LA MAGIA DEL GRAFENE

Monica De Seta, Luciana Di Gaspare

Riassunto

Nel 2004 Geim e Novoselev isolano i primi fiocchi di grafene, un materiale bidimensionale composto da un singolo piano di atomi di carbonio arrangiati nel piano con simmetria esagonale. Il grafene con la sua combinazione di superlative e inusuali proprietà ha avuto un effetto dirompente nella ricerca scientifica e industriale. Grazie alla natura di fermioni di Dirac senza massa dei suoi portatori il grafene è un laboratorio unico per gli studi di fisica fondamentale, in cui la meccanica quantistica e la relatività si intrecciano per riprodurre una fisica altrimenti accessibile solo negli acceleratori di particelle. La coesistenza e la molteplicità delle sue eccezionali proprietà elettroniche e meccaniche e la sua multifunzionalità rendono inoltre il grafene adatto per un ampio spettro di applicazioni che vanno dall'elettronica, all'ottica, ai sensori e ai biodispositivi. I primi prodotti in grafene stanno arrivando nel mercato, e ci sono le premesse affinché il grafene sia attore di una rivoluzione nella scienza e tecnologia dei materiali.

Parole chiave: Materiali bidimensionali; carbonio, ibridizzazione sp², fermioni di Dirac, simmetria di coniugazione di carica.

Abstract

In 2004, Geim and Novoselev isolated the first graphene flakes, a two-dimensional material composed of a single layer of carbon atoms arranged with hexagonal symmetry. Graphene and its combination of superlative and unique properties had a huge impact on scientific and industrial research. Due to the nature of Dirac fermions without mass of its carriers, graphene is a unique laboratory for fundamental physics studies, in which quantum mechanics and relativity intertwine to produce a physics otherwise only accessible in particle accelerators. The coexistence of exceptional electronic and mechanical properties and its multifunctionality also make graphene suitable for a wide range of applications ranging from electronics, optics, sensors and bio-devices. The first graphene products are coming into the market, and graphene can be the actor of a revolution in materials science and technology.

Keywords: 2D materials, Carbon, sp² hybridization, Dirac fermions, Symmetry operation of charge conjugation.

1. Introduzione

Nel 2010 il premio Nobel per la fisica viene assegnato a Andre Geim e Konstantin Novoselov dell'università di Manchester (UK) con la motivazione "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene". Il premio segue di soli 6 anni la scoperta del grafene. La versatilità, le sue proprietà uniche, le scoperte con il progredire degli studi, hanno generato un sempre più crescente interesse e hanno spinto sia il mondo della ricerca che quello industriale ad investire significativamente denaro e risorse umane nello studio e nello sviluppo di prodotti nuovi a base di grafene [1]. Già nel breve periodo intercorso fra la scoperta e il Nobel sono stati pubblicati sulle più prestigiose riviste scientifiche esperimenti che hanno messo ben in evidenza le stupefacenti proprietà del grafene, tanto da fargli meritare l'appellativo di materiale delle meraviglie.

Cosa è il grafene? Può essere molto suggestivo rispondere a questa domanda riportando direttamente le parole usate dal prof. Geim in una intervista:

"Imagine a piece of paper but a million times thinner. This is how thick graphene is.

Imagine a material stronger than diamond. This is how strong graphene is.

Imagine a material more conducting than copper. This is how conductive graphene is.

Imagine a machine that can test the same physics that scientists test in, say, CERN, but small enough to stand on top of your table. Graphene allows this to happen.

Having such a material, one can easily think of many useful things that can eventually come out. As concerns new physics, no one doubts about it already...".

In sintesi il grafene è uno dei nanomateriali più promettenti grazie alla combinazione unica di queste proprietà superbe, alle quali va aggiunto che è otticamente trasparente, ed impermeabile ai gas, tanto che nemmeno l'elio può attraversarlo. La coesistenza di queste molteplici proprietà, la sua curiosa natura bidimensionale e la sua multifunzionalità rendono il grafene adatto per un ampio spettro di applicazioni che vanno dall'elettronica, all'ottica, ai sensori e ai biodispositivi [2-3]. Ad oggi i primi prodotti in grafene stanno arrivando sul mercato ed è ormai opinione

comune che questo materiale (insieme ai suoi cugini, cioè una nuova classe di materiali bidimensionali di cui fino a qualche anno fa si ignorava l'esistenza) può dare inizio ad una rivoluzione nella scienza e tecnologia dei materiali.

2. Struttura cristallina e proprietà del grafene

Per spiegare tutto questo cominciamo a descrivere il grafene. Il grafene è un materiale bidimensionale costituito da un unico piano di atomi di carbonio disposti nello spazio con una simmetria esagonale, come mostrato nella Fig. 1a in cui è riportata l'immagine del grafene ottenuto con un microscopio a trasmissione di elettroni (TEM). La distanza fra 2 atomi di carbonio è di 0.142 nm. I fogli di grafene in natura si trovano "impilati" l'uno con l'altro nella grafite, il materiale delle comuni mine delle matite. Da questa semplice osservazione nasce l'idea di Geim e Novoselov di isolare un fiocco di grafene sfogliando meccanicamente con del nastro adesivo dei residui di grafite (Fig. 1c). Nei primi esperimenti i fiocchi ottenuti dall'esfoliazione meccanica sono stati trasferiti su substrati di silicio ricoperto da uno strato di ossido di silicio (SiO₂). Scegliendo opportunamente lo

spessore di quest'ultimo, grazie ad un effetto di interferenza ottica fra la luce riflessa dall'interfaccia grafene/ ossido e ossido/silicio è possibile distinguere al microscopio ottico i fiocchi di grafene formati da un solo piano di atomi di carbonio (grafene monostrato) da quelli formati da 2 strati (grafene bistrato) o tre strati o spessore maggiore (Fig. 1d) [3].

È così possibile individuare e localizzare in modo relativamente veloce i fogli di grafene sul substrato e quindi utilizzarli per fabbricare i dispositivi idonei per gli esperimenti e per il test delle sue proprietà.

Da un punto di vista chimico-fisico tutte le eccezionali proprietà del grafene derivano dal legame fra gli atomi di carbonio ibridizzati sp² e arrangiati nello spazio secondo la struttura esagonale tipica del nido d'ape (Fig. 1a e b). Come noto nell'ibridizzazione sp² del carbonio gli orbitali s, p, e p, dell'ultima shell atomica parzialmente occupata (shell di valenza con numero quantico principale n=2) si "mescolano" (ibridizzano) generando i 3 nuovi orbitali sp² che si dispongono nel piano xy a 120° l'uno dall'altro. L'orbitale p_., uno per ciascun atomo di carbonio, conserva le sue caratteristiche "originarie": quindi nel grafene è disposto perpendicolarmente al piano xy contente la struttura cristallina esagonale. Gli orbitali sp² generano 3 legami

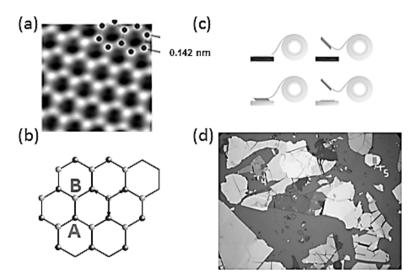


Fig. 1. (a) Immagine TEM di un grafene monostrato [4]. (b) La disposizione nello spazio con simmetrica esagonale degli atomi di carbonio nel grafene corrisponde ad un reticolo di Bravais triangolare con base biatomica. I due atomi di carbonio della base sono rappresentati in grigio scuro e chiaro. Si noti come il reticolo del grafene possa anche essere descritto da due sottoreticoli A e B triangolari corrispondenti ai due insiemi di atomi di carbonio riportati in grigio scuro e chiaro, rispettivamente. Ciascun atomo di carbonio ha come primi vicini a distanza R (vettore nel disegno) 3 atomi di carbonio dell'altro sottoreticolo. (c) Schema del processo di esfoliazione meccanica con cui Geim and Novoselov hanno isolato per la prima volta un fiocco di grafene. Utilizzando del nastro adesivo si rimuovono alcuni strati di grafite da un bulk del materiale. Il nastro adesivo è quindi premuto su un substrato di SiO, (o un altro substrato scelto per trasferire i fogli di grafene). Dopo la rimozione del nastro, alcuni fiocchi di grafene rimangono sul substrato. (d) Immagine al microscopio ottico di fiocchi di grafene su un substrato di SiO, (in porpora) con spessore dell'ossido pari a 300 nm. Grazie all'interferenza della luce, i fiocchi di grafene appaiono di colore diverso a seconda del loro spessore (nella fotografia, i colori chiari corrispondono a fiocchi di grafite con spessore di 100 nm, i colori più scuri a fiocchi fino a pochi nm). La distanza fra i 2 markers litografici a forma di croce è di 200 mm. Le immagini sono prese dalla Ref. 3.

di tipo σ fra gli atomi nel piano xy, con un angolo di legame di 120°. Gli stati p_z dei diversi atomi di carbonio generano un legame π , caratterizzato dalla presenza di carica delocalizzata sopra e sotto il piano xy. Ricordiamo come nella grafite la capacità di "scrivere" deriva dalla debole interazione tra i diversi piani atomici legati tra loro da forze di Van der Waals.

In termini di simmetria cristallina la struttura esagonale è descritta da un reticolo di Bravais triangolare con base biatomica (Fig. 1b). Osservando la disposizione nello spazio degli atomi di carbonio possiamo notare come il reticolo cristallino del grafene possa essere descritto dalla somma di 2 sottoreticoli triangolari A e B: ogni atomo di carbonio appartenente ad uno dei sottoreticoli è circondato da atomi di carbonio appartenenti all'altro sottoreticolo. Da questa peculiare simmetria cristallina deriva una importante proprietà di chiralità all'origine di molti comportamenti particolari del grafene.

Noti gli stati elettronici dell'atomo di carbonio e la struttura cristallina in cui gli atomi si arrangiano, possiamo prevedere le caratteristiche salienti degli stati elettronici e delle relative bande di energia del grafene. Osserviamo prima di tutto che gli stati sp² nel piano xy e i p estesi nella direzione perpendicolare al piano hanno diversa simmetria per riflessione e non si mescolano. Quindi dagli orbitali atomici sp² originano degli stati estesi le cui bande vengono indicate con bande σ e σ* (di legame e di antilegame) mentre dagli stati p originano le bande π e π *. Queste ultime hanno energie intermedie fra quelle degli stati σ e σ *. Tenendo conto che sono presenti 8 elettroni di valenza per cella reticolare (4 per ogni atomo di base) e della degenerazione di spin degli stati elettronici, nello stato fondamentale del grafene le bande σ e π sono completamente occupate, mentre le bande σ^* e π^* sono vuote. Le bande di energia del grafene sono riportate nella Fig. 2. Dall'occupazione degli stati elettronici è evidente che gli stati π rappresentano la banda di valenza del grafene e gli stati π^* la banda di conduzione: alle proprietà di questi stati e bande di energia sono collegate alcune delle fondamentali caratteristiche del grafene. La dispersione nello spazio dei momenti delle bande π e π * si può valutare in modo semplice utilizzando il metodo LCAO (combinazione lineare degli orbitali atomici) con un orbitale atomico p centrato su ciascuno dei 2 atomi di carbonio della base e in approssimazione a primi vicini. Il conto predice alcune proprietà salienti del grafene. Come mostrato in Fig. 2a e b, la prima caratteristica fondamentale è che gli stati π e π * (banda di valenza e di conduzione rispettivamente) presentano un massimo e un minimo degeneri, rispettivamente, in corrispondenza dei 6 vertici della prima zona di Brillouin (che ha forma esagonale come ben si può immaginare considerando la simmetria del cristallo). Ne

consegue che il grafene ha energia di gap nulla; inoltre nel grafene neutro il livello di Fermi si trova proprio all'energia corrispondente alla sommità della banda di valenza (completamente occupata) degenere con il fondo di quella di conduzione (completamente vuota). In realtà solamente due di questi sei vertici corrispondono a stati fisicamente distinti: essi vengono indicati come punti K e K' o anche punti di Dirac. Il motivo di questo ultimo nome è legato alla "inusuale" (per un cristallo) forma funzionale delle bande di energia π e π * nell'intorno di K e K': dal loro sviluppo troviamo infatti che sia la banda di valenza che di conduzione mostrano una dispersione lineare dell'energia in funzione del momento cristallino k, invece che l'usuale dispersione quadratica osservata in corrispondenza degli estremi delle bande per esempio nei semiconduttori (vedi Fig. 2). La dispersione lineare già rende il grafene speciale, ma ci sono altre proprietà particolari. Le funzioni d'onda degli stati in banda di valenza e di conduzione sono descritti dallo stesso spinore, pertanto elettroni e lacune godono della simmetria di coniugazione di carica. In altre parole le quasi-particelle elettroni e lacune nel grafene presentano una proprietà di chiralità analoga a quanto accade alle particelle e antiparticelle nell'elettrodinamica quantistica (QED) [3].

In corrispondenza dei punti K e K' l'Hamiltoniana del sistema si può scrivere come: $\hat{H} = \hbar v_r \hat{\sigma} \cdot \vec{k}$, dove v_r è la velocità di Fermi, $\hat{\sigma}$ sono le matrici di Pauli e \vec{k} il momento cristallino. L'analogia degli elettroni del grafene con i fermioni di Dirac giustifica il nome di coni di Dirac con cui tipicamente viene indicata la dispersione delle bande del grafene intorno a K e K' [5]. Come schematizzato in Fig. 2c, gli elettroni nel grafene sono fermioni di Dirac senza massa ma con velocità, pari alla velocità di Fermi, molto più bassa di quella della luce (nel grafene la velocità di Fermi è circa 300 volte minore di quella della luce). L'analogia fra le particelle relativistiche e le quasi-particelle nel grafene (elettroni e lacune) è una proprietà molto intrigante, spesso utilizzata per spiegare alcune proprietà mostrate dal grafene [6]. Inoltre, queste proprietà rendono il grafene un laboratorio unico per gli studi di fisica fondamentale, in cui la meccanica quantistica e la relatività si intrecciano per riprodurre una fisica altrimenti accessibile solo nei grandi progetti del CERN o comunque con gli acceleratori di particelle. Grazie alla relativa semplicità della tecnica di esfoliazione meccanica con il nastro adesivo si è quindi assistito ad un rapido ed esplosivo sviluppo della fisica del grafene che ha messo in evidenza le strabilianti caratteristiche di questo materiale. In particolare, l'elevata mobilità elettronica ($\mu = 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ misurata a temperatura ambiente [7]) e la dimostrata possibilità di modulare la densità di carica mediante un

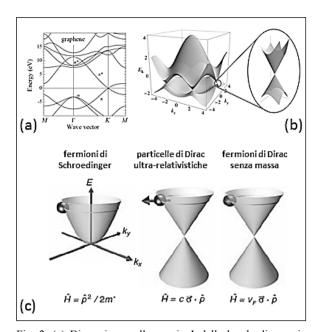


Fig. 2. (a) Dispersione nello spazio k delle bande di energia del grafene. (b) Rappresentazione bidimensionale della banda di valenza (banda π) e di conduzione (banda π^*) del grafene. Le due bande sono degeneri in corrispondenza dei 6 punti K e K' (punti di Dirac). L'ingrandimento evidenzia il cono di Dirac. (c) Tipiche dispersioni dell'energia E(k) e relative Hamiltoniane per fermioni non relativistici, per le particelle ultra-relativistiche di Dirac e per i fermioni di Dirac senza massa del grafene.

campo elettrico subito hanno fatto immaginare il suo utilizzo nell'elettronica e nell'optoelettronica veloce.

L'interesse per il grafene non si limita alla natura relativistica dei suoi portatori. Il grafene risalta infatti, non solo per le peculiari e intriganti proprietà elettroniche, ma anche per le notevoli proprietà meccaniche che lo rendono estremamente interessante da utilizzare nei materiali compositi, formati cioè combinando due o più materiali con proprietà diverse, per migliorarne le qualità, soprattutto in termini di leggerezza, resistenza e flessibilità. Anche le elevate prestazioni meccaniche hanno origine nel peculiare intreccio fra struttura cristallina e stati elettronici del grafene, in particolare dalla forza e stabilità dei legami σ fra gli orbitali sp² che caratterizzano il legame degli atomi di carbonio nel piano contenente il reticolo esagonale. Si ritiene che il grafene sia il materiale più forte mai scoperto, circa 200 volte più resistente dell'acciaio. Sorprendentemente, è sia rigido che elastico (come la gomma), quindi può essere allungato del 20-25% della sua lunghezza originale senza rompersi. Questa resistenza è accompagnata da una estrema "leggerezza" legata sia alla presenza degli atomi di C che hanno un basso peso atomico che allo spessore quasi nullo, corrispondente a un solo piano atomico. Ad esempio per coprire un campo di calcio con un foglio di grafene ne sarebbe sufficiente 1 grammo. Anche la sua conducibilità termica è stupefacente: il grafene è in grado di trasmettere il calore meglio di conduttori quali è l'argento e il rame e meglio anche della grafite o diamante. Infine è anche un ottimo conduttore di elettricità ed è otticamente trasparente. Ouesta combinazione unica di proprietà superbe lo rendono uno dei nanomateriali più promettenti, adatto ad un ampio spettro di applicazioni che vanno, come detto, dai materiali compositi, all'elettronica ed optoelettronica, fino ai sensori e ai biodispositivi.

3. Produzione del grafene

Le caratteristiche finora elencate sono proprie di un grafene "ideale" che ben è rappresentato da un fiocco di grafene isolato tramite esfoliazione meccanica e trasferito su un opportuno substrato. Dalla sua scoperta sono state proposte svariate tecniche per la produzione di grafene, sia in approccio bottom-up (in cui la crescita di grafene si ottiene mediante assemblaggio dei singoli atomi, come nella deposizione chimica da fase vapore) che top-down mediante diversi processi di esfoliazione della grafite. Ciascuna tecnica presenta le proprie caratteristiche di complessità e produce materiale con qualità differente. Il grafene ottenuto per esfoliazione meccanica della grafite è tutt'ora quello di maggior qualità ed è molto utile ad esempio per dimostrare il funzionamento di un dispositivo (proof of concept) o la validità di una idea. Ovviamente per un uso di qualsiasi sistema basato su grafene a livello industriale è necessario lo sviluppo di tecniche di produzione adeguate per una produzione su grande scala, in cui venga raggiunto un equilibrio fra costi sostenuti e qualità del materiale. La definizione di qualità adeguata del grafene prodotto dipende specificatamente dall'applicazione; per ciascuna applicazione è possibile quindi individuare una tecnica di produzione del grafene adatta o opportuna. È bene sottolineare che nel mercato produttivo spesso con il termine grafene si indicano materiali graphene-based con caratteristiche (e costi di produzione) diverse, indirizzati verso differenti campi di applicazione. Possiamo individuare quattro categorie principali di materiali graphene-based. Il primo segmento riguarda il grafene monostrato e bi-strato, cioè formato da un singolo strato di grafene, o al più due. Si tenga conto che molte delle proprietà del grafene, soprattutto quelle basate sulle proprietà elettroniche e sulla natura relativistica dei portatori, dipendono fortemente dal numero di piani atomici che compongono il campione e dal loro "allineamento" relativo nell'impilamento degli strati. Un secondo è il cosiddetto fewlayer-graphene (FLG) cioè grafene con pochi strati In Tabella sono riportate le principali metodologie per la produzione di grafene, la dimensione dei fiocchi di grafene ottenibili e le possibili applicazione del materiale prodotto.

Metodo di crescita	Dimensione dei campioni di grafene (mm)	Possibili applicazioni
Esfoliazione meccanica della grafite	1	Ricerca di base e proof of concept
LPE (grafite e GO)	0.1-1	Coatings, vernici, energy storage, sensori, elettronica flessibile, bio-sensori e applicazioni mediche
Grafene depositato per CVD su semi- conduttore (SiC, Ge)	100	Transistors
Grafene depositato per CVD su metalli di transizione	500	Fotonica, nanoelettronica, elettronica flessibile

atomici, tale da non potersi considerare ancora grafite ma nemmeno grafene monostrato. Possiamo poi individuare il terzo segmento costituito da grafene ridotto e ossido di grafene. Infine la categoria finale è costituita da *nanoplatelets* di grafene, che sono di particolare interesse per applicazioni composite.

Come riportato schematicamente nella tabella, le tecniche di produzione del grafene (o meglio dei materiali *graphene-based*) possono essere suddivise in

Display flessibile
Pannelli touch

Celle solari, batterie

Celle solari, batterie

Schermatura per interferenze elettromagnetiche

Schermatura per interferenze elettromagnetiche

Sensoristica per la chimica

Luce LED

Industria dell'automobile e aerea

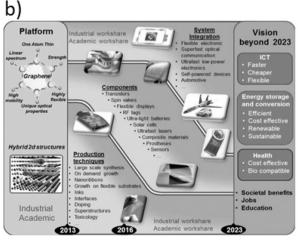


Fig. 3. (a) Visione d'insieme dei diversi campi di applicazione del grafene. (b) Roadmaps per l'implementazione del grafene dal mondo accademico a quello industriale (da Ref. 2).

macrocategorie, ciascuna con le sue potenziali applicazioni in termini di costi/benefici.

Ai due estremi in termini di qualità del materiale ci sono l'esfoliazione meccanica della grafite e le tecniche di esfoliazione da fase liquida (LPE). La prima rappresenta la modalità per ottenere il grafene di miglior qualità per lo studio di fisica di base e per la dimostrazione nei laboratori di ricerca dei principi di funzionamento di possibili dispositivi optoelettronici. Con le tecniche di esfoliazione da fase liquida la grafite è suddivisa in platelets con diverso numero di strati di grafene. Il materiale così prodotto ha molteplici applicazioni, dai coatings, alle batterie, ai sensori, applicazioni che non necessitano di materiale con elevata qualità in termini di dimensione dei cristalli e di mobilità elettronica. Queste due prerogative sono proprie invece delle applicazioni in elettronica e optoelettronica, e richiedono quindi tecniche di crescita più "sofisticate" e costose. Il progresso effettuato in questo campo permette attualmente di ottenere il grafene mediante la tecnica di deposizione chimica da fase vapore (CVD), partendo quindi da gas precursori contenenti carbonio: i film di grafene monostrato così ottenuti hanno qualità quasi confrontabile con quella del grafene esfoliato meccanicamente.

4. Applicazioni del grafene

In Fig. 3a è riportato uno schema grafico dei molteplici campi di applicazione che beneficiano o potrebbero beneficiare delle proprietà del grafene per un miglioramento delle prestazioni o per l'introduzione di nuove funzionalità. Nel pannello (b) è invece mostrata una *roadmaps* per la transizione nel prossimo futuro del grafene dal mondo accademico e della ricerca alle applicazioni di mercato e quindi al suo utilizzo nella vita di ognuno di noi [2]. Vediamo le principali applicazioni, senza la pretesa di essere esaustivi.

Come già detto, il grafene ha un grande potenziale

nell'industria dell'elettronica, che come ben noto è caratterizzata da un elevato ritmo di innovazione.

Negli ultimi trent'anni, i progressi rivoluzionari in questo ambito sono stati prodotti grazie alle innovazioni nella tecnologia CMOS (complementary-metaloxide-semiconductor) basata sul silicio attraverso una continua miniaturizzazione dei circuiti integrati al silicio secondo la cosiddetta legge di Moore. Ouesta tendenza positiva, tuttavia, si avvicina ai limiti intrinseci dello scaling dei chip su scala nanometrica, e richiede quindi di integrare su chip nuove funzionalità e materiali alternativi per promuovere l'era del "More than Moore". Il grafene, per le sue eccellenti proprietà elettriche e l'assorbimento ottico a banda larga, ha grande potenzialità per giocare un ruolo importante in questo ambito, in particolare nello sviluppo di dispositivi optoelettronici ad alte prestazioni integrate su tecnologia CMOS. Lo sviluppo di queste applicazioni è tuttora limitato dalle tecniche di produzione su larga scala di grafene di elevata qualità. Al momento la qualità migliore si ottiene mediante CVD su metalli [1-2], ma la presenza di contaminanti metallici non rende il grafene prodotto compatibile con la tecnologia CMOS. Per questo motivo si sta cercando di utilizzare substrati semiconduttori, compatibili con tale tecnologia [8-10].

La ricerca sul grafene nel campo della scienza e tecnologia dei materiali ha già portato un importante miglioramento delle proprietà dei materiali compositi e dei coatings. Questo campo comprende diversi ambiti, che sfruttano essenzialmente le proprietà di resistenza, conducibilità, flessibilità, leggerezza. Rientrano in questa categoria anche la produzione di nuovi rivestimenti antistatici e anticorrosione, i compositi ultraresistenti e ultra leggeri già utilizzati nella produzione di sci e materiale sportivo di alte prestazioni e con possibile uso nell'industria aerospaziale. Sempre in questo campo è stato proposto l'uso del grafene come efficace schermatura ultrasottile e ultraleggera, trasparente e flessibile per le interferenze elettromagnetiche (EMI).

Il grafene ha un ruolo anche nel settore dell'energia, un ambito caratterizzato prepotentemente dall'aumento costante della domanda di produzione e stoccaggio con l'espandersi della popolazione globale. Lo sviluppo e produzione di celle solari economiche, leggere e flessibili, il miglioramento della capacità di stoccaggio di energia e della velocità di carica delle batterie, la realizzazione di super condensatori, lo stoccaggio dell'idrogeno e lo sviluppo di celle a combustibile ecologiche sono tutte aree in cui il grafene può fare la differenza.

Grazie alla sua ampia superficie, l'alta conduttività elettrica e termica, le proprietà ottiche uniche e il potenziale di funzionalizzazione il grafene ha un ruolo importante da svolgere anche nell'ambito della sensoristica. Sensori basati su grafene ultrasensibili possono anche essere più piccoli, più leggeri e meno costosi rispetto ai sensori tradizionali, con applicazioni che vanno dalla contaminazione chimica ai gas, pH e ambiente, fino ai sensori di pressione e deformazione.

Infine ricordiamo il potenziale uso del grafene nel campo del drug delivery, dei biosensori e delle tecnologie biomediche. Il grafene potrebbe essere utilizzato per sensori biologici in grado di rilevare molecole come ad esempio il DNA, glucosio, glutammato, colesterolo, emoglobina. I sensori di grafene potrebbero migliorare la nostra vita, permettendo di fabbricare confezioni di alimenti intelligenti in grado di monitorare l'idoneità del cibo per il consumo umano, o sensori indossabili che possono monitorare la salute in tempo reale.

5. Impatto e mercato del grafene

Nel 2014 oltre il 75% del grafene è stato utilizzato per la ricerca, lo sviluppo e la preparazione di prototipi da parte di istituti di ricerca, università e unità di ricerca industriali. Queste includevano unità di aziende importanti, quali Nokia, Samsung, Intel, IBM e altri.

Il pieno sviluppo del mercato del grafene nelle variegate applicazioni precedentemente esposte è ad oggi rallentato dall'elevato costo e dalle limitazioni associate alla sua produzione. Nonostante questo aspetto sia da migliorare ulteriormente per permettere alla tecnologia graphene-based di entrare a far parte in maniera preponderante della nostra vita quotidiana, è opinione generale che il mercato del grafene abbia un grande potenziale di crescita. Generalmente gli osservatori economici concordano su un tasso di crescita CAGR maggiore del 40%. Secondo Lux Research (report 2012), il mercato dei grafene è destinato a raggiungere 126 milioni di dollari entro il 2020. Analogamente uno studio di BBC Research del 2016 prevede che il mercato sarà valutato a \$ 2,1 miliardi entro il 2025, con un tasso di crescita annuale del 46,4%.

Dal punto di vista geografico possiamo suddividere le aree di ricerca e sviluppo della tecnologia a base di grafene in quattro segmenti principali: Nord America, Europa, Asia-Pacifico e LAMEA (America Latina, Medio Oriente e Africa).

Secondo le previsioni di Marketsand Markets il più alto tasso di crescita del mercato del grafene si registrerà nell'area Asia-Pacifico. Ciò si può ricondurre non solo alla presenza dell'industria elettronica che caratterizza questa regione ma anche al ruolo della Cina, che ha intrapreso diverse attività di ricerca e sviluppo per la commercializzazione e la valorizzazione del grafene in università e istituti di ricerca, strettamente interconnessi con l'industria

In Europa, nel 2013, l'Unione Europea ha creato la Graphene Flagship, una piattaforma di ricerca europea coordinata sul grafene con un budget di oltre € 1 miliardo. Il consorzio è costituito da più di 150 gruppi di ricerca in ambito accademico e industriale in 23 paesi diversi. Il suo compito è di coordinare la ricerca accademica con quella industriale per guidare il grafene dai laboratori alla società europea nell'arco di 10 anni, generando così crescita economica, nuovi posti di lavoro e nuove opportunità.

In conclusione, la concomitanza di eccezionali proprietà del grafene ha acceso la ricerca accademica e industriale sin dalla sua "invenzione". Grazie ai progressi ottenuti nella produzione dei materiali graphene-based alcune applicazioni son già presenti sul mercato: se la ricerca riuscirà a risolvere le problematiche di produzione e a gestire i relativi costi il grafene sarà l'artefice di una profonda innovazione tecnologica nei prossimi anni.

Riferimenti bibliografici

- [1] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwa and K. Kim, A roadmap for graphene, Nature 490, 192 (2012).
- Andrea C. Ferrari et al., Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, "Nanoscale 7", 4598 (2015) and references therein.
- [3] K. S. Novoselov, Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland, Reviews of Modern Physics 83 (2011).
- Dato et al., Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase, Chem. Commun. 0, 6095, (2009).
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, The electronic properties of graphene, Review of Modern Physics 81, 109 (2009).
- [6] A. C. Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres, Drawing conclusions from graphene, Phys. World 19, 33 (2006).
- [7] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi and A. K. Geim, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, Nano Lett 11, 2396-2399 (2011).
- [8] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke Quasi-free-standing epitaxial graphene on Si C obtained by hydrogen intercalation, Phys. Rev. Lett. 103, 246804 (2009).
- [9] J. H. Lee, E. K. Lee., W. J. Joo, Y. Jang, B. S. Kim., Lim. J. Y., S. H. Choi., S. J. Ahn., J. R. Ahn, Park M. H., C. W. Yang, B. L. Choi, S. W. Hwang, D. Whang, Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium, Science 344, 286-289 (2014).

[10] A. M. Scaparro, V. Miseikis, C. Coletti, A. Notargiacomo, M. Pea, M. De Seta, L. Di Gaspare, Investigating the CVD Synthesis of Graphene on Ge (100): Toward Layer-by-Layer Growth, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 33083-33090 (2016).

LUCIANA DI GASPARE

Luciana Di Gaspare è professore associato in fisica sperimentale della materia presso il Dipartimento di Scienze dell'Università Roma Tre. Ha conseguito la laurea nel 1989 e il dottorato di ricerca in fisica nel 1993 all'università La Sapienza. La sua attività di ricerca è incentrata nell'ambito della fisica dello stato solido, e negli anni ha prodotto contributi originali nella fisica delle superfici e delle proprietà elettroniche, nello studio dell'eteroepitassia di semiconduttori e sistemi a ridotta dimensionalità, trasporto quantico in nanostrutture e proprietà ottiche. Dal 2015 ha iniziato lo studio dei meccanismi di crescita del grafene su germanio. È autrice di più di 60 articoli su riviste scientifiche internazionali.

Contatti:

luciana.digaspare@uniroma3.it

MONICA DE SETA

Monica De Seta si è laureata in Fisica nel 1988 e conseguito il Dottorato di ricerca in Fisica nel 1994 presso l'Università di Roma La Sapienza. Ha svolto attività di ricerca presso l'Università La Sapienza, il laboratorio LURE di luce di sincrotrone di Orsay (Parigi), il laboratorio di basse temperature dell'Istituto Balzeiro-Centro Atomico Bariloche (ARG) e l'Università Roma Tre. Dal 2006 è Professore associato di Struttura della Materia presso l'Università di Roma Tre. Ha dato contributi innovativi in diverse aree di ricerca quali semiconduttori amorfi, proprietà elettroniche e strutturali di composti di fullerene drogati con metalli alcalini, interfacce e eterogiunzioni di semiconduttori del gruppo IV, trasformazioni di simmetria di vortici superconduttori. Da diversi anni la sua attività di ricerca è incentrata sulla dinamica di crescita mediante CVD e la caratterizzazione morfologica e strutturale di nanostrutture bidimensionali e tridimensionali di germanio e di leghe di silicio germanio e lo sviluppo di materiali innovativi nanostrutturati con potenziali applicazioni nei dispositivi mesoscopici e nanofotonici di prossima generazione basati su silicio. Recentemente ha iniziato ad occuparsi dello studio dei meccanismi di crescita di grafene su Ge. E autrice di più di 70 articoli su riviste internazionali in queste aree di ricerca. Dal 2017 è coordinatrice del progetto europeo Horizon 2020 FET-Open "FLASH" per lo sviluppo di un laser a cascata quantica nel THz basato su eterostrutture di Ge/SiGe su silicio.

http://bbcresearch.com, https://www.luxresearchinc.com https://www.marketsandmarkets.com https://graphene-flagship.eu