



# Il grafene: proprietà, tecniche di preparazione ed applicazioni

Quasi per gioco, sette anni fa, due ricercatori russi, Andre Geim e Kostya Novoselov, usando un normale nastro adesivo e un blocco di grafite, riuscirono a dimostrare di poter isolare il materiale più sottile del mondo: uno strato singolo di atomi di carbonio ordinati secondo una struttura a nido d'ape. Tante e tali sono le sue proprietà che il "gioco" dei due amici è stato premiato con il Nobel per la fisica nel 2010.

Il grafene è forte 200 volte più dell'acciaio. Come conduttore di elettricità funziona meglio del rame ed è poi un eccezionale conduttore di calore. È quasi trasparente, ma è così denso che nemmeno l'elio, il più piccolo gas atomico, può attraversarlo. Queste proprietà superano ampiamente quelle di qualsiasi altra sostanza nota e permettono di pensare a questo materiale come l'elemento che rivoluzionerà il mondo dell'elettronica, del fotovoltaico e delle applicazioni sensoristiche.

In ENEA l'attività sul grafene è portata avanti nei laboratori del Centro Ricerche di Portici, dove si stanno indagando le sue potenzialità come sensore chimico e come materiale attivo nella fabbricazione di celle solari

■ *Girolamo Di Francia, Ettore Massera, Mara Miglietta, Ivana Nasti, Tiziana Polichetti*

## Introduzione

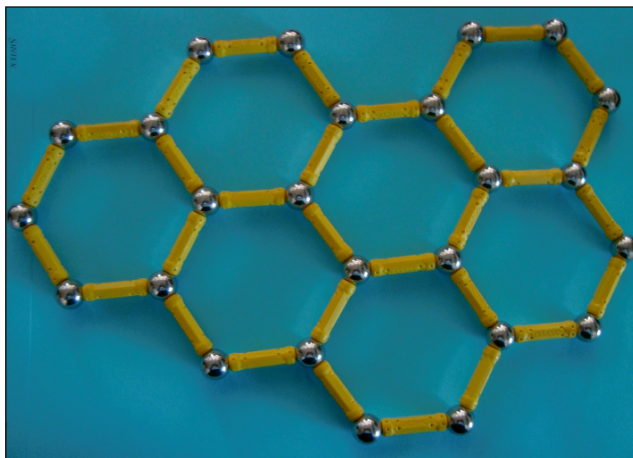
Paul Siffert, presidente negli anni 90 della European Material Research Society, era solito affermare che la storia degli uomini è caratterizzata dalla scoperta (o dalla riscoperta), di tanto in tanto, di un nuovo materiale che, per alcune decine di anni almeno, è poi in grado di segnare la scena scientifica e tecnologica. Per inciso, sempre per citare ancora Siffert, questa scoperta ha per i ricercatori un immediato innegabile vantaggio: quello di rilassare la tensione esistente tra il numero finito di materiali noti in natura ed il numero sempre crescente di ricercatori che si dedicano al loro studio ed allo sviluppo delle relative applicazioni.

L'inizio di questo nuovo millennio per la storia dei materiali sarà segnato da un nome certo: grafene. È infatti proprio per la sintesi e per gli studi relativi a questo materiale che, nell'ottobre del 2010, il Nobel per la Fisica è stato assegnato ad Andre Geim e Kostantin Novoselov della Manchester University.

Il grafene è uno strato monoatomico di atomi di carbonio organizzati secondo una struttura cristallina a celle esagonali (figura 1). Tale struttura di base ha conformazione planare e pertanto lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale. Il grafene, i cui atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^2$ , può essere considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli altri materiali grafiteici noti come il fullerene (0D), i nanotubi di carbonio (1D), la grafite (3D). Studi teorici risalenti a più di sessant'anni fa (i primi lavori risalgono al 1947) hanno dimostrato che il grafene, per via della particolare geometria del sistema e della configurazione elettronica del carbo-

■ **Girolamo Di Francia, Ettore Massera,  
Mara Miglietta, Ivana Nasti, Tiziana Polichetti**

*ENEA, Unità Tecnica Tecnologie Portici, Laboratorio materiali e dispositivi di base*



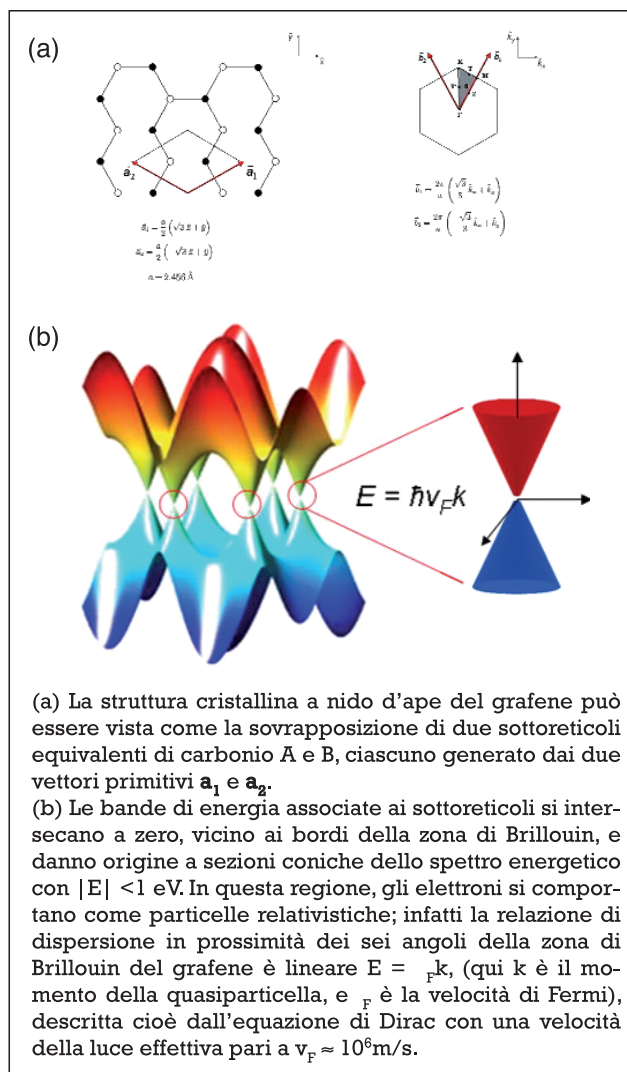
**FIGURA 1** La struttura a nido d'ape del grafene  
Fonte: ENEA

nio, possiede una struttura elettronica a bande del tutto peculiare, con caratteristiche meccaniche, oltre che elettroniche, eccezionali. Fino alla scoperta di Geim e Novoselov, si riteneva però che un tale materiale non potesse esistere allo stato isolato perché termodinamicamente instabile rispetto alla formazione di strutture curve come i fullereni o i nanotubi. Pur tuttavia, ci sono stati negli anni diversi tentativi di estrarre il singolo strato monoatomico dal materiale *bulk* corrispondente, la grafite. Quando, nel 2004, fu realizzato il primo dispositivo basato su di un singolo strato di grafene fu finalmente aperta la strada per la validazione sperimentale delle predizioni teoriche fatte sulle sue proprietà ed i risultati di queste sperimentazioni a tutt'oggi non smettono di stupire e consentono di predire che questo materiale avrà un ruolo centrale nel progresso scientifico e tecnologico dei prossimi anni. In ENEA l'attività sul grafene è portata avanti nel laboratorio Materiali e Dispositivi di Base (MDB) dell'Unità Tecnica Tecnologie Portici, a all'interno dell'Unità Tecnica Tecnologie dei Materiali, sfruttando tecniche di fabbricazione diverse e complementari. In questo articolo si darà principalmente conto della attività svolta nel Centro Ricerche di Portici.<sup>[1,2]</sup>

### PROPRIETÀ FISICHE

La fisica del grafene è determinata dalla natura dello

spettro di energia in prossimità del massimo della banda di valenza e del minimo della banda di conduzione, i cosiddetti "punti di carica neutra" che corrispondono ai sei vertici dell'esagono della zona di Brillouin (figura 2). In questi punti le bande sono a contatto: il grafene è infatti l'unico materiale semiconduttore con *energy gap* nullo. Generalmente, si studiano le proprietà del sistema in due punti della zona di Brillo-



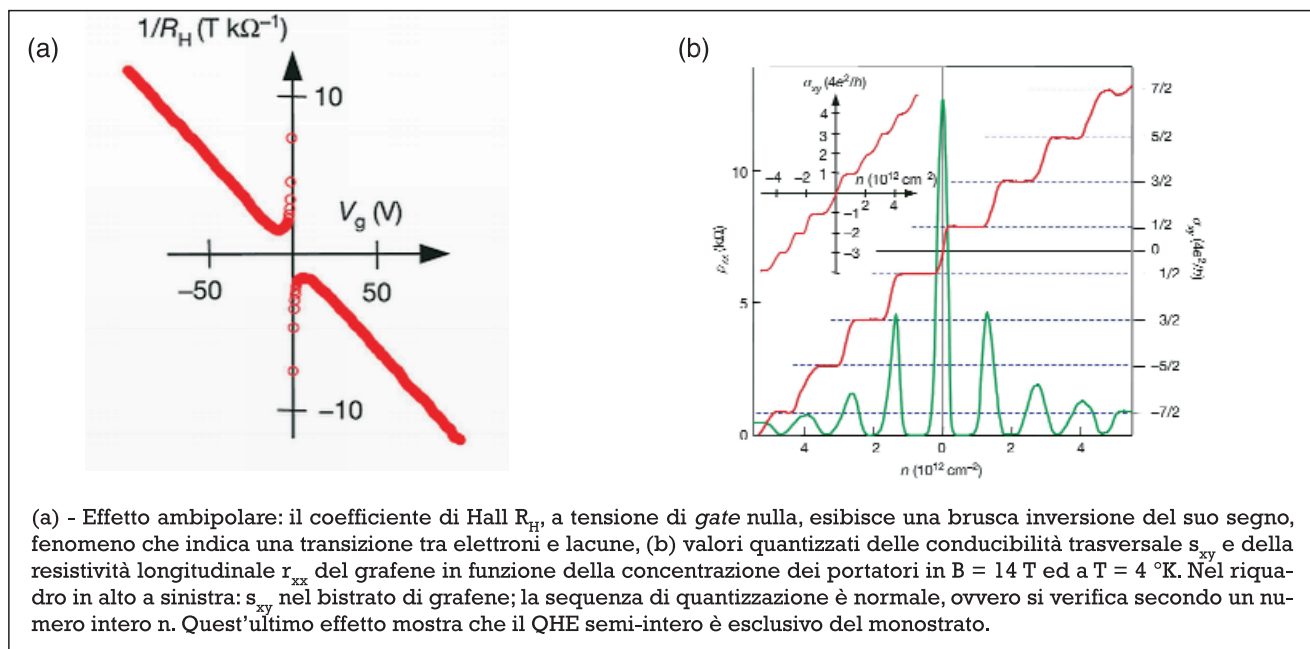
**FIGURA 2** Struttura del grafene: a) reticolo cristallino; b) prima zona di Brillouin  
Fonte: ENEA

uin, detti “punti di Dirac” ed indicati con K e K', poiché gli altri quattro sono equivalenti a questa coppia e sono collegati a questi ultimi da vettori del reticolo reciproco. In prossimità dei punti di carica neutra, le bande assumono una tipica forma conica, e la legge di dispersione mostra un andamento lineare con il vettore d'onda  $k$ . Ciò ha come diretta conseguenza che i portatori di carica obbediscono all'equazione di Dirac, mimando così il comportamento delle particelle relativistiche. I suoi portatori di carica vanno pertanto riguardati come elettroni che hanno perso la loro massa a riposo  $m_0$  o, equivalentemente, come neutrini che hanno acquistato la carica elettronica, e vengono perciò detti “fermioni di Dirac privi di massa”. Il grafene costituisce dunque un ponte tra elettrodinamica quantistica e fisica dello stato solido. La particolare struttura a bande del grafene fa sì che su di esso siano riscontrabili sperimentalmente effetti elettrici ed ottici di particolare rilievo che verranno brevemente discussi nel seguito.

**Trasporto balistico ambipolare:** l'effetto ambipolare consiste nell'inversione del segno dei portatori in fun-

zione del segno della tensione applicata. Tale fenomeno è stato osservato e misurato per la prima volta dal gruppo di Manchester (figura 3a) su di un fiocco di grafene inserito in un dispositivo a più terminali di tipo Hall ed ha fornito valori di mobilità dei portatori eccezionalmente alti, compresi fra 3.000 e 10.000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , valori migliorabili fino a  $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  se si riesce a limitare la concentrazione di impurezze. A differenza dei semiconduttori tradizionali, questi valori di mobilità non diminuiscono ad alte concentrazioni di portatori di carica ( $> 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ), conducendo ad un trasporto di tipo balistico, detto così perché i portatori si muovono nel reticolo senza subire *scattering* su distanze sub-micrometriche (fino a  $\sim 0,3 \text{ nm}$  a  $300 \text{ K}$ ).

**Minima conducibilità metallica:** quando il livello di Fermi è posizionato precisamente al punto di Dirac, si ha la totale assenza di portatori di carica; ciò dovrebbe produrre un valore di conducibilità nullo. In realtà, quando si riproduce sperimentalmente questa situazione, si osserva un valore di conducibilità pari a  $4 e^2/h$  e tale valore non varia con la temperatura. Questo evento è stato predetto teoricamente e va sotto il nome di “mi-



**FIGURA 3** Misura dell'effetto Hall nel grafene  
Fonte: K.S. Novoselov et al.<sup>[4]</sup>

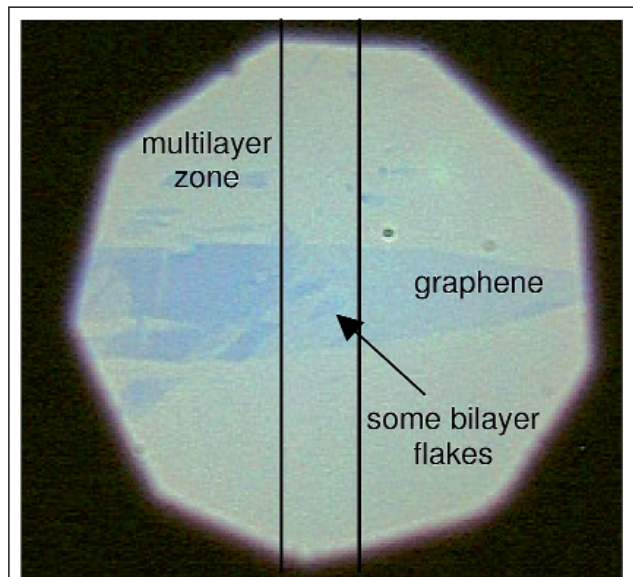


nima conducibilità metallica”; esiste comunque una sovrastima del valore misurato sperimentalmente rispetto a quello teorico di un fattore  $\pi$ , nota in letteratura scientifica come “*the mystery of a missing pie*”.

**Effetto Hall quantistico:** l’effetto Hall è il verificarsi di una differenza di potenziale elettrico ai capi di un materiale conduttore, percorso da una corrente elettrica, quando esso viene immerso in un campo magnetico perpendicolare alla direzione della corrente.

L’effetto Hall quantistico (QHE) si osserva in sistemi elettronici bidimensionali con elevata mobilità e basso rumore. Il grafene è l’unico materiale conosciuto che esibisca tale effetto a temperatura ambiente. Inoltre, la condizione di quantizzazione osservata, in questo caso, è descritta da valori semi-interi (figura 3b).

**Trasparenza e saturazione ottica del grafene:** pur possedendo lo spessore di un solo atomo, il grafene è in grado di assorbire una frazione significativa di luce bianca incidente, pari a  $\pi = 2.3\%$ , e risulta pertanto visibile anche ad una semplice osservazione al microscopio ottico (vedi fig. 4). Qui  $\alpha = e^2/c \approx 1/137$  è la co-

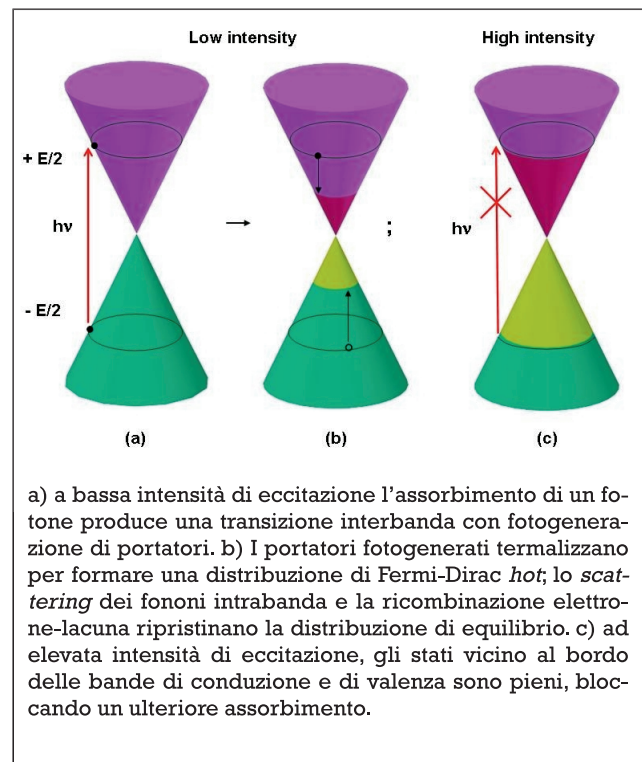


La possibilità di osservare “a vista” un singolo strato di atomi riflette una delle eccezionali proprietà fisiche di questo materiale.

**FIGURA 4** Il grafene osservato al microscopio ottico  
Fonte: ENEA

stante di struttura fine, il parametro che descrive l’accoppiamento tra luce e particelle relativistiche, tradizionalmente associato all’elettrodinamica quantistica. Il coefficiente di trasmissione ottica del grafene è di conseguenza pari a circa il 98% della luce incidente, e si mantiene quasi piatto in tutto lo spettro visibile. L’assorbimento ottico del grafene satura quando l’intensità in ingresso è superiore ad un valore di soglia. Questo comportamento, chiamato assorbimento ottico saturabile non-lineare, è un’altra conseguenza del *bandgap* nullo (figura 5).

**Energy gap modulabile:** quando il grafene viene sagomato in forma di nastro sottile (*ribbon*) si ottiene il confinamento dei portatori in un sistema quasi-unidimensionale, il che determina l’apertura dell’*energy gap*. I risultati sperimentali indicano che il *gap* di energia scala in modo inversamente proporzionale al-



a) a bassa intensità di eccitazione l’assorbimento di un fotone produce una transizione interbanda con fotogenerazione di portatori. b) I portatori fotogenerati termalizzano per formare una distribuzione di Fermi-Dirac hot; lo scattering dei fononi intrabanda e la ricombinazione elettrone-lacuna ripristinano la distribuzione di equilibrio. c) ad elevata intensità di eccitazione, gli stati vicini al bordo delle bande di conduzione e di valenza sono pieni, bloccando un ulteriore assorbimento.

**FIGURA 5** Schema del processo di eccitazione responsabile dell’assorbimento della luce nel grafene  
Fonte: ENEA

la larghezza  $W$  del *gibbo*; pertanto la dimensione dell'*energy gap* può essere modulata attraverso una scelta appropriata del parametro  $W$ .<sup>[3-6]</sup>

## TECNICHE DI PREPARAZIONE

La struttura cristallina della grafite si presenta come strati sovrapposti di grafene tenuti insieme da legami interpiano di tipo van der Waals con energie di circa 2 eV/nm<sup>2</sup>, che rendono la grafite facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute nell'ordine dei 300 nN/mm<sup>2</sup>. Questa peculiarità fa prospettare la possibilità di utilizzo di diverse tecniche per separare i piani: tecniche fisiche di esfoliazione meccanica e tecniche chimiche di intercalazione di opportune sostanze (acidi inorganici, sali, solventi ecc.) con successiva separazione dei piani grafenici. Queste sono le metodiche di sintesi principalmente investigate nel laboratorio MDB di Portici. Complementari a queste sono i metodi di crescita per *Chemical Vapor Deposition* (CVD) su superfici di un opportuno substrato metallico e l'*annealing* termico ad alta temperatura ed in vuoto di carburo di silicio.

L'esfoliazione meccanica della grafite consiste nell'applicazione di una forza alla superficie di cristalli di grafite altamente orientata (HOPG) per staccare e dispiegare gli strati cristallini fino ad ottenere il singolo strato. I primi tentativi in tal senso sono stati riportati già nel 1998, quando l'interazione di punte per analisi AFM (*Atomic Force Microscopy*) e STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) con la superficie della grafite HOPG viene sfruttata per fornire un'energia sufficiente a superare le forze di attrazione inter-piano e portare alla rimozione e isolamento dello strato monoatomico cristallino. In seguito, il gruppo di Geim, ha sviluppato un metodo molto semplice, divenuto universalmente noto come il metodo *scotch-tape*, che usa del semplice nastro adesivo per esfoliare la grafite HOPG. La tecnica consiste nel porre la superficie di un cristallo di grafite sul nastro adesivo, staccare il nastro e pelare così alcuni strati di materiale (figura 6). Il nastro con l'impronta della grafite viene quindi ripiegato su se stesso e svolto per diverse volte. Ogni volta, i fiocchi depositi si dividono in strati sempre più sottili. Alla fine del processo, i sottili fiocchi adesivi possono

essere trasferiti in maniera semplice ad un substrato isolante. L'esfoliazione meccanica, a tutt'oggi, è il metodo più semplice ed accessibile per isolare fiocchi di grafene della dimensione di alcuni micron quadri, utili per la ricerca di base sulle sue proprietà. In effetti, i campioni così preparati esibiscono le migliori caratteristiche elettriche e meccaniche. Per contro, questo metodo non si offre per una produzione di tipo industriale.

Il secondo tipo di approccio alla preparazione del grafene è l'esfoliazione per via chimica. In letteratura sono presenti numerosi lavori riguardanti l'esfoliazione di grafite, di suoi composti di intercalazione o di ossido di grafite attraverso semplici reazioni chimiche o metodi elettrochimici. Finora gli sforzi dei ricercatori sono stati diretti soprattutto verso l'esfoliazione dell'ossido di grafite (GO), un materiale avente la stessa struttura lamellare della grafite nel quale però alcuni atomi di carbonio presentano legami con ossigeno sotto forma di idrossili o di carbonili (più raramente epossidi e carbossili) ed in cui la distanza interlamellare aumenta a causa dell'ingombro sterico dell'ossigeno. La sua natura fortemente idrofila consente di ottenere, mediante sonicazione, l'intercalazione di molecole d'acqua e, conseguentemente, una semplice e pressoché completa esfoliazione (~90%)



La tecnica di esfoliazione messa a punto a Portici permette di realizzare campioni puri con dimensioni di un ordine di grandezza maggiori rispetto a quelle riportate in letteratura.

**FIGURA 6** Campione di grafite HOPG esfoliata meccanicamente su un substrato di polimero silconico  
Fonte: ENEA

del materiale in strati monoatomici di GO. Il grafene ossido è però un materiale isolante in cui i legami con l'ossigeno devono essere scissi ed il carbonio ridotto per poter avere le stesse proprietà del grafene. Sono stati sperimentati con successo sia metodi di riduzione di tipo chimico (mediante idrazina, idrochinone, sodio boro idruro o anche vitamina C) che metodi termici o UV che hanno prodotto materiali con conducibilità nell'ordine dei  $10^2 \text{ S cm}^{-1}$ . Ad esempio, tecniche di nano litografia termochimica sono state sviluppate per ridurre regioni selezionate di strati *single-layer* di GO mediante l'applicazione di punte AFM riscaldate. I processi di riduzione, però, lasciano spesso dei difetti nella struttura cristallina che degradano le proprietà elettroniche.

Dispersioni colloidali di fogli di grafene sono stati ottenuti anche attraverso l'esfoliazione di grafite in fase liquida in opportuni solventi organici. L'esfoliazione, promossa da sonicazione, avviene per interazione del solvente con gli strati di grafene ed è favorita per quei solventi la cui energia superficiale corrisponda a quella del grafene. Fortunatamente, esistono diversi solventi che rispondono a questo requisito fra i quali: N-metilpirrolidone (NMP), N,N-dimetilacetamide

(DMA), N,N-dimetilformamide (DMF), g-butilrolattone (GBL) ecc. (figura 7). Questi metodi forniscono rese in *monolayer* che possono arrivare fino al 50% in peso. Tuttavia, questi solventi sono costosi e richiedono particolare attenzione nel maneggiarli. Per questo motivo si stanno studiando solventi alternativi, in primo luogo l'acqua, maggiormente eco-compatibili.

I metodi chimici offrono l'indubbio vantaggio della scalabilità e soprattutto della versatilità.

Il problema principale di questi processi è però lo scarso controllo che si riesce ad avere sul numero di strati delle sfoglie di grafite disperse, la qual cosa si traduce in un'elevata polidispersità della sospensione. L'isolamento dei soli strati monoatomici è pertanto virtualmente impossibile, a meno di sofisticatissime tecniche di separazione.

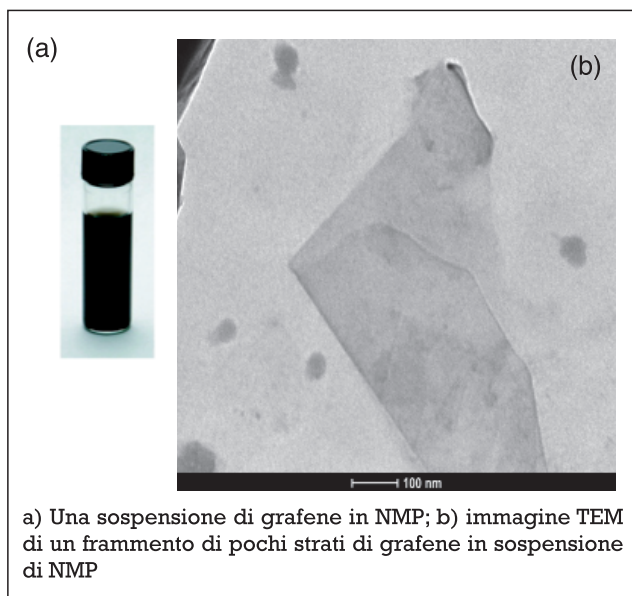
Se si possono annoverare molti sforzi nella direzione dell'estrazione del singolo strato monoatomico dal materiale *bulk*, meno battuta ma assai più affascinante e complessa appare la strada della sintesi vera e propria del grafene. Recentemente è stato pubblicato un lavoro sulla preparazione di *nanoribbon* di grafene per accoppiamento di precursori molecolari, quali i polifenileni, e successiva ciclo-deidrogenazione attivata termicamente. In questo processo è possibile determinare anche la topologia del materiale risultante introducendo opportuni gruppi sostituenti sul precursore molecolare. [2, 7-11]

## LE APPLICAZIONI DEL GRAFENE

Il grafene, indicato come il materiale delle meraviglie, ha suscitato l'entusiasmo dei ricercatori che stanno ora attivamente cercando di esplorarne tutte le potenzialità in diversi settori applicativi.

Una delle prime applicazioni indagate con successo è la preparazione di nano compositi polimerici per i quali si osservano gli straordinari miglioramenti di diverse proprietà come la conducibilità elettrica, la stabilità termica il modulo elastico o la resistenza alla trazione, in seguito all'inserimento nella matrice polimerica di grafene o altre nano strutture basate sul grafene.

L'impiego del grafene in elettronica è molto promettente in virtù dell'elevata mobilità dei portatori di carica e del basso rumore, peculiarità ben sfruttabili nella



**FIGURA 7** Esfoliazione del grafene in solvente organico  
Fonte: ENEA



fabbricazione di transistor a effetto di campo (FET) ad alte prestazioni. Nel febbraio 2010 è stata annunciata la realizzazione di un FET in grafene fabbricato su un wafer da 2 pollici con una frequenza di taglio pari a 100 GHz; partendo da un *bilayer* di grafene si è anche realizzato un FET *dual-gate* con un rapporto on / off di circa 100 a temperatura ambiente e pari a 2.000 a 20 °K.

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

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

L'ottima conducibilità elettrica e l'alta trasparenza ottica del grafene ne fanno un candidato ideale per la realizzazione di elettrodi trasparenti e conduttori, con ricadute importanti in optoelettronica ed in ambito fotovoltaico.

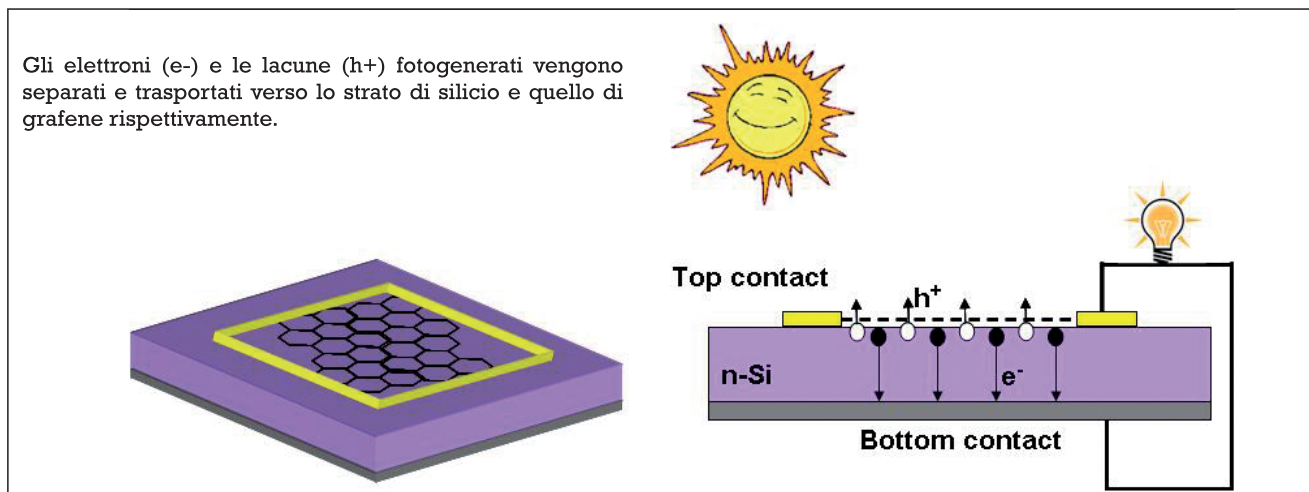
La combinazione delle sue proprietà meccaniche con quelle elettriche ne consente l'impiego nell'elettronica flessibile, pieghevole e *stretchable*.

La proprietà di assorbimento saturabile ha rilevanza per le possibili applicazioni nel campo dei laser e nella fotonica ultraveloce. La fabbricazione di dispositivi che sfruttano fonti di energia pulita potrebbe trarre vantaggio dalle proprietà del grafene che, in effetti, viene già impiegato come elettrodo per le batterie ricaricabili a ioni di litio e negli ultracondensatori. Numerosi sono gli studi che riguardano l'impiego del grafene per lo stoccaggio d'idrogeno nelle celle a combustibile.

È stata anche valutata la possibilità d'utilizzo del grafene in sostituzione del metallo in giunzioni Schottky. La grafite è stata già utilmente impiegata in questa ap-

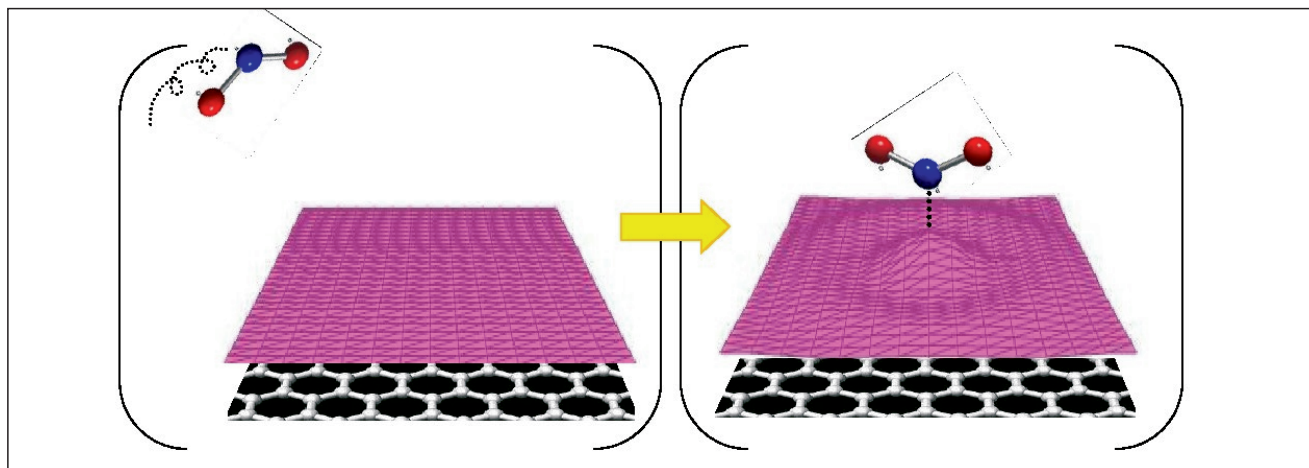
plicazione in combinazione con una vasta gamma di semiconduttori, tra i quali il Si, il GaAs e il 4H-SiC; la barriera Schottky formata all'interfaccia grafite/semiconduttore è estremamente robusta ed offre molti vantaggi rispetto a quella determinata dai metalli tradizionali. A causa del forte legame esistente tra atomi di carbonio e le dimensioni relativamente modeste di tale atomo, non si verificano fenomeni di migrazione del carbonio nel semiconduttore, preservando in tal modo tutte le proprietà rettificanti della barriera. Inoltre, a differenza del metallo il cui livello di Fermi è fisso, la grafite può essere drogata e ciò consente di modulare l'altezza dell'energia di Fermi e di conseguenza anche quella della barriera Schottky. Infine, non essendo un metallo pesante, la grafite non è tossica. La sostituzione della grafite con il grafene aggiungerebbe a tutti questi vantaggi anche la risoluzione del problema che finora ha limitato l'impiego dei dispositivi Schottky in ambito fotovoltaico, ovvero l'assorbimento della luce incidente da parte dello strato metallico frontale: in questo caso il grafene, con la sua elevata trasparenza, consente alla luce incidente di passare quasi inalterata, aprendo in tal modo la strada all'impiego dei dispositivi Schottky in ambito fotovoltaico (figura 8).

Il rapporto tra superficie e volume eccezionalmente elevato, ha spinto infine la comunità scientifica ad indagare le potenzialità del grafene nel campo della rivelazione dei gas; in realtà, la capacità di rilevare la presenza anche di una singola molecola interagente è stata già dimostrata nel lavoro di Schedin et al. (figura 9). Dopo questo pionieristico articolo, altri lavori successivi hanno verificato l'elevata sensibilità del grafene a temperatura ambiente ad un'ampia gamma di analiti; tale materiale non è però esente dal problema cronico dei sensori chimici a stato solido che operano a temperatura ambiente, ovvero dal lento desorbimento dell'analita, dalla bassa selettività, e dalla scarsa stabilità elettrica in condizioni ambientali. Finora, comunque, la realizzazione del sensore chimico basato sul singolo fiocco di grafene è ancora difficile da realizzare a causa della complessità dell'intero processo, a partire dalla sintesi e/o isolamento del grafene fino alla sua introduzione nell'architettura del dispositivo. A tutt'oggi, diversi lavori che riguardano la fabbricazione di sensori di gas utilizzano come strato



Gli elettroni ( $e^-$ ) e le lacune ( $h^+$ ) fotogenerati vengono separati e trasportati verso lo strato di silicio e quello di grafene rispettivamente.

**FIGURA 8** Rappresentazione schematica di una cella solare Schottky realizzata in grafene su silicio  
Fonte: ENEA



**FIGURA 9** Immagini esemplificative delle modalità di interazione della molecola di  $\text{NO}_2$  con il sistema elettronico  $\pi$  del grafene  
Fonte: ENEA

sensibile un materiale molto più facilmente gestibile, come l'ossido di grafene ridotto. Nel laboratorio MDB dell'ENEA di Portici sono stati realizzati dei dispositivi sensori basati sul grafene, ottenuto per esfoliazione chimica della grafite (figura 10). Le misure preliminari, effettuate esponendo i dispositivi a diversi analiti tra cui  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  in un sistema di caratterizzazione dei sensori, danno in-

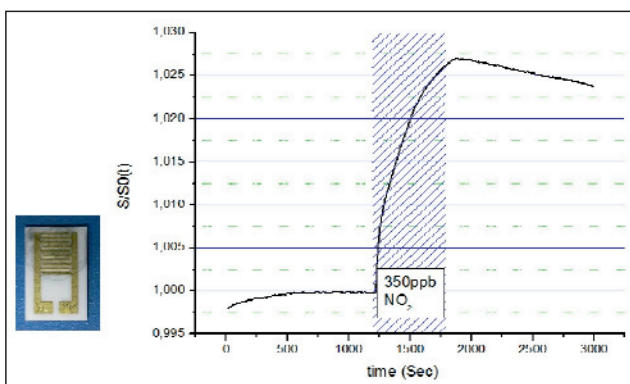
dicazioni molto promettenti sia in termini di risposta che in termini di selettività del sensore. I risultati ottenuti sono ampiamente in linea con le migliori prestazioni riportate finora in letteratura. [2, 6, 11-21]

### CONCLUSIONI

Attualmente, i nanomateriali a base di carbonio come fullereni e nanotubi sono ancora ben lontani dall'esse-



re utilizzati nella produzione di micro- o nano-dispositivi elettronici, fatta eccezione per alcune applicazioni di nicchia. Per garantire che il grafene non rimanga un materiale puramente accademico, con poche applicazioni nel mondo reale, gli sforzi della comunità scientifica devono essere volti alla ricerca di tecniche di sintesi che possano aggirare i limiti intrinseci dell'esfoliazione meccanica, ed orientati ad ottenere informazioni aggiuntive sulle proprietà fisiche e chimiche, che individuino nuove applicazioni di questo sorprendente materiale.



**FIGURA 10** Risposta elettrica a 350 ppb di  $\text{NO}_2$  di un sensore realizzato con grafene esfoliato chimicamente nei laboratori ENEA di Portici

Fonte: ENEA

#### Bibliografia

- [1] K.S. Novoselov et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science, 306, 666-669 (2004).
- [2] A. Geim et al., *The rise of graphene*, Nat. Mater., 6, 183-191 (2007).
- [3] Y. Zhu, *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications*, Adv. Mater., 22, 3906-3924 (2010).
- [4] K.S. Novoselov et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme*, Nature, 438, 197-200 (2005).
- [5] R.R. Nair et al., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, Science, 320, 1308 (2008).
- [6] Q. Bao et al., *Atomic-Layer Graphene as a Saturable Absorber for Ultrafast Pulsed Lasers*, Adv. Funct. Mater., 19, 3077-3083 (2009).
- [7] C. Soldano et al., *Production, properties and potential of graphene*, Carbon 48, 2127-2150, 2010.
- [8] S. Park et al., *Chemical methods for the production of graphenes*, Nat. Nanotechnol., 4, 217-224 (2009).
- [9] Y. Hernandez et al., *High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite*, Nat. Nanotechnol., 3, 563-568 (2008).
- [10] U. Khan et al., *High concentration solvent exfoliation of graphene*, Small, 6, 864-871, (2010).
- [11] J. Cai et al., *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*, Nature, 466, 470-473 (2010).
- [12] F. Xia et al., *Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature*, Nano Lett., 10, 715-718 (2010).
- [13] M.S. Fuhrer, *Graphene: Ribbons piece-by-piece*, Nat. Mater., 9, 611-612 (2010).
- [14] S. Bae et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nat. Nanotechnol., 5, 574-578 (2010).
- [15] S. Tongay, et al., *Graphite based Schottky diodes formed on Si, GaAs and 4H-SiC substrates*, arXiv:0910.0615v1.
- [16] S. Tongay, et al., *Tuning Schottky diodes at the many-layer-graphene/semiconductor interface by doping*, Carbon Volume 49, 2011, 2033-2038.
- [17] X. Li, et al., *Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells*, Advanced Materials 22, 2743-2748, 2010.
- [18] F. Schedin et al., *Detection of individual gas molecules adsorbed on grapheme*, Nat. Mater., 6, 652-655 (2007).
- [19] J.T. Robinson et al., *Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors*, Nano Lett., 8, pp. 3137-3140 (2008).
- [20] M. Qazi, et al., *Trace gas detection using nanostructured graphite layers*, Appl. Phys. Lett., 91, pp. 233101-3 (2007).
- [21] J.D. Fowler, et al., *Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene*, ACS Nano, [3], 301-306, 2009