



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA



Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione  
Corso di laurea in ingegneria elettronica

# Caratteristiche del Grafene e Relative Applicazioni in Ambito Elettronico

*Relatore*

CH.MO. PROF. MATTEO MENEGHINI

*Laureando*

LORENZO DE PAOLI

Anno accademico 2022-2023

Data di laurea 21/11/2023

## Sommario

Il grafene è un materiale innovativo derivato dal carbonio che ha lo spessore di un atomo, la resistenza teorica del diamante e la flessibilità della plastica. A partire dalla sua scoperta, avvenuta non più di una ventina di anni fa, è stato oggetto di studio da parte di diversi team di ricerca. Grazie alla sua struttura ad esagoni possiede delle incredibili proprietà elettriche oltre che meccaniche le quali promettono grandi innovazioni in tutti i settori della scienza e della tecnica, soprattutto nel campo delle energie rinnovabili, dell'elettronica indossabile e dei sensori per scopi industriali e medicali.

In questo documento sono discussi i vari metodi di produzione e le proprietà di questo materiale, con particolare attenzione alle caratteristiche elettriche di conduzione. È poi proposta una breve trattazione sugli impatti ambientali e tossicologici legati al grafene e ai suoi metodi di produzione. Infine vengono presentate alcune delle principali applicazioni nell'ambito dell'elettronica.

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
1.1	I limiti dell'attuale tecnologia al silicio . . . . .	5
1.2	Possibili alternative al silicio . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Che cos'è il grafene</b>	<b>9</b>
2.1	Tipologia di materiale . . . . .	10
2.2	Modalità di produzione . . . . .	11
2.2.1	Grafene prodotto dalla grafite . . . . .	11
2.2.2	Grafene prodotto da fonti non grafitiche . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Caratteristiche del grafene</b>	<b>19</b>
3.1	Caratteristiche elettriche . . . . .	19
3.2	Caratteristiche meccaniche . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Impatti ambientali e tossicologici del grafene</b>	<b>27</b>
4.1	Impatto ambientale . . . . .	28
4.2	Impatto tossicologico . . . . .	28
<b>5</b>	<b>Applicazioni del grafene</b>	<b>31</b>
5.1	Transistor al grafene . . . . .	31
5.2	Biosensori . . . . .	34
5.3	Supercondensatori di grafene . . . . .	35
5.4	Sensori ottici . . . . .	38
<b>6</b>	<b>Conclusioni e possibili prospettive future</b>	<b>41</b>



# Capitolo 1

## Introduzione

### 1.1 I limiti dell'attuale tecnologia al silicio

Al giorno d'oggi le compagnie produttrici di semiconduttori si trovano in una situazione difficile. La progressiva innovazione del silicio ha permesso all'industria di generare costanti miglioramenti delle prestazioni dei dispositivi e un conseguente aumento dei profitti.

Tuttavia questo miglioramento sta giungendo ad una fase di saturazione e molte aziende stanno valutando nuove alternative al silicio per la produzione dei semiconduttori. Tra le varie opzioni che la ricerca offre, il grafene sembra quella più promettente, con un potenziale in grado di eguagliare e superare le prestazioni offerte dal silicio.

Si tratta però di un materiale ancora poco conosciuto e che necessita di ulteriori anni di ricerca. Si ipotizza infatti che la commercializzazione del materiale possa richiedere fino a 25 anni.

La necessità dell'utilizzo di nuove tecnologie risiede nel fatto che negli ultimi anni l'andamento del miglioramento delle prestazioni delle tecnologie al silicio è notevolmente rallentato.

Come si evince dal grafico sotto riportato (Figura 1.1) preso da uno studio condotto dalla Greekbench Android benchmark, l'aumento delle prestazioni di pc e smartphone sta diminuendo e la differenza tra i vantaggi offerti da una tecnologia più recente e una meno recente sta diventando sempre più sottile.

Tutto ciò è dovuto al fatto che si sta raggiungendo un limite fisico nella realizzazione dei semiconduttori oltre il quale non è più possibile andare.

Questi limiti sono identificati in due fattori tra loro correlati:

- la progressiva riduzione delle dimensioni dei dispositivi a semiconduttore (es. transistor)
- limiti nella strumentazione per la fabbricazione di strutture a semiconduttore

Il primo è legato al fatto che più si riducono le dimensioni dei semiconduttori, in special modo le larghezze di canale, più i dispositivi risentono degli effetti quantistici legati alla natura ondulatoria degli elettroni, per esempio l'effetto tunnel, o degli effetti legati a perdite o dispersioni di calore.

Il secondo fattore è legato invece alla strumentazione, ai metodi e ai macchinari utilizzati per la realizzazione di chip a semiconduttore tramite incisione fotolitografica.

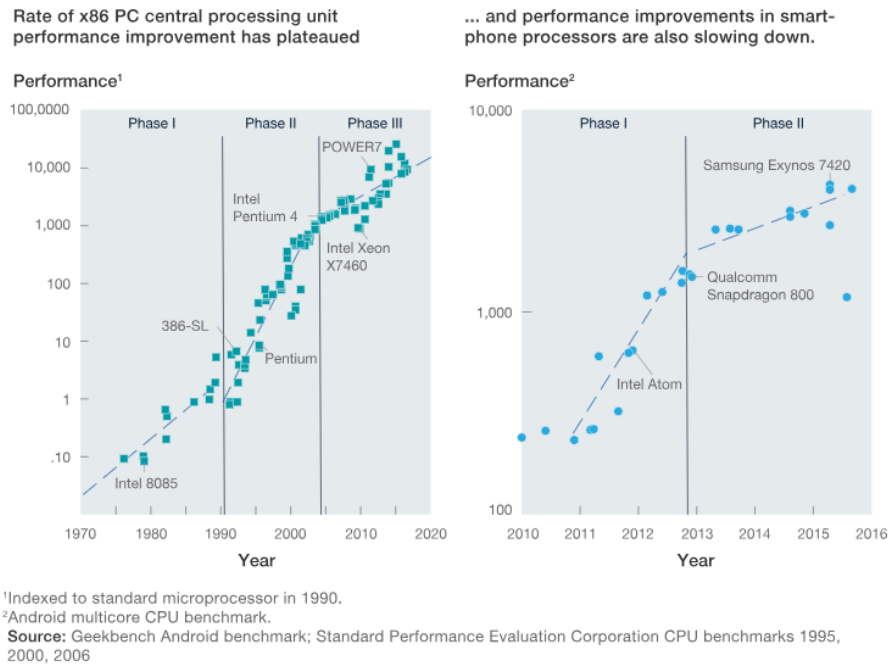


Figura 1.1: Andamento nel corso degli anni delle performance dei processori per pc (a sinistra) e per smartphones (a destra)

Questa situazione sta portando molte aziende specializzate nel settore a ricercare nuovi materiali che possano sostituire o colmare le lacune del silicio, portando allo stesso tempo un netto miglioramento delle prestazioni.

## 1.2 Possibili alternative al silicio

Come possibili sostituti del silicio i ricercatori hanno trovato diversi materiali che sembrano promettere una riduzione a livello atomico dei semiconduttori e allo stesso tempo un aumento delle prestazioni. Tra questi sono stati individuati in particolare: il Silicene, il Germanene, il Fosforene ed il Grafene.

Quello che però sembra offrire un maggior potenziale è il Grafene. Si tratta di un materiale che offre delle potenzialità molto elevate, superiori a quelle del silicio, ma che allo stesso tempo presenta delle problematiche o limitazioni tali per cui non possa ancora essere usato come semiconduttore.

Uno studio condotto dalla McKinsey & Company, società multinazionale di consulenza strategica, ha individuato le 4 principali problematiche che limitano la diffusione del grafene in ambito elettronico, due di carattere tecnico e due di carattere industriale.

Dal punto di vista tecnico il grafene presenta delle limitazioni per quanto riguarda l'assenza di un band-gap e la difficile compatibilità con i dispositivi CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) esistenti. A causa della sua incredibile conducibilità (circa 250 volte superiore a quella del silicio) il grafene non presenta un band-gap, il che rende questo materiale di difficile utilizzo come semiconduttore.

Dal punto di vista industriale lo sviluppo e lo studio del grafene sono notevolmente rallentati a causa di un mercato che sta ancora investendo molto sul miglioramento delle prestazioni silicio.

	Development	Examples	Key advantages	Key disadvantages
22 nm Traditional scaling	Alternative computing platforms	<ul style="list-style-type: none"> <li>Graphics processing unit-based computing</li> <li>Field-programmable gate array-based computing</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Large performance gains for specific applications</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Requires paradigm shift for OS developers to run on these platforms</li> </ul>
10 nm Limits of CMOS	Application-specific designs	<ul style="list-style-type: none"> <li>Apple's A9 chip</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Large performance gains for specific applications</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Expensive to execute for small volumes</li> </ul>
Quantum effects	Advanced designs for silicon	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistive random-access memory</li> <li>3-D geometries</li> <li>Fin Field Effect Transistor</li> <li>III-V semiconductors</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Affected over 50+ years of silicon-based electronics development</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Requires more complex designs and fab</li> </ul>
Atomic limit	Exotic new materials	<ul style="list-style-type: none"> <li>Graphene</li> <li>MoS<sub>2</sub>,<sup>1</sup> silicene, germanene, and black phosphorus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Supports new generation of electronics</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>R&amp;D and capex intensive</li> <li>Risk of unknown hurdles at scale-up</li> </ul>

<sup>1</sup>Molybdenum disulfide.

Figura 1.2: Potenzialità delle tecnologie man mano che si riducono le dimensioni dei componenti

Si stima che l'introduzione di questo materiale innovativo nei dispositivi elettronici avverrà gradualmente e si dividerà in tre macro fasi:

- potenziamento delle tecnologie al silicio (5-10 anni)
- sostituzione del silicio (10-25 anni)
- rivoluzione dell'elettronica

La prima fase consisterà in una integrazione del grafene nelle tecnologie al silicio (come in parte sta già accadendo al fine di migliorare l'affidabilità e le prestazioni delle interconnessioni in rame o nei transistor per evitare la dispersione degli ioni e riducendo di conseguenza la percentuale di guasto dei dispositivi).

La seconda avrà l'obiettivo di sostituire il silicio in tutte le applicazioni a semiconduttori (specialmente le tecnologie CMOS) con particolare attenzione alla riduzione delle dimensioni dei componenti.

Infine la terza fase prevede di sfruttare tutti i vantaggi legati al grafene, realizzando nuove tecnologie e dispositivi ad alte prestazioni (es. transistor al grafene, molto più performanti degli attuali transistor al silicio, display ad alte prestazioni pieghevoli, sensori indossabili più sottili confortevoli, ecc...).

Nei seguenti capitoli si vuole realizzare uno studio sulle qualità e potenzialità del grafene in ambito elettronico, analizzando prima le caratteristiche del materiale, le sue proprietà fisiche e chimiche; descrivendo poi le procedure per la realizzazione e infine le applicazioni nell'elettronica.



## Capitolo 2

### Che cos'è il grafene

Il grafene è un materiale derivato dalla grafite costituito da un unico singolo layer di atomi. È stato ufficialmente scoperto e studiato a partire dal 2004 da Andre Geim e Konstantin Novoselov dell'università Manchester, i quali vinsero anche un premio Nobel per la scoperta del materiale.

I due ricercatori stavano cercando di ottenere uno strato il più sottile possibile di grafite e, per farlo, iniziarono ad asportare materiale da polvere di grafite usando del semplice nastro adesivo. Ad ogni passaggio parte della polvere veniva asportata, fino a ottenere un singolo strato di atomi di carbonio che, in seguito, venne identificato come grafene. Questo fu anche il primo metodo conosciuto/sviluppato per la produzione di questo innovativo materiale.

La scoperta del grafene in realtà risale a molto tempo prima. Venne osservato per la prima volta nel 1962, ma a causa della strumentazione dell'epoca, non ne vennero comprese le potenzialità fino alla scoperta di Geim e Novoselov.

La caratteristica principale di questo materiale è quella di essere composto da un singolo strato di atomi di carbonio che formano un reticolo esagonale, ed è proprio questa struttura che gli fornisce delle incredibili qualità meccaniche ed elettriche.

Tra le principali ci sono:

- Alta resistenza (soprattutto alla trazione)
- Elevata rigidità (possiede infatti un modulo di Young pari a circa 1 TPa)
- Leggerezza (legata al fatto di essere un singolo strato di atomi)
- Elevata conducibilità termica (permette una dissipazione del calore molto efficace)
- Flessibilità (nonostante l'elevata resistenza e rigidità può essere piegato e deformato senza rompersi)
- Alta conducibilità elettrica
- Bassa densità e spessore atomico

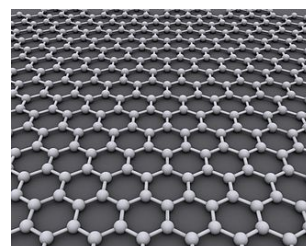


Figura 2.1: Struttura esagonale mono-layer del grafene

Queste proprietà lo rendono una risorsa preziosa in una vasta gamma di settori, dall'elettronica avanzata alla nanotecnologia, dai materiali compositi alle applicazioni in campo medico.

Tuttavia, è importante notare che la produzione e la manipolazione del grafene a livello industriale rimangono sfide significative da superare.

## 2.1 Tipologia di materiale

Come inizialmente accennato il grafene è un allotropo del carbonio costituito da un singolo strato di atomi disposti in una nanostruttura a reticolo esagonale.

Il nome deriva da "grafite" (dal greco  $\gamma\rho\acute{\alpha}\phi\omega$  (grafo) che significa "io scrivo") e dal suffisso -ene, che indica la presenza di un reticolo esagonale a nido d'ape formato da legami covalenti di tipo "carbonio-carbonio" (C-C) che danno origine ad una struttura detta  $sp^2$  ibrida, caratterizzata da atomi che si dispongono a formare esagoni con angoli di  $120^\circ$ , con lunghezza di legame molecolare di 0,142 nanometri. Uno strato ideale di grafene è costituito esclusivamente da celle esagonali. In presenza di imperfezioni (pentagoni o ettagoni invece degli esagoni), la struttura si deforma e assume nomi diversi in base alle caratteristiche. Ad esempio, in presenza di una cella pentagonale isolata, lo strato planare di grafene si deforma fino ad assumere una forma conica; se invece le strutture pentagonali sono 12 si ha un fullerene, ossia molecole tridimensionali che assumono una struttura sferica o ad ellissoide. L'inserimento controllato di celle pentagonali o ettagonali permette la realizzazione di strutture molto complesse, come i fullereni o i nanotubi di carbonio, definiti anche "cilindri di grafene".



Figura 2.2: Configurazione elettronica del carbonio

La IUPAC (Unione Internazionale per la Chimica Pura e Applicata) raccomanda di utilizzare il nome "grafite" per il materiale tridimensionale e "grafene" solo quando si parla delle reazioni, delle relazioni strutturali o di altre proprietà dei singoli strati.

La struttura atomica di questo materiale si basa su legami  $\sigma$  e legami  $\pi$  (vedi figura 2.4). Tre dei 4 elettroni più esterni dell'atomo di carbonio occupano orbitali ibridi  $sp^2$  (combinazione di orbitali s,  $p_x$  e  $p_y$ ), che vengono condivisi con i tre atomi più vicini dando vita a legami  $\sigma$ , ossia legami nei quali due atomi mettono in condivisione un elettrone ciascuno (elettroni con spin opposti) realizzando una sovrapposizione tra l'orbitale di un atomo e l'orbitale dell'altro atomo.

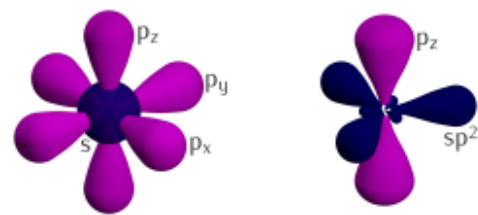
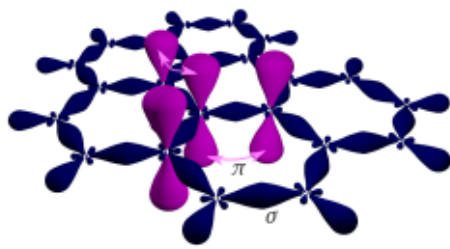
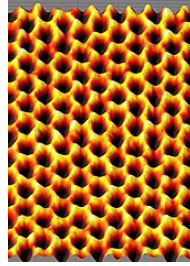


Figura 2.3: Forma ibridata dell'atomo  $sp^2$

Il restante elettrone del guscio esterno occupa un orbitale  $p_z$  orientato perpendicolarmente al piano realizzando un legame  $\pi$ , responsabile della maggior parte delle proprietà elettroniche del grafene.

(a) Struttura a legami  $\sigma$  e  $\pi$ 

(b) Struttura grafene al microscopio elettronico

Figura 2.4: Struttura atomica teorica del grafene (a) e vista al microscopio (b)

## 2.2 Modalità di produzione

La sintesi del grafene è tuttora un grande problema nella ricerca e sviluppo di questo materiale. Sebbene esistano diversi metodi con costi e rendimenti differenti, questi pongono ancora delle limitazioni allo studio delle applicazioni al grafene. Allo stato attuale i metodi di produzione sono ancora troppo costosi per la produzione per un uso commerciale, ma la ricerca sta facendo notevoli progressi soprattutto in merito a metodi di sintesi che promettono di alimentare la disponibilità del grafene non solo come materiale di ricerca, ma anche come prodotto nei dispositivi di uso quotidiano.

Esistono due principali strade da seguire per la sintesi del grafene: sintesi a partire dalla grafite e sintesi a partire da altre fonti, come i metodi di crescita epitassiale e CVD.

Nei seguenti paragrafi si vuole dare una panoramica dei possibili metodi utilizzabili per la produzione del grafene, analizzando vantaggi e svantaggi di ciascuno.

### 2.2.1 Grafene prodotto dalla grafite

Essendo il grafene una sottounità della grafite, il metodo di sintesi più semplice ed intuitivo si basa sull'estrazione diretta dalla grafite. Esistono 2 tipologie di grafite: naturale e sintetica.

La prima è di altissima qualità e possiede domini cristallini singoli con dimensioni nel piano superiori a 1 mm e, di conseguenza, i fogli di grafene monostrato ottenuti da fonti naturali sono di eccezionale qualità cristallina. Questo permette di migliorare le prestazioni dei dispositivi elettronici nei quali è inserito. Tuttavia questo tipo di materiale è assai difficile da lavorare e per questo motivo spesso si sceglie di utilizzare della grafite sintetica di grandi dimensioni, ossia la grafite pirolitica altamente ordinata (HOPG) e la grafite di Kish.

L'HOPG è ottenuto dalla decomposizione termica di idrocarburi sotto pressione. Questo processo produce cristalli di grafite molto più spessi della grafite naturale, rendendo il materiale molto più facile da maneggiare ed esfoliare. Tuttavia, i domini cristallini nel piano tendono ad essere molto più piccoli rispetto alla grafite naturale, dell'ordine di 1  $\mu\text{m}$ . La facilità di lavorazione va a discapito delle prestazioni elettroniche e fotoniche. Si otterranno dunque dei dispositivi più facili da lavorare e da produrre, ma di qualità inferiore rispetto ai dispositivi ottenuti dalla grafite naturale.

L'attuale sfida dei ricercatori è riuscire a produrre grafene monocristallino di grandi dimensioni a partire da grafite sintetica, cercando comunque di conferire le stesse proprietà della grafite naturale. Risultati recenti dimostrano che la crescita del grafene di origine

sintetica ha superato le dimensioni della cristallinità naturale, producendo cristalli larghi circa 1 cm.

Una volta ottenuto un campione di grafite di alta qualità è necessario estrarne il grafene. Esistono diversi processi che permettono di ottenere risultati soddisfacenti che si differenziano per le procedure e i costi di realizzazione. I principali sono:

- Scissione micromeccanica ed esfoliazione
- Scissione chimica ed esfoliazione
- Composti di intercalazione della grafite
- Fluoruro di grafite

### Scissione micromeccanica (Metodo dello scotch)

Uno dei metodi più semplici per ottenere questo materiale venne utilizzato già nel 2004 da Andre Geim e Konstantin Novoselov per effettuare le misurazioni elettroniche effettuate sul grafene a singolo e a pochi strati.

I due ricercatori si sono affidati ad una tecnica già conosciuta nell'ambito della ricerca che prende il nome di scissione micromeccanica, o più semplicemente, il metodo dello scotch.

La scissione della grafite e di altri cristalli anatomicamente piatti non era una novità, ma Geim e Novoselov si resero conto che gli strati o layer ottenuti mediante questo metodo potevano essere ulteriormente scissi in campioni sempre più sottili, fino ad ottenere un singolo strato di grafene, ossia un layer monoatomico. Questo permise di effettuare le prime scoperte sulle qualità del materiale, quali l'effetto Hall quantistico che ha permesso di comprendere il comportamento dirac-fermionico dei portatori di carica nel grafene.

Questo tipo di metodo è molto semplice da realizzare e non necessita di attrezzature specializzate. Un pezzo di nastro adesivo viene attaccato ad un pezzo di grafite e successivamente staccato. Questo presenta sulla superficie uno strato di grafite. Si attacca poi un altro pezzo di scotch a quello appena utilizzato e poi si separano, ottenendo sulle due superfici degli strati di grafite più sottili dei precedenti. Proseguendo iterativamente si può ottenere uno strato pluriatomico di grafite, grafene a più layer, o addirittura uno strato monoatomico di grafite, il grafene.

Una volta ottenuto lo strato, lo si applica su un substrato di ossido di silicio  $SiO_2$  grazie al quale sarà possibile eseguire ulteriori lavorazioni riuscendo a realizzare dispositivi a fogli di grafene. Si tratta quindi

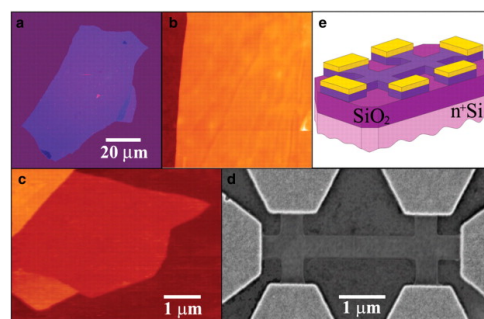


Figura 2.5: a), b), c) Immagine al microscopio ottico del grafene multistrato scisso dalla grafite sfusa con il "metodo dello scotch". d), e) Dispositivo utilizzato da Geim e Novoselov per i loro studi sull'effetto del campo elettrico nel grafene.

### Solid phase methods

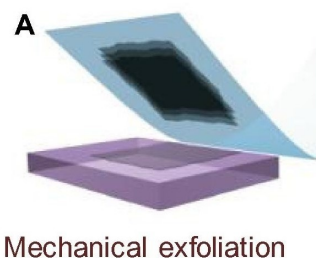


Figura 2.6: Illustrazione schematica dell'esfoliazione meccanica in fase solida

di un metodo molto semplice e che fornisce cristalli di grafene di qualità molto alta, ma che richiede grande pazienza e precisione, soprattutto se si vogliono ottenere strati monoatomici di materiale.

Successivamente alle pubblicazioni di Geim e Novolosev, numerosi gruppi di ricerca iniziarono ad utilizzare questo metodo per produrre strati di grafene al fine di realizzare dei dispositivi.

Tuttavia, una volta comprese le potenzialità di questo materiale, i ricercatori si resero conto che con questo metodo assai semplice, non si era in grado di soddisfare la domanda futura. Si iniziarono quindi a ricercare ulteriori metodi per la produzione del grafene.

### Esfoliazione (meccanica) in fase liquida (LPE)

Un'alternativa molto interessante al metodo appena discusso è l'esfoliazione meccanica tramite ultrasuoni di pezzi di grafite immersi in acqua o solventi.

Si tratta di un metodo relativamente semplice che permette di produrre grafene di buona qualità e soprattutto su larga scala. Questo tipo di processo si basa sulla sonicazione o miscelazione ad alto taglio di grafite dispersa in un mezzo liquido, seguita poi da centrifugazione. Esistono 2 metodi principali per eseguire l'esfoliazione in fase liquida:

- Miscelazione con acqua e tensioattivi e successiva sonicazione
- Sonicazione in un solvente

Entrambi i metodi sono utilizzati dai ricercatori per esfoliare singoli fogli di grafene dalla grafite sfusa, polvere di grafite.

Successivamente si può effettuare una centrifugazione al fine di rimuovere i pezzi di grafite non esfoliati.

L'utilizzo di solventi rappresenta tuttavia un problema in questi processi, sia per quanto riguarda i costi di acquisto e smaltimento, sia soprattutto per quanto riguarda l'impatto ambientale. Per questo motivo sempre più aziende si stanno specializzando nella realizzazione di macchinari che permettano di eseguire l'esfoliazione utilizzando unicamente ultrasuoni e acqua.

Gli attuali macchinari in dotazione ai ricercatori sfruttano delle onde ultrasoniche ad alta potenza a 24kHz che unite ad un impasto di polvere di grafite e acqua (e in alcuni casi solventi) generano delle pressioni e delle forze di taglio che riescono a delaminare i singoli fogli di grafene (disperdendo i "fiocchi" nella soluzione.)

Nonostante questo sistema sia molto più efficiente del precedente, non è sufficiente ai fini commerciali; infatti la più alta concentrazione di grafene a pochi strati che si può ottenere è inferiore a 0,1 mg/mL di solvente. L'esfoliazione meccanica, sia tramite scotch, sia tramite liquido, rimane comunque uno dei metodi migliori per isolare domini monocristallini di relativamente grandi dimensioni.

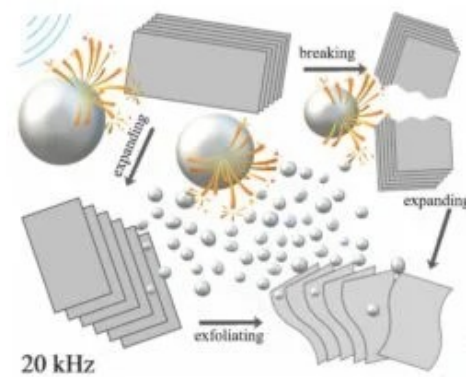


Figura 2.7: Processo di esfoliazione meccanica a fase liquida



Figura 2.8: Dispersore a ultrasuoni per l'esfoliazione del grafene

Utilizzando l'HOPG, è possibile isolare singoli cristalli bidimensionali di grafene con lunghezze dell'ordine dei micrometri e campioni policristallini dell'ordine dei centimetri. Con la grafite naturale, il dominio del singolo cristallo può estendersi fino a millimetri. Entrambi i processi consentono inoltre di mantenere un'elevata purezza dei cristalli che è fondamentale per costruire un'elettronica dalle prestazioni estremamente elevate.

Tuttavia, l'estensione spaziale dei fogli di grafene che si riescono ad ottenere è limitata alle dimensioni cristalline del materiale di partenza in grafite, cioè pochi centimetri di grafene policristallino continuo utilizzando HOPG come materiale di partenza, non sufficienti in ottica di produzione su grande scala. Pertanto, la sintesi di campioni di grafene di grandi dimensioni utilizzando l'esfoliazione meccanica è fuori questione.

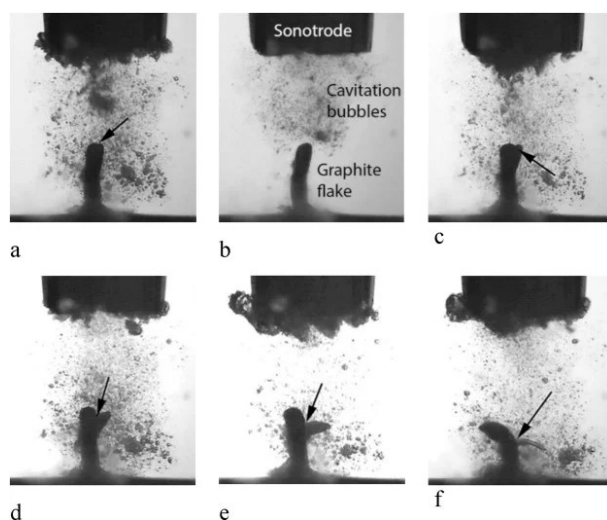


Figura 2.9: Sequenza ad alta velocità (da a a f) di fotogrammi che illustrano l'esfoliazione sono-meccanica di un fiocco di grafite in acqua utilizzando l'UP200s, un ultrasuonatore a 24 kHz. Le frecce mostrano il luogo della spaccatura (esfoliazione) con le bolle di cavitazione che penetrano nella spaccatura

### Scissione chimica ed esfoliazione: Ossido di grafite

Per la produzione del grafene in larga scala i ricercatori hanno individuato un metodo più efficiente e dal costo nettamente più basso, ossia l'ossidazione della grafite. Si tratta del metodo attualmente più economico per esfoliare la grafite sfusa a poche specie e a strato singolo, dalla quale è poi possibile ottenere del grafene tramite riduzione. In questo processo l'elemento fondamentale è l'ossido di grafene (GO), un composto di colore nero opaco contenente ossigeno, carbonio e in misura minore idrogeno, ottenuto ossidando la grafite.

Esistono principalmente 3 modi per ottenerlo: l'uso di un agente ossidante, di una cella elettrolitica o di una torcia al plasma.

Nonostante sia un composto già ampiamente conosciuto le sue applicazioni nell'ambito elettronico sono state scoperte solo successivamente alla scoperta del grafene. Anche in questo caso, una volta ottenuto l'ossido di grafite è necessario procedere all'esfoliazione tramite sonicazione proseguendo poi con una centrifugazione. Il risultato di questa operazione è colloidale e contiene fogli di ossido di grafene a pochi strati o monostrato e può essere utilizzato direttamente oppure colato su un substrato per un'ulteriore lavorazione.

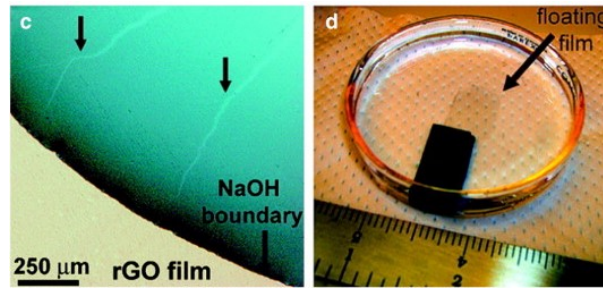


Figura 2.10: (c) Immagine al microscopio ottico della delaminazione del film rGO dal suo substrato. (d) Film flottante rGO pronto per il trasferimento su un substrato arbitrario

La riduzione del GO (rGO) permette di rimuovere i gruppi ossigenati dallo stesso, ripristinando la struttura bidimensionale tipica del grafene. Esistono 3 modalità per ridurre l'ossido di grafene:

- Riduzione chimica (tramite idrazina)
- Riduzione elettrochimica
- Riduzione a basse temperature

Questo processo di ossidazione e successiva riduzione, tuttavia, genera impurità che non sono sempre possibili da eliminare. A causa di questo effetto il grafene prodotto presenta dei difetti, questo viene spesso definito rGO, che fanno degradare le incredibili capacità di conduzione di questo materiale.

Questo porta i ricercatori a domandarsi se effettivamente vale la pena percorrere una strada più costosa ma che permetta di sfruttare al massimo, o quasi, tutte le qualità di questo materiale. Tuttavia per applicazioni dove non è richiesta una conducibilità elevata, ad esempio nei materiali compositi, l'rGO rimane un materiale molto promettente permettendo di sfruttare la sua resistenza meccanica e le sue proprietà termiche (es: risonatori o purificatori di acqua).

In generale nei metodi appena visti la limitazione più grande sta nelle limitate dimensioni del cristallo di partenza. Pertanto, al fine di ottenere grafene di grandi dimensioni da utilizzare, ad esempio, in display elettronici flessibili, dobbiamo rivolgerci a metodi in cui non siamo limitati dalle dimensioni intrinseche di un singolo cristallo di grafite.

### 2.2.2 Grafene prodotto da fonti non grafite

In questo caso la produzione del materiale non si basa più su trattamenti effettuati direttamente su cristalli di grafite, ma bensì si basa su particolari lavorazioni o reazioni che coinvolgono gli atomi di carbonio e altri materiali semiconduttori.

#### Crescita epitassiale su carburo di silicio (SiC)

Questo processo venne brevettato nel 1893 da Edward Goodrich Acheson, il quale scoprì che se durante il processo di produzione del carburo di silicio questo veniva riscaldato a temperature superiori ai 4000°C il silicio sublimava dall'esterno verso l'interno producendo un nucleo di carburo di silicio con un guscio di grafite come intermedio, dal quale poteva esser ricavata della grafite cristallina pura.

Successivamente ad alcune scoperte fatte nel 1990 riguardo a nuove specie di carbonio, sempre più ricercatori hanno iniziato a rivisitare il processo di Acheson con l'obiettivo di trovare un metodo per la produzione di film di carbonio quasi bidimensionali. Utilizzando particolari tecniche di analisi come la microscopia a scansione tunneling (STM), la diffrazione elettronica a bassa energia (LEED) e la spettroscopia a perdita di energia degli elettroni (EELS), i ricercatori hanno notato lo svilupparsi di caratteristiche simili alla grafite quando i cristalli di SiC venivano riscaldati anche a soli 1000°C. Queste caratteristiche sono state attribuite alla formazione di strati mono e biatomici di grafene.

È stato dimostrato che, in determinate condizioni, lo strato ultrasottile di grafite su SiC era essenzialmente disaccoppiato dalla superficie del cristallo, creando la possibilità di isolare elettronicamente un singolo strato di grafene.

Questo metodo di produzione è uno dei più importanti e più utilizzati per la produzione del grafene. Infatti permette di generare cristalli di altissima qualità adatti alle applicazioni elettroniche che necessitano delle prestazioni più elevate. Inoltre, se opportunamente passivato, il substrato SiC non interagisce con lo strato di grafene e presenta un bandgap sufficientemente ampio da poter essere considerato un isolante a temperatura ambiente. Questa caratteristica rende possibile la creazione di elettronica di segnale direttamente sul SiC nel quale è stato fatto crescere il grafene.

Il principale svantaggio di questa tecnica è che richiede attrezzature e personale altamente specializzato. Pertanto, questa via di sintesi tende a produrre materiali piuttosto costosi. Tuttavia è una delle tecniche di produzione sulla quale la ricerca sta investendo più risorse e, se si riuscisse a perfezionare il procedimento riducendone i costi, le aziende potrebbero trovare redditizio produrre grafene in questo modo.

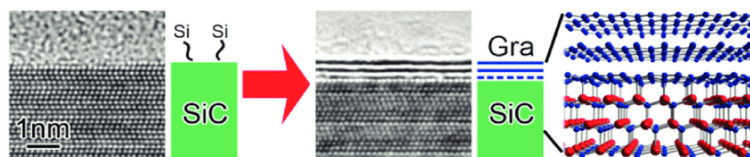


Figura 2.13: Processo di produzione di uno strato di grafene tramite crescita epitassiale su SiC

### Deposizione chimica da vapore (CVD)

Il metodo della deposizione chimica da vapore (CVD) è un interessante metodo per la produzione di fogli di grafene di grandi dimensioni. È il risultato di due piani di ricerca diversi che hanno raggiunto un unico obiettivo. Il primo piano di ricerca riguardava uno studio risalente anni Cinquanta sugli strati di fuliggine che si formavano su diversi tipi

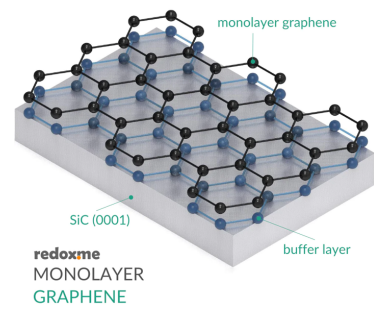


Figura 2.11: Esempio di crescita di grafene su SiC

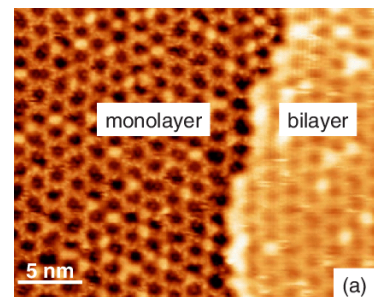
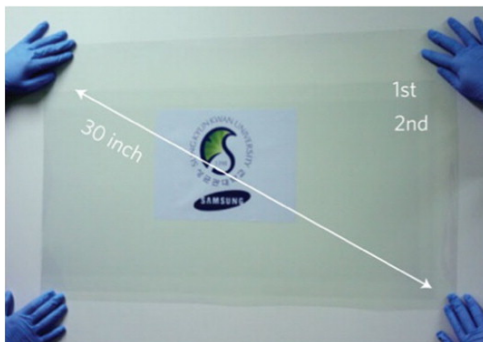


Figura 2.12: Strati di grafene monolayer e bilayer cresciuti su un substrato di carburo di silicio

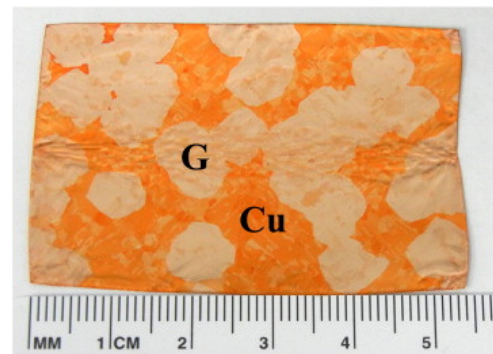
di superfici. I ricercatori scoprirono che le superfici metalliche, in particolare quelle del nichel, formano film di carbonio con cristalli singoli di dimensioni molto grandi.

Questo studio non ha portato grandi risultati fino agli anni '70, quando nel corso di esperimenti volti a determinare il meccanismo dell'alchilazione ad alta temperatura su superfici catalitiche, un gruppo di ricercatori scoprì che, quando gli idrocarburi venivano esposti a una superficie metallica riscaldata sotto vuoto, il metallo catalizzava la perdita di idrogeno e dissolveva il carbonio rimanente, formando uno strato di carburo metallico. Una volta che la temperatura scendeva, gli strati superficiali di carburo metallico si saturavano permettendo la formazione di grafene monostrato.

Successivamente alla scoperta del grafene nel 2004 da parte di Geim e Novoselov molti ricercatori hanno iniziato a studiare e perfezionare il metodo CVD. Una svolta fondamentale si è avuta nel 2009, quando si scoprì che la crescita del grafene sul rame era autolimitata a un singolo strato, tanto che è stato possibile far crescere fogli molto grandi (lunghezza laterale  $\approx 75$  cm) di grafene monostrato. Nel corso degli anni si è lavorato sempre di più con l'obiettivo di generare cristalli via via più grandi, mantenendo la qualità molto alta. A Gennaio del 2014 è stato prodotto il più grande cristallo singolo di grafene con un diametro di circa 1 cm.



(a) Due fogli di grafene ( $\sim 75$  cm) coltivato in CVD su un supporto polimerico PET. Si noti la trasparenza del grafene



(b) Immagine al microscopio ottico di un cristallo di grafene di diametro circa 1 cm

Figura 2.14: Grafene ottenuto tramite CVD

Nel corso degli anni questa tecnica ha permesso di ottenere cristalli singoli di grafene di grande superficie di qualità molto elevata. I fogli di grafene così prodotti possono essere impiegati anche in ambiti in cui è richiesta un'elettronica ad alte prestazioni. Le dimensioni dei fogli prodotti tramite CVD promettono di aprire la strada in settori quali i display attivi e l'elettronica organica trasparente. Infatti il grafene CVD è facilmente trasferibile e rende possibile la costruzione di fogli a doppi strati con qualsiasi angolo di torsione che possiedono interessanti proprietà optoelettroniche che i ricercatori stanno appena iniziando a esplorare. Rispetto al metodo del SiC permette di ridurre i tempi e i costi di produzione. Attualmente i ricercatori stanno studiando come potenziare ulteriormente questo metodo analizzando altri materiali che possano garantire maggiori prestazioni rispetto al rame.

Il grafene coltivato con CVD è attualmente una delle migliori opzioni che gli scienziati hanno a disposizione per l'elettronica e le applicazioni ottiche. Tuttavia, non è la tecnica

migliore per produrre grandi quantità di piastrelle di grafene sfuse, come nel caso dei materiali polimerici.

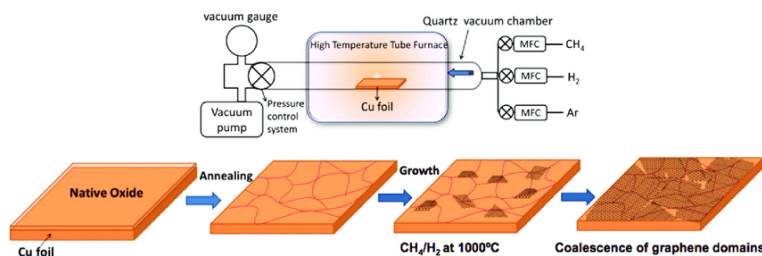


Figura 2.15: Processo di deposizione chimica a vapore di uno strato di grafene su substrato di rame

### Sintesi bottom-up di nanonastri di grafene

Infine uno dei metodi più recenti per la produzione del grafene si basa sull'utilizzo di tecniche chimiche per polimerizzare e ciclodidrogenare semplici precursori aromatici e ottenere così nanostrutture di grafene di precisione atomica. Questo tipo di processo è ancora in fase sperimentale ma promette delle aspettative molto buone in quanto permetterebbe, in via teorica, di controllare la formazione del materiale atomo per atomo.

In conclusione esistono molti metodi per la produzione del grafene che permettono di ottenere un materiale di qualità più o meno elevata e con dimensioni variabili in base alla tecnica utilizzata. Attualmente non è possibile trovare un metodo sicuramente migliore degli altri, poiché esistono diversi pro e contro per ciascuno. In via generale si può però fare la seguente distinzione tra grafene proveniente da fonti grafitiche e non. I metodi che rientrano nel primo gruppo riescono a produrre del materiale di qualità veramente elevata, ma purtroppo non permettono una produzione di layer di grandi dimensioni e per questo non possono essere utilizzati per produzioni su larga scala. I metodi che rientrano nella seconda categoria invece generano in media grafene di qualità inferiore rispetto a quello di origine grafitica, ma sono più compatibili per produzioni di massa. Vale quindi che al giorno d'oggi, in base all'utilizzo che se ne deve fare è possibile scegliere il processo più indicato.

# Capitolo 3

## Caratteristiche del grafene

### 3.1 Caratteristiche elettriche

Come già detto in precedenza il grafene è costituito da un reticolo esagonale in una forma  $sp^2$  ibrida, ossia formata da due tipi di legami covalenti. Ogni atomo presente in un foglio di grafene è connesso ai tre atomi più vicini tramite legami  $\sigma$  e da un legame  $\pi$  delocalizzato che permette di avere una banda di valenza che si estende a tutto il foglio. Questa banda è a contatto con la banda di conduzione, il che rende il grafene un semimetallo con caratteristiche particolari e meglio descritte da teorie relativistiche per particelle senza massa, come la teoria quantistica dei campi o la teoria delle stringhe. Normalmente nei semiconduttori le due bande sono separate tra loro da una banda proibita, definita "Band-Gap" che rappresenta un intervallo di energie che gli elettroni non possono assumere. Per effettuare ad esempio il passaggio dalla banda di valenza alla banda di conduzione gli elettroni devono quindi raggiungere un certo livello di energia tale per cui il "salto" risulti possibile, oltre alla necessaria presenza di spazi liberi nella banda di conduzione.

Per i metalli, invece, queste due bande sono sovrapposte tra loro e gli elettroni possono muoversi liberamente tra una e l'altra senza la necessità di acquisire ulteriore energia.

Nel caso dei semimetalli le due bande non sono separate da una banda proibita, ma allo stesso tempo non sono sovrapposte, facendo sì che il materiale abbia alcune delle proprietà dei metalli e alcune delle proprietà dei semiconduttori. Il fatto di essere un semimetallo fa sì che il grafene abbia una grandissima capacità di conduzione, come i metalli, ma possa essere usato anche come semiconduttore nel caso si riesca a creare un gap tra le due bande.

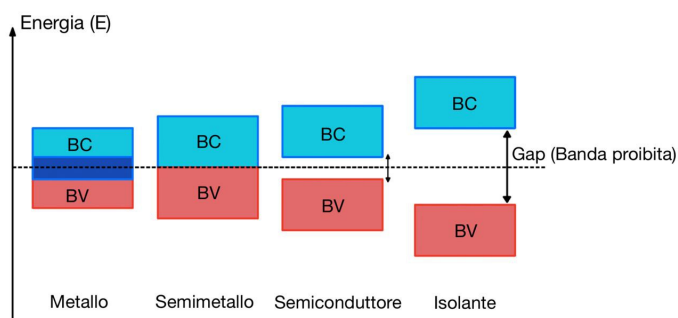


Figura 3.1: Modello a bande dei vari materiali

I punti di contatto tra le due bande vengono definiti "Punti di Dirac" e rappresentano una delle proprietà principali del grafene.

Questi punti sono localizzati ai vertici della zona di Brillouin esagonale (costruzione matematica che descrive le energie consentite degli elettroni in un cristallo), e sono divisi in due insiemi non equivalenti (K e K') ciascuno costituito da tre punti. Gli insiemi sono detti "valli", per cui si può dire che il grafene possiede una degenerazione di valle pari a  $g_v = 2$ , ossia gli elettroni possono posizionarsi in una di queste due valli.

In prossimità di questi punti i portatori di carica hanno una dipendenza lineare, anziché quadratica, dell'energia rispetto alla quantità di moto, il che significa che elettroni e lacune hanno massa effettiva nulla ( $m_0 = 0$ ) e la stessa mobilità (velocità costante indipendente dalla loro energia) permettendo una conduzione bipolare, ossia i portatori di carica possono essere sia elettroni che lacune.

Gli elettroni che si propagano attraverso il reticolo a nido d'ape del grafene perdono effettivamente la loro massa, producendo quasi-particelle che sono descritte da un'analogia 2D dell'equazione di Dirac per particelle con spin pari a  $1/2$ .

Questa particolarità permette di sfruttare il grafene per realizzare transistor a conduzione bipolare ad alta velocità.

Al contrario, per i semiconduttori tradizionali il punto principale di interesse è generalmente  $\Gamma$  (ossia in centro alla struttura atomica), dove la quantità di moto è zero ( $p=0$ ). In questi punti la legge che lega energia e quantità di moto è di tipo quadratico.

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} \quad (3.1)$$

Dove:

$p$  = quantità di moto (detto anche momento lineare)

$c$  = velocità della luce

$m_0$  = massa a riposo

Per comprendere meglio questa differenza tra semimetalli e semiconduttori si riportano di seguito gli schemi a bande del grafene e del silicio, in relazione alla zona di Brillouin. La trattazione che segue è una versione molto semplificata per permettere una semplice comprensione del meccanismo che sta alla base della conduzione nei due materiali. Per una trattazione più completa si rimanda ai seguenti articoli presenti in bibliografia [2],[7],[10].

Come precedentemente accennato la zona di Brillouin è un costrutto matematico che descrive uno spazio  $k$ , dove  $k$  è il vettore quantità di moto. È quindi la regione che descrive lo spazio in cui un elettrone può muoversi liberamente all'interno del reticolo del materiale senza attraversare alcun piano di Bragg, ossia un piano che può riflettere la radiazione incidente. La dimensione di tale regione determina la larghezza della banda di energia: più è grande la regione, più grande sarà la banda.

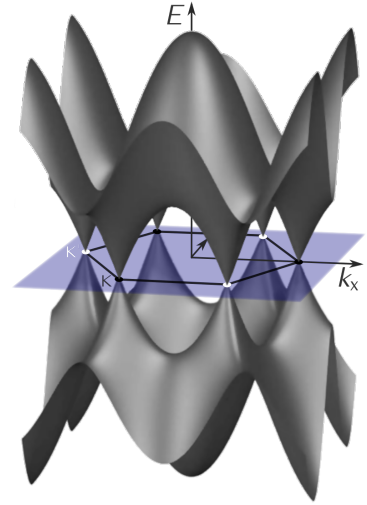


Figura 3.2: Struttura a bande del grafene. Le bande di valenza e di conduzione si incontrano ai sei vertici della zona di Brillouin esagonale e formano coni di Dirac a dispersione lineare.

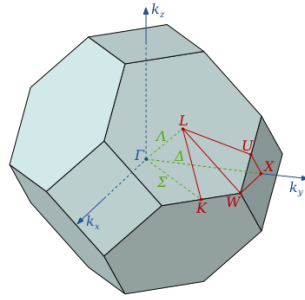


Figura 3.3: Zona di Brillouin generica in cui sono indicati i punti critici

Nel caso del grafene, considerando un foglio ideale o un nanonastro a "zig-zag", ossia con gap nullo, gli elettroni saranno posizionati ai bordi della zona in 6 punti (K e K'). Questo comporta che il passaggio da una banda all'altra avviene senza dover attraversare alcuna regione di spazio. Il diagramma a bande in questo caso presenta la forma mostrata in figura 3.4.

Si può osservare come esista un punto, evidenziato in rosso, che congiunge le due bande e permette agli elettroni di passare da una all'altra senza dover necessariamente acquisire energia al fine di superare il gap. Questa caratteristica è descrittiva di un materiale detto semimetallo.

Nel caso del silicio, come precedentemente accennato, le cariche risiedono al centro della zona di Brillouin e questo fa sì che per passare da una banda all'altra sia necessario superare un certo gap di energia che permetta alla carica di spostarsi fino al bordo della zona.

Nella figura sottostante (figura 3.5) è possibile osservare come una carica posizionata al centro della zona abbia un certo percorso da seguire (linea rossa da  $\Gamma$  a  $X$ ) che può estendersi in 6 direzioni prima di raggiungere il bordo della zona (pallini blu).

Nella figura a fianco è invece riportato il diagramma a bande del Silicio, il quale presenta il caratteristico energy-gap o band-gap tra le bande di valenza e conduzione.

Dalla trattazione appena fatta risulta che il grafene abbia le caratteristiche di un semimetallo, per cui il suo energy-gap sia sempre pari a zero. In realtà una delle più grandi qualità di questo materiale risiede nella capacità di modificare le caratteristiche elettriche e magnetiche in base alla struttura del bordo dei fogli. Se si considera un foglio di grafene non infinito (nanonastro di grafene o GNR), come nella realtà, è possibile individuare due situazioni differenti. Se il bordo è costituito da una sequenza ripetitiva di atomi di carbonio disposti in una linea retta si parla di bordo a "zig-zag". In questa situazione le caratteristiche del nanonastro rimangono le stesse descritte sopra, quindi si tratta di un semimetallo con un bad-gap nullo.

Se invece il bordo è costituito da una sequenza ripetitiva di atomi di carbonio disposti in una struttura obliqua rispetto alla precedente, si parla di nanonastri di grafene con bordo "a poltrona". La particolarità di questa disposizione sta nel fatto che ora è presente

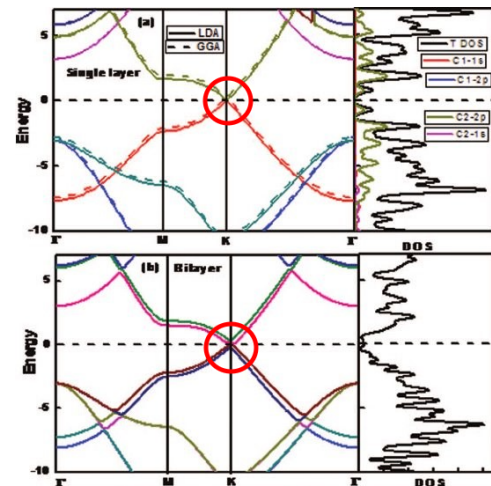


Figura 3.4: Bande di valenza del grafene a monolayer (sopra) e doppio layer (sotto)

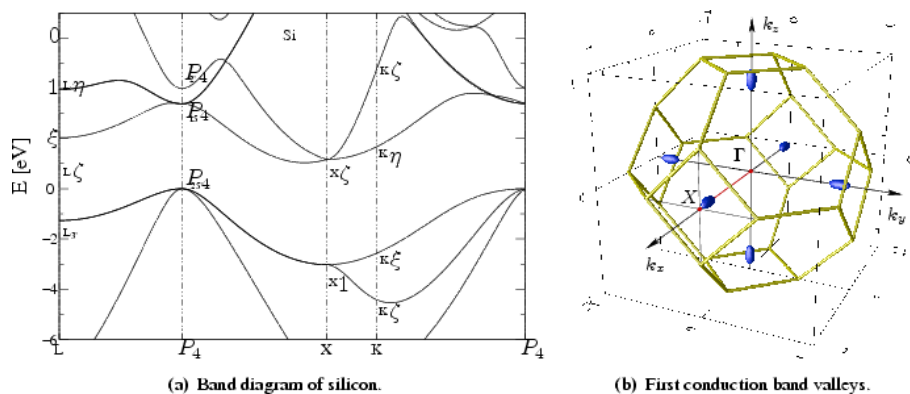


Figura 3.5: Bande di valenza del Silicio (destra) e relativa zona di Brillouin (sinistra)

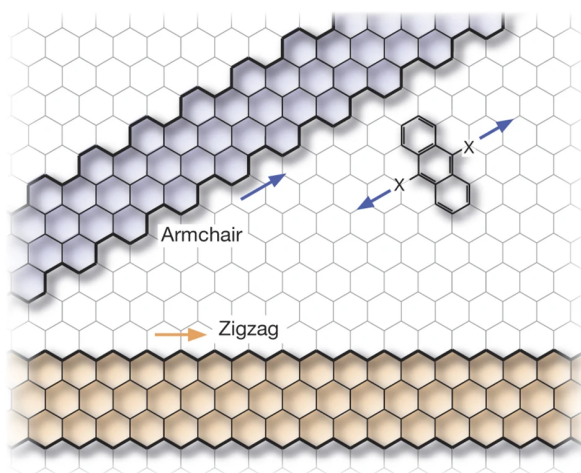


Figura 3.6: Le due strutture dei nanonastri in carbonio. In blu quella a "poltrona" e in rosso quella a "zig-zag"

un band-gap, il che rende questa tipologia di grafene un semiconduttore.

Grazie a questa capacità di modificare il gap energetico tra banda di valenza e di conduzione lavorando solo sulla disposizione atomica è possibile utilizzare il grafene per molteplici applicazioni.

Inoltre variando la spessore della struttura secondo determinate configurazioni è possibile modificare le caratteristiche magnetiche del materiale. Un nanonastro più stretto sarà caratterizzato da proprietà tipiche di un materiale antiferromagnetico, mentre un nanonastro più largo sarà caratterizzato da proprietà ferromagnetiche.

Un'altra importante caratteristica del grafene è l'incredibile mobilità delle cariche che lo caratterizza, con valori misurati superiori a  $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Le mobilità degli elettroni e delle lacune sono quasi identiche e sono indipendenti dalla temperatura tra 1 K e 100 K, mentre anche a temperatura ambiente mostrano poche variazioni (300 K). Da qui è possibile dedurre che la principale causa di scattering nel grafene risiede nelle imperfezioni che si trovano sulla superficie del foglio. Tuttavia in assenza di imperfezioni (situazione quasi ideale) la mobilità delle cariche nel grafene può raggiungere valori intorno ai  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , limite imposto dallo scattering dei fononi acustici nel grafene a temperatura ambiente, con una densità di portatori di circa  $10^{11}/10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Tuttavia, se depositato su un substrato di diossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ) la mobilità cala a causa di uno scattering

da parte dei fononi ottici del substrato molto maggiore rispetto a quello intrinseco del grafene, limitandone il valore a  $40000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Per quanto riguarda la resistività dei fogli di grafene, questa risulta  $10^{-8} \Omega\text{m}$ , molto più bassa di quella dell'argento ( $1.62 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ ), la più bassa conosciuta.

L'utilizzo di un materiale così sottile (strato monoatomico) in ambito elettronico ha portato i ricercatori a scontrarsi con problemi assai particolari. Il principale è legato al trasporto delle cariche attraverso il materiale, infatti questo presenta notevoli problemi a causa dell'assorbimento da parte di materiali contaminanti, come le molecole d'acqua o di ossigeno. Questo problema fa sì che le misure fatte non fossero ripetitive e le caratteristiche V-I presentassero grandi isteresi. Per sopperire a questo problema i ricercatori hanno inizialmente effettuato misure nel vuoto. Tuttavia questo tipo di comportamento è inaccettabile per un utilizzo in un ambito non di ricerca. Proprio per questo sono stati discussi diversi materiali, come il nitrato di boro esagonale (h-BN) o il polimetilmetacrilato (PMMA), che potessero fare da rivestimento e isolante e che allo stesso tempo non compromettessero le qualità del grafene. Nel gennaio 2015 è stato riportato il primo funzionamento stabile di un dispositivo al grafene in aria per diverse settimane, con un rivestimento in ossido di alluminio. Nello stesso anno uno strato di grafene rivestito di litio ha mostrato superconduttività, una novità assoluta per il grafene.

È stato infatti possibile osservare che nel grafene "isolato" a contatto tra due elettrodi superconduttori e in presenza di un campo magnetico, si generano nel materiale delle supercorrenti finite con densità di carica pari a zero. In queste situazioni il grafene mostra delle proprietà di trasporto balistico delle cariche, ossia il flusso di queste non incontra ostacoli lungo il materiale su distanze micrometriche, anche a temperatura ambiente.

Questo tipo di conduzione è caratterizzata dal fatto che lo scattering avviene solo ai confini del biliardo quantistico, un modello fisico che descrive il comportamento di particelle quantistiche confinate in una regione dello spazio (come si osserva nella spettroscopia di trasporto a bassa temperatura di SLG o BLG).

Un esempio nel quale è stata sfruttata questa qualità del grafene concerne la realizzazione di un transistor a effetto di campo con canale un nanonastro di grafene a 1 dimensione (GNR-FET), nel quale si ipotizza che il canale sia balistico (figura 5.1).

Infine è necessario sottolineare che come altri materiali semiconduttori, il grafene può essere drogato con altri materiali. Tuttavia questo non porta cambiamenti osservabili per quanto riguarda la mobilità dei portatori. In questo caso la particolarità del materiale risiede nella capacità di essere riportato allo stato non drogato mediante un leggero riscaldamento del materiale nel vuoto.

Dal punto di vista ottico il grafene possiede delle qualità uniche. Infatti un singolo strato di grafene possiede un'opacità incredibilmente elevata per essere spesso solo un atomo, riuscendo ad assorbire circa il 2.3% della luce con una lunghezza d'onda compresa tra 300 e 2500 nm. Questo è dovuto all'insolita struttura elettronica a bassa energia del grafene monostrato che presenta delle bande di valenza e conduzione a forma conica nei punti di contatto (punti di Dirac). In accordo con la legge di Fresnel la conduttività di

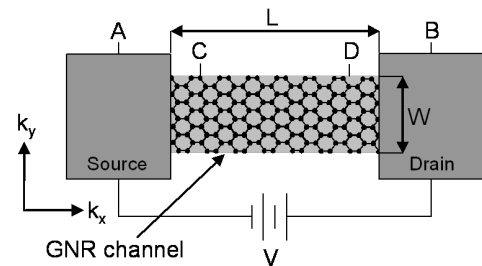


Figura 3.7: Transistor FET con canale di grafene ad effetto balistico

un singolo layer di grafene  $G = e^2/4\hbar$  fornisce un indice di trasmissione pari a  $T = (1 + 2G\pi/c)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 0.997$ , dove  $\alpha$  è la costante di struttura che descrive l'accoppiamento tra luce ed elettroni relativistici.

La relazione di dispersione per la banda di conduzione e la banda di valenza è definita dalla seguente equazione:

$$E(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right)\cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + 4\cos^2\left(\frac{1}{2}k_y a\right)} \quad (3.2)$$

dove:

+ corrisponde agli elettroni

– corrisponde alle lacune

$\gamma_0 \approx 3eV$  è l'integrale di sovrapposizione tra orbitali  $\pi$  vicini

$a = \sqrt{3}d = 2.46\text{\AA}$  è la costante di struttura del reticolo

Da questa è possibile ricavare il grafico visibile in figura 3.8.

Nei punti di contatto la soluzione dell'equazione fornisce una dipendenza lineare tra la dispersione di energia degli elettroni e il vettore d'onda, il che indica che il materiale può assorbire luce di qualsiasi lunghezza d'onda.

Questa proprietà può inoltre essere utilizzata per eseguire delle analisi sugli strati di grafene: tramite una spettroscopia ottica (generalmente vengono usate la spettroscopia di Raman o la Spettroscopia di assorbimento ottico UV-vis-NIR) è possibile valutare il numero di strati che compongono un determinato pezzo di materiale.

Una caratteristica ottica interessante del grafene è la sua fotoluminescenza, ossia la proprietà di emettere luce quando viene eccitato da una sorgente di luce esterna. Questa proprietà non è intrinseca del materiale, ma può essere ottenuta apportando alcune modifiche chimiche in modo da dare origine a quelli che vengono definiti punti quantici di grafene (GQDs, ossia Grafene Quantum Dots). Si tratta di piccole particelle di materiale di dimensioni nanometriche che possiedono capacità fotoluminescenti dove la lunghezza d'onda della luce trasmessa dipende dalla frequenza della luce incidente. Il meccanismo che sta alla base di questa proprietà non è ancora del tutto chiaro, ma si ipotizza sia legato alla ricombinazione radiativa di coppie elettrone-lacuna degli stati energetici del cluster  $sp^2$  nei bordi a zig-zag dei fogli di grafene, invece che nei generici punti di contatto tra le due bande ( $\pi$  e  $\pi^*$ ). Questa proprietà ha permesso al grafene di estendere le proprie applicazioni anche nell'ambito della biosensoristica (es: bioimaging) e dell'optoelettronica.

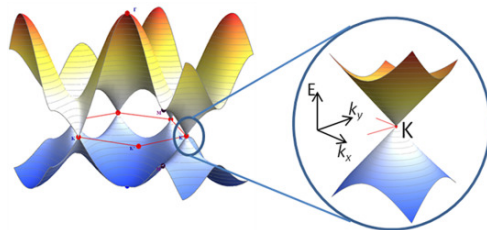


Figura 3.8: Bande di valenza del grafene a monolayer. Si nota la forma conica delle bande nel punto di Dirac

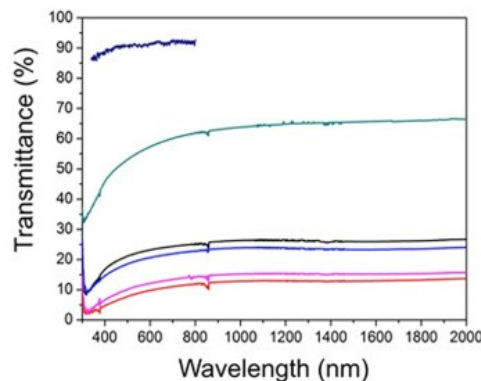


Figura 3.9: Spettri di trasmissione ottica del grafene con un diverso numero di strati partendo da uno strato singolo (in basso) fino alla grafite sfusa (in alto)

## 3.2 Caratteristiche meccaniche

Oltre alle innumerevoli qualità elettriche sopra descritte, il grafene possiede anche delle incredibili qualità meccaniche e termiche che saranno illustrate nelle prossime pagine anche se in modo non approfondito in quanto esula dalle finalità di questo documento.

Grazie ai forti legami di carbonio, uno strato ideale di grafene gode di una conducibilità termica pari a circa  $k \approx 5000W/mK$  di gran lunga superiore a quella del diamante e della grafite (circa  $2000W/mK$ ).

Tuttavia, se si considera uno strato prodotto tramite tecnica CVD (quella attualmente più adatta per una produzione industriale), le conducibilità scende in un range che va tra  $1500 - 2500W/mK$  a causa delle impurità presenti nella superficie del materiale. Infine bisogna tenere conto che, nel caso in cui il singolo strato venga depositato su un materiale di supporto, la conducibilità scende ulteriormente a circa  $600W/mK$ . Da qui il motivo per cui spesso è preferibile lavorare con layer sospesi di grafene (più difficili da produrre e lavorare) piuttosto che con normali layer supportati, in modo tale da non avere un'eccessiva perdita nelle prestazioni del materiale.

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche il grafene risulta un materiale davvero interessante. Possiede una densità di circa  $0.763$  mg per metro quadrato con una resistenza intrinseca di circa  $130$  GPa ( $19.000.000$  psi) e un modulo di Young (modulo di elasticità longitudinale o modulo di rigidità longitudinale) vicino a  $1$  TPa ( $150.000.000$  psi) e può essere stirato fino al  $20\%$  della sua lunghezza.

Secondo uno studio prodotto da Geim e Novoselov che valse loro il premio Nobel nel 2010, un singolo foglio di grafene (quindi un foglio alto  $1$  atomo) largo  $1$  metro quadro sarebbe capace di sostenere il peso di un gatto di  $4$  kg, pesare  $0,77$  mg (circa lo  $0,001\%$  del peso di  $1$   $m^2$  di carta) ed essere virtualmente invisibile. È stato inoltre misurato che anche in caso di deformazione estrema il grafene monostrato è in grado di mantenere un'eccellente mobilità delle cariche.

Tuttavia è presente anche un grosso difetto, che limita il suo impiego in applicazioni strutturali. A causa della sua struttura atomica che presenta un reticolo liscio e uniforme, i fogli di grafene piatto presentano un attrito molto ridotto tra le superfici. Questo dipende soprattutto dalla composizione e dalla distanza tra i singoli fogli, per cui quelli più distanti avranno un coefficiente d'attrito minore, mentre nei fogli più ravvicinati l'attrito è maggiore.

Infine anche la presenza di contaminanti sulla superficie può incidere sulla rugosità, aumentando di conseguenza l'attrito.



## Capitolo 4

# Impatti ambientali e tossicologici del grafene

Il grafene e i suoi derivati stanno acquisendo man mano nel tempo un ruolo sempre più importante nella vita di tutti i giorni, e si ipotizza continueranno a farlo grazie alle potenzialità tecnologiche che promettono. Tuttavia è bene considerare anche l'impatto negativo che queste tecnologie possono portare sull'ambiente e sulla salute di persone e animali durante tutto il loro ciclo di vita, partendo dalla produzione fino allo smaltimento. Inoltre bisogna anche valutare i rischi che l'introduzione di questo materiale nell'ambito della medicina può portare.

Al fine di valutare tutti questi aspetti è necessario effettuare un'analisi che consideri gli effetti in vitro, in vivo, antimicrobici e ambientali legati al grafene in modo da avere una visione più chiara del problema.

Si rammenta che un'analisi dettagliata del problema non è obbiettivo di questo documento che vuole solo introdurre ai vari aspetti legati alla tossicità di questo materiale innovativo. Per uno studio più approfondito si rimanda ai seguenti articoli in bibliografia [11],[12],[13].

Come brevemente accennato il problema della tossicità del grafene può essere diviso in due macrogruppi: l'analisi dell'impatto ambientale, legato quindi alle procedure di produzione e successivamente allo smaltimento; e l'analisi della tossicità sugli organismi che ne entrano in contatto.



Figura 4.1: Ciclo di vita del grafene e possibili situazioni di dispersione nell'ambiente

## 4.1    **Impatto ambientale**

Per quanto riguarda la tossicità legata alla produzione del grafene, già da diversi anni aziende e ricercatori stanno studiando nuove modalità per migliorare i metodi già esistenti al fine di ridurre l'impatto ambientale. Attualmente le tecniche di lavorazione che permettono di ottenere del grafene di ottima qualità prevedono l'utilizzo di solventi o tensioattivi (vedi i metodi di esfoliazione del grafene) il cui smaltimento ha degli importanti impatti ambientali oltre che costi non indifferenti. Per questo motivo sempre più aziende sono alla ricerca di sistemi innovativi (vedi esfoliazione con ultrasuoni ed acqua) in modo da ridurre sensibilmente l'utilizzo di queste sostanze.

Oltre a questo è necessario anche considerare l'impatto che le lavorazioni del grafene hanno sul rilascio di microparticelle nell'aria durante il processo di produzione. In merito a ciò il National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) negli Stati Uniti ha rilasciato una relazione relativa alle emissioni di microparticelle durante la raccolta del prodotto e la pulizia dei serbatoi, dalla quale è emerso che in alcuni casi si è raggiunta una concentrazione di particelle superiore a  $2 \cdot 10^6$  *particelle/cm*<sup>3</sup>. Nonostante la NIOSH non fornisca limiti specifici di esposizione, suggerisce una serie di raccomandazioni come l'uso di involucri flessibili, velocità dell'aria più elevate durante il trasferimento del prodotto e il mantenimento di una pressione positiva per la zona di non produzione, per ridurre i potenziali rischi associati a questi nanomateriali.

Attualmente moltissimi settori stanno facendo un uso sempre maggiore del grafene e dei suoi derivati in diversi dispositivi, e questo pone l'accento sulla valutazione del rischio di rilascio di nanoparticelle. Un esempio è l'utilizzo dei fogli di grafene per la desalinizzazione dell'acqua di mare, l'assorbimento di ioni metallici pesanti e la degradazione di inquinanti organici. A causa però delle radiazioni ultraviolette e degli ambienti biologici, i fogli si degradano nel tempo rilasciando nell'ambiente nanoparticelle. La valutazione e gli effetti che queste hanno nei confronti dell'ambiente e dei vari microorganismi è una delle principali sfide di molti ricercatori. Infine anche le metodologie di smaltimento dei derivati dal grafene necessitano di un'attenta analisi per evitare la dispersione aerea di nanoparticelle. Attualmente le principali strategie di scarto sono il riciclaggio, la biodegradabilità e la combustione per generare energia anche se i loro effetti non sono ancora chiari alla comunità scientifica.

## 4.2    **Impatto tossicologico**

Oltre all'analisi del rilascio di particelle nell'ambiente è bene anche valutare gli effetti che queste hanno sui diversi organismi. Diversi team di ricercatori hanno cercato di analizzare le conseguenze che il rilascio di nanoparticelle ha sui vegetali e su diverse specie animali, partendo dai microorganismi fino ad arrivare agli effetti sull'uomo.

Per quanto riguarda gli studi effettuati su virus e batteri i risultati sono stati sorprendenti. È infatti emerso che i fogli di ossido di grafene (GO) hanno delle proprietà antibatteriche dovute alle interazioni dirette di particelle di ossido di grafene di diverse dimensioni con le pareti cellulari batteriche e questa proprietà è direttamente legata alle dimensioni delle particelle. In sostanza più grandi sono le particelle, più queste riescono a inglobare i batteri limitando la loro proliferazione, mentre particelle più piccole non riescono a garantire un efficiente isolamento delle cellule dall'ambiente. Inoltre è stato anche verificato che i virus, una volta intrappolati in queste gabbie di grafene, subivano dei danni che potevano persino portare alla morte di questi. Il motivo si ipotizza sia

legato all'effetto ossidativo che le particelle di GO inducono sulle cellule di virus e batteri, portando ad una lenta distruzione delle stesse.

Questo ha portato i ricercatori a valutare se gli stessi effetti potevano essere riscontrati anche su organismi più grandi e quali derivati del grafene godevano o meno di questa proprietà. Secondo quanto emerso da alcuni studi solo il grafene in forma altamente purificata non presenta questa caratteristica. Per quanto riguarda gli effetti sui vari organismi è stato riscontrato che in determinate quantità i nanomateriali sono in grado di impedire il proliferare di alcune specie di batteri o di alghe presenti nelle acque, motivo per il quale l'utilizzo di questo materiale nei sistemi di purificazione è uno dei settori in maggior sviluppo.

Infine alcuni studi si sono concentrati sul valutare gli effetti dello stress ossidativo delle sostane grafite su vertebrati e invertebrati. Sono stati analizzati gli effetti dell'inalazione e dell'iniezione di determinate concentrazioni di nanoparticelle in insetti, topi e conigli. I risultati hanno dimostrato che con concentrazioni relativamente basse si poteva osservare una leggera intossicazione, che tuttavia non portava ad effetti a lungo termine. Per concentrazioni invece più elevate i risultati hanno dimostrato quanto possa essere pericoloso avere a che fare con queste sostanze senza le adeguate protezioni. Sono state riscontrate infezioni a polmoni, fegato e intestino dovute a stress ossidativo che hanno portato a danni irreparabili a questi organi, motivo per il quale la sperimentazione sull'uomo ancora non è stata presa in considerazione.

La valutazione delle conseguenze che questo materiale ha nei confronti dei diversi organismi è una delle aree nelle quali sempre più ricercatori e aziende stanno indirizzando i propri sforzi, con l'obbiettivo di poter un giorno sfruttare a pieno le potenzialità che questo materiale offre.

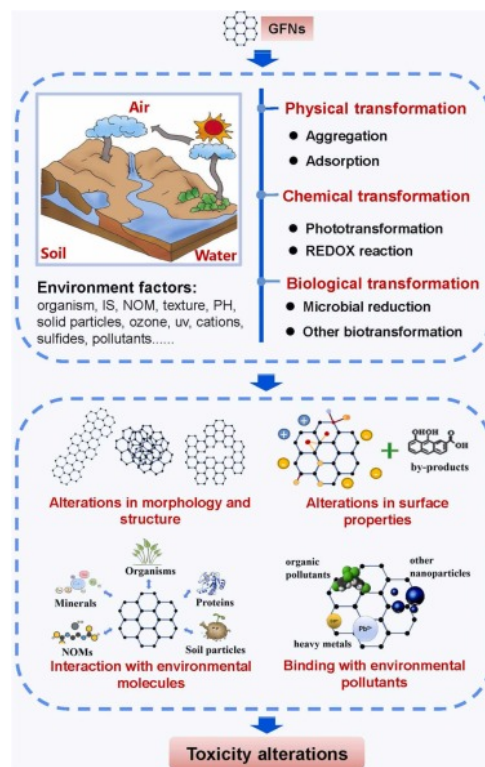


Figura 4.2: Alterazioni alle strutture molecolari dovute al grafene e ai suoi derivati



# Capitolo 5

## Applicazioni del grafene

Nei precedenti capitoli è stato presentato il grafene, i suoi metodi di produzione, le caratteristiche elettriche e meccaniche che lo contraddistinguono rispetto ai materiali attualmente utilizzati. Esistono numerosi ambiti nei quali questo materiale può essere utilizzato, sia per incrementare le prestazioni di dispositivi già esistenti, sia per dare vita a nuove tecnologie molto più performanti rispetto alle precedenti. Tra i vari dispositivi che sfruttano il grafene o i suoi derivati in ambito elettronico ci sono transistor a effetto di campo, supercondensatori, batterie, lenti elettroniche e sensori di vario tipo. Per quanto riguarda invece l'ambito dell'ottica e della fotonica può essere utilizzato per realizzare display flessibili e led, celle solari e fotorivelatori.

È bene però sottolineare un aspetto molto importante dal punto di vista degli sviluppi dei dispositivi al grafene. Fin dalla sua scoperta questo è stato acclamato come il materiale dell'elettronica del futuro, spesso sopravvalutando le sue potenzialità ed erroneamente pensando che avrebbe sostituito nel giro di pochi anni la tecnologia al silicio. Tuttavia man mano che il materiale veniva studiato ci si rese conto che presentava dei limiti notevoli per l'elettronica, come il band gap nullo o le difficoltà di realizzazione, che spinse alcuni ricercatori a mitigare l'euforia nei confronti di questo materiale. Attualmente infatti la maggior parte della potenza economica è indirizzata verso lo sviluppo delle tecnologie al silicio ed è difficile che in poco tempo il grafene possa realmente sostituirlo. Quello che però si sta iniziando a fare è integrare questo materiale nelle tecnologie attuali al fine di migliorarle o utilizzarlo in quelle applicazioni dove gli altri materiali non funzionano o funzionano male. Infatti è in corso un intenso lavoro sugli elettrodi trasparenti di grafene e sui dispositivi di grafene per l'elettronica flessibile e stampabile. In questo capitolo si vuole dare una visione riguardo alle tecnologie basate sul grafene e sui suoi derivati attualmente in maggiore sviluppo

### 5.1 Transistor al grafene

Subito dopo la scoperta ufficiale del grafene avvenuta nel 2004, molti ricercatori iniziarono a studiare come realizzare dei dispositivi a semiconduttore che sfruttassero le grandi capacità di conduzione del materiale. Nel 2007 venne prodotto il primo transistor MOSFET al grafene e negli anni successivi le aziende iniziarono a investire sempre di più nella ricerca di questi dispositivi, arrivando nel 2011 a produrre un FET al grafene con frequenza di cut-off sopra i 400 GHz.

Tuttavia la scoperta di questi dispositivi non è stata semplice soprattutto per il fatto che il grafene di base è un semimetallo, quindi con caratteristiche assai diverse rispetto ad un semiconduttore (come il silicio).

Infatti in questi tipi di dispositivi è necessario che il canale abbia delle caratteristiche ben definite, tipiche di un semiconduttore ideale:

- Presenza di un band-gap e proprietà di buona conducibilità termica ed elettrica
- Producibilità su substrati di grande diametro
- Interfacce con i dielettrici con una buona stabilità a lungo termine e una bassa densità di difetti che non influisce sul trasporto di portatori nel semiconduttore vicino all'interfaccia
- Bassa resistenza di contatto

Un materiale con tali caratteristiche purtroppo non esiste perciò è necessario trovare dei compromessi. Il grafene non fa eccezione e nonostante la densità di portatori presenti su un foglio di materiale sia simile a quella dei FET tradizionali ( $10^{12}$  portatori/cm<sup>2</sup>) l'assenza di un band-gap rende questo materiale di difficile impiego; infatti senza questo il transistor MOSFET non si spegne. In figura 5.2 è possibile osservare un confronto tra la caratteristica di accensione/spegnimento di un FET al grafene e uno al silicio. Si può notare come una tensione positiva  $V_{GS1}$  applicata al gate del MOSFET al grafene porti il livello di Fermi  $E_{F1}$  nella banda di conduzione con conseguente conduzione di tipo n nel canale di grafene che corrisponde alla corrente di drain ( $I_{D1}$ ). Quando si abbassa la tensione di gate, il livello di Fermi viene spostato verso il basso, causando una diminuzione della concentrazione di elettroni e quindi una riduzione della corrente di drain. Alla tensione di gate  $V_{GS2}$ , il livello di Fermi arriva all'energia in cui le bande di valenza e di conduzione si incontrano, ossia il punto di Dirac. Qui la densità dei portatori e la corrente di drain mostrano un minimo, non nullo come invece ci si aspetterebbe nel caso di un FET al silicio, poiché a causa della particolare struttura del grafene si formano delle "pozze" di elettroni e lacune che causano una conduttività residua. Inoltre avviene il passaggio da una conduttività di tipo n a una di tipo p. Infine, per tensioni di gate negative  $V_{GS3}$ , il canale diventa totalmente di tipo p e si ha un nuovo aumento della corrente di drain. Questo fenomeno è chiamato "conduzione ambipolare". Risulta quindi immediato

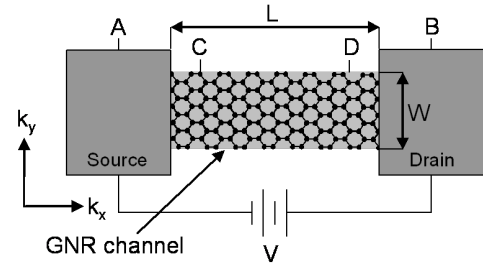


Figura 5.1: Transistor FET con canale di grafene ad effetto balistico

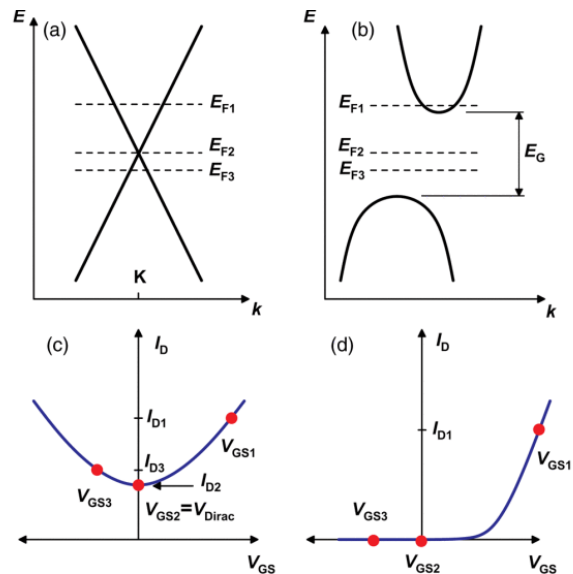


Figura 5.2: Transcaratteristica di un MOSFET al grafene (sinistra) e di un MOSFET al silicio (destra)

comprendere come un dispositivo di questo tipo abbia necessità di un band-gap che ne permetta lo spegnimento.

Attualmente i ricercatori hanno individuato due metodi principali per la creazione di un band-gap in un canale di grafene. Il primo consiste nell'inserire nel canale una serie di nanonastri di grafene molto stretti.

Alcuni ricercatori hanno infatti scoperto che esiste la possibilità di aprire un gap di valore inversamente proporzionale alla larghezza del nanonastro: per larghezze dell'ordine 15 nm è stato misurato un energy gap di circa 300-400 meV, ma che può arrivare fino ad 1 eV per larghezze inferiori a 2 nm. La ragione che sta alla base di questo meccanismo non è ancora chiara, come anche le dimensioni ideali per ottenere un transistor ad alte prestazioni; tuttavia alcune comparazioni con gli attuali transistor al silicio suggeriscono la presenza di un gap minimo di 360-500 meV. Questo sistema è però estremamente difficile da attuare, a causa della precisione necessaria per formare i nanonastri e a causa di alcuni effetti che si generano nei bordi di questi e che vanno ad incidere negativamente sulla conduzione. Un secondo metodo si basa invece sul posizionamento di due strati di grafene appaiati (grafene bilayer) i quali sono in grado di generare un campo elettrico perpendicolare ai fogli che per valori sufficientemente elevati (nell'ordine di  $10^4$  kV/cm) riesce a creare un energy-gap fino a 250 meV.

Recentemente sono state suggerite altre due alternative per la realizzazione di un gap: la crescita del grafene su un substrato di MgO (ossido di magnesio) e l'irradiazione del grafene con un fascio di ioni. Si tratta però di tecnologie che necessitano ancora di studio e sviluppo prima di poter essere utilizzate in processi industriali.

Una delle caratteristiche dei transistor a grafene è quella di avere canali molto corti, nei quali il movimento delle cariche sotto l'azione di un campo elettrico presenta effetti di trasporto non stazionari come l'overshoot della velocità dei portatori e il trasporto quasi balistico. La mobilità dipende dalla quantità di portatori ( $n$ ) e diminuisce all'aumentare di quest'ultima secondo la relazione  $\mu(n) \sim n^{-b}$ , dove  $b$  è un parametro di adattamento.

Inoltre la mobilità è anche legata al band-gap e diminuisce con l'aumentare di questo. Nel grafico di figura 5.3 è possibile visualizzare la mobilità degli elettroni a temperatura ambiente di alcuni materiali semiconduttori (nel caso del grafene i dati sono simulati; le mobilità effettive sono leggermente inferiori, per esempio per il GNR la mobilità di un nanonastro di larghezza 20 nm e con un gap di 100 meV risulta di  $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Dal grafico è possibile notare come per un

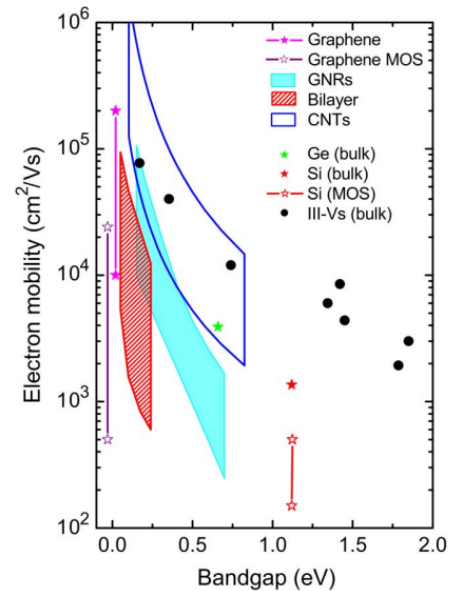


Figura 5.3: Mobilità degli elettroni di alcuni semiconduttori in funzione dell'band-gap

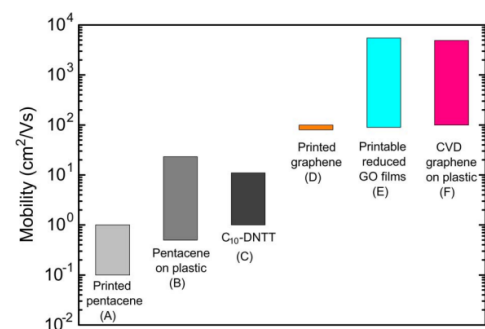


Figura 5.4: Mobilità del grafene rispetto alle migliori mobilità dei semiconduttori organici

determinato band-gap la mobilità degli elettroni non è così tanto diversa rispetto a quella di altri materiali da produrre un reale vantaggio. Per quanto riguarda le lacune invece la situazione è molto diversa. Nei semiconduttori tradizionali la mobilità delle lacune ( $\mu_p$ ) è inferiore rispetto a quella degli elettroni ( $\mu_n$ ) (si parla di un rapporto  $\mu_p/\mu_n$  dell'ordine di 0.3 per il silicio, fino ad arrivare a 0.01 per altri composti a banda stretta), mentre nel caso del grafene questa differenza non esiste anzi, può accadere che siano le lacune ad essere più veloci degli elettroni. Inoltre la banda di valenza e quella di conduzione presentano una grande simmetria indice che le masse di elettroni e lacune sono simili.

Questi fenomeni permettono ai transistor al grafene di operare a frequenze molto elevate rispetto ai transistor al silicio (si ipotizza che si possano raggiungere frequenze di funzionamento nell'ordine del THz), tuttavia nelle tecnologie attuali sono presenti diversi effetti parassiti che vanno ad incidere negativamente sulle prestazioni, riducendo notevolmente le frequenze di operazione rendendo di fatto i transistor al grafene non differenti rispetto a quelli fino ad ora utilizzati.

Infine l'utilizzo di materiali semiconduttori organici permette di garantire una notevole flessibilità e pieghevolezza ai dispositivi a discapito però della mobilità, la quale si riduce di molto. Nel grafene questo effetto è presente solo in minima parte e riesce a garantire sempre una elevata conducibilità, come si evince del grafico di figura 5.4.

La combinazione di queste caratteristiche ci da un'idea del perché attualmente sempre più aziende stiano puntando a sviluppare dispositivi basati sul grafene, nonostante ci siano delle difficoltà realizzative al giorno d'oggi ancora importanti.

Attualmente sono in fase di sviluppo diversi tipi di transistor al grafene con caratteristiche diverse in base ai vari campi dell'elettronica in cui sono impiegati. Per un'ulteriore analisi sulle caratteristiche di questi dispositivi si rimanda ai seguenti articoli in bibliografia [18], [20].

## 5.2 Biosensori

Un altro ambito in cui le tecnologie al grafene stanno prendendo sempre più piede è quello della sensoristica e biosensoristica soprattutto in ambiente sanitario. Secondo IUPAC un biosensore è un dispositivo che utilizza reazioni biochimiche specifiche mediate da enzimi isolati, immunosistemi, tessuti, organelli o cellule intere per rilevare composti chimici, di solito tramite un segnale elettrico, termico o ottico. È composto da due componenti principali: un bioricettore il cui compito è quello di individuare un determinato composto o molecola, e un trasduttore, che converte l'eventuale riconoscimento in un segnale misurabile. I biosensori elettrochimici a base di grafene si suddividono in 3 categorie: biosensori elettrochimici enzimati basati sul grafene, biosensori del DNA ed immunosensori.

Recenti studi hanno dimostrato come il grafene permetta di realizzare dispositivi molto semplici ed innovativi sfruttando il suo comportamento elettrochimico. Nel caso dei biosensori enzimatici il grafene permette di migliorarne il comportamento e l'affidabilità, sfruttando le proprietà di conduzione elettrica. Questo tipo di sensori sfrutta un elettrodo (il grafene appunto) nel quale viene immobilizzato un enzima che reagisce con una determinata molecola. Quando questi due entrano in contatto la reazione produce una corrente elettrica che scorre attraverso l'elettrodo fino al trasduttore, che converte il debole segnale prodotto in un segnale misurabile. I fogli di grafene permettono di realizzare degli elettrodi molto efficienti, date le dimensioni e la struttura nanometrica del materiale che sfrutta i legami covalenti per intercettare ed intrappolare con maggior ef-

ficacia le molecole da rilevare; mentre la stabilità chimica permette di aumentare la vita e il rendimento dei dispositivi. Inoltre la grande conduttività superficiale permette sia di migliorare la velocità di trasmissione del segnale sia di avere a disposizione correnti più elevate in modo da semplificare la realizzazione del trasduttore. Infine la biocompatibilità del grafene permette di sfruttare questi dispositivi soprattutto per applicazioni mediche.

Per quanto riguarda le altre due categorie di biosensori, il principio che sta alla base dell'utilizzo del grafene è circa lo stesso, permettendo a questi di migliorare la conducibilità e le prestazioni. Il funzionamento specifico di questi sensori prevede una notevole conoscenza e comprensione dei fenomeni chimici che vi stanno alla base.

### 5.3 Supercondensatori di grafene

Con l'avvento della mobilità elettrica l'immagazzinamento e la gestione dell'energia sta diventando sempre più importante. Insieme al continuo sviluppo di batterie sempre più performanti, negli ultimi anni la ricerca si è concentrata anche nello sviluppo di supercondensatori, i quali fanno ben sperare i ricercatori grazie alla loro eccellente densità di potenza, alla velocità di ricarica e alla durata del ciclo di vita; rendendoli di fatto un reale avversario delle batterie soprattutto nell'ambito della mobilità elettrica e dell'elettronica indossabile, anche se ancora non sono in grado di eguagliare la densità di energia delle batterie.

La struttura di un supercondensatore (condensatore elettrochimico) si basa su due elettrodi di materiale vario, una membrana permeabile agli ioni detta separatore con la funzione di indirizzare meglio il flusso di ioni soprattutto ad alta densità di corrente, ed un elettrolita che collega ionicamente entrambi gli elettrodi. Quest'ultimo può essere di due tipi, acquoso od organico, e garantisce un funzionamento a potenziale ridotto (generalmente non si superano i 6 Volt). I due elettrodi sono invece rivestiti di un materiale poroso, come il carbone attivo ad elevata area superficiale, che permette di avere un grande accumulo di carica tra questo e il separatore. In questo modo si avranno due regioni all'interno delle quali è possibile un accumulo di carica.

Quando gli elettrodi sono polarizzati da una tensione applicata, gli ioni nell'elettrolita formano doppi strati elettrici di polarità opposta a quella dell'elettrodo (un elettrodo polarizzato positivamente avrà uno strato di ioni negativi all'interfaccia elettrodo/elettrolita, se è polarizzato negativamente si avrà l'opposto), così facendo i due elettrodi realizzano una serie di due condensatori, dove la capacità totale è data dalla formula:

$$C_{tot} = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \quad (5.1)$$

In base alla modalità di immagazzinamento dell'energia nel doppio strato elettrico degli elettrodi è possibile ottenere due tipologie di condensatori elettrochimici: a capacità a doppio strato (immagazzinamento elettrostatico dell'energia elettrica) e a pseudocapacità

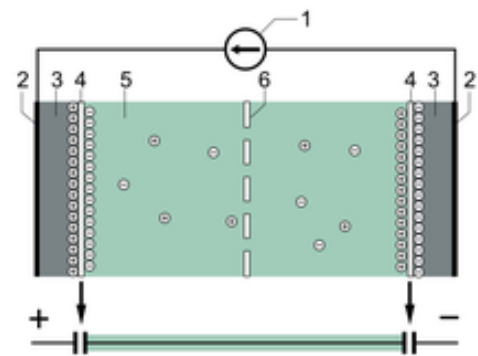


Figura 5.5: Struttura interna di un supercondensatore

(immagazzinamento elettrochimico dell'energia elettrica ottenuta mediante reazioni redox faradaiche).

In entrambe le tipologie è fondamentale la struttura degli elettrodi, poiché da questa dipende la quantità di energia immagazzinata. Osservando la formula della capacità di un condensatore piano ( $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$ ), che può essere utilizzata per descrivere la capacità nelle due zone di accumulo di un condensatore elettrochimico, risulta chiaro come l'area degli elettrodi sia un parametro molto importante per aumentare la capacità complessiva. Inoltre un buon elettrodo deve avere una buona conduttività, stabilità alle alte temperature, stabilità chimica a lungo termine, una elevata resistenza alla corrosione ed elevate superfici per unità di volume e massa. Da questo punto di vista il grafene è un ottimo candidato avendo una struttura ad alta porosità ed una specifica teorica di  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  che può teoricamente portare a una capacità di  $550 \text{ F/g}$ . Inoltre, rispetto al carbone attivo (fino ad ora il materiale più utilizzato) presenta una maggiore conduttività elettrica ( $200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), termica e una maggiore resistenza meccanica e deformabilità reversibile che lo rendono adatto anche per l'elettronica indossabile.

In questo ambito però l'elemento fondamentale sono le strutture 3D derivate dal grafene il cui scopo è quello di migliorare o sostituire gli attuali elettrodi presenti all'interno dei supercondensatori. Esse presentano una struttura interconnessa intrinseca dei pori che fornisce un'ampia superficie per l'interazione delle cariche. Attualmente le strutture più promettenti in questo campo sono 3: la schiuma di grafene, materiali in grafene fabbricati con il metodo di scrittura laser diretta (DLW) ed elettrodi in grafene per microsupercondensatori (MSC).

Di seguito sono spiegate brevemente queste tre strutture.

### Elettrodi in schiuma di grafene

Il primo condensatore con elettrodi di grafene risale al 2012; da allora i ricercatori si sono concentrati sempre di più nella riduzione dell'agglomerazione dei fogli di grafene per massimizzare la superficie accessibile con l'obiettivo di creare supercondensatori di grandi dimensioni. Uno degli approcci di maggior successo è l'utilizzo della schiuma di grafene, un materiale composito costituito da una matrice polimerica satura di fogli di grafene, sintetizzata tramite tecnica CVD e fatta crescere su supporti di rame o nichel, anche se il secondo ha fornito per ora risultati migliori, che poi vengono rimossi, lasciando una struttura autoportante di grafene. Questa consente di costruire elettrodi flessibili e leggeri con un'area di diversi  $\text{cm}^2$  e altezze nell'ordine dei millimetri con un'elevata conducibilità, mentre la rete interconnessa di pori macroscopici e aperti consente una rapida diffusione degli ioni elettrolitici. La dimensione dei pori è dovuta al materiale sul quale viene fatta crescere la schiuma e generalmente hanno diametro tra 100 e 500  $\mu\text{m}$ . A questa vengono aggiunti poi elementi pseudocapacitivi o altri composti del carbonio in modo da creare un composto altamente efficiente. In base al composto che viene aggiunto alla schiuma è possibile ottenere supercondensatori con capacità specifiche che variano tra 1500 e 2300  $\text{F/g}$  (spesso quando si parla di capacità di supercondensatori si fa riferimento alla capacità specifica  $C_s$ , ossia farad su grammo) ad 1  $\text{A/g}$  (Ampere/grammo) con ritenzione della capacità del 92% dopo 10000 cicli di carica/scarica. Tuttavia variando la struttura interna del condensatore, ossia rendendolo asimmetrico e diminuendo la dimensione dei pori a qualche decina di micro, è possibile aumentare la ritenzione della capacità fino a quasi il 100% dopo lo stesso numero di cicli.

Questo sistema di realizzazione ha permesso di aprire le porte a numerose applicazioni per quanto riguarda i supercondensatori. La schiuma di grafene ha dimostrato un'eccezionale flessibilità ( $180^\circ$ ) ed elasticità (fino al 50% di deformazione) che hanno permesso di realizzare per esempio un doppio sensore pressione-temperatura collegato ad un supercondensatore in grado di essere piegato (5% di deformazione) senza presentare degrado delle prestazioni, dimostrando l'adattabilità della tecnologia nell'ambito dell'elettronica indossabile.

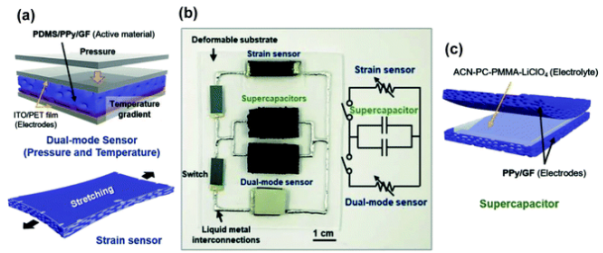


Figura 5.6: a),b) disegno schematico della struttura del sensore pressione-temperatura; c) immagine e schema dello stesso sensore

### Elettrodi fabbricato con scrittura al laser

Un'alternativa al metodo appena visto più veloce, economica ma adatta a superfici minori è l'incisione laser di uno strato di ossido di grafene per generare uno strato poroso e conduttivo nelle aree in cui è stato inciso. La struttura interna al condensatore rimane la stessa, ma a causa delle limitate aree che si possono produrre si avranno elettrodi con capacità specifica molto più bassa (al massimo quale centinaia di  $F/g$ ) ma con una notevole ritenzione della capacità dopo un elevato numero di cicli (98% circa dopo 10000 cicli).

L'elevata ritenzione e le piccole dimensioni hanno permesso di sviluppare dei sistemi di supercondensatori collegati a celle solari in grado di accumulare energia e rilasciarla quando serve, dando inizio a studi sulle applicazioni di questa tecnologia nell'ambito delle energie rinnovabili.

### Microelettrodi

I microsupercondensatori (MSC) sono delle versioni miniaturizzate dei supercondensatori, presentano gli stessi materiali e componenti, ma hanno una struttura differente che permette di integrarli in dispositivi flessibili e indossabili oppure posizionati in chip a tecnologia CMOS per l'accumulo di energia. La differenza tra i MSC e i supercondensatori classici sta appunto nella struttura: i primi presentano delle configurazioni con elettrodi interdigitati, ossia disposti in modo da formare una serie di lamelle parallele, i secondi presentano delle strutture 3D come descritte sopra. Gli scopi che stanno alla base di questa tecnologia sono due: riuscire ad elaborare l'intero dispositivo sulla stessa superficie eliminando la necessità di un'ulteriore fase di assemblaggio, che è fondamentale per essere integrato nei processi CMOS basati su silicio su scala industriale, e migliorare il trasporto ionico migliorando il contatto e l'accessibilità per l'elettrolita accorciando i percorsi di diffusione ionica e quindi migliorando la velocità di movimento delle cariche.

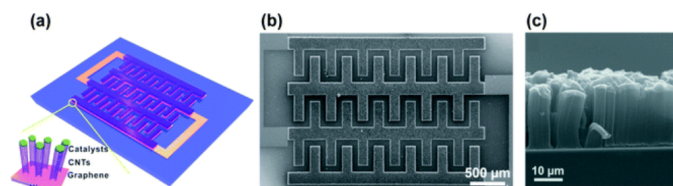


Figura 5.7: a) struttura schematica di un SMC; b),c) immagine di un SMC al microscopio elettronico

Da qui risulta chiaro perché il grafene sia uno dei principali candidati per la realizzazione degli elettrodi di questi dispositivi. Anche in questo caso le tecniche per la realizzazione degli elettrodi sono differenti in base alle prestazioni che si vogliono ottenere, anche se le principali sono la CVD e l'incisione a laser. Rispetto ai due casi precedenti gli elettrodi non sono più strutture 3D ma bensì planari. A causa delle tecnologie attuali e delle ridotte dimensioni le capacità specifiche dei MSC non superano il centinaio di  $F/g$  presentando però una buona stabilità ciclica, circa 99% dopo 15000 cicli.

Attualmente questa tecnologia è in fase di sviluppo e necessita ancora di numerosi studi prima di essere commercializzata anche se gli sviluppi attuali fanno ben sperare ad una sua entrata in commercio nel giro di una decina d'anni.

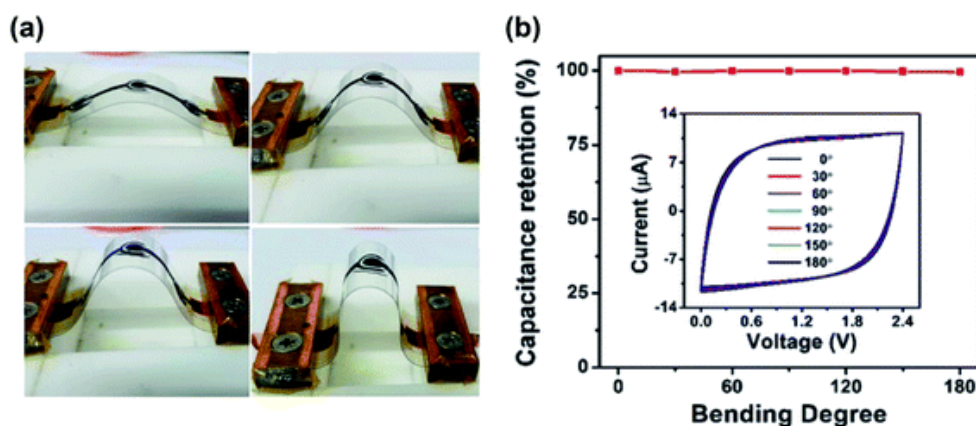


Figura 5.8: a) n ciclo di piegatura di un supercondensatore indossabile; b) Grafico di ritenzione della capacità su diversi angoli di flessione

## 5.4 Sensori ottici

L'ultimo grande campo nel quale lo studio del grafene sta avendo un impatto importante è quello dei sensori ottici. Grazie al loro assorbimento della luce a banda larga, la capacità di estinguere la fluorescenza, l'eccellente biocompatibilità e i forti effetti dipendenti dalla polarizzazione il grafene e i suoi derivati rappresentano una delle piattaforme che sembra garantire più sviluppo e successo in questo ambito. Inoltre presentano numerosi vantaggi anche dal punto di vista economico grazie al costo inferiore rispetto alle attuali tecnologie utilizzate.

Per definizione un sensore ottico è un dispositivo che permette di convertire qualsiasi stimolo esterno (es: segnali di campo elettrico, pressione, calore, ecc...) in un segnale elettrico. Subito dopo la sua scoperta il grafene è stato ampiamente impiegato nel campo dei sensori ottici e grazie alle sue caratteristiche come lo spessore, la stabilità chimica e la capacità di assorbire le biomolecole è stato possibile realizzare sensori di vario tipo come sensori di vapore, elettromeccanici, di pH, ecc.. Le particolarità del grafene e dei suoi derivati (ossido di grafene, ossido di grafene ridotto e i punti quantici di grafene) conferiscono a questi sensori numerosi vantaggi rispetto ai sensori convenzionali come la maggiore resistenza, la facilità d'uso e fabbricazione e i costi ridotti.

Esistono diverse applicazioni nelle quali le proprietà ottiche del grafene hanno una grande importanza, come il rilevamento di singole cellule, la diagnosi del cancro o il

rilevamento di proteine e DNA. Di seguito è proposta una breve spiegazione di queste applicazioni.

### Rilevamento della fluorescenza

Il grafene puro non presenta caratteristiche di fluorescenza, tuttavia se viene ossidato producendo ossido di grafene (GO) o ossido di grafene ridotto (rGO) assume delle caratteristiche particolari, come la presenza di un band-gap e delle capacità di fluorescenza. Rispetto ad altri materiali attualmente utilizzati il GO ha un costo minore, è biocompatibile, non è tossico e migliora l'assorbimento di biomolecole attraverso la forza elettrostatica. La fluorescenza di questo materiale è legata alle transizioni elettroniche che avvengono all'interno della struttura del materiale le quali generano picchi di fluorescenza dipendenti dai gruppi funzionali, dai solventi, dai domini localizzati e dalla deformazione del materiale. In particolare è da notare il legame tra fluorescenza e pH: in condizioni acide il GO presenta un picco di fluorescenza centrato a  $\sim 680$  nm che tuttavia scende a  $\sim 500$  nm se il pH diventa basico. Questo è dovuto come i gruppi funzionali presenti nel materiale variano il trasferimento dei protoni allo stato eccitato quando si va a modificare il pH del materiale.

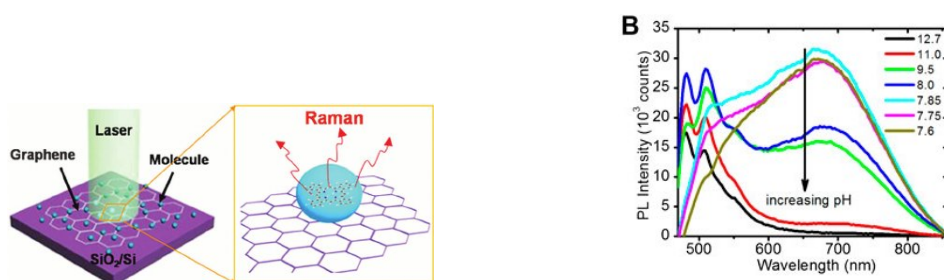


Figura 5.9: Effetto Raman nel grafene

La proprietà appena descritta trova la sua spiegazione nello scattering Raman ed ha permesso ai ricercatori di realizzare un sensore, basato su un foglio di rGO, che ha realizzato un bioimaging multicolore a due fotoni di batteri resistenti ai farmaci multipli (MDRB) sfruttando il fatto che la lunghezza d'onda della fluorescenza a due fotoni del foglio di ossido di grafene può essere regolata semplicemente variando l'energia di eccitazione senza modificarne la composizione chimica e le dimensioni.

Questo sistema è stato ampiamente utilizzato nei campi dell'imaging delle cellule tumorali e della sicurezza alimentare.

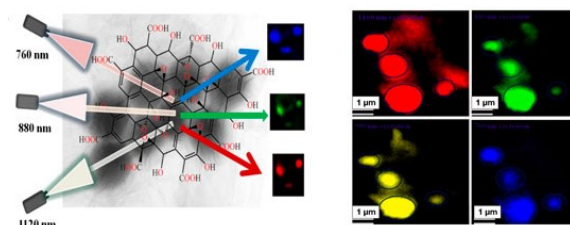


Figura 5.10: Effetto di fluorescenza del grafene variabile in base alla lunghezza d'onda del fascio incidente

### Sensori in fibra ottica basati sul grafene

Uno dei campi attualmente in maggior sviluppo è quello dei sensori in fibra ottica per eseguire rilevamenti o misurazioni di vario genere. Anche in questo caso il grafene è stato utilizzato per migliorare le prestazioni di determinati sensori soprattutto nel rilevamento biochimico. Uno di questi è la guida d'onda ibrida grafene/microfibra, la quale presenta un rivestimento di grafene che avvolge la microfibra affusolata monomodale e attraverso delle opportune lavorazioni ne viene esposto il nucleo il quale è protetto appunto dallo strato di grafene che ne migliora anche la stabilità di rilevamento. Questo rappresenta un efficiente sistema nella rilevazione dei gas. Un altro esempio è l'accoppiatore fibra-grafene basato su una fibra ottica lucidata lateralmente o a forma di D. In questo caso un film di grafene sintetizzato tramite CVD viene trasferito sull'area di rilevamento della fibra ottica. Questa struttura permette di migliorare la sensibilità e la selettività dei sensori in fibra per il rilevamento di proteine e DNA.

Esistono infine numerosi altri tipi di sensori ottici che è possibile realizzare sfruttando le proprietà del grafene. Per una ricerca più approfondita si rimanda ai seguenti articoli [25], [27].

Quelli appena descritti sono i principali dispositivi o ambiti nei quali la ricerca sul grafene si sta concentrando. Tuttavia questo materiale non presenta solo una sfida in abito elettronico; si ipotizza infatti che possa essere utilizzato nel ambito delle costruzioni sfruttando la sua incredibile rigidità e resistenza o nel campo della sostenibilità ambientale, sfruttando le sue capacità di depurazione delle acque.

Le possibilità di applicazione di questo materiale sono quindi assai vaste e comprendono quasi ogni ambito della scienza, ma attualmente i pochi investimenti che le aziende stanno facendo per incentivare la ricerca in questo campo limitano di molto le applicazioni nelle quali è possibile sfruttare il grafene. Tuttavia l'interesse globale verso questo materiale sta crescendo sempre di più e si prevede che gli ambiti di applicazione e i dispositivi che sfruttano il grafene o derivati aumenteranno di conseguenza.

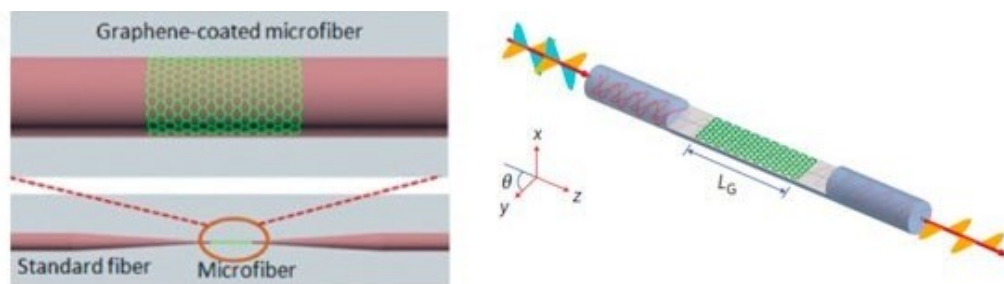


Figura 5.11: Sensore a fibra ottica ibrida rivestita di grafene

# Capitolo 6

## Conclusioni e possibili prospettive future

In questo documento si è voluto esplorare il mondo del grafene e l'insieme delle diverse applicazioni che si stanno sperimentando in merito ai possibili utilizzi di questo innovativo prodotto. Sono stati analizzati i principali metodi di produzione e di lavorazione, le principali sfide ma anche le problematiche a livello ambientale e sociale, ed infine si è voluto presentare una panoramica delle principali applicazioni legate al materiale. Tuttavia le informazioni qui contenute sono destinate ad essere riviste e aggiornate molto velocemente; il mondo della ricerca si sta sempre più concentrando sullo studio di materiali innovativi come questo e sempre più aziende stanno investendo nello sviluppo di tecnologie ibride per iniziare a testare quanto il grafene possa offrire al mondo dell'elettronica. Al giorno d'oggi molte delle tecnologie presentate sono ancora in fase di studio e, secondo alcuni studi, prima che queste possano essere effettivamente introdotte nel mercato globale dovranno passare ancora diversi anni. Si ipotizza infatti che i primi dispositivi che baseranno gran parte del loro funzionamento sul grafene o sui suoi derivati non verranno rilasciati prima di una decina d'anni. Le sfide legate al grafene sono ancora molte e riguardano sia il miglioramento delle tecniche di produzione e di lavorazione che non sono ancora adatte alla realizzazione di dispositivi in grande scala, sia le conoscenze sulle proprietà del materiale, che necessitano ancora di molti anni di studio dato che non sono stati ancora compresi effetti e proprietà che vengono sfruttati nei dispositivi fino ad ora realizzati.

Il grande dubbio che però diversi ricercatori si stanno ponendo è se effettivamente questo materiale riuscirà a rimpiazzare totalmente il silicio. Secondo le attuali previsioni bisognerà aspettare altri venticinque anni prima di poter dare una risposta definitiva ma molti ricercatori sono fiduciosi che questo materiale porterà in ogni caso ad una rivoluzione in ogni campo delle scienze.

Da quanto emerso nella stesura di questo lavoro, il grafene sembra promettere un importante cambiamento non solo nel mondo dell'elettronica, ma nella scienza in generale. I campi nei quali si presume avrà un impatto maggiore sono quello sanitario (es: realizzazione di dispositivi per la ricerca di cellule tumorali, sensori indossabili più piccoli e pratici, dispositivi di diagnostica più performanti), quello della sostenibilità ambientale (es: costruzione di sistemi per la depurazione delle acque o utilizzo di dispositivi ecosostenibili), quello delle costruzioni e ovviamente quello dei dispositivi elettronici (es: transistor più veloci, display pieghevoli, elettronica indossabile, evoluzione dei sensori a fibra ottica, ecc...).

Un'interessante osservazione riguarda il fatto che molti degli articoli e riviste utilizzati

per ricerca di informazioni sono da attribuirsi a ricercatori e istituzioni Cinesi, Giapponesi, Indiane e in minima parte Americane. Tuttavia questo non significa che i paesi europei non siano interessati alla ricerca sul grafene. Infatti, nel 2013 è stato lanciato dall'Unione Europea un progetto denominato "Future Emerging Technologies (FET) Flagships", una delle più grandi iniziative di ricerca mai realizzate in Europa, che riunisce oltre 170 partner accademici e industriali di 22 Paesi. Una delle due "Flagship" di questo progetto è denominata "Graphene Flagship" e mira a semplificare la cooperazione tra i vari partner, accelerando la tempistica per l'accettazione delle tecnologie del grafene da parte dell'industria. Infine la Commissione Europea ha finanziato la creazione di una linea pilota per la sperimentazione dell'elettronica, dell'optoelettronica e dei sensori basati su tecnologie al grafene, con un ulteriore investimento di 20 milioni di euro. Questo è solo un esempio che testimonia quanto la scienza creda nelle potenzialità legate a questo materiale e ai benefici che esso può portare nel mondo della tecnologia.

# Bibliografia

- [1] Gaurav Batra, Nick Santhanam, Kushan Surana (2018), *Graphene: The next S-curve for semiconductors?*, McKinsey & Company.
- [2] Joseph Scott Bunch (2008), *Mechanical and electrical properties of graphene sheets*, Cornell University.
- [3] A. K. Geim (2009), *Graphene: Status and Prospects*, Science.
- [4] Yujia Zhong, Zhen Zhen, Hongwei Zhu (2017), *Graphene: Fundamental research and potential applications*, ScienceDirect.
- [5] Avouris, P., & Xia, F. (2012), *Graphene applications in electronics and photonics*, Cambridge University Press.
- [6] Keith E. Whitener, Paul E. Sheehan (2014), *Graphene synthesis*, ScienceDirect.
- [7] Andreas Uppstu (2014), *Electronic properties of graphene from tight-binding simulations*, Aalto University, School of Science
- [8] Vikas Berry (2013), *Impermeability of graphene and its applications*, Kansas State University, ScienceDirect
- [9] R.K. Joshi, S. Alwarappan, M. Yoshimura, V. Sahajwalla, Y. Nishina (2015), *Graphene oxide: the new membrane material*, ScienceDirect
- [10] Lee, Byoung & Lee, Young-Gon & Jung, Uk-Jin & Kim, Yonghun & Hwang, Hyeon-Jun & Kim, Jin-Ju & Kang, Chang-Goo (2012) *Issues with the electrical characterization of graphene devices*, ResearchGate
- [11] Jastrzebska, A.M., Kurtycz, P. & Olszyna, A.R. (2012), *Recent advances in graphene family materials toxicity investigations*, SpringerLink
- [12] Seabra, Amedea B. and Paula, Amauri J. and de Lima, Renata and Alves, Oswaldo L. and Durán, Nelson (2014), *Nanotoxicity of Graphene and Graphene Oxide*, Chemical Research in Toxicology
- [13] Xiaomeng Ding, Yuepu Pu, Meng Tang, Ting Zhang (2022), *Environmental and health effects of graphene-family nanomaterials: Potential release pathways, transformation, environmental fate and health risks*, Southeast University, ScienceDirect
- [14] Elif Burcu Bahadır, Mustafa Kemal Sezgintürk (2016), *Applications of graphene in electrochemical sensing and biosensing*, Namık Kemal University, ScienceDirect

- [15] Yu Bin Tana, Jong-Min Lee (2013), *Graphene for supercapacitor applications*, Nanyang Technological University, Royal Society of Chemistry
- [16] Edward P. Randviir, Dale A.C. Brownson, Craig E. Banks (2014), *A decade of graphene research: production, applications and outlook*, Manchester Metropolitan University, ScienceDirect
- [17] Phaedon Avouris, Fengnian Xia (2012), *Graphene applications in electronics and photonics*, Cambridge University Press
- [18] Frank Schwierz (2010), *Graphene transistors*, Nature Nanotechnology
- [19] I. Jahangir, M. A. Uddin, A. K. Singh, M. Chandrashekhara and G. Koley (2021), *Graphene/MoS<sub>2</sub> Thin Film Based Two Dimensional Transistors With Tunable Schottky Barrier for Sensing Applications*, IEEE Sensors Journal
- [20] F. Schwierz (2013), *Graphene Transistors: Status, Prospects, and Problems*, Proceedings of the IEEE
- [21] Mahdieh MajidiDavood, FathiDavood Fathi (2017), *Graphene Based Nano Bio-sensor: Sensitivity Improvement*, ResearchGate
- [22] Xue, M., Mackin, C., Weng, W.H. (2022), *Integrated biosensor platform based on graphene transistor arrays for real-time high-accuracy ion sensing*, Nature Communications
- [23] Andres Velasco,<sup>ab</sup> Yu Kyoung Ryu,<sup>a</sup> Alberto Boscá,<sup>ab</sup> Antonio Ladrón-de-Guevara,<sup>c</sup> Elijah Hunt,<sup>a</sup> Jinghan Zuo,<sup>d</sup> Jorge Pedrós,<sup>ab</sup> Fernando Calleab and Javier Martinez (2021), *Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors*, Royal Society of Chemistry
- [24] Wen Yang, Mei Ni, Xin Ren, Yafen Tian, Ning Li, Yuefeng Su, Xiaoling Zhang (2015), *Graphene in Supercapacitor Applications*, Beijing Institute of Technology, ScienceDirect
- [25] Gao X.-G., Cheng L.-X., Jiang W.-S., Li X.-K. and Xing F. (2021), *Graphene and its Derivatives-Based Optical Sensors*, Frontiers
- [26] Lone, S., Bhardwaj, A., Pandit, A.K. (2021), *A Review of Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistor Structures*, SpringerLink
- [27] Wang, Jingang, Ma, Fengcai, Liang, Wenjie, Wang, Rongming and Sun, Mengtao (2017), *Optical, photonic and optoelectronic properties of graphene, h-BN and their hybrid materials*, Walter de Gruyter
- [28] F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U. C. Coskun, W. Bao, and C. N. Lau (2007), *Phase-Coherent Transport in Graphene Quantum Billiards*, Science
- [29] Nikolai A. Poklonski, Eugene F. Kislyakov, Sergey A. Vyrko, Oleg N. Bubel', Sergey V. Ratkevich (2012), *Electronic band structure and magnetic states of zigzag graphene nanoribbons: Quantum chemical calculations*, ResearchGate
- [30] Nara Institute of Science and Technology (2020), *World's widest graphene nanoribbon promises the next generation of miniaturized electronics*, Phys.org