

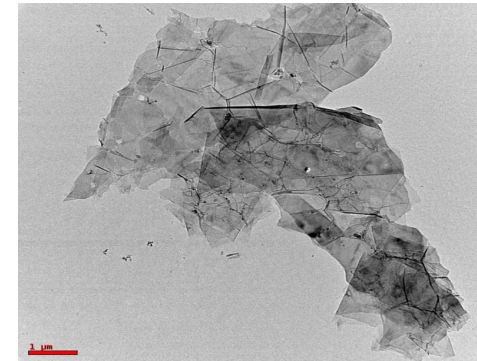
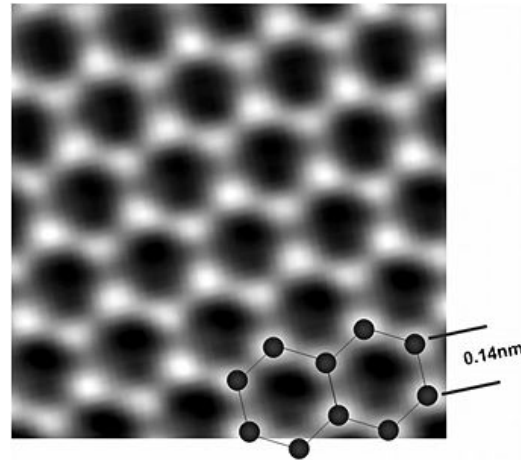
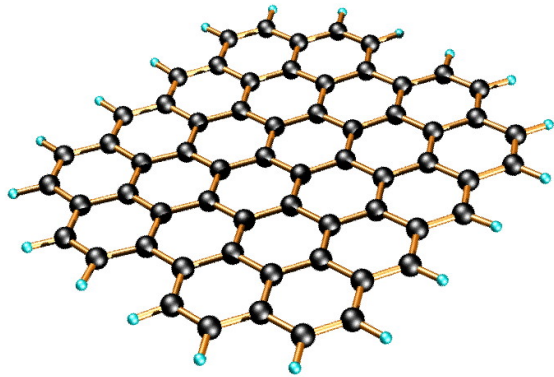
# **Grafene e nanofili metallici per elettrodi trasparenti**

Alessandro Fraleoni Morgera  
Dept. of Engineering and Architecture  
Email: [afraleoni@units.it](mailto:afraleoni@units.it)

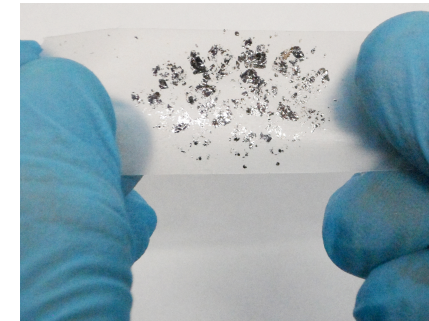
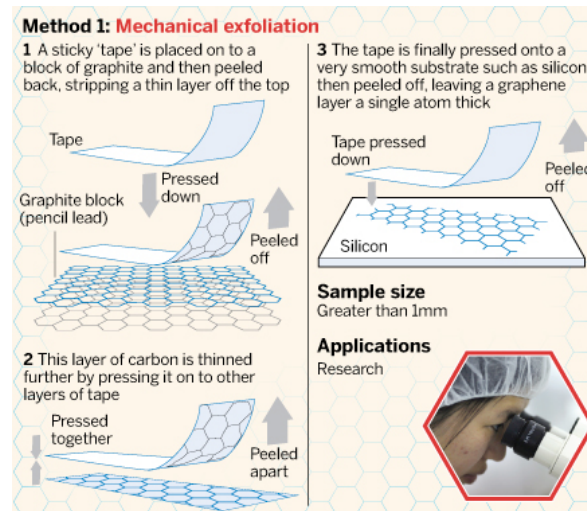
A.A. 2016-2017

# Grafene (I)

Il **Grafene** è una lamina planare di spessore monoatomico costituita da atomi di carbonio ibridati  $sp^2$



Nel **2004** Andre Geim e Kostya Novoselov, dell'Università di Manchester, sono riusciti ad estrarre dei cristalliti di Grafene a spessore monoatomico dalla grafite.



# Grafene (II)

## Proprietà elettroniche

Material	Conduttività elettrica ( $S \cdot m^{-1}$ )	Notes
<b>Grafene</b>	<b><math>\sim 10^8</math></b>	
CNTs	$\sim 10^6-10^7$	
<a href="#">Silver</a>	$63.0 \times 10^6$	Miglior conduttore metallico conosciuto
<a href="#">Copper</a>	$59.6 \times 10^6$	Comunemente usato in applicazioni pratiche grazie al basso costo e all'alta conduttività.
<a href="#">Gold</a>	$45.2 \times 10^6$	Spesso usato per contatti elettrici perché non si ossida
<a href="#">Aluminium</a>	$37.8 \times 10^6$	Usato per cavi elettrici ad alto voltaggio
<a href="#">Sea water</a>	4.8	
<a href="#">Drinking water</a>	0.0005 to 0.05	
<a href="#">Deionized water</a>	$5.5 \times 10^{-6}$	
<a href="#">Air</a>	$0.3 \text{ to } 0.8 \times 10^{-14}$	

La conduttività elettrica di un singolo foglio di grafene è più alta di quella dei CNTs.

# Grafene (III)

## Proprietà termiche

La conduttività termica di un singolo foglio di grafene è più alta di quella dei CNTs (ca. 5000 W/(m\*K) contro i 3300 W/(m\*K) dei CNTs).

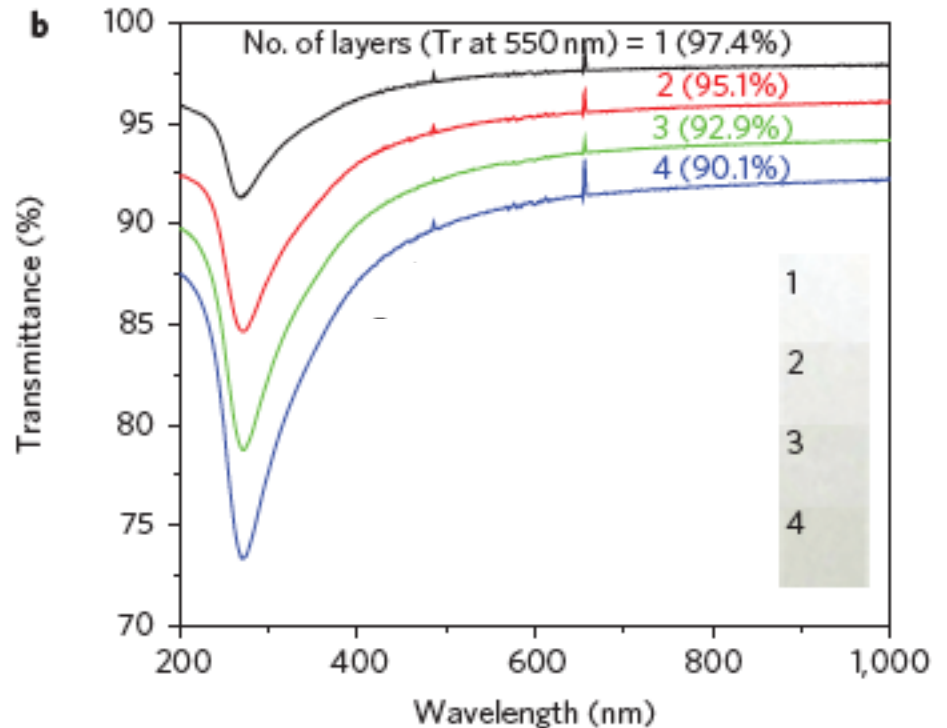
<u>Material</u>	Thermal conductivity <u>W/(m·K)</u>
Silica <a href="#">Aerogel</a>	0.004 - 0.04
<a href="#">Air</a>	0.025
<a href="#">Wood</a>	0.04 - 0.4
<a href="#">Alcohols</a> and <a href="#">oils</a>	0.1 - 0.21
<a href="#">Polypropylene</a>	0.25 <sup>[6]</sup>
<a href="#">Mineral oil</a>	0.138
<a href="#">Rubber</a>	0.16
<a href="#">LPG</a>	0.23 - 0.26
<a href="#">Cement</a> , Portland	0.29
<a href="#">Water</a> (liquid)	0.6
Thermal <a href="#">epoxy</a>	1 - 7
<a href="#">Glass</a>	1.1
<a href="#">Soil</a>	1.5
<a href="#">Concrete</a> , stone	1.7
<a href="#">Ice</a>	2
<a href="#">Stainless steel</a>	12.11 ~ 45.0
<a href="#">Lead</a>	35.3
<a href="#">Aluminium</a>	237 (pure) 120—180 (alloys)
<a href="#">Gold</a>	318
<a href="#">Copper</a>	401
<a href="#">Silver</a>	429
<a href="#">Diamond</a>	900 - 2320
<a href="#">Grafene</a>	<b>(4840±440) - (5300±480)</b>

# Grafene (IV)

## Proprietà ottiche e meccaniche

- Modulo di Young:  $\sim 1.100$  GPa (CNTs: 1.260 GPa)
- Resistenza a rottura: 125 GPa (CNTs: 63 GPa)

- Un monolayer di Grafene assorbe ca. il 2.3% di luce bianca (97.7% di trasmittanza).



# Grafene (V)

## Metodi di fabbricazione

### Top-down (Dalla grafite)



- Esfoliazione micromeccanica della grafite (Scotch tape)
- Esfoliazione elettrochimicamente assistita
- Creazione di sospensioni colloidali da grafite ossido o grafite con composti di intercalazione (GICs)

### Bottom-up (da precursori a base di carbonio)

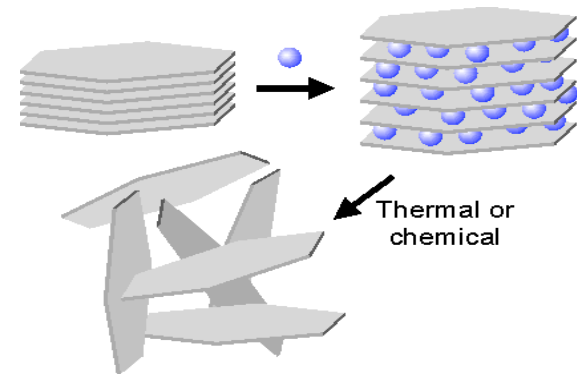


- Chemical vapour deposition (CVD) o crescita epitassiale;
- Sintesi chimica diretta

# Grafene (VI)

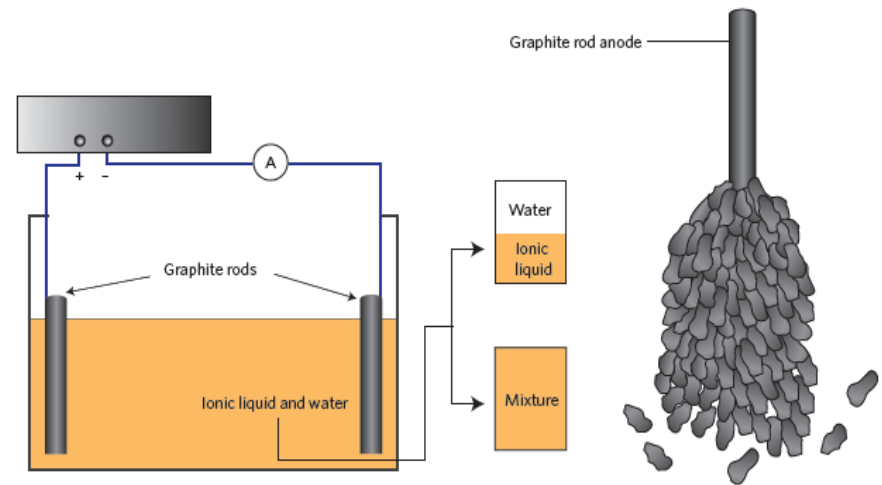
## Esfolazione: Meccano-chimica

Composti chimici in grado di intercalarsi tra gli strati di grafite vengono addizionati ad una sospensione di grafite; al contempo viene somministrata energia (termica, chimica, vibrazionale – ultrasuoni) al sistema.



## Esfolazione: Elettrochimica

Elettrodi di grafite vengono esfoliati attraverso l'applicazione di tensione ad elettrodi grafite, con l'ausilio di composti di intercalazione.

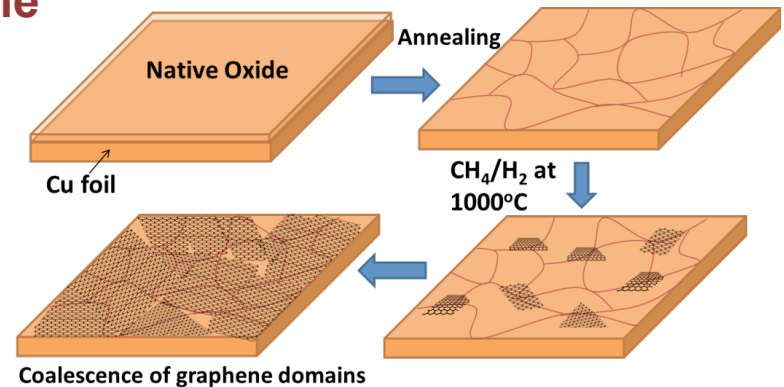


In generale i metodi di esfoliazione sono semplici e a basso costo, ma ultrasonicazione prolungata e composti di intercalazione aggressivi (acidi, agenti ossidanti) possono danneggiare il grafene risultante.

# Grafene (VII)

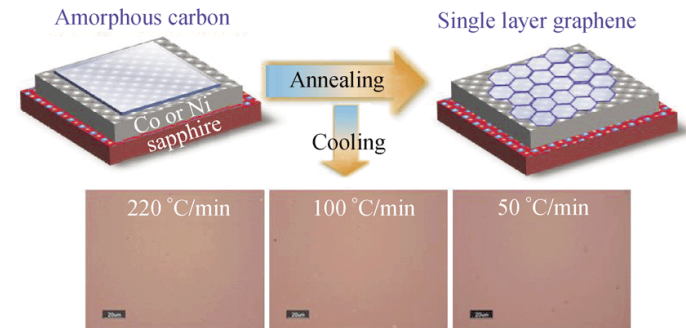
## Crescita diretta: CVD/crescita epitassiale

Il grafene può essere cresciuto in modo simile ai CNTs, iniettando gas a base di carbonio ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) in camere a vuoto riscaldate, nelle quali è inserito un apposito substrato (tipicamente rame monocristallino).



## Crescita diretta: ricottura ad alta T di carbonio amorfo

Strati di carbonio amorfo possono essere trasformati in grafene attraverso la deposizione su appropriati substrati ed il successivo riscaldamento a temperature sufficientemente alte ( $700\text{-}800^\circ\text{C}$ ).



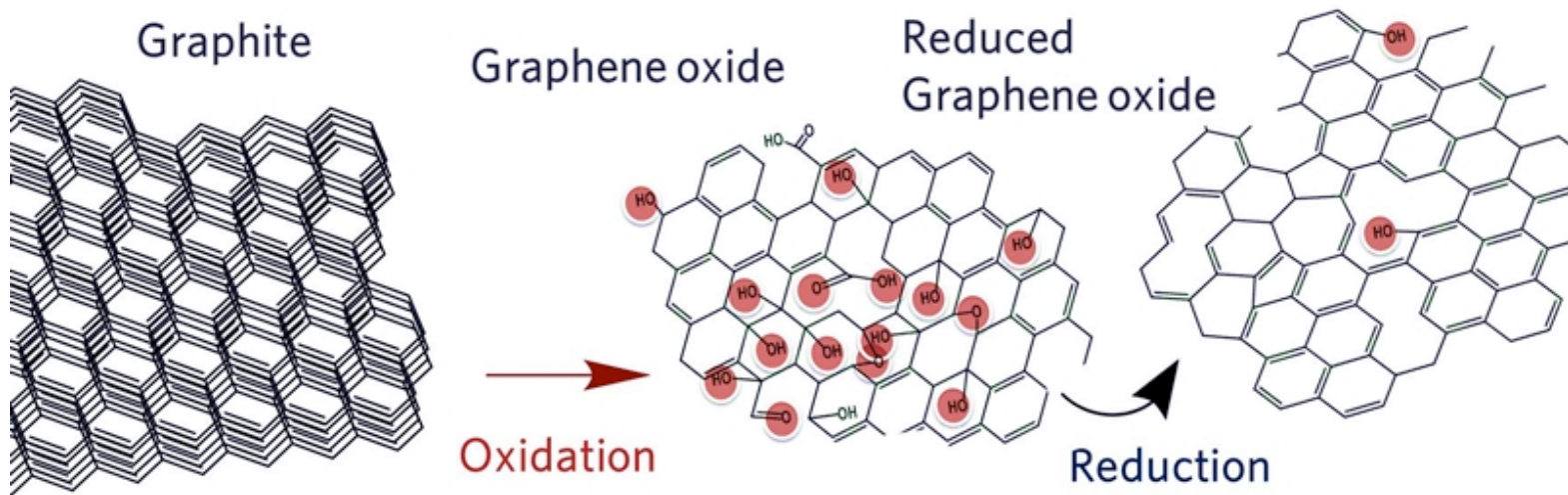
I metodi per la crescita diretta possono portare alla realizzazione di strati di grafene molto grandi (wafers fino a 8"), che possono essere trasferiti su altri substrati per ulteriori fasi di processo; d'altra parte questi metodi richiedono molta energia (energy-intensive), quindi sono costosi.



# Grafene (VIII)

## Metodi chimici: ossidazione e riduzione

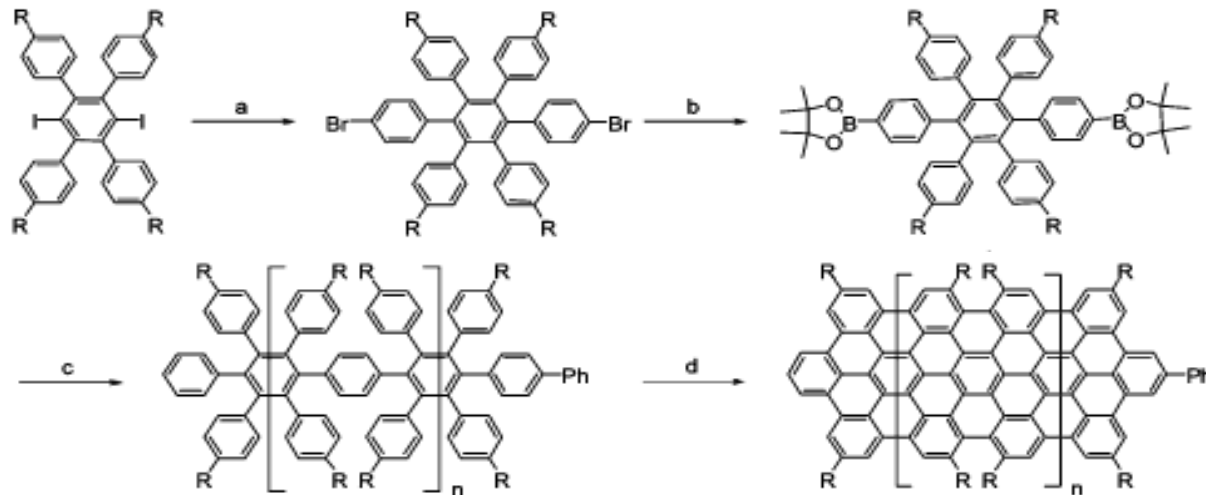
La grafite può essere ossidata con composti chimici di uso comune ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ). Gli strati ossidati vengono chiamati Graphene Oxide (GO), e sono facilmente disperdibili in acqua. Il GO può essere poi nuovamente ridotto a grafene con pochi difetti attraverso riscaldamento ( $700\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$  sotto vuoto), uso di riducenti chimici (per es. idrazina) o altri metodi meno usati (per es. elettrochimica).



# Grafene (IX)

## Metodi chimici: sintesi diretta

Porzioni abbastanza grandi di strutture grafeniche possono essere sintetizzate attraverso chimica di sintesi. Questi metodi sono molto adatti a realizzare i cd. “graphene nanoribbons”, ovvero nano-nastri di grafene.



In generale in metodi chimici sono poco costosi e possono realizzare quantità cospicue di materiale; d'altra parte, il GO ridotto non ha mai una buona qualità elettronica, e i nano-nastri di grafene richiedono molto tempo per essere sintetizzati.

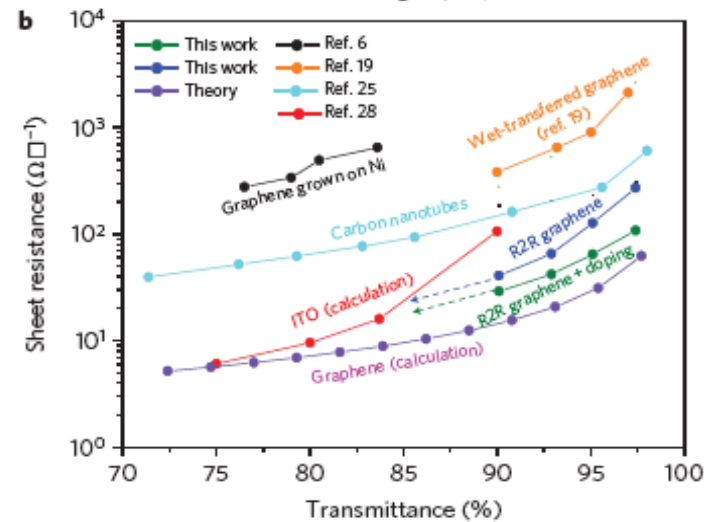
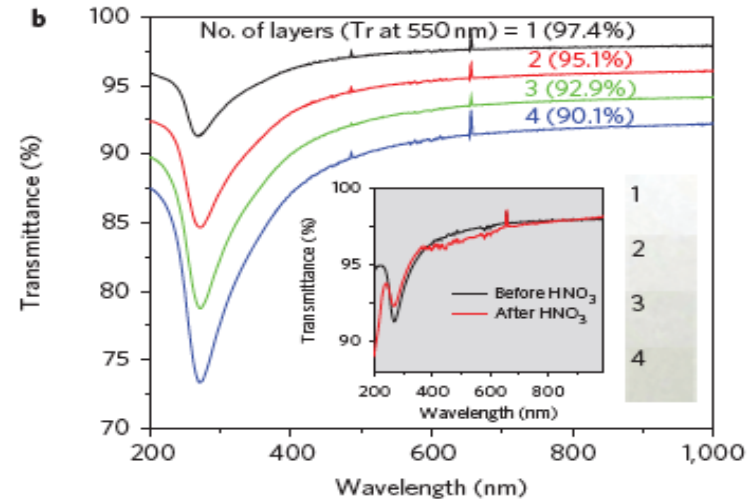
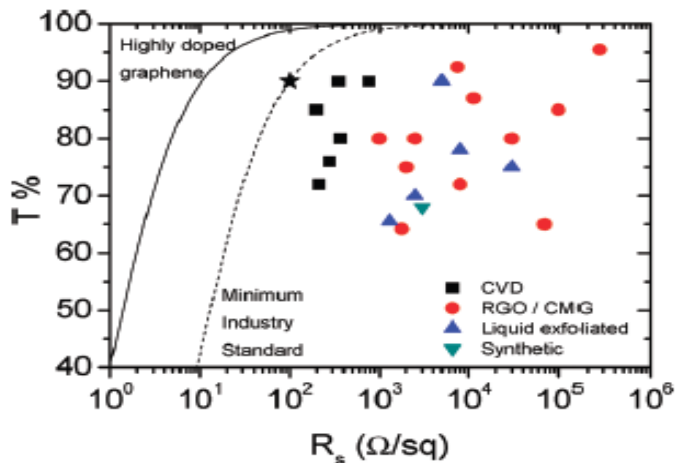
# Grafene (X)

## Applicazioni del grafene: elettrodi trasparenti (I)

Il grafene ha una buona trasparenza ottica...

... ma ha ancora resistività troppo alte rispetto ai TCOs.

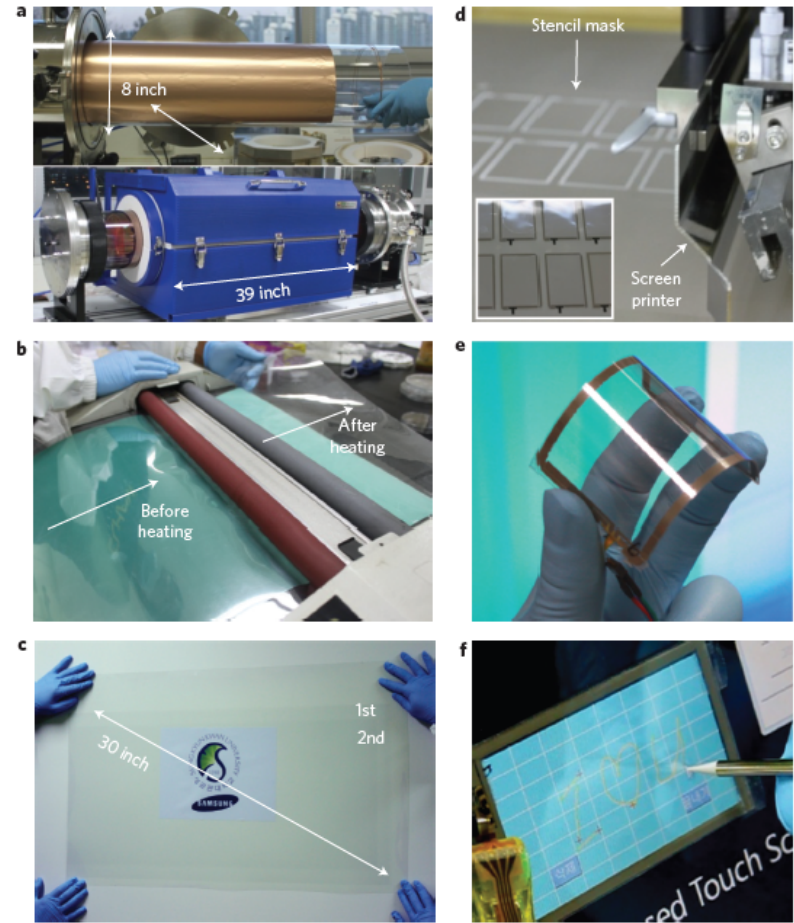
Le performances del grafene si stanno comunque alzando, anche grazie allo sviluppo di efficaci tecniche di doping.



# Grafene (XI)

## Applicazioni del grafene: elettrodi trasparenti (II)

Nonostante lo scarso successo del grafene finora, molte aziende (specie Samsung, LG) stanno lavorando su elettrodi trasparenti a base di grafene. Tra queste, un'azienda italiana di recente costituzione, G-Next (<http://www.graphene-xt.com/>).



# Grafene (XII)

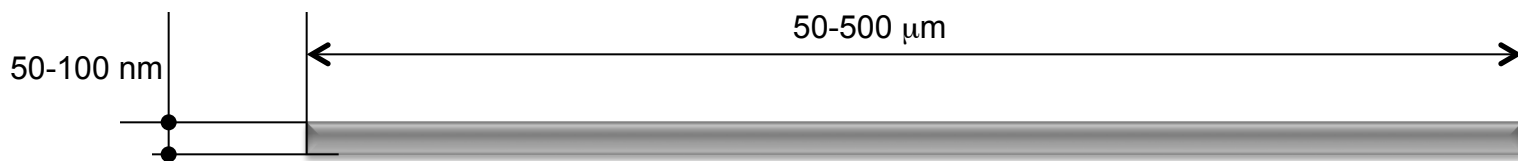
Finora il miglior successo commerciale del grafene è stato...

Il tennis!!!



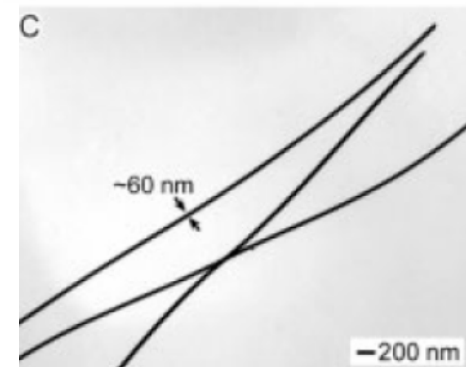
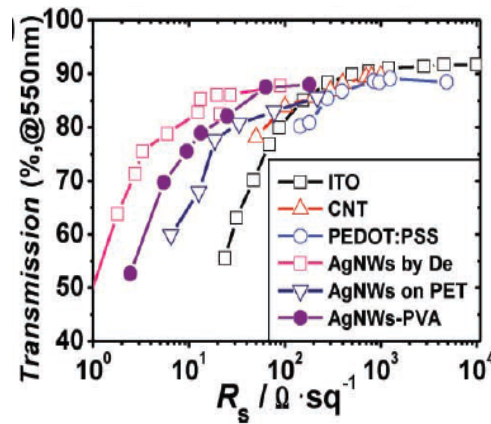
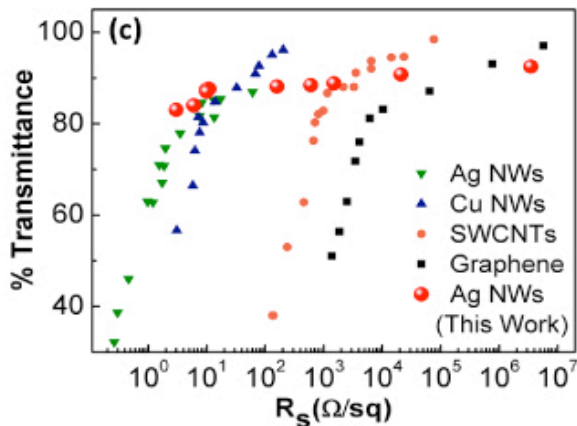
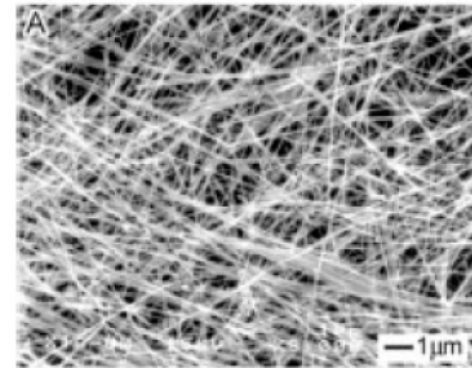
# Nanofili metallici (I)

I nanofili metallici (metallic nanowires, MNWs) sono simili ai CNTs in termini di dimensionalità: rappresentano infatti conduttori quasi-monodimensionali.



Sono in genere fabbricati a partire dai metalli più conduttivi, cioè Ag e Cu, attraverso metodi chimici o fisici.

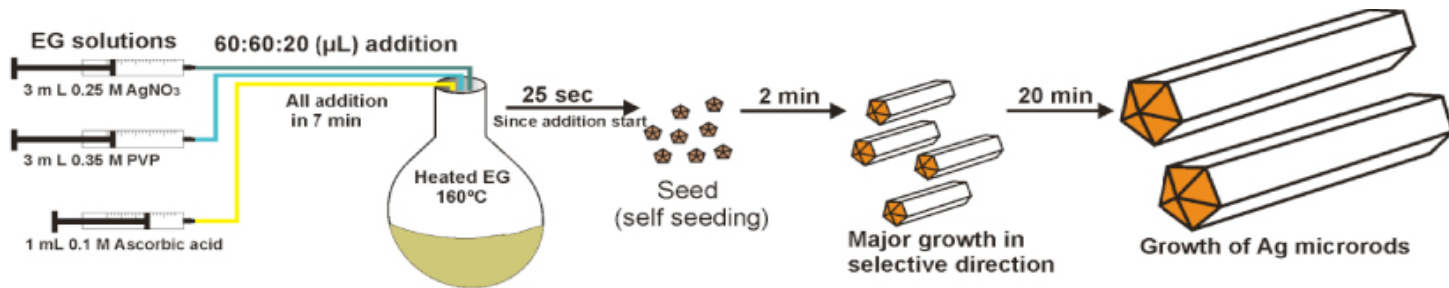
Permettono di ottenere conduttività molto buone, simili o anche migliori rispetto ai TCOs (resistività tipiche intorno ai 30-50 Ohms/sq).



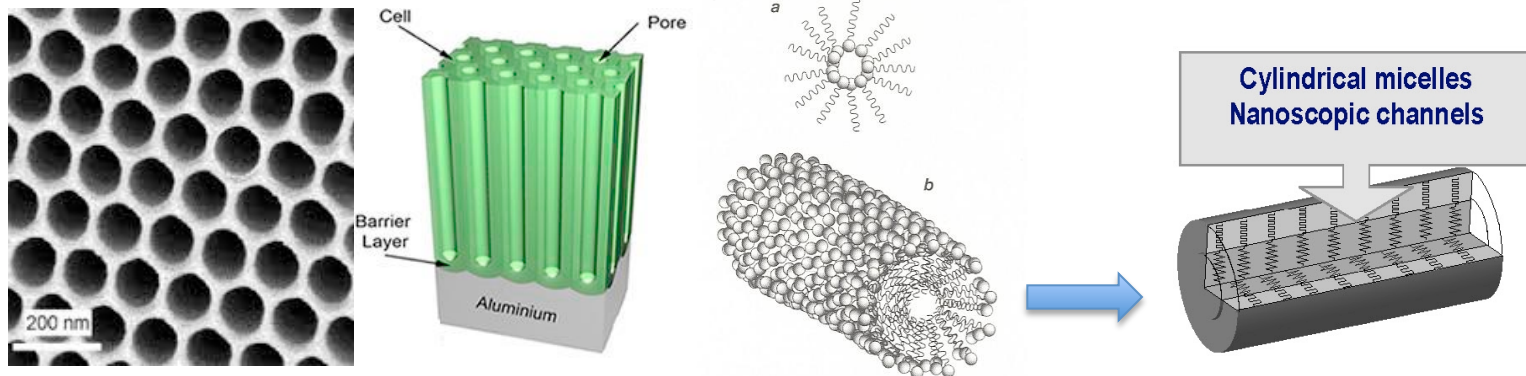
# Nanofili metallici (II)

## Metodi chimici: sintesi diretta

I MNWs possono essere sintetizzati attraverso la sintesi chimica standard (“in pentola”). Tipico esempio per MNWs di Ag:



Si possono crescere anche a partire da templanti (rigidi – tipicamente alluminio ossido anodizzato, AAO, o soffici – surfattanti):



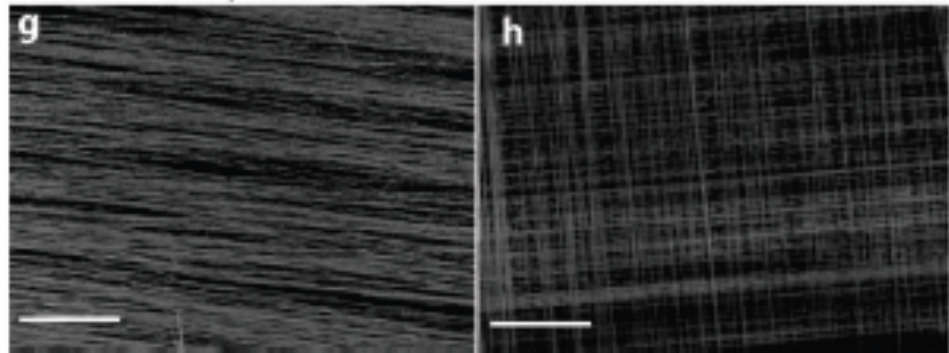
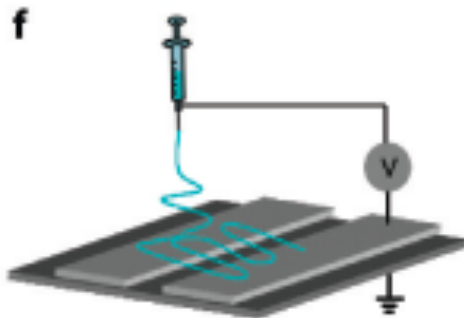
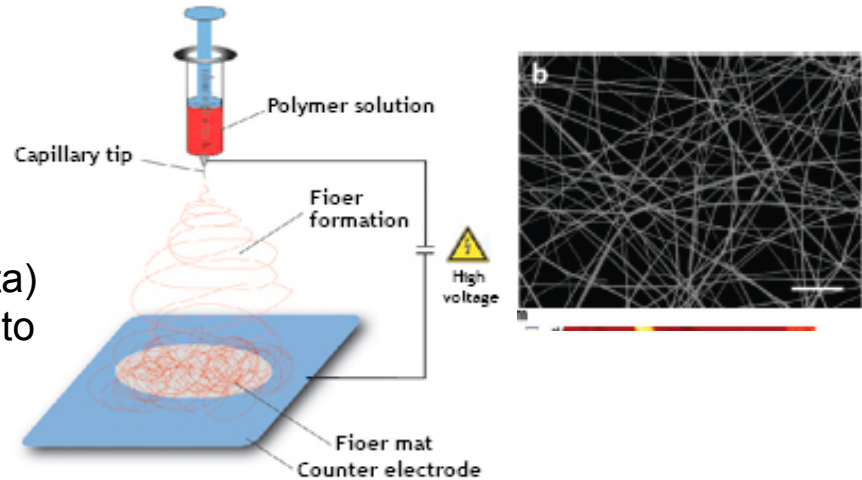
# Nanofili metallici (III)

## Elettrospinning

Nell'elettrospinning una soluzione contenente il precursore di un MNW viene messa in una siringa avente ago metallico.

Un elettrodo planare (elettrodo di raccolta) viene posto di fronte alla siringa e caricato in modo opposto all'ago, in modo da generare un campo elettrico nel quale il fluido espulso dalla siringa si muove, portando alla formazione di fibre sull'elettrodo di raccolta.

L'elettrospinning può generare anche fibre allineate.



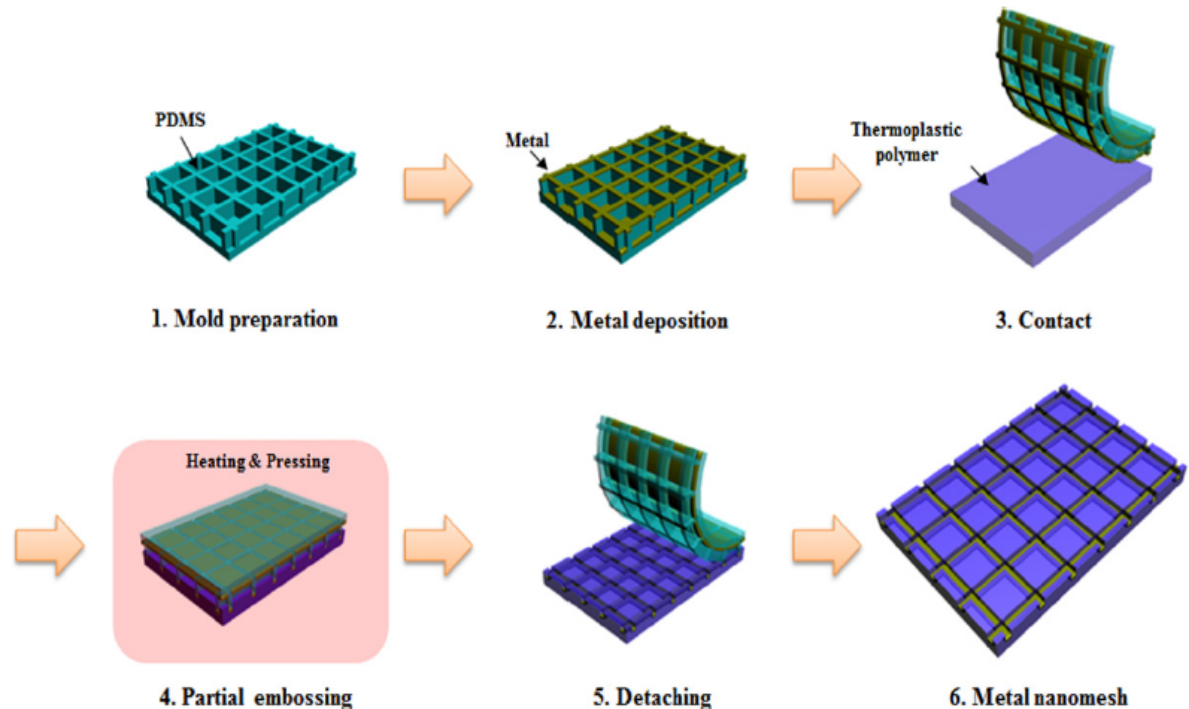


# Nanofili metallici (IV)

## Deposizione diretta

MNWs già formati e dispersi in liquido possono essere depositi su substrati esattamente come avviene per i CNTs (drop casting, spin coating, inkjet printing, ecc).

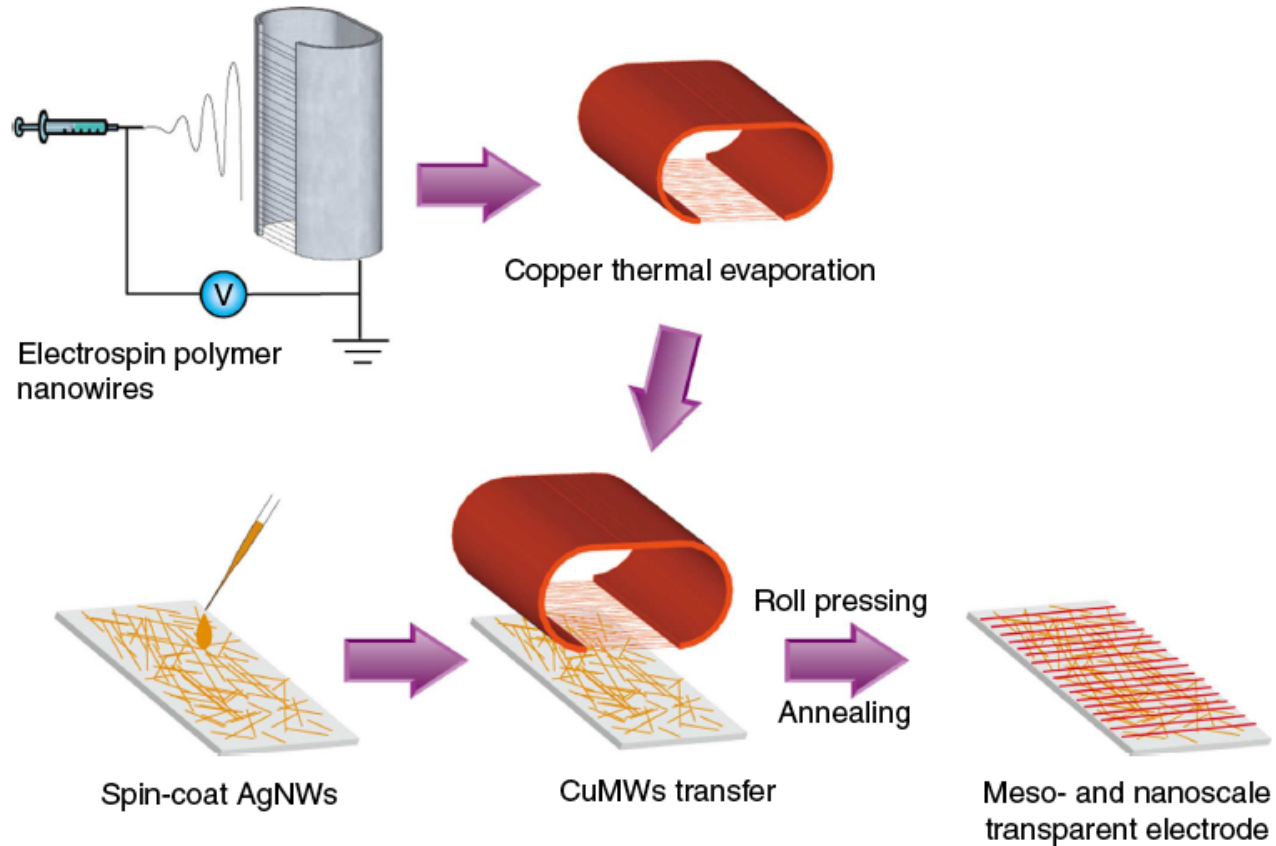
E' anche possibile depositare uno strato metallico per evaporazione o sputtering su un substrato patternato temporaneo usato per trasferire il pattern sul substrato finale, con la tecnica del contact printing.



# Nanofili metallici (V)

## Approcci misti

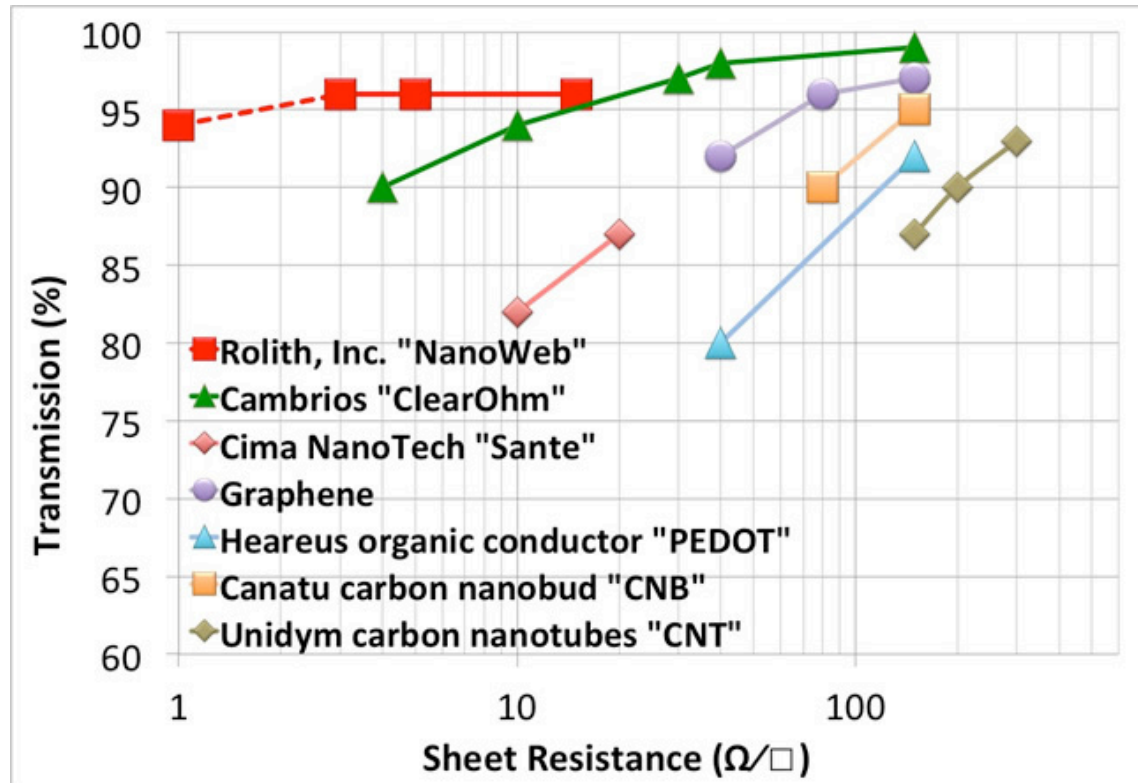
E' anche possibile miscelare diversi approcci per realizzare strutture di MNWs complesse.



# Nanofili metallici (VI)

## Performances dei MNWs

Le performances dei MNWs in elettrodi trasparenti sono già ora abbastanza buone. La 3M già commercializza un film flessibile trasparente basato su Ag NWs.



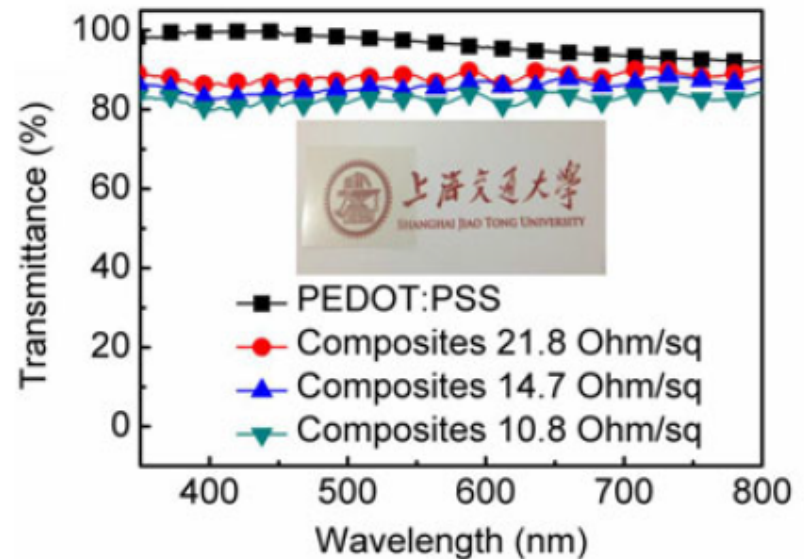
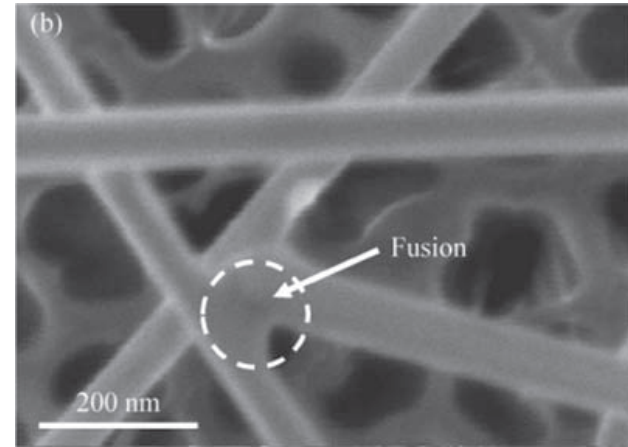
# Nanofili metallici (VII)

## Limitazioni dei MNWs

- I MNWs più performanti sono basati su Ag, piuttosto costoso, anche se facilmente disponibile.
- I MNWs sono soggetti ad ossidazione superficiale, il che riduce le loro performances (resistenze di giunzione tra i MNWs che si sovrappongono).

Inoltre i MNWs soffrono degli stessi problemi di fattore di forma dei CNTs (elevati campi elettrici alle punte).

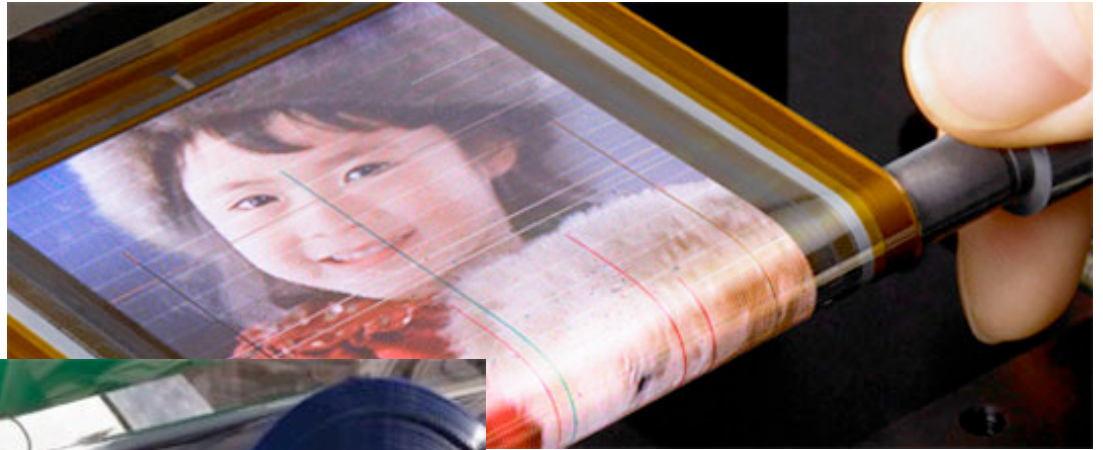
Per questi motivi compositi tra MNWs e CPs stanno venendo testati (PEDOT:PSS/MNWs, PAA/MNWs, etc).



# Transparent conductors

## In futuro...

OLEDs flessibili basati sui elettrodi trasparenti sono già stati realizzati, e potrebbero essere sul mercato nel giro di uno-due anni.



La produzione di massa di elettrodi trasparenti flessibili deve essere ancora dimostrata. Tuttavia, numerosi esempi di produzioni pilota sono stati tentati, e molto lavoro è in corso.