interno non si deposita una quantità di grafene sufficiente alla creazione di una schiuma tridimensionale.

4. Sostituendo del tutto il nichel con l'ossido di nichel e con l'impiego della pressa di 0.5 tonnellate cerchiamo di produrre una struttura meno compatta perché l'ossigeno, dissociandosi dal metallo alle alte temperature della CVD, abbandona il reticolo di nanoparticelle. Questo però porta ad una riduzione del volume del campione più che ad una maggiore quantità di pori al suo interno.
5. È necessario quindi ridurre drasticamente la forza da esercitare sulle nanoparticelle per "impacchettarle" in un pellet unitario della densità voluta prima di inserirle nella fornace. Con una massa di 60 kg il nichel metallico non risulta però sufficientemente compatto e la struttura si sgretola se non viene continuamente esercitata una pressione su di essa; l'ossido di nichel, al contrario, grazie alle proprietà dell'ossigeno e all'umidità dell'ambiente, consente una sufficiente adesione delle nanoparticelle, che creano quindi una schiuma porosa adatta alla deposizione del grafene. L'analisi al SEM conferma che è significativamente migliorato il controllo sul diametro dei pori, ora concentrato nell'intervallo tra 1 μm e 3 μm .
6. Il problema su cui intervenire a questo punto è la contrazione della struttura con l'eliminazione dell'ossigeno durante la reazione nella fornace. Il rapporto tra Ni e NiO impiegati nella sintesi da me seguita è proprio il risultato di questo compromesso tra la porosità e l'adesione anche a basse pressioni date dall'ossido e la conservazione della forma e delle dimensioni data dal nichel. Un'adeguata proporzione Ni/NiO è di 2:1, ma in laboratorio questa va aggiustata empiricamente in base alle specifiche condizioni di umidità dell'aria. Anche in questo caso otteniamo un buon controllo della dimensione dei pori, che hanno un diametro compreso nella maggior parte dei casi tra 1 μm e 3 μm . Come visibile nelle figure 2.3 e 2.4, la superficie del grafene ottenuto è molto porosa ed articolata senza presentare fratture e la schiuma unisce la proprietà di compattezza a quella di porosità a livello nanometrico.

2.4 Crescita di schiume di grafene su rame

Una domanda può sorgere a questo punto: per quale motivo non viene utilizzato un substrato di rame per la sintesi delle schiume? La solubilità del carbonio nel rame è molto bassa, per cui la deposizione del grafene avviene direttamente a 1000°C, quando il metano raggiunge la superficie del metallo catalizzatore e si decompone in carbonio ed idrogeno. La crescita avviene attorno a più siti di nucleazione e non in un unico foglio continuo ed il substrato di rame stesso svolge un ruolo autolimitante della deposizione di strati di carbonio successivi al primo. Per questi motivi diventa piuttosto complicato sintetizzare

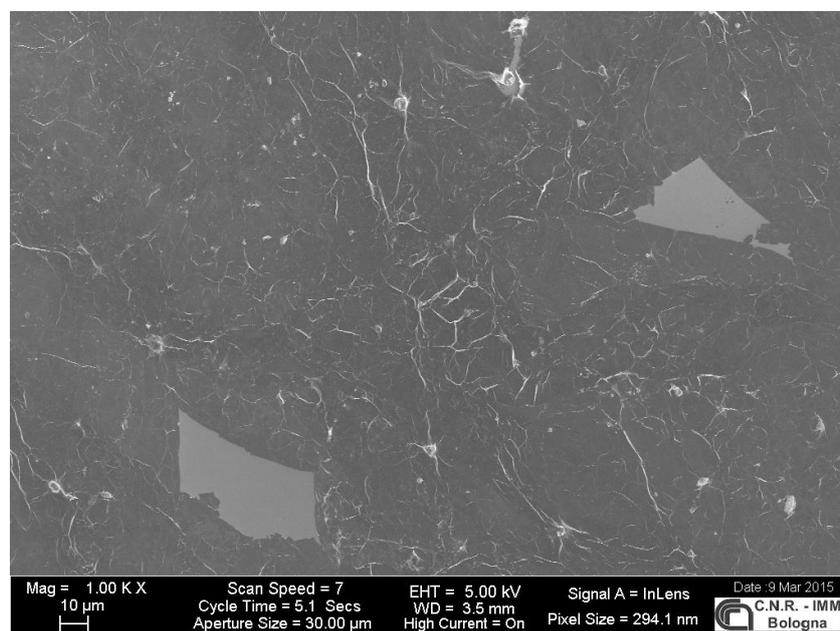


Figura 2.5: Strato sottile risultato del collasso della schiuma di grafene dopo la rimozione del substrato di rame e del PMMA. Il rapporto tra idrogeno e metano durante la CVD relativo a questo campione è di 2:1.

una schiuma composta da grafene *multilayer*, senza crepe o difetti cristallini, mentre una struttura a singolo strato non riesce a sorreggersi autonomamente. In laboratorio sono stati realizzati alcuni tentativi di CVD con substrato di schiuma di rame e anche in questo caso i risultati sono stati analizzati al SEM. Se il substrato di rame è costituito da schiuma commerciale e durante la deposizione all'interno della fornace viene immesso un flusso di 500 sccm di H_2 e di 100 sccm di CH_4 non è possibile ottenere una schiuma che riesce ad autosostenersi: il metallo viene rimosso per attacco chimico dopo aver ricoperto il grafene con il PMMA, che però non può essere a sua volta rimosso senza che la struttura collassi tanto da non essere più analizzabile. Aumentando la percentuale di metano (200 sccm di H_2 e 100 sccm di CH_4) e rimuovendo in modo analogo lo scheletro di rame, il reticolo di grafene non può sorreggersi autonomamente e collassa in uno strato sottile che perde le caratteristiche della schiuma, ma che può essere osservato al microscopio elettronico (figura 2.5). Occorre immettere nella fornace CVD 100 sccm di H_2 e 100 sccm di CH_4 per poter sintetizzare una schiuma di grafene capace di autosostenimento, con pareti di 60-70 nm, ma la cui struttura presenta molte fratture e punti di rottura, come è visibile in figura 2.6.

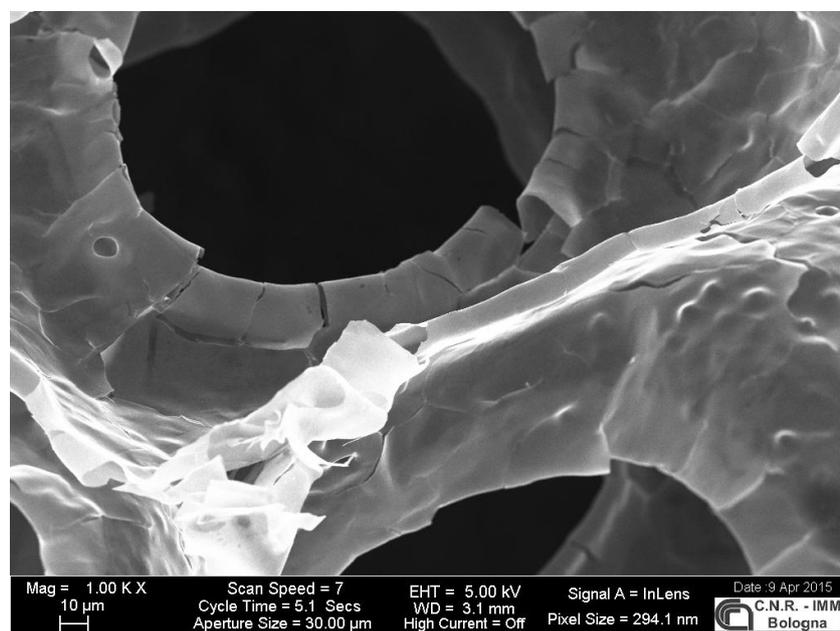


Figura 2.6: Ingrandimento della struttura porosa di schiuma cresciuta su substrato di rame con un rapporto H_2/CH_4 di 1:1 in CVD. Sono visibili i difetti e le fratture del reticolo.

2.5 Prospettive nell'utilizzo delle schiume di grafene

Le proprietà del grafene dipendono in maniera cruciale dalla struttura in cui questo viene sintetizzato. Ad esempio, gli effetti di confinamento ottenuti nei *nanoribbon*, strisce di grafene di una determinata larghezza L , possono modificare le proprietà elettroniche del materiale: in funzione di L e della geometria degli atomi di carbonio ai bordi della struttura possiamo trovarci di fronte ad un metallo o ad un semiconduttore.

Invece di utilizzare per la CVD catalizzatori con superfici piane come i fogli di rame, il carbonio può essere depositato su superfici tridimensionali, presentando caratteristiche fisiche tipiche di ogni particolare configurazione che aprono la strada per un vasto numero di applicazioni tecnologiche, di cui possiamo citare gli esempi più importanti e promettenti:

- . per via della struttura con un forte grado di interconnessione tra gli atomi e della grande area concentrata in un volume micrometrico, un primario impiego delle schiume di grafene è quello relativo alle sue proprietà di alta conduttività elettrica ed ampia superficie efficace, per esempio nella realizzazione di batterie[10];
- . l'ottima capacità adsorbente e le ridotte dimensioni dei pori lo rendono idoneo per i dispositivi di bonifica dall'inquinamento ambientale, come membrane per la

desalinizzazione dell'acqua o filtri per sostanze liquide. Le nanoparticelle di nichel sono più adatte per questo tipo di impiego rispetto alle schiume commerciali, ma è in ogni caso necessario migliorare le tecniche di sintesi descritte in precedenza per diminuire ulteriormente il diametro dei pori nel grafene[11];

- . controllando e riducendo il numero di strati del film depositato e grazie ai legami con la superficie del substrato di nichel è possibile ottimizzare le proprietà capacitive, impiegate nella fabbricazione di condensatori per lo stoccaggio dell'energia. Per tale scopo sono particolarmente idonee le schiume sintetizzate su nanoparticelle, che hanno un altissimo rapporto di area attiva per unità di volume[12];
- . l'eccezionale conduttività elettrica unita alle caratteristiche meccaniche di elasticità porta alla realizzazione di conduttori flessibili ed indossabili[13];
- . progettando a livello atomico la struttura del reticolo cristallino può essere massimizzata la natura altamente idrofobica della schiuma di grafene, utile per la produzione di rivestimenti antiaderenti, autopulenti, a basso coefficiente di attrito e difficilmente attaccabili dalla corrosione[14];
- . l'elevata mobilità elettronica unita alle proprietà di catalisi di particolari molecole con cui il grafene può essere decorato (come l'ossido di rame CuO) rende le schiume, in particolare quelle sintetizzate su nanoparticelle con porosità di dimensioni ridotte, adatte a diventare biosensori per rivelare la presenza di composti organici, come l'acido ascorbico[15];
- . essendo estremamente connesse e continue, con pori interni di scala nanometrica, le schiume possono migliorare la tecnologia delle celle solari: permettono di diminuire la resistenza di contatto nelle giunzioni tra gli strati di grafene e possono diventare un ottimo canale per i portatori di carica[16];
- . se i bordi della struttura sono composti da pochi strati di grafene la schiuma può avere alta sensibilità alla presenza di gas pur mantenendo la flessibilità e la robustezza meccaniche al suo interno: un promettente impiego è quindi nell'ambito dei sensori chimici (reversibili per la grande capacità adsorbente)[17].

Capitolo 3

Misure di resistività sulle schiume di grafene

3.1 Resistività: definizione

La resistività elettrica ρ di un materiale è, secondo un modello classico, una proprietà che ne misura la capacità di opporsi al flusso di portatori di corrente al suo interno. Può essere definita come coefficiente di proporzionalità nella legge di Ohm tra il campo elettrico \vec{E} applicato al materiale e la densità di corrente elettrica \vec{J} che scorre al suo interno:

$$\vec{E} \equiv \rho \vec{J}. \quad (3.1)$$

Esprimendo E in volt su metro (V/m) e J in ampere su metro quadrato (A/m²) risulta che la resistività ha le dimensioni dell'ohm per metro ($\Omega \cdot \text{m}$). Rielaborando la (3.1) possiamo definire una nuova grandezza, la resistenza R , come

$$R \equiv \frac{\rho l}{wh}, \quad (3.2)$$

dove l è la lunghezza del materiale nella direzione della corrente, w e h sono rispettivamente larghezza ed altezza della sezione trasversa. In accordo con la (3.2), è possibile misurare la resistività ρ del materiale con una tecnica piuttosto semplice: ai capi del campione, preparato con la forma di un parallelepipedo, viene applicata una differenza di potenziale V , misurando con un amperometro la corrente I che scorre tra i medesimi capi e ricavando la resistenza R dalla legge di Ohm

$$R = \frac{V}{I},$$

da cui otteniamo la resistività

$$\rho = \frac{Rwh}{l}. \quad (3.3)$$

Questa procedura, detta *tecnica a due punte* perché vengono utilizzati due soli contatti per effettuare sia le misure di corrente sia quelle di tensione, ha però alcune limitazioni che non la rendono affidabile nel fornire valori corretti di resistività. Spesso il risultato ottenuto sovrastima la R del materiale a causa degli effetti resistivi tra il campione ed i contatti o negli strumenti di misura e bisogna inoltre considerare, specialmente per i semiconduttori, le proprietà dei contatti e la dipendenza della resistività dall'intensità di corrente. Una possibile soluzione per evitare molti dei problemi di resistenza sui contatti è la cosiddetta *tecnica a quattro punte*: una configurazione in cui un generatore di corrente è posto tra i due capi del campione con in serie un amperometro, mentre un voltmetro misura la caduta di potenziale tra due punti nella regione interna del materiale. La formula per ottenere il risultato è sempre la (3.3), ma ora la lunghezza l da considerare è la distanza tra i due contatti più interni e la R è il rapporto tra la tensione tra questi due e la corrente che scorre tra i due contatti esterni. Anche con questa tecnica occorre tenere presente le diverse fonti di errore: la fase più delicata nella preparazione dell'apparato di misura è quella della realizzazione dei contatti, specialmente per un materiale di spessore nanometrico come il grafene che può facilmente essere danneggiato appoggiando le usuali punte metalliche direttamente sul campione o che può presentare proprietà resistive non uniformi anche su distanze di millimetri. Bisogna poi considerare le dimensioni finite dei contatti, la distanza di questi tra di loro e dai bordi del materiale ed infine la geometria del campione, che non sempre è quella di un parallelepipedo: in tal caso è necessario introdurre opportuni fattori correttivi. Approfondirò in seguito la procedura utilizzata per ridurre gli errori di misura. Nel caso in cui il campione non sia un parallelepipedo, ma piuttosto un sottile film in cui le dimensioni l e w siano uguali, la grandezza che viene misurata normalmente è detta "resistenza di foglio" (*sheet resistance* R_s) ed è semplicemente il rapporto tra tensione e corrente misurate tra le due diverse coppie di contatti, mentre non è necessario conoscere lo spessore del campione. Le dimensioni della proprietà fisica misurata sono sempre quelle dell'ohm, ma è comune utilizzare il termine inglese *ohm per square* (Ω/\square). Un altro problema da considerare è la possibilità di effettuare misure su campioni dalla geometria irregolare. Ad esempio, su film sottile possono essere utilizzate quattro punte metalliche allineate e che abbiano tra di loro distanza costante e molto minore dei lati del foglio, introducendo un fattore correttivo numerico ricavabile teoricamente[20]:

$$R_s = 4.532 \frac{V}{I},$$

dove la tensione V e la corrente I sono sempre misurate rispettivamente tra i due contatti interni ed esterni. Altre correzioni vanno apportate nel caso in cui, come accade per il grafene, la spaziatura tra i contatti non sia trascurabile rispetto alle dimensioni del materiale o nel caso di contatti agli angoli o ai bordi del film.

3.2 La tecnica di van der Pauw

Per misure di resistività ρ su campioni di forma arbitraria, sia tridimensionali che in fogli sottili, la tecnica a quattro punte di van der Pauw[18][19][20] fornisce una soluzione efficace perché permette di ottenere un risultato senza richiedere la conoscenza di tutte le dimensioni del materiale. Sono però necessarie alcune condizioni per la sua applicabilità: assenza di fori isolati, spessore uniforme, omogeneità ed isotropia, contatti sistemati ai bordi, area dei contatti di almeno un ordine di grandezza inferiore a quella del campione. Nel caso in cui alcune di queste richieste non siano soddisfatte bisogna introdurre ulteriori fattori geometrici di correzione. Ecco una sintesi dei passaggi necessari per misurare la resistività con questa tecnica: la configurazione dei terminali è quella in figura 3.1.

1. Assegnando ai quattro contatti i numeri 1, 2, 3 e 4, la tensione tra 3 e 4 viene indicata per convenzione con V_{34} , mentre la corrente che scorre da 1 a 2 con I_{12} . Il loro rapporto è una resistenza, chiamata $R_{12,34}$.
2. Vengono misurate le resistenze $R_{21,34}$ e $R_{32,41}$: la maggiore delle due sarà indicata con R_+ e la minore con R_- .
3. Viene calcolato il valore della funzione trascendente del rapporto tra le due resistenze:

$$f\left(\frac{R_+}{R_-}\right) \equiv \frac{-\ln 4 \left(\frac{R_+}{R_-}\right)}{1 + \frac{R_+}{R_-} \ln \left\{1 - 4^{-\left[\left(1 + \frac{R_+}{R_-}\right)f\right]^{-1}}\right\}}$$

4. Viene calcolato il primo valore di resistività ρ_a (in ohm per metro), utilizzando l'approssimazione $\ln 4 \simeq 1.3863$:

$$\rho_a = \frac{\pi d (R_+ + R_-) f\left(\frac{R_+}{R_-}\right)}{\ln 4}$$

dove d è lo spessore del campione in metri e le resistenze sono espresse in ohm. Non è richiesto misurare le altre due dimensioni del materiale.

5. Vengono poi misurate le resistenze $R_{43,12}$ e $R_{14,23}$ ottenendo un secondo valore di resistività ρ_b . Se i contatti sono stati realizzati su zone in cui il campione non ha proprietà di conduzione uniformi o non in maniera appropriata, i due risultati ρ_a e ρ_b possono non essere in accordo tra loro. In questo caso la procedura va ripetuta dall'inizio, migliorando i contatti. Per convenzione due misure di resistività sono considerate compatibili se differiscono per un valore compreso in un intervallo del 10%. In tal caso il miglior risultato sarà la media:

$$\rho = \frac{\rho_a + \rho_b}{2}.$$

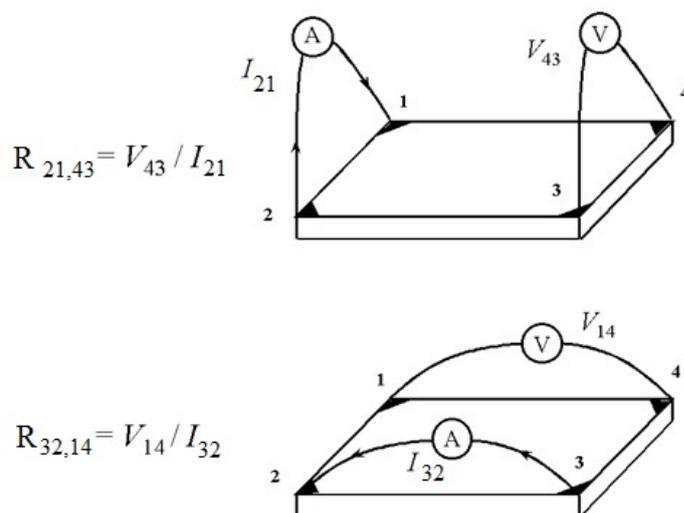


Figura 3.1: Configurazione dei contatti nel metodo di van der Pauw a quattro punte. In figura vediamo due esempi in cui la resistenza R viene ricavata misurando la tensione V tra due terminali e la corrente I che scorre tra gli altri due.

3.3 Tecnica sperimentale per la misura di resistività su schiume di grafene

3.3.1 Preparazione del circuito di misura e dei campioni

È necessario a questo punto descrivere come è stato allestito l'apparato sperimentale per applicare il metodo di van der Pauw e misurare la di resistività dei campioni di grafene poroso. Le schiume di grafene su cui abbiamo eseguito le misure sono state scelte con caratteristiche differenti:

1. Schiuma sottile sintetizzata su nichel commerciale SGF16009, prodotta con CVD secondo la procedura descritta nel capitolo 2 con un flusso di CH_4 di 10 sccm durante la deposizione;
2. Schiuma spessa sintetizzata su nichel commerciale SGF16005, prodotta con CVD con una procedura modificata, che prevede un flusso di CH_4 di 50 sccm durante la deposizione;
3. Schiuma sintetizzata su nanoparticelle di Ni/NiO SG15082.

Innanzitutto è stato scelto il tipo di portacampioni da utilizzare per effettuare le misure di resistività sulle schiume. In particolare avevamo a disposizione due differenti modelli che contengono le punte metalliche e le connessioni elettriche per realizzare i contatti con il grafene. Il primo preso in considerazione è semplice da utilizzare perché richiede soltanto che il campione venga appoggiato tra il supporto isolante inferiore e la struttura superiore su cui sono montate le quattro punte metalliche disposte in configurazione quadrata: da queste si diramano poi i fili del circuito. Sistemare le nostre schiume di grafene sotto le punte metalliche è però un'operazione delicata, che può facilmente danneggiare la struttura di carbonio schiacciando le pareti dei pori; inoltre in questa configurazione non è possibile effettuare misure in vuoto, più attendibili per il tipo di campioni che stiamo analizzando. Il secondo apparato, quello che abbiamo scelto per i nostri obiettivi sperimentali, è costituito da un portacampioni integrato in una cameretta da vuoto. Il supporto a cui fissare il campione è una piastra rettangolare di allumina, la cui temperatura può essere controllata, al di sopra della quale è posizionata la struttura delle quattro punte in quadrato collegate ai fili elettrici. Abbiamo valutato che una buona tecnica per la preparazione dei campioni da misurare fosse quella di tagliarli delle dimensioni necessarie per adattarsi al supporto e di non mettere direttamente a contatto le punte metalliche con la complessa e delicata struttura della schiuma di grafene: le punte toccano invece contatti planari di argento a cui sono collegati quelli realizzati agli angoli delle schiume di grafene con l'impiego di pasta di argento. La camera portacampioni utilizzata consente di effettuare le misure di resistività al buio, come sarebbe richiesto dalla tecnica di van der Pauw per evitare effetti fotoelettrici, e di collegare lo strumento con un sistema per il riscaldamento del campione e con una pompa da vuoto. In tal modo possiamo realizzare le misure sotto vuoto in funzione della temperatura tra temperatura ambiente e 500°C. La possibilità di misurare in vuoto è infatti essenziale per determinare la reale resistività del grafene poiché permette l'eliminazione del contributo degli adsorbati, che nel caso delle schiume potrebbero alterare notevolmente le proprietà elettriche.

3.3.2 Realizzazione dei contatti in argento

Materiale utilizzato:

- evaporatore termico Edwards E306A;
- mascherine metalliche (con geometria dei contatti di lato 0.9 cm);
- vetriini;
- argento granulare iperpuro (99.99%).

Procedimento

Per depositare uno strato sottile ed uniforme di metallo conduttore su una superficie di forma e dimensione compatibili con l'apparato di van der Pauw abbiamo utilizzato delle maschere metalliche con fori esattamente della geometria desiderata, che abbiamo sistemato sui vetrini. L'evaporatore è costituito da una camera da vuoto racchiusa in una campana di quarzo sigillata da un anello di plastica (*o-ring*). Un supporto sostiene un crogiolo in tungsteno in cui poniamo il materiale da depositare (in questo caso granuli di argento), mentre su una struttura metallica sovrastante è sistemato un secondo supporto su cui vengono posti i vetrini con le mascherine metalliche. La zona tra i vetrini ed il crogiolo può essere chiusa con un otturatore manuale. Un doppio sistema di pompaggio, collegato a due diversi misuratori di pressione, permette di effettuare la deposizione sotto vuoto: in un primo momento l'aria viene aspirata da una pompa meccanica rotativa che porta la pressione ad un ordine di grandezza di 10^{-1} mbar, poi entra in funzione una pompa turbomolecolare, costituita da un rotore e uno statore per prelevare le particelle d'aria, che permette di raggiungere il vuoto richiesto dal procedimento sperimentale. Possiamo iniziare l'evaporazione dell'argento quando il sistema è a circa $4 \cdot 10^{-6}$ mbar: a questo livello di vuoto è possibile realizzare contatti metallici ohmici. Viene quindi scaldato il crogiolo per effetto Joule tramite due elettrodi posti ai suoi estremi, tra i quali viene fatta scorrere una corrente elettrica. Il tungsteno diviene velocemente incandescente e l'argento inizia a fondere e ad evaporare, ma non viene depositato sulle maschere finché l'otturatore è chiuso. Dal pannello di controllo possiamo impostare la potenza con cui è scaldato il crogiolo e visualizzare lo spessore di argento depositato (in nanometri) e la velocità di deposizione (in nanometri al secondo): regoliamo la potenza in modo che quest'ultima sia compresa tra 0.8 e 1.0 nm/s. I due dati sono determinati mediante una bilancia al quarzo posta all'interno del cono raggiunto dalle particelle evaporate, in modo che l'argento che arriva alla bilancia sia proporzionale a quello che arriverà sul vetrino una volta messo a contatto con il flusso di atomi del metallo. La bilancia è impostata con i dati di densità ρ ed impedenza acustica Z dell'elemento in questione (nel nostro caso $\rho = 10.5$ g/cm; $Z = 16.7 \cdot 10^5$ g·cm⁻²·s⁻¹): quando riceve sulla sua superficie le molecole evaporate può dunque ricavare la quantità di argento corrispondente tramite le oscillazioni prodotte nel cristallo di quarzo per mezzo degli elettrodi ai bordi della bilancia. A questo punto apriamo l'otturatore così da lasciar depositare l'argento anche sui campioni e azzeriamo l'indicatore di spessore per avere la misura delle dimensioni dello strato. Azzeriamo la potenza dissipata nel crogiolo e richiudiamo l'otturatore quando leggiamo sul display uno spessore di circa 300 nm (nel nostro caso 302 nm). Per i nostri scopi sperimentali non è necessario conoscere con grande precisione le caratteristiche dello strato d'argento con cui realizzeremo i contatti. A questo punto lasciamo raffreddare il sistema per 15-20 minuti, poi apriamo la camera e immettiamo un flusso di azoto per riportare il sistema a pressione ambiente; infine estraiamo i vetrini, su cui il metallo depositato ha esattamente la forma adatta per

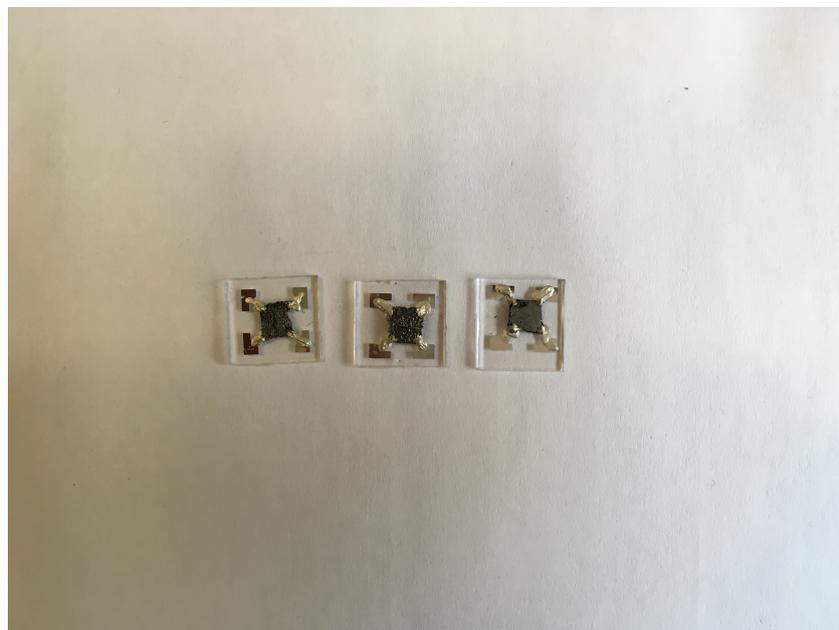


Figura 3.2: Vetrini con i tre campioni su cui sono stati realizzati i contatti in argento: a sinistra quello di grafene spesso (SGF16005), al centro quello di grafene sottile (SGF16009) e a destra quello ottenuto da una schiuma di nanoparticelle di nichel (SG15082).

l'apparato di misura scelto in precedenza. I campioni contattati sono mostrati in figura 3.2.

3.3.3 Misure di resistività con il metodo di van der Pauw: apparato sperimentale

Una volta depositati i contatti metallici, le schiume di grafene, tagliate in forma quadrata, vengono sistemate sui vetrini e con l'ausilio del microscopio ottico realizziamo il contatto con pasta d'argento tra la schiuma e i contatti d'argento già evaporati sui vetrini. I campioni così preparati sono poi montati singolarmente all'interno dello strumento per le misure elettriche, come mostrato in figura 3.3. Poiché le misure saranno effettuate anche in temperatura ed in vuoto dobbiamo fissare i campioni (in figura 3.2) alla base di allumina presente all'interno della cameretta portacampioni attraverso un grasso da vuoto al silicone, un materiale appositamente prodotto per la realizzazione di buoni contatti termici (è un ottimo conduttore di calore) e con la proprietà di non degassare alle basse pressioni.

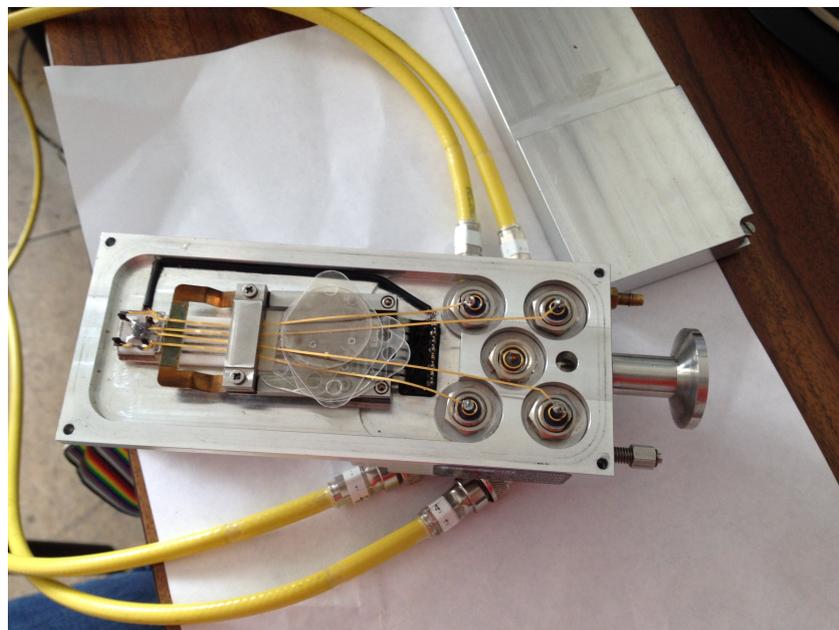


Figura 3.3: Cameretta portacampioni per effettuare le misure di resistenza in vuoto e al variare della temperatura (MMR Technologies Inc) con il metodo di van der Pauw. Sono visibili il campione di schiuma di grafene, le quattro punte dei contatti e le piste che realizzano il collegamento con l'apparato esterno di misura.

Illustrerò ora i principali elementi di cui è composto l'apparato di misura:

- portacampioni con coperchio in cui sono montate le quattro punte metalliche in quadrato, a distanza reciproca compatibile con quella dei contatti d'argento depositati con le mascherine metalliche. Le punte formano così il contatto sulle piazzole d'argento presenti sul vetrino (argento evaporato e pasta d'argento) e quindi con la schiuma di grafene. Dal coperchio i contatti sono portati agli strumenti di controllo e misura tramite cavi;
- generatore di corrente programmabile Keithley 220;
- nanovoltmetro Keithley 181;
- picoamperometro autoranging Keithley 485;
- generatore di tensione Keithley 4140B;
- sistema di *switching* Keithley 705 che imposta le coppie di terminali tra cui far scorrere corrente o ai capi dei quali misurare la tensione;
- pompa da vuoto;

- sistema K-20, MMR Technologies Inc, per il controllo della temperatura del campione: al di sotto della base di allumina del supporto è montato un resistore per il riscaldamento del campione ed una termocoppia di tipo Pt100 per l'impostazione e la misura delle differenti temperature a cui effettuare le misure. La termocoppia ha un'incertezza di 2K nell'intervallo da temperatura ambiente a 580K;
- PC con software sviluppato presso CNR-IMM per il controllo dello strumento, l'acquisizione e l'elaborazione dei dati.

3.3.4 Il software

Vediamo in dettaglio come questo programma scritto in LabView ricava le misure di resistività elaborando i dati acquisiti dall'amperometro e dal voltmetro secondo la teoria di van der Pauw (sezione 3.2). È necessario fornire nella schermata di configurazione alcuni parametri relativi al campione:

- Geometria della configurazione (van der Pauw);
- Spessore w del campione (in centimetri): consideriamo quello della *foam*, cioè di tutte le pareti di grafene *multilayer* nella sezione della schiuma e dei pori vuoti, che è possibile stimare con un'analisi al microscopio elettronico;
- Lunghezza d del lato del campione (in centimetri);
- distanza s tra le punte (in centimetri): poiché il programma non accetta una s superiore alle dimensioni d del campione imposteremo un valore inferiore alla lunghezza d di pochi decimi di millimetro, anche se consideriamo che i contatti siano effettivamente realizzati ai bordi.

Dal pannello impostiamo anche:

- il valore della corrente I usata per la misura di resistività da generare ed inviare tra le diverse coppie di contatti;
- eventualmente la temperatura alla quale portare il campione (rampa termica massima programmabile di 15K/minuto).

A questo punto il software elabora i parametri relativi al campione forniti dall'esterno e le misure di corrente e tensione acquisite dagli strumenti per ottenere due risultati di resistenza R_1 e R_2 , da cui infine viene ricavata la resistività ρ della schiuma. Consideriamo il valore di corrente I impostato dal generatore. Questo flusso di carica elettrica viene fatto scorrere tra le diverse combinazioni di coppie di terminali connessi ai contatti d'argento e viene misurata con il nanovoltmetro la differenza di potenziale ai capi degli

altri due terminali. Utilizzando la prima legge di Ohm vengono quindi ricavate sedici misure di resistenza:

$$\begin{aligned}
 R[0] &= \frac{V_{43}}{I_{12}} \text{ con corrente positiva;} \\
 R[1] &= \frac{V_{43}}{I_{12}} \text{ con corrente negativa;} \\
 R[2] &= \frac{V_{34}}{I_{21}} \text{ con corrente positiva;} \\
 R[3] &= \frac{V_{34}}{I_{21}} \text{ con corrente negativa;} \\
 R[4] &= \frac{V_{14}}{I_{23}} \text{ con corrente positiva;} \\
 R[5] &= \frac{V_{14}}{I_{23}} \text{ con corrente negativa;} \\
 R[6] &= \frac{V_{41}}{I_{32}} \text{ con corrente positiva;} \\
 R[7] &= \frac{V_{41}}{I_{32}} \text{ con corrente negativa;} \\
 R[8] &= \frac{V_{21}}{I_{34}} \text{ con corrente positiva;} \\
 R[9] &= \frac{V_{21}}{I_{34}} \text{ con corrente negativa;} \\
 R[10] &= \frac{V_{12}}{I_{43}} \text{ con corrente positiva;} \\
 R[11] &= \frac{V_{12}}{I_{43}} \text{ con corrente negativa;} \\
 R[12] &= \frac{V_{23}}{I_{14}} \text{ con corrente positiva;} \\
 R[13] &= \frac{V_{23}}{I_{14}} \text{ con corrente negativa;} \\
 R[14] &= \frac{V_{32}}{I_{41}} \text{ con corrente positiva;} \\
 R[15] &= \frac{V_{32}}{I_{41}} \text{ con corrente negativa.}
 \end{aligned}$$

Il software calcola da questi risultati altri parametri:

$$\begin{aligned}
 A_0 &= \frac{R[0] + R[1]}{2}; & A_1 &= \frac{R[2] + R[3]}{2}; & A &= A_0 + A_1; \\
 B_0 &= \frac{R[4] + R[5]}{2}; & B_1 &= \frac{R[6] + R[7]}{2}; & B &= B_0 + B_1; \\
 C_0 &= \frac{R[8] + R[9]}{2}; & C_1 &= \frac{R[10] + R[11]}{2}; & C &= C_0 + C_1; \\
 D_0 &= \frac{R[12] + R[13]}{2}; & D_1 &= \frac{R[14] + R[15]}{2}; & D &= D_0 + D_1.
 \end{aligned}$$

Questi sono poi utilizzati per ricavare la media r delle resistenze:

$$r = \frac{A + B + C + D}{8}.$$

Per arrivare al risultato finale è necessario utilizzare alcuni fattori correttivi che tengano conto della non idealità della configurazione: i fattori F_1 e F_2 , che serviranno a correggere rispettivamente i risultati R_1 e R_2 , vengono introdotti poiché il campione non è di forma perfettamente quadrata ed i contatti non sono simmetrici ed equispaziati come nella

geometria ideale su cui è basata la teoria di van der Pauw (se lo fossero i fattori si ridurrebbero a 1):

$$F_1 = 1 - \left(\frac{A-B}{A+B} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{A-B}{A+B} \right)^4 \left(\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right);$$

$$F_2 = 1 - \left(\frac{C-D}{C+D} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{C-D}{C+D} \right)^4 \left(\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right).$$

Il fattore C_f tiene conto della particolare geometria del campione e nel caso di $w \ll s$ dipende dal rapporto s/d tra la distanza tra i contatti e la sua larghezza. Nell'approssimazione di un campione sottile, adeguata alle schiume di grafene in questione poiché può essere utilizzata quando $w/s \leq 0.4$,

$$C_f = \frac{2\ln 2}{C},$$

dove

$$C = \ln \left[\frac{(\cosh x + 1)(\cosh x - \cos x)}{2(1 - \cos x)} \right] + \\ + \sum_{m=1}^3 (-1)^m \left[\frac{(\cosh x + \cosh a)^2 [(\cosh x - \cosh a \cos x)^2 + (\sinh a \sin x)^2]}{(\cosh a + 1)^2 (\cosh a - \cos x)^2} \right]$$

con $a = m\pi$ e $x = \frac{s}{d}\pi$. Poiché C tende a 1 per un campione sottile di estensione infinitamente grande, nel limite $\frac{d}{s} \rightarrow \infty$, il fattore C_f tende al valore costante di $2\ln 2$. L'andamento di C e di C_f è mostrato rispettivamente nelle figure 3.4 e 3.5.

Il programma è a questo punto in grado di calcolare i due valori di resistenza strato del campione sottile e di ricavarne quindi la media: R_1 e R_2 sono ottenuti dall'elaborazione rispettivamente delle prime e delle ultime otto misure $R[i]$, con l'indice i da 0 a 15, ed hanno la dimensione dell'*ohm per square* (Ω/\square). Da questi risultati viene ricavata anche la resistività media, espressa in ohm per centimetro:

$$R_1 = C_f \cdot F_1 \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\sum_{i=0}^7 R[i]}{8};$$

$$R_2 = C_f \cdot F_2 \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\sum_{i=8}^{15} R[i]}{8};$$

$$R_{media} = \frac{R_1 + R_2}{2};$$

$$\rho_{media} = w \cdot R_{media}.$$

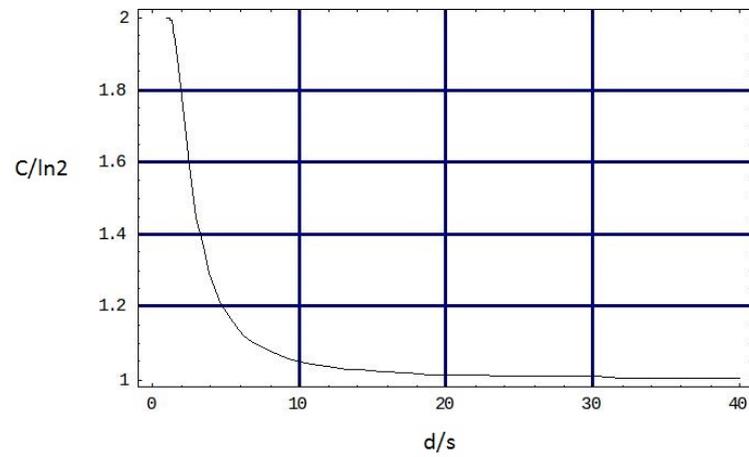


Figura 3.4: Andamento di C in funzione del rapporto tra la larghezza del campione e lo spazio tra le punte.

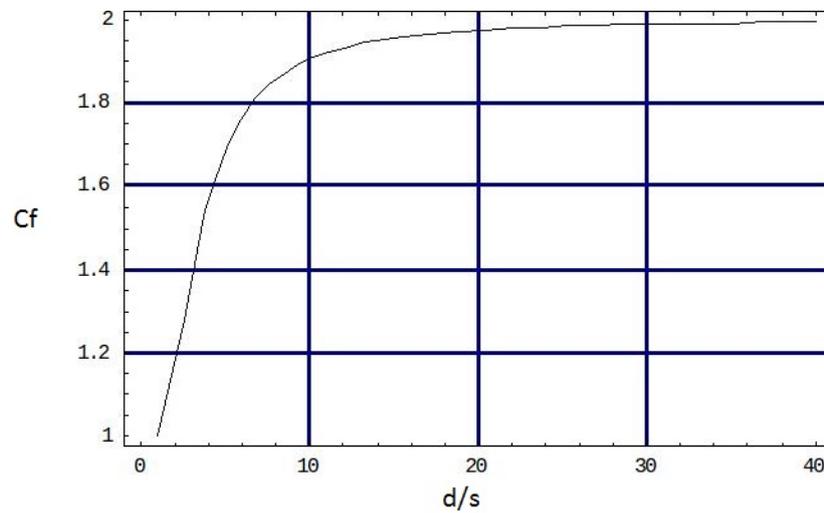


Figura 3.5: Fattore di correzione per un campione sottile.

Il software fornisce anche le variazioni percentuali relative alla prima e alla seconda serie di otto misure, d_1 e d_2 , e lo scarto quadratico medio DEV dal valore r (espressa in ohm):

$$d_1 = \int (100 \left| \frac{A}{B} - 1 \right|);$$

$$d_2 = \int (100 \left| \frac{C}{D} - 1 \right|);$$

$$DEV = \sqrt{\frac{(\frac{A}{2} - r)^2 + (\frac{B}{2} - r)^2 + (\frac{C}{2} - r)^2 + (\frac{D}{2} - r)^2}{4}}.$$

3.3.5 Criticità nel procedimento di misura per campioni nanostrutturati a base grafene

L'approccio sperimentale seguito per effettuare le misure qui descritte su una schiuma sottile di grafene presenta senza dubbio alcune problematiche a cui è necessario prestare particolare attenzione al fine di ottenere risultati affidabili. La struttura porosa delle schiume le rende fragili e difficili da maneggiare, per cui la tecnica impiegata è inevitabilmente un compromesso finalizzato a ridurre il più possibile lo stress a cui viene sottoposto il campione.

1. Un primo punto critico sta nel fatto che la porosità della struttura del grafene ha reso impossibile la realizzazione di contatti evaporati direttamente sulla sua superficie, vista la grande difficoltà nel riempire gli interstizi con uno strato metallico continuo. Per ovviare a questo problema ricorriamo ai contatti in pasta d'argento che, essendo densa ma sufficientemente fluida, riesce a creare un buon contatto continuo con il grafene poroso della schiuma, anche se la sua resistenza è maggiore rispetto a quella dell'argento evaporato.
2. La porosità della schiuma impedisce anche di conoscere con sicurezza il percorso che seguono i portatori di carica all'interno della struttura quando la corrente viene fatta scorrere tra due terminali: questo può cambiare molto quando il sistema di *switching* varia le coppie di terminali tra cui far passare corrente e misurare la tensione. Il metodo di misura assicura l'eliminazione degli effetti di asimmetria dei contatti sul campione mediante il calcolo delle medie tra diverse coppie di misure. Va però ricordato che la geometria di questi campioni nanostrutturati a base grafene non è quella ideale contemplata da van der Pauw, anche se le misure su una schiuma sottile con i contatti ai bordi possono essere trattate con la sua teoria con gli opportuni termini correttivi. Dato che sono proprio le conseguenze della geometria reale del campione ad essere la fonte principale di incertezza e non tanto

la sensibilità degli strumenti, nel trattamento degli errori il software associa alle misure calcolate la deviazione standard dei risultati ottenuti considerando diverse coppie di dati.

3. Le misure che vengono riportate in seguito sono accompagnate dall'indicazione delle dimensioni del campione su cui sono state effettuate, in particolare dallo spessore del grafene. Nel fornire questo valore numerico dobbiamo però fare un'ipotesi che può introdurre importanti errori nel calcolo della resistività. Potremmo scegliere di associare alla dimensione w della schiuma lo spessore che avrebbe se venisse schiacciata per eliminare le porosità presenti al suo interno, considerando che a condurre siano soltanto le pareti di grafene. In questo modo assumiamo dunque che il materiale conduttore abbia un w uguale alla somma di tutte le pareti di grafene della complessa struttura tridimensionale che costituisce la schiuma. Nel trattare le misure effettuate in laboratorio decidiamo invece di considerare che la resistività sia da associare all'intero volume della schiuma, per poter dare un'indicazione delle proprietà dell'intero materiale nanostrutturato, cioè della schiuma di grafene, nel suo complesso ed avere un dato utile, per esempio, nel confronto dei differenti campioni per la realizzazione di applicazioni tecnologiche come le batterie. Questo punto di vista influenza notevolmente i risultati, in particolare il calcolo della resistività a partire dal risultato di resistenza, ed è un'ipotesi non scontata né banale da accettare.
4. Un altro problema relativo alla non idealità del procedimento di misura riguarda la difficoltà nel determinare l'effettiva temperatura a cui si trova il grafene, nel caso in cui il campione venga scaldato con la rampa termica, dal momento che i campioni preparati su vetrino non formano un buon contatto termico con il vetrino stesso che è invece in buon contatto termico con il supporto riscaldato. La temperatura della schiuma differisce quindi molto da quella misurata dal sistema, poiché essa è in contatto termico con il vetrino solo mediante le piste in pasta d'argento. Ciò significa che il campione potrebbe scaldarsi in tempi di attesa molto più lunghi di quelli di misura ed è quindi impossibile fornire un valore affidabile; possiamo dunque parlare soltanto di variazione della temperatura per $T > T_{ambiente}$ (ad esempio durante la rampa termica possiamo dire che il campione viene scaldato, ma senza dare l'esatto valore della sua temperatura). Sicuramente però fornire energia termica alla schiuma, unitamente ad effettuare le misure in vuoto, permette di ottenere valori di resistenza più affidabili, poiché i contaminanti sulla superficie di carbonio desorbono ed è più facile valutare la reale resistività del grafene depositato per CVD.

3.4 Risultati delle misure

3.4.1 Misure a temperatura ambiente

Una prima serie di misure ha permesso di ottenere i valori di resistenza R_{media} , resistività ρ_{media} e conduttività σ dei campioni di schiuma di grafene a temperatura ambiente e al riparo da fonti di luce. La procedura è stata ripetuta con due differenti correnti di prova I e con due pressioni diverse, atmosferica ed in vuoto (il sistema di pompe permette di raggiungere pressioni di qualche unità di pascal), in tutte le quattro possibili combinazioni di questi parametri. Qui di seguito è riportata un'unica serie di dati (R_{media} , ρ_{media} e σ) per ognuno dei campioni, poiché variare corrente o pressione non ha prodotto differenze rilevabili entro gli intervalli d'errore, tranne del caso della schiuma di grafene ottenuta da nanoparticelle di nichel, per cui è stato riscontrato un lieve aumento di R_{media} nel passaggio dalla pressione atmosferica al vuoto, che però non ha modificato i risultati di resistività e conduttività. Nell'appendice A riportiamo il procedimento seguito per la stima dello spessore w dei campioni e del relativo errore. La resistenza R_{media} è quella ricavata dal programma in LabView precedentemente descritto: ad essa scegliamo di associare come incertezza la deviazione standard DEV fornita dal medesimo programma senza prendere in considerazione in modo dettagliato gli errori degli strumenti utilizzati nell'apparato, come il voltmetro e l'amperometro. Questo perché la risoluzione fornita da questi ultimi influisce molto meno sull'attendibilità delle misure rispetto alla non idealità della geometria del campione, che aumenta la dispersione dei dati di misura rispetto alla R_{media} . Dalle misure di resistenza e di spessore del campione, ognuna con i relativi errori, ricaviamo la resistività ρ_{media} , la conduttività σ e le loro incertezze (con il metodo delle derivate parziali in quadratura) e mostriamo nel grafico in figura 3.6 i risultati di conduttività per i tre campioni:

$$\begin{aligned}\rho_{media} &= w \cdot R_{media}; \\ \delta\rho_{media} &= \sqrt{(R_{media}\delta w)^2 + (w\delta R_{media})^2}; \\ \sigma &= \frac{1}{w \cdot R_{media}}; \\ \delta\sigma &= \sqrt{\left(\frac{\delta R_{media}}{wR_{media}^2}\right)^2 + \left(\frac{\delta w}{w^2R_{media}}\right)^2}.\end{aligned}$$

1. Campione: Schiuma sottile SGF16009

$$w=(0.031\pm 0.002)\text{cm}$$

$$d = 0.4 \text{ cm}$$

$$s = 0.38 \text{ cm}$$

Misura al buio

$$I = 1 \text{ mA}, 5 \text{ mA}$$

T ambiente

P atmosferica, P vuoto

$$R_{media}=(5.51\pm 0.08)\Omega$$

$$\rho_{media}=(0.171\pm 0.011)\Omega\cdot\text{cm}$$

$$\sigma=(5.9\pm 0.4)\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

2. Campione: Schiuma spessa SGF16005

$$w=(0.112\pm 0.003)\text{cm}$$

$$d = 0.4 \text{ cm}$$

$$s = 0.38 \text{ cm}$$

Misura al buio

$$I = 1 \text{ mA}, 5 \text{ mA}$$

T ambiente

P atmosferica, P vuoto

$$R_{media}=(0.94\pm 0.08)\Omega$$

$$\rho_{media}=(0.105\pm 0.009)\Omega\cdot\text{cm}$$

$$\sigma=(9.5\pm 0.8)\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

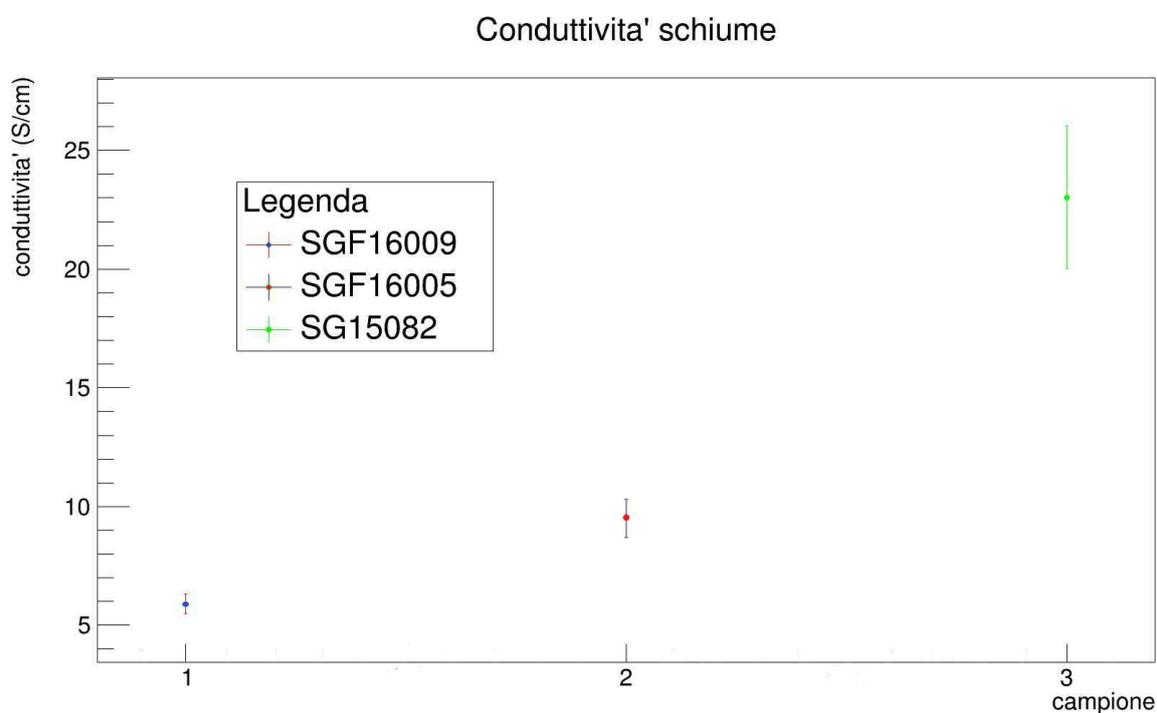


Figura 3.6: Misure di conduttività relative ai tre differenti campioni di schiuma di grafene a temperatura ambiente.

3. Campione: Schiuma di nanoparticelle SG15082

$$w = (0.036 \pm 0.004) \text{ cm}$$

$$d = 0.4 \text{ cm}$$

$$s = 0.38 \text{ cm}$$

Misura al buio

$$I = 1 \text{ mA}, 5 \text{ mA}$$

T ambiente

$$P \text{ atmosferica: } R_{media} = (1.19 \pm 0.04) \Omega$$

↓

$$P \text{ vuoto: } R_{media} = (1.20 \pm 0.04) \Omega$$

$$\rho_{media} = (0.043 \pm 0.005) \Omega \cdot \text{cm}$$

$$\sigma = (23 \pm 3) \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

3.4.2 Misure in temperatura

L'apparato strumentale ha permesso anche di effettuare le misure sul grafene a differenti temperature (con i problemi descritti in precedenza sulla difficoltà nel misurare l'effettiva temperatura della schiuma). Il campione preso in considerazione è quello di schiuma di grafene spesso (SGF16005). In tabella 3.1 sono riportati tutti i dati, riferiti a misure in vuoto, al riparo dalla luce, con una corrente I di 5 mA. Inizialmente il campione viene scaldato, in modo da favorire il rilascio degli adsorbati presenti sulla sua superficie che modificano le proprietà di conduzione; successivamente, durante la rampa di discesa della temperatura, viene effettuata la serie di misure. I risultati sono mostrati nel grafico in figura 3.7. L'incertezza sulla temperatura che viene indicata dalle barre d'errore è semplicemente quella strumentale della termocoppia, per i motivi illustrati in precedenza. A causa dell'impossibilità di dare un valore attendibile alla temperatura della schiuma, per questo tipo di campioni non possiamo determinare l'esatto andamento di σ in funzione di T . Per poterlo valutare potremmo ad esempio porre un sensore a contatto con il campione o modificare la configurazione dei contatti termici mettendo il grasso a base di silicone tra il vetrino e la schiuma di grafene: entrambe queste soluzioni potrebbero però danneggiare la struttura della *foam* e modificarne le proprietà elettriche.

	$T = (573 \pm 2)K$	$T = (473 \pm 2)K$	$T = (373 \pm 2)K$	$T = (306 \pm 2)K$
$R_{media} (\Omega)$	0.87 ± 0.09	0.88 ± 0.09	0.90 ± 0.09	0.94 ± 0.10
$\rho_{media} (\Omega \cdot cm)$	0.097 ± 0.010	0.099 ± 0.010	0.101 ± 0.010	0.105 ± 0.012
$\sigma (S \cdot cm^{-1})$	10.3 ± 1.1	10.1 ± 1.1	9.9 ± 1.0	9.5 ± 1.0

Tabella 3.1: Misure di resistenza, resistività e conduttività eseguite sul campione di schiuma di grafene spesso SGF16005 a differenti temperature.

Poiché i dati a disposizione sono in numero ridotto ed hanno associato un grande errore sperimentale, è stato deciso di non analizzarli con un fit lineare che permetterebbe di ottenere il coefficiente di proporzionalità tra temperatura e conduttività nel grafico in figura 3.7. La conclusione interessante che possiamo però trarre esaminando qualitativamente tale grafico è che le misure non mostrano la crescita lineare calcolata teoricamente dal modello di Wallace nella (1.27), che prevede un coefficiente angolare dell'ordine di $10^2 S \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$.

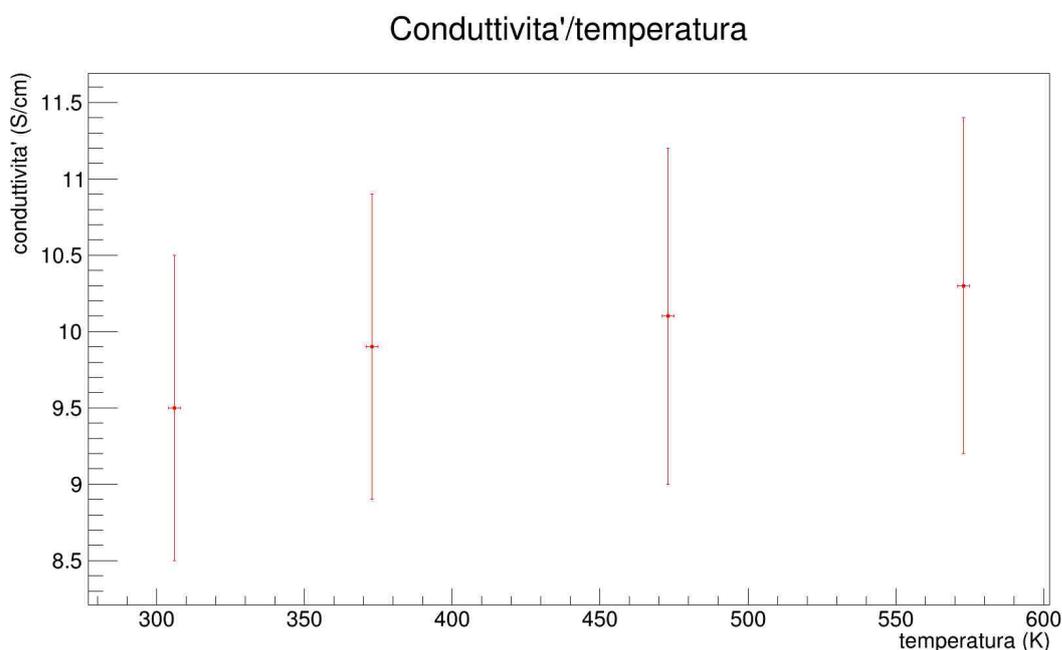


Figura 3.7: Grafico della conduttività in funzione della temperatura relativo al campione di schiuma di grafene spesso SGF16005.

3.5 Proprietà resistive del grafene: effetti di sollecitazioni meccaniche

3.5.1 Misure di resistenza su campioni di schiume di grafene sottoposti a pressione

Per approfondire lo studio sperimentale sulle proprietà elettriche delle schiume di grafene possiamo misurare come varia la resistenza quando il materiale è sottoposto a una pressione. Poiché non è possibile sollecitarlo meccanicamente quando questo è all'interno dell'apparato di tipo van der Pauw descritto in precedenza, per le misure di resistenza utilizziamo un metodo molto più semplice, anche se meno rigoroso: con un multimetro acquisiamo i dati, collegando i fili conduttori al grafene tramite saldatura di pasta d'argento. Questa volta, però, il campione (cresciuto su schiuma commerciale di nichel) è stato ricoperto di un polimero plastico, il polidimetilsilossano o PDMS, allo scopo di renderlo flessibile ed elastico per poterlo sottoporre a sforzi meccanici senza danneggiarlo. Poiché siamo interessati a trovare una relazione qualitativa tra l'applicazione di pressione sulla schiuma e la resistenza elettrica, non misuriamo la forza, esercitata semplicemente premendo con un dito sul materiale composito grafene/PDMS in modo il più possibile costante durante le diverse prove. Acquisiamo una serie di dati, riportati

in tabella 3.2: ad ogni prova viene misurato alternativamente il campione senza sforzo (prove con numero ordinale dispari, a partire dalla prima) ed il campione sotto sforzo (prove con numero ordinale pari, a partire dalla seconda), lasciando trascorrere 30 secondi tra quella sotto sforzo e la successiva senza sforzo. Quando iniziamo a premere con la mano sul grafene la resistenza cresce gradualmente: i valori visibili in tabella 3.2 per le prove pari sono quelli massimi raggiunti in ognuna, corrispondenti al momento in cui viene esercitata la massima pressione sulla schiuma. Utilizziamo per le misure di resistenza il multimetro FLUKE 179, che nel range di 600Ω ha un errore dello 0.9% sulla lettura e di 2 digit sulla cifra meno significativa. Possiamo mostrare in un grafico i risultati sperimentali e visualizzare l'andamento della resistenza nelle diverse prove (figura 3.8).

Prova	Resistenza(Ω)
1	12.6 ± 0.3
2	17.2 ± 0.4
3	13.1 ± 0.3
4	17.2 ± 0.4
5	13.1 ± 0.3
6	17.9 ± 0.4
7	13.3 ± 0.3
8	18.0 ± 0.4
9	13.5 ± 0.3
10	18.0 ± 0.4
11	13.4 ± 0.3
12	18.4 ± 0.4
13	13.4 ± 0.3
14	18.9 ± 0.4
15	13.7 ± 0.3
16	19.2 ± 0.4
17	13.9 ± 0.3
18	18.6 ± 0.4
19	13.9 ± 0.3
20	19.2 ± 0.4

Tabella 3.2: Misure di resistenza elettrica su schiuma di grafene ricoperta di PDMS sottoposta a pressione.

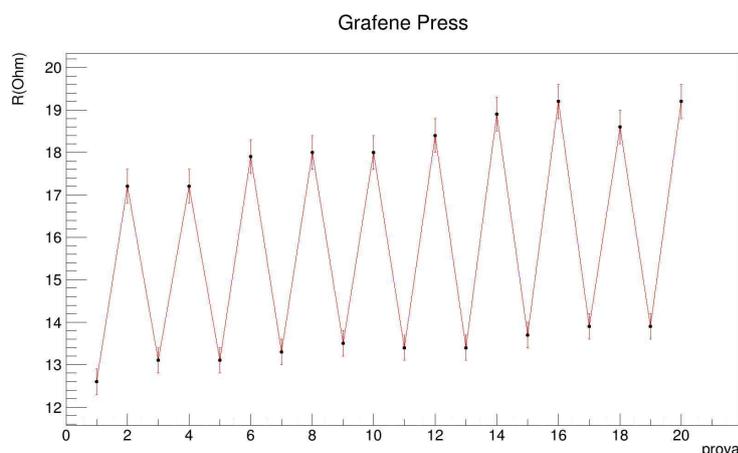


Figura 3.8: Grafico della resistenza della schiuma di grafene ricoperta di PDMS misurata nelle successive prove sotto pressione, riportata con le relative barre d'errore. I picchi corrispondono ai momenti in cui sul campione viene esercitata la massima pressione, i minimi a quelli in cui la pressione è nulla.

3.5.2 Misure di resistenza su campioni di schiume di grafene sottoposti a trazione

Un altro tipo di sollecitazione meccanica di cui è possibile studiare gli effetti è la trazione, che esercitiamo sul medesimo campione semplicemente tirando con le mani lungo una direzione longitudinale nei due versi opposti. Anche in questo caso ogni misura senza trazione (prove dispari) è seguita da una in trazione (prove pari), in cui acquisiamo il valore massimo che corrisponde alla massima forza esercitata sul campione, che ogni volta è del medesimo ordine di grandezza. Dopo 30 secondi da una prova in trazione possiamo iniziare la successiva senza. Riportiamo i dati (ottenuti con il medesimo multimetro nel medesimo range) in tabella 3.3 ed il grafico delle misure in figura 3.9.

3.6 Conclusioni

Dalle misure eseguite sui campioni e dalle successive analisi è possibile ricavare alcune conclusioni al termine dei procedimenti sperimentali: visto il numero ridotto di dati ottenuti in laboratorio non giungiamo a rigorosi risultati quantitativi, ma ad affermazioni qualitative utili per comprendere le proprietà di conduzione elettrica delle schiume di grafene e per formulare ipotesi interpretative. Per ottenere migliori risultati dovremmo mettere a punto un metodo di misura elettrica appropriato per campioni nanostrutturati e nanoporosi a base grafene. Bisogna sottolineare che nel campo dei nanomateriali e delle

Prova	Resistenza(Ω)
1	14.9 ± 0.3
2	27.0 ± 0.4
3	16.4 ± 0.3
4	29.0 ± 0.5
5	16.3 ± 0.3
6	32.3 ± 0.5
7	17.0 ± 0.4
8	35.0 ± 0.5
9	17.6 ± 0.4
10	36.9 ± 0.5
11	18.4 ± 0.4
12	37.0 ± 0.5
13	18.9 ± 0.4
14	40.0 ± 0.6
15	18.8 ± 0.4
16	39.6 ± 0.6
17	19.3 ± 0.4
18	40.9 ± 0.6
19	18.8 ± 0.4
20	44.6 ± 0.6

Tabella 3.3: Misure di resistenza elettrica su schiuma di grafene ricoperta di PDMS sottoposta a trazione.

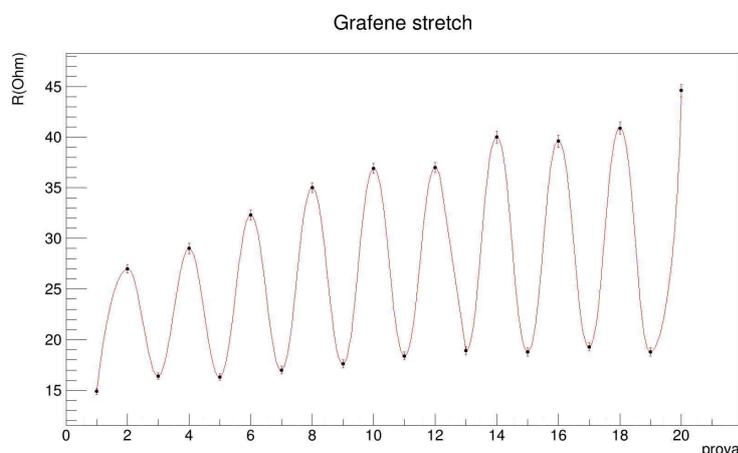


Figura 3.9: Grafico della resistenza della schiuma di grafene ricoperta di PDMS misurata nelle successive prove in trazione, riportata con le relative barre d'errore. I picchi corrispondono ai momenti in cui sul campione viene esercitata la massima trazione, i minimi a quelli in cui la trazione è nulla.

nanostrutture non esistono ancora vere e proprie tecniche di misura elettrica standard. È richiesta in genere la definizione di procedure di preparazione dei campioni, di osservazione al microscopio elettronico e di combinazione di misure elettriche in ambienti e temperature diverse: queste sono molto critiche e devono tenere conto del fatto che le misure delle proprietà di materiali a bassa dimensionalità quali il grafene vengono influenzate, tra i diversi fattori, dal tipo di substrato su cui i campioni sono appoggiati, dal tipo di contatti realizzati, nonché dal tipo di atmosfera in cui si trovano.

Innanzitutto possiamo prendere in considerazione i dati di conduttività a temperatura ambiente riassunti nel grafico in figura 3.6. Come è immediatamente visibile, la σ del campione di grafene sottile (SGF16009) è inferiore a quella del campione di grafene spesso (SGF16005), che a sua volta è meno della metà della conduttività della schiuma ottenuta da nanoparticelle di Ni/NiO (SG15082). Non è possibile comprendere nei dettagli da questi dati come avvenga il trasporto dei portatori di carica all'interno del reticolo di carbonio, ma possiamo concludere che la densità crescente della struttura della schiuma sia un fattore che favorisce la conduzione elettrica poiché implica un maggior numero di pareti di grafene interconnesse e quindi di possibili percorsi per la corrente. Questo suggerisce che per elaborare un modello esauriente delle proprietà elettriche nel grafene tridimensionale sia utile la teoria percolativa dei reticoli. Confrontando i risultati ottenuti per i tre campioni, per cui σ è dell'ordine di $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, con quello teorico della (1.27), dell'ordine di $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, notiamo come la resistività misurata nelle schiume si discosti di diversi ordini di grandezza da quella di un piano ideale di grafene; non siamo in grado

di descrivere tutti i fenomeni che avvengono nel reticolo, ma possiamo intuire come la conduttività di una struttura complessa, tridimensionale e ricca di difetti cristallini nei singoli fogli di grafene e di impurità contaminanti (derivanti dal procedimento di sintesi e dalla deposizione dei contatti) sia inferiore a quella prevista dal modello per un reticolo perfetto a nido d'ape di carbonio a due dimensioni. Le misure di conduttività ottenute sui campioni sintetizzati in laboratorio possono essere confrontate con alcuni dati reperibili in letteratura, relativi a differenti tipologie di grafene tridimensionale (nelle fonti non viene associato un errore alle misure):

- $\sigma = 17.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (schiuma di grafene cresciuta su nanofili di nichel)[13];
- $\sigma = 10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (schiuma di grafene ricoperta di PDMS)[21];
- $\sigma = 6.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (*nanoballs* di grafene con mesopori)[22];
- $\sigma = \sim 0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (aerogel di ossido di grafene ridotto)[23];
- $\sigma = 13.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (schiuma di grafene cresciuta su polvere di nichel con *templates* di zucchero)[24].

Da questi dati è evidente la grandissima varietà delle strutture a base di grafene che possono essere sintetizzate: la conduttività varia a seconda del campione, della tecnica e delle condizioni di misura, ma i risultati sono, con l'eccezione dell'aerogel, in accordo sull'ordine di grandezza di $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, che è anche quello delle misure relative alle schiume da noi analizzate.

Per quanto riguarda la dipendenza della conduttività dalla temperatura nel campione di grafene spesso, dalla figura 3.6 osserviamo qualitativamente un debolissimo aumento di σ all'aumentare di T (entro gli errori sperimentali non possiamo infatti affermare che ci sia tale aumento), che probabilmente è legato ad una crescita della temperatura del campione molto inferiore rispetto a quella misurata dal sistema, come spiegato nella sezione 3.3.5. Non osserviamo quindi la crescita della conduttività secondo le previsioni teoriche della (1.27) (che stima un coefficiente dell'ordine di $10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Anche in questo caso non possiamo trarre conclusioni sulle cause di questa dipendenza della conduttività dalla temperatura, ma comprendiamo che non dobbiamo attendere che la schiuma reagisca al suo riscaldamento esattamente come il piano ideale del grafene 2D, ma che entrino in gioco complesse interazioni tra la conduttività del reticolo di carbonio, la complessità della struttura porosa della schiuma e gli effetti delle impurità, alcune delle quali costituite dai metalli conduttori utilizzati come substrato (nichel) e per i contatti (argento).

Per quanto riguarda la risposta delle schiume di grafene ricoperte di PDMS a sollecitazioni di tipo meccanico, dall'analisi dei grafici mostrati nelle figure 3.8 e 3.9 possiamo notare l'alternanza di misure di resistenza più alte e più basse, riferite rispettivamente a quelle sui campioni sollecitati (in pressione o trazione) e sui campioni liberi da tali sforzi. Qualitativamente è quindi possibile affermare che le proprietà di conduzione elettrica della schiuma di grafene vengono modificate dalle forze esercitate e che il materiale oppone maggiore resistenza al passaggio della corrente quando viene sollecitato meccanicamente, sia in trazione che in pressione. Questo tipo di prova di laboratorio non ha lo scopo di ricavare una relazione analitica tra le forze esercitate e le proprietà elettriche (per questo non eseguiamo un fit sui dati), ma piuttosto di verificare qualitativamente che esiste un'effettiva risposta della schiuma alle sollecitazioni e che quindi sarà possibile utilizzare questo materiale composito grafene/PDMS per applicazioni in sensoristica fisica. I due grafici mostrano anche come sia la resistenza nelle prove in trazione o pressione sia in quelle senza sollecitazioni presenti un andamento in crescita. Il procedimento sperimentale prevedeva che dopo l'applicazione della forza il materiale grafene/PDMS venisse lasciato libero per 30 secondi, ma probabilmente questo intervallo di tempo non è sufficiente per permettergli di recuperare le proprietà originali: in questo modo osserviamo un progressivo degrado dell'iniziale resistenza misurata. Bisogna anche prendere in considerazione la possibilità che il campione sia stato danneggiato durante le misure: questo problema potrebbe essere affrontato modificando i parametri della sintesi e del rivestimento con il polimero per ottenere un composito con un differente numero di strati e/o una differente quantità di PDMS, poiché per la realizzazione di sensori è un fattore di demerito che le proprietà resistive si degradino successivamente all'applicazione degli sforzi. Come detto in precedenza, le risposte del campione alle sollecitazioni meccaniche fanno intuire le possibili applicazioni della schiuma di grafene ricoperta di polimeri plastici. L'elasticità unita alle proprietà conduttive la rende adatta alla realizzazione di batterie flessibili ed indossabili, mentre la modifica della resistenza a seguito degli sforzi subiti la candida come materiale per la creazione di sensori di pressione.

Conclusione

Il primo obiettivo di questo elaborato è stato quello di misurare le proprietà di conduzione di campioni di schiuma di grafene sintetizzati direttamente in laboratorio. Il secondo quello di approfondire il modello che descrive la conduzione in un piano bidimensionale di grafene, allo scopo di confrontarlo con i risultati sperimentali. Parti integranti del lavoro sono state anche la scelta dei differenti parametri nella sintesi per CVD allo scopo di ottenere grafene 3D con buone proprietà conduttive e quella del metodo più adeguato per misurare la resistenza di campioni sottili (secondo la teoria di van der Pauw). La conclusione a cui possiamo giungere è che il valore sperimentale di conduttività (dell'ordine di $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) risulta inferiore di diversi ordini alle stime teoriche ($\sigma \approx 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ con il modello di Wallace, $\sigma \approx 10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ allo stato dell'arte) e che aumentando la temperatura della schiuma le misure non mostrano la crescita di conduttività con la pendenza prevista, dell'ordine di $10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Questo indica che il trasporto dei portatori di carica in una struttura complessa e ricca di difetti cristallini e di impurità contaminanti come quella del grafene 3D non è trattabile con la descrizione del foglio di grafene e che quindi è necessario approfondire il modello con le opportune correzioni per tenere conto degli effetti dovuti alla complessità e alla non idealità della schiuma. In ogni caso, dall'analisi dei campioni sintetizzati su substrati diversi ed utilizzando parametri differenti, possiamo comprendere come alcune tecniche migliorino la conduttività delle *foam*: in particolare la sintesi su schiuma di nanoparticelle di Ni/NiO è la più promettente per la realizzazione di materiali conduttivi a base grafene (il grafene depositato su tale substrato ha conduttività più che doppia rispetto a quello cresciuto su schiume di nichel). Infine l'ultima prova qualitativa sul composto grafene/PDMS, che ha mostrato come le proprietà elettriche del materiale vengano modificate da sollecitazioni meccaniche (la resistenza del campione cresce sia in trazione che in pressione), getta luce su una possibile direzione di ricerca per le applicazioni del grafene nel campo della sensoristica fisica.

Appendice A

Calcolo dello spessore dei campioni

Per stimare il valore dello spessore delle schiume impiegato per ricavare le loro proprietà di resistività e conduttività abbiamo fatto ricorso alle immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM), come quella visibile in figura A.1 in cui è mostrata la distanza tra due punti scelti come confini della schiuma di nanoparticelle.

Poiché l'operatore che utilizza il microscopio nel decidere i punti tra i quali calcolare la distanza introduce una importante fonte d'errore molto difficile da trattare in modo rigoroso e che, insieme alla risoluzione dello strumento, concorre all'incertezza sulla misura, abbiamo deciso di calcolare lo spessore w da differenti immagini fornite dal SEM relative a differenti zone dei campioni e di ricavare poi la media di questi dati, associandovi la deviazione standard della media. Ipotizziamo quindi che la fonte d'errore principale da prendere in considerazione sia quella data dall'irregolarità della struttura, per cui le schiume non hanno spessore costante bensì variabile da un punto all'altro dei campioni. Di seguito, nelle tabelle A.1, A.2 e A.3, riportiamo la serie di misure di spessore ottenute dall'analisi delle immagini al microscopio elettronico. Elaborando tali dati ricaviamo i valori dello spessore dei tre campioni e gli errori associati, poi utilizzati nel calcolo della resistività:

1. campione SGF16009: $w=(0.031\pm 0.002)\text{cm}$;
2. campione SGF16005: $w=(0.112\pm 0.003)\text{cm}$;
3. campione SG15082: $w=(0.036\pm 0.004)\text{cm}$.

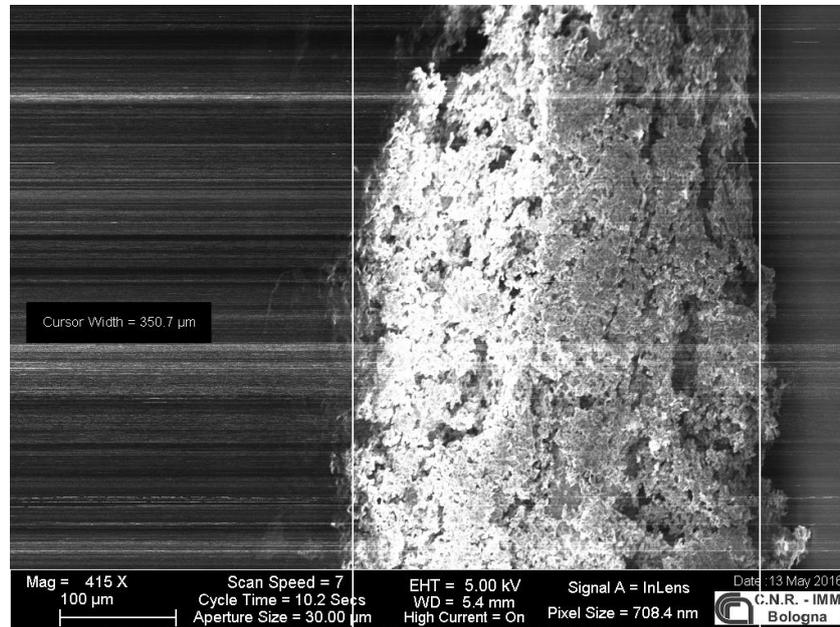


Figura A.1: Immagine al SEM della *foam* di grafene ottenuta da una schiuma di nanoparticelle Ni/NiO di cui è stato stimato lo spessore. La natura isolante del substrato su cui vengono posti i campioni all'interno del microscopio provoca un effetto di *charging* del supporto che disturba l'immagine a causa della repulsione degli elettroni del fascio e rende difficile ottenerne una di alta qualità.

N° misura	Spessore w (cm)
1	0.02426
2	0.03779
3	0.03235
4	0.02713
5	0.03242

Tabella A.1: Misure di spessore al SEM per la schiuma di grafene sottile SGF16009.

N° misura	Spessore w (cm)
1	0.1002
2	0.1182
3	0.1118
4	0.1101
5	0.1068
6	0.1200
7	0.1197

Tabella A.2: Misure di spessore al SEM per la schiuma di grafene spesso SGF16005.

N° misura	Spessore w (cm)
1	0.04118
2	0.01953
3	0.01671
4	0.01518
5	0.04461
6	0.03507
7	0.05854
8	0.05031
9	0.03068
10	0.04108
11	0.04106

Tabella A.3: Misure di spessore al SEM per la schiuma di grafene da nanoparticelle di Ni/NiO SG15082.

Bibliografia

- [1] W. Choi, J.-W. Lee, *Graphene: synthesis and applications*, Crc Press, capp. 1-2 (2012).
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks/Cole (1976).
- [3] F. Ortolani, *Appunti di Teoria Quantistica della Materia*, dispense (2016).
- [4] P.R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. vol.71, n.9 (1947).
- [5] E.H. Hwang et al., Physical Review B77, 195412 (2008).
- [6] J.-H. Chen et al., Nature Nanotech Vol.3, pag.206 (2008).
- [7] J. Tworzydło et al., Phys. Rev. Lett. 96, 246802 (2006).
- [8] M.I. Katsnelson, Eur. Phys. J. B 51, 157-160 (2006).
- [9] K.S. Novoselov, A.K. Geim et al., Nature 438, 197-200 (2005).
- [10] W. Chen et al., Journal of Power Sources 225, 251-256 (2013).
- [11] G. Chen et al., Applied Surface Science 311, 808–815 (2014).
- [12] W. Wang et al., Nano Energy 2, 294–303 (2013).
- [13] B.H. Min et al., Carbon 80, 446-452 (2014).
- [14] E. Singh et al., Small 9, No.1, 75–80 (2013).
- [15] Y. Ma et al., Biosensors and Bioelectronics 59, 384–388 (2014).
- [16] B. Tang et al., Journal of Power Sources 234, 60-68 (2013).
- [17] F. Yavari et al., Scientific Reports 1, 166 (2011).
- [18] L.J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Res. Repts 13, 1-9 (1958).

- [19] *Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors*, Annual Book of ASTM Standards, vol.5, sez.10 (1999).
- [20] M.B.Heaney, *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, ed. J.G.Webster, CRC Press LLC, cap. 7 (2004).
- [21] Z. Chen et al., *Nat Mater* 10, 424-428 (2011).
- [22] J.-S. Lee et al., *ACS Nano* 7, 6047-6055 (2013).
- [23] I.K. Moon et al., *Advanced Functional Materials* 25, 6976–6984 (2015).
- [24] J. Sha et al., *ACS Nano* 10, 1411-1416 (2016).

Ringraziamenti

Al termine di questo lavoro non posso che ringraziare l'IMM di Bologna per avermi accolta ed accompagnata nell'attività di tesi. Grazie per la grande disponibilità e per l'attenzione con cui sono stata seguita e per avermi fatto conoscere un vero laboratorio di ricerca. Tengo a ringraziare in modo particolare il Prof. Cristian Degli Esposti Boschi, mio relatore, la Dott.ssa Meganne Christian e la Dott.ssa Rita Rizzoli, mie correlatrici, il Dott. Vittorio Morandi e la Dott.ssa Martina Pittori.

Tutta la mia gratitudine va anche alla mia famiglia e ai miei amici, specialmente a quelli che hanno condiviso con me questi tre anni del corso di Laurea in Fisica, perché se ho portato a compimento questo percorso lo devo alla vicinanza di ognuno di loro.