

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA 'LA SAPIENZA'



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
Corso di Laurea Triennale in Fisica

Effetti della temperatura
sul grafene e sul suo spettro
Raman

Relatore:
Prof. Tullio Scopigno

Candidato:
Francesca Pucci
Matricola 1711045

Anno Accademico 2017-2018

Indice

Introduzione	2
1 Il grafene	3
1.1 La scoperta	3
1.2 Tecniche di preparazione	5
1.3 Proprietà	6
2 Spettroscopia Raman del grafene	9
2.1 La spettroscopia Raman	9
2.1.1 Diffusione della luce	10
2.1.2 Lo spettro Raman	11
2.2 Lo spettro Raman del grafene	12
2.3 Processi Raman nel grafene	15
3 Dipendenza termica delle proprietà del grafene	18
3.1 Proprietà termodinamiche ed elastiche	19
3.2 Il picco G e il picco 2D	20
3.2.1 Larghezza a metà altezza	21
3.2.2 Posizione	23
3.3 La conducibilità termica	27
3.4 Effetti del substrato	28
Conclusioni	29

Introduzione

Nel 2004 due scienziati russi emigrati a Manchester, Andrej Gejm e il suo studente Konstantin Novosëlov, cercando di ottenere degli strati sempre più sottili di grafite, scoprirono un nuovo materiale: il grafene. Questo materiale possiede proprietà estremamente particolari, che le sono valse l'appellativo di *materiale delle meraviglie*. Uno dei fondamentali metodi di caratterizzazione del grafene è la spettroscopia Raman: una tecnica che si basa sull'effetto Raman, scoperto intorno agli anni 30 dall'omonimo fisico indiano. Utilizzata per la prima volta sul grafene nel 2006, permette di studiarne a fondo la struttura atomica e le proprietà elettroniche, tanto da divenire parte integrante della ricerca in tale ambito.

La presente dissertazione si propone di studiare gli effetti provocati da variazioni di temperatura sullo spettro Raman del grafene. Per fare ciò, come primo passo, verrà sviluppata un'introduzione al grafene e alla spettroscopia Raman, seguita da una sezione relativa allo spettro Raman del grafene. In seguito, lo studio si focalizzerà sugli effetti che le variazioni di temperatura hanno sul grafene e, infine, sugli effetti provocati allo spettro Raman di questo materiale.

Lo scopo di tale lavoro è di fornire uno studio esaustivo di questi particolari effetti, tentando di unificare in un breve elaborato i risultati ottenuti dai vari studi compiuti in questo ambito. Mettendo in luce anche le difficoltà e le contraddizioni in cui ci si imbatte durante lo studio di tale materiale, si intende evidenziare il fatto che ci troviamo di fronte un ambito ancora nel pieno del suo sviluppo.

Capitolo 1

Il grafene

Il grafene è un materiale unico nel suo genere. Per la sua sintesi e gli studi ad esso relativi, Andre Geim e Konstantin Novoselov della Manchester University hanno ricevuto il premio Nobel per la fisica nel 2010. Il grafene è così sottile da essere considerato un materiale bidimensionale, formato da un singolo strato di atomi di carbonio, organizzati secondo una struttura cristallina a celle esagonali, con conformazione planare a nido d'ape (Figura 1.1). Gli atomi di carbonio che lo compongono sono ibridizzati sp^2 . Per questo motivo, il grafene è considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli allotropi del carbonio, come la grafite, o i nanotubi di carbonio (Figura 1.2).

1.1 La scoperta

Studi riguardanti il grafene furono intrapresi già intorno agli anni 60, tentando di isolare strati di grafite via via più sottili. Vennero immediatamente notate le grandi capacità conduttive di questa sostanza e la ricerca prese sempre più piede fino alla fine del secolo. Tuttavia, in quegli anni si credeva che fosse impossibile ottenere un materiale bidimensionale senza un supporto tridimensionale e quindi l'isolamento di un singolo strato di grafite era visto come una sfida quasi impossibile da entrambi i punti di vista, teorico e sperimentale. Convinzione distrutta nel 2004, quando, con il solo utilizzo di grafite e nastro adesivo, i due scienziati russi riuscirono ad isolare un singolo

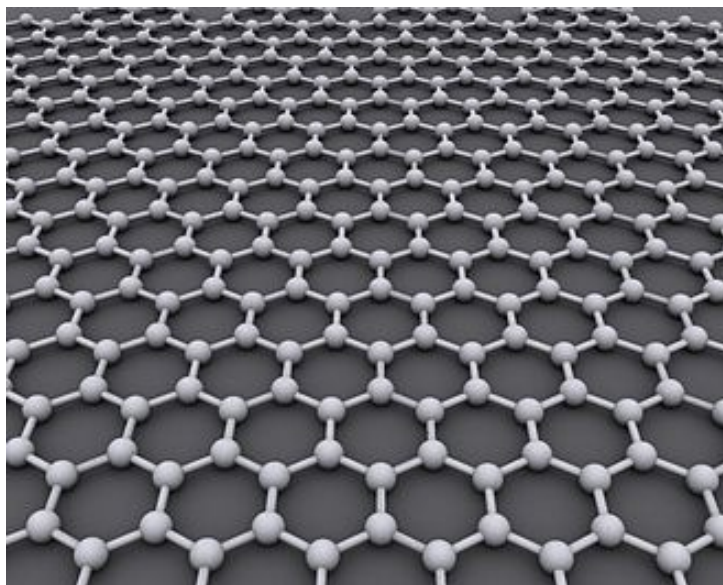


Figura 1.1: La struttura del grafene

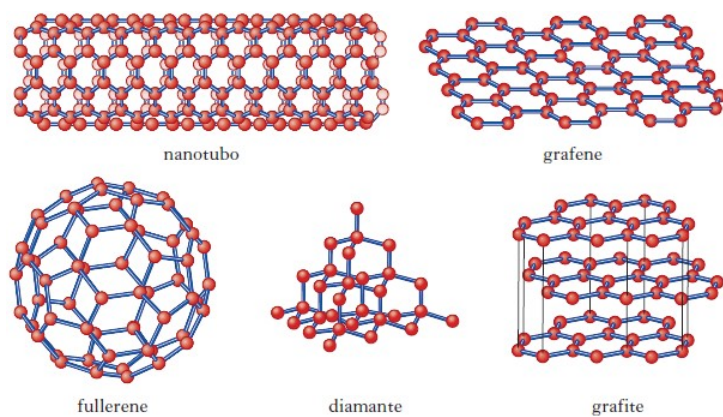


Figura 1.2: Il grafene e gli altri allotropi del carbonio

strato di grafite, vale a dire il grafene. Tale scoperta valse loro un premio Nobel pochi anni dopo e diede inizio a moltissime ricerche.

Recentemente è stata identificata un'intera famiglia di materiali simili al grafene, vale a dire bidimensionali e con particolari proprietà, composti anziché da carbonio, da altri elementi.

1.2 Tecniche di preparazione

Ad oggi esistono numerose tecniche di preparazione, alcune delle quali sfruttano l'esfoliazione della grafite. Procedure di questo tipo si basano su uno stesso principio di base: la grafite possiede una struttura cristallina che si presenta come una sovrapposizione di diversi strati di grafene, tenuti insieme da legami di Van der Waals con energie dell'ordine di 2 eV/nm^2 . Non risulta, per cui, particolarmente complesso separare i differenti strati bidimensionali. L'esfoliazione della grafite può essere messa in atto in forma meccanica, applicando una forza altamente orientata alla superficie dei cristalli di grafite. Tentativi in questo senso furono messi in atto già alla fine del secolo scorso. In seguito, il gruppo di Geim diede forma alla tecnica di "scotch-tape" (utilizzata anche nella scoperta del materiale), la quale, come precedentemente affermato, utilizza del semplice nastro adesivo [3].

Un altro tipo di esfoliazione molto comune è quella chimica. Adottata principalmente con ossido di grafite, consiste nell'introduzione di reazioni chimiche o di metodi elettrochimici. Il metodo più comune utilizza la natura idrofila dell'ossido di grafite, intercalando molecole d'acqua nel materiale. Esse provvedono ad un'esfoliazione quasi completa dell'ossido in strati monoatomici dello stesso. A questo punto, risulta necessario scindere i legami con l'ossigeno e ridurre il carbonio. A tale scopo, è possibile adottare sia metodi di riduzione chimica, che metodi termici o UV [3].

Sono stati sperimentati con successo anche metodi di esfoliazione sonica della grafite in fase liquida tramite opportuni solventi organici, i quali risultano, tuttavia, costosi.

Al contempo vengono sperimentati anche metodi di crescita del grafene per Chemical Vapor Deposition (CVD) su opportuni substrati metallici. Tali tecniche si basano sulla diffusione di carbonio in un sottile strato metallico ad alta temperatura e sulla successiva precipitazione dello stesso, mediante raffreddamento [3].

Non è questo l'unico metodo di crescita del grafene. Vi è, infatti, anche l'annealing (vale a dire la ricottura) termico ad alta temperatura e nel vuoto di carburo di silicio (SiC). Il numero di strati di grafene dipende dalla temperatura e dal tempo impiegati per il processo [3].

1.3 Proprietà

Nel corso degli anni, sono state scoperte molte proprietà affascinanti tramite lo studio del grafene puro. Una descrizione elaborata di tali proprietà prescinde dallo scopo della presente dissertazione, tuttavia risulta importante, per la comprensione dell'argomento, menzionare le più importanti e interessanti caratteristiche del materiale. Il grafene possiede una struttura elettronica a bande del tutto peculiare. Esso è, infatti, l'unico materiale semiconduttore con *energy gap*, vale a dire differenza di energia tra il massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione, nullo, che rende tutte le lunghezze d'onda di radiazioni incidenti risonanti (Figura 1.3) [2,3]. Il punto di massima energia della banda di valenza e il punto di minima energia della banda di conduzione vengono chiamati *punti di carica neutra* e corrispondono ai sei vertici dell'esagono della zona Brillouin. Solitamente, se ne studiano due, detti "punti di Dirac" ed indicati con K e K' (le altre coppie hanno un comportamento totalmente analogo). In prossimità di tali punti, le bande assumono una forma conica tipica, che ha come conseguenza l'obbedienza, da parte dei portatori di carica, all'equazione di Dirac. Queste particelle vengono chiamate "fermioni di Dirac privi di massa", in quanto assumono il comportamento tipico di particelle ultrarelativistiche. Le energie ammesse, infatti, anziché avere una forma quadratica dell'impulso rispetto al vettore d'onda nelle tre dimensioni, sono proporzionali al prodotto tra il vettore d'onda bidimensionale e la velocità di Fermi-Dirac (circa 300 volte minore rispetto alla velocità della luce). Il grafene risulta così una sorta di ponte tra l'elettrodinamica quantistica e la fisica dello stato solido [3,5].

Su di esso, per questi motivi, sono riscontrabili sperimentalmente effetti elettrici ed ottici particolarmente rilevanti.

Tra questi, il trasporto balistico ambipolare [3]. L'effetto ambipolare consiste nell'inversione del segno dei portatori di carica in funzione del segno della tensione applicata e si verifica anche a temperatura ambiente.

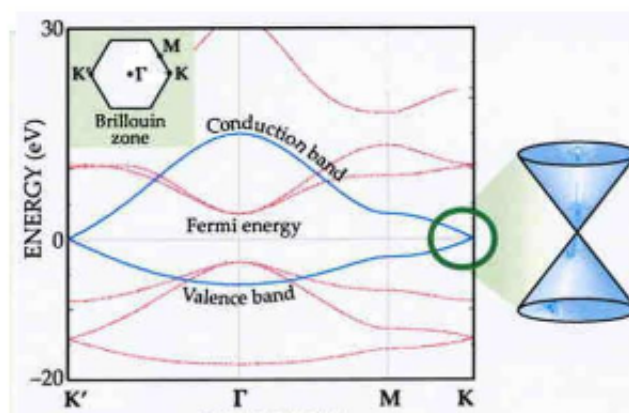


Figura 1.3: Struttura a bande del grafene

D'altra parte, il termine balistico si riferisce al fatto che i portatori si muovono nel reticolo senza subire urti su distanze submicrometriche. Sperimentalmente, risulta evidente che la mobilità dei portatori è estremamente elevata e non dipende dalla loro concentrazione. Ciò rende il grafene un conduttore elettrico migliore del rame.

Il secondo evento rilevante prende il nome di *minima conducibilità metallica* [3]. Nel momento in cui il livello di Fermi e il punto di Dirac coincidono, dovrebbe esservi una totale assenza di portatori di carica e, dunque, la conducibilità dovrebbe risultare nulla. Tuttavia, riproducendo questa situazione si verifica un livello di conducibilità non nullo, che non varia con la temperatura e che, calcolato teoricamente, risulta essere pari a $4 e^2/h$.

Il terzo effetto degno di nota è l'effetto Hall quantistico [3,5]. Quando un materiale conduttore percorso da corrente viene immerso in un campo magnetico ad essa perpendicolare, ai suoi capi si verifica una differenza di potenziale. Questo processo prende il nome di effetto Hall ed è un processo quantistico, in quanto la conduttanza di Hall assume valori quantizzati, interi e frazionari. Tale effetto si verifica anche in sistemi elettronici bidimensionali ad alta mobilità e basso rumore. Tra essi, il grafene è l'unico materiale in cui tale effetto si verifica anche a temperatura ambiente, a causa della grande concentrazione di portatori di carica.

Un'altra conseguenza del *bandgap* nullo è data dalle proprietà ottiche del grafene. Nonostante sia un singolo strato di atomi, infatti, il suo coefficiente di assorbimento della luce bianca è significativo: $\pi\alpha$ è pari al 2.3%, corrispondente ad un coefficiente di struttura fine $\alpha=1/137$.

Di conseguenza, il coefficiente di trasmissione ottica del grafene è circa il 98% della luce incidente e si mantiene pressoché costante in tutto lo spettro del visibile, con un picco nella regione dell'ultravioletto.

Con delle tecniche appropriate, si riesce anche a modulare l'energy gap, rendendo il grafene fotoluminescente.

Per concludere, è importante sottolineare che il grafene è un materiale estremamente resistente, circa 200 volte più dell'acciaio, ma anche molto flessibile. È un ottimo conduttore di calore ed è così denso da non essere attraversato neanche dall'elio, pur essendo quasi trasparente.

Capitolo 2

Spettroscopia Raman del grafene

La spettroscopia Raman è parte integrante della ricerca sul grafene, in quanto permette di determinarne il numero di strati e il relativo orientamento, la qualità e il tipo di spigoli e molto altro. Questa tecnica può essere utilizzata per avere informazioni riguardanti tutti gli allotropi del carbonio, in quanto formati dal grafene stesso.

2.1 La spettroscopia Raman

La maggior parte della luce che passa attraverso un mezzo materiale viene riflessa, rifratta o assorbita. Solamente una frazione minuscola di essa viene, al contrario, dispersa in tutte le direzioni da inhomogeneità interne al mezzo stesso. Tale dispersione può essere statica o dinamica.

Nel 1930, Chandrasekhara Venkata Raman vinse il premio Nobel per la sua scoperta della diffusione anelastica della luce (fotoni), causata dalle vibrazioni molecolari. Il fisico notò che, per una piccolissima parte della radiazione diffusa dalle molecole, l'energia risultava essere differente da quella della radiazione incidente. Inoltre, tale differenza si dimostrò legata alla struttura chimica della molecola responsabile di tale effetto. Da qui l'idea di utilizzarlo nello studio dei materiali.

2.1.1 Diffusione della luce

È possibile considerare l'interazione luce-materia in termini di particelle, come interazione tra i fotoni dell'onda elettromagnetica e le particelle che compongono il materiale che vogliamo studiare. In particolare, descriviamo questa interazione come un urto tra fotoni e fononi. Questi ultimi non sono altro che le quasiparticelle che descrivono le vibrazioni quantizzate di un reticolo cristallino. Facendo colpire il campione che si vuole analizzare da una radiazione elettromagnetica monocromatica proveniente da un laser, tale radiazione viene diffusa in due diversi modi:

- In maniera elastica, con emissione di fotoni che hanno stessa energia dei fotoni incidenti, nel processo chiamato di diffusione Rayleigh. Questo processo è di gran lunga il dominante, essendo circa 10^6 - 10^8 volte più intenso dei processi anelastici.
- In maniera anelastica, con trasferimento di energia da un fotone ad un fonone o viceversa e quindi con emissione di fotoni aventi energia differente da quella dei fotoni incidenti, nel processo chiamato diffusione Raman. È possibile distinguere due componenti di energia: la componente Stokes, a energia minore della radiazione incidente, e la componente anti-Stokes, a energia maggiore della radiazione incidente. Queste due componenti si trovano ad energia simmetrica rispetto alla diffusione Rayleigh e solitamente la componente Stokes ha intensità maggiore o uguale all'anti-Stokes (Figura 2.1).

La differenza di energia riscontrata nei processi Stokes e anti-Stokes è pari all'energia quantizzata trasferita o assorbita dai fononi: essa viene utilizzata per “accendere” o “spegnere” i moti vibrazionali. Infatti, la radiazione ha energia minore dell'onda incidente quando il fonone, inizialmente in uno stato non eccitato, si trova alla fine in uno stato eccitato, mentre ha energia minore quando il fonone, inizialmente in uno stato eccitato, si trova alla fine in uno stato non eccitato. Si parla di frequenza Raman intendendo appunto la frequenza dei fononi. Con “Raman shift” si intende la differenza tra il numero d'onda dell'onda incidente e quello dell'onda emessa. Lo spettro Raman è, solitamente, un grafico che ha in ascissa gli shift Raman e in ordinata le intensità emesse.

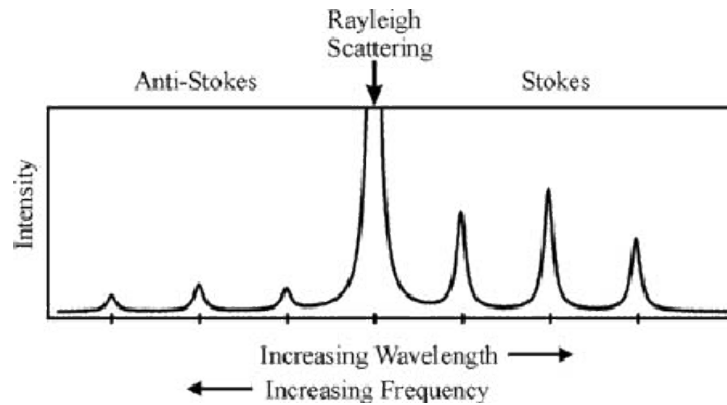


Figura 2.1: Spettro luce diffusa: la componente Rayleigh è molto più intensa rispetto alle componenti Stokes e anti-Stokes, che hanno posizione simmetrica.

Se studiamo il comportamento di un singolo fonone, dobbiamo tener conto del fatto che, a causa della conservazione della frequenza e del vettore d'onda, risulta possibile osservare unicamente il comportamento dei fononi al centro della zona Brillouin. Inoltre, dall'intensità dei picchi si possono ottenere informazioni sulle simmetrie del sistema. Considerando interazioni a più fononi possiamo osservare diversi modi di oscillazione: combinazione, differenza o overtone. Quest'ultimo caso è quello in cui i due fononi hanno frequenze opposte, così da avere la possibilità di analizzare anche le parti non centrali della zona Brillouin ed ottenere maggiori informazioni, soprattutto per quanto riguarda la densità degli stati. Le regole di selezione Raman permettono di determinare la simmetria dei fononi che sono Raman attivi. In conclusione, nonostante l'effetto Raman non sia molto intenso, ha dato vita ad una tecnica spettroscopica fondamentale per lo studio dei semiconduttori.

2.1.2 Lo spettro Raman

Per determinare sperimentalmente uno spettro Raman sono necessari:

- Una sorgente di luce monocromatica e collimata
- Un efficiente sistema ottico, in grado di raccogliere la debole radiazione diffusa

- Uno spettrometro per analizzare le componenti spettrali di tale radiazione
- Un rivelatore molto sensibile

Come sorgente luminosa le più comunemente usate sono laser He-Ne o di ioni Ag^+ o Kr^+ , il primo con lunghezza d'onda $\lambda = 632.8nm$ e i secondi che producono un segnale con potenze maggiori di 1 Watt e linee di emissione che coprono tutto lo spettro del visibile. Nella maggior parte degli esperimenti, il segnale da analizzare è 4-6 volte più debole della luce elasticamente diffusa. Per tale ragione, lo spettrometro deve avere un'ottima potenza risolutiva e un'eccellente repulsione del segnale elastico di fondo, dato da imperfezioni ottiche, o polvere per esempio, ma che può comunque essere di qualche ordine di magnitudo maggiore del segnale Raman.

È possibile ottenere lo spettro Raman di uno o due fononi. Nel caso di un singolo fonone, gli spettri presentano diverse configurazioni a seconda della polarizzazione del laser incidente, con un forte picco. Nel caso di due fononi, invece, picchi e valli dello spettro descrivono la struttura tridimensionale della densità degli stati associata ai punti critici [2].

Per quanto riguarda singoli strati di materiali semiconduttori, lo spettro dipende anche dallo spessore di tale strato. Può essere presente un numero maggiore di picchi o possono essere più alti.

2.2 Lo spettro Raman del grafene

Per poter descrivere la diffusione inelastica della luce causata dai fononi nel grafene è necessario conoscere: le frequenze dei fotoni incidenti e diffusi, gli elettroni nel semiconduttore e i fononi coinvolti nel processo. Nonostante non subiscano alcuna modificazione, gli elettroni mediano lo scattering Raman spontaneo. Tale processo è alla base della tecnica spettroscopica presa in esame e, per tale ragione, è interessante citare le tre fasi del suo svolgimento.

Come prima cosa, il fotone incidente eccita il semiconduttore, portandolo in uno stato intermedio $|a\rangle$ e creando una coppia elettrone-lacuna. Tale coppia

viene diffusa in un diverso stato $|b\rangle$, emettendo un fonone, mediante un'interazione elettrone-fonone, descrivibile tramite un'Hamiltoniana. Infine, la coppia elettrone-lacuna si ricombina mediante l'emissione di fotoni diffusi [2].

La spettroscopia Raman viene utilizzata da circa quarant'anni nello studio della grafite. Solo nel 2006, due anni dopo la scoperta stessa del materiale, fu applicata per la prima volta allo studio del grafene. Questo metodo risulta particolarmente utile in tale contesto. Infatti, l'assenza del "band gap" fa sì che tutte le lunghezze d'onda della radiazione incidente siano risonanti. Come conseguenza, lo spettro del grafene contiene molte informazioni a proposito della struttura atomica e delle proprietà elettroniche del materiale. Utilizzare questa tecnica, veloce, ad alta risoluzione e non distruttiva, rende semplice l'analisi di tale materiale e permette di comparare diversi campioni.

Il grafene possiede due atomi per struttura unitaria, corrispondenti a sei modi normali (due doppiamente degeneri) nel centro zona di Brillouin:

$$\Gamma = A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}. \quad (2.1)$$

Vi sono due modi ottici: E_{2g} (doppiamente degeneri), che avviene nel piano ed è Raman attivo, e B_{2g} , che avviene fuori dal piano e non è né Raman attivo, né attivo all'infrarosso. Gli altri modi vibrazionali sono acustici.

La relazione di dispersione per il grafene si suddivide in tre branche acustiche (A) e tre branche ottiche (O) [1].

Lo spettro Raman di un singolo strato di grafene è composto da bande distinte (Figura 2.2). La dispersione ottica dei fononi è importante per la comprensione dello spettro.

Il picco indicato con la lettera G (Figura 2.2) corrisponde al modo ottico ad alta frequenza E_{2g} ed è caratteristico dei materiali a base di grafene. Il modo indicato con la lettera D (Figura 2.3), ai modi radiali (breathing modes) dell'anello a sei atomi ed è attivo solo in presenza di impurità. Tale modo, che deriva da fononi ottici trasversali intorno all'angolo K della zona di Brillouin, è attivo per doppia risonanza ed è fortemente dispersivo con l'energia di eccitazione. Una risonanza si può osservare anche come conseguenza dell'unione di due punti appartenenti allo stesso cono di dispersione intorno all'angolo K. Questo processo dà vita al picco D' (Figura 2.3). I picchi 2D e 2D' (Figura

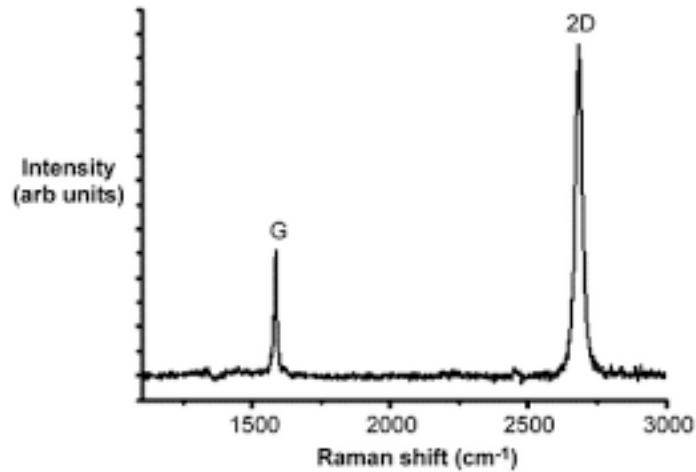


Figura 2.2: Spettro Raman del grafene puro

2.2 e 2.3) sono gli overtoni dei picchi rispettivi; non necessitando di alcun difetto per essere attivati, sono sempre presenti. Il picco D+D' (chiamato anche D+G) è più ampio del picco 2D' (Figura 2.3). In un campione con dei difetti si può osservare anche un picco D'', dovuto all'attivazione di un fonone acustico longitudinale, il quale viene osservato in combinazione con il fonone D, in un picco D+D'' [1].

Al fine di riconoscere uno strato singolo di grafene, è possibile comparare il suo spettro a quello dei materiali costituiti da un maggior numero di strati: la grafite, per esempio, possiede quattro atomi per cella, per cui il numero di modi ottici è raddoppiato. Lo spettro Raman di tale materiale, equivalentemente a quello dei multistrati di grafene, ha due gruppi di picchi fondamentali: un gruppo presente anche nello spettro di un singolo strato del materiale, che corrisponde alle vibrazioni nel piano, e un altro dovuto alle vibrazioni dei piani stessi, parallelamente o perpendicolarmente alla loro normale. Il modo di taglio indicato con C corrisponde ad un modo di bassa frequenza E_{2g} , trovato intorno a 42cm^{-1} e sensibile alle interazioni tra i diversi strati. L'assenza di tale picco può rivelare di essere in presenza di un singolo strato di grafene. La frequenza di tale modo, tuttavia, è molto bassa, per cui, per rilevarne l'eventuale posizione, si ricorre spesso all'utilizzo di sistemi ad alta capacità di sottrazione della parte elastica, la quale normalmente impedisce di rilevare tale regione di frequenza.

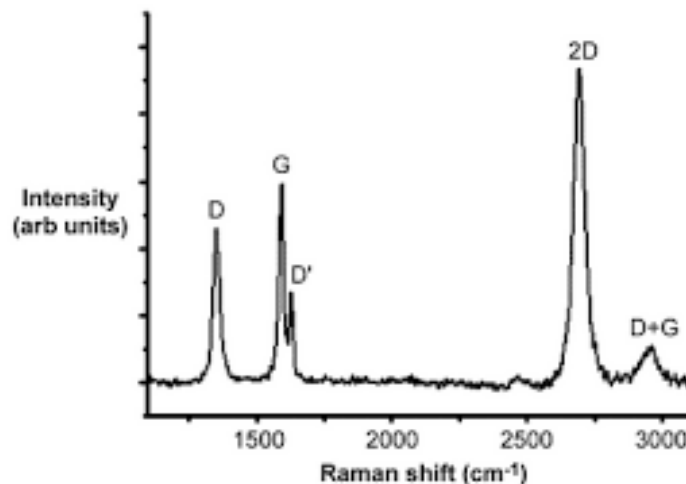


Figura 2.3: Spettro Raman del grafene eccitato

Risulta molto importante, per avere un'interpretazione univoca dei risultati, fornire le principali indicazioni riguardanti la nomenclatura utilizzata. Viene indicata con $I(G)$ l'altezza del picco G, con $A(G)$ la sua area, per la sua posizione viene utilizzato $\text{Pos}(G)$ e per la sua dispersione $\text{Disp}(G)$. Con $\text{FWHM}(G)$ si indica la sua larghezza a metàaltezza.

2.3 Processi Raman nel grafene

Una comprensione esaustiva dei processi Raman che avvengono nel grafene è difficile da ottenere, a causa del gran numero di fenomeni presenti. Sebbene il reale interesse si limita ai picchi di uno o due fononi, sono stati osservati modi Raman che coinvolgono fino a sei fononi [1]. Inoltre, risulta possibile distinguere tra un campione puro, uno esposto a perturbazioni esterne e uno in cui sono presenti impurità.

Lo scattering Raman è descrivibile mediante la teoria delle perturbazioni. Un processo che coinvolge n fononi, possiede $n+1$ stati intermedi ed è descritto da una matrice di ordine $n+2$.

I processi possono essere classificati in base al grado di risonanza. Se coinvolgono uno o due fononi, il massimo grado è il triplo. Modi ad un fonone, in

un campione di grafene puro, possono essere attivi solamente se presentano una corretta simmetria e se il loro vettore d'onda è pari a zero. Solamente i picchi G e C soddisfano tali condizioni.

Eccitando elettronicamente un campione si possono creare condizioni di interferenza distruttiva, controllabili dall'esterno. Utilizzando questo metodo, è possibile accrescere l'intensità del picco G [1].

Per quanto riguarda i modi a due fononi, invece, la regola di selezione fondamentale è soddisfatta da una qualsiasi coppia di fononi aventi vettore d'onda uguale e opposto. Ci si potrebbe aspettare che lo spettro Raman risultante sia costituito da una larga banda. La condizione di risonanza permette di selezionare una specifica coppia.

Passando all'immagine nello spazio reale, particolarmente utile quando non vi è invarianza per traslazione (a causa di spigoli o difetti del campione), si verifica che gli elettroni e le buche retro-diffuse apportano il contributo maggiore ai processi a due fononi. In particolare, le condizioni di retro-diffusione, eliminano alcuni contributi, come quelli che formerebbero il picco di overtone 2G.

Il picco D+D', inoltre, non avendo condizioni di retro-diffusione, risulta più ampio dei picchi 2D e 2D'.

Una comprensione in termini di ampiezza dei picchi è stata raggiunta solo recentemente. I contributi anarmonici e EPC (electron-phonon coupling), sono dominanti per quanto riguarda la larghezza del picco G. Trattando dei picchi di ordine superiore, è necessario tener conto di altri processi. Per esempio l'anisotropia nella dispersione di elettroni e lacune, il fatto che fononi emessi da elettroni con direzione della quantità di moto diversa, hanno frequenze differenti, l'incertezza sul momento dovuta allo scattering elettronico. Prendendo in considerazione la totalità dei processi, risulta possibile riprodurre l'ampiezza sperimentale di altri picchi, come i picchi D e 2D.

Inoltre, i momenti degli elettroni e delle lacune possono avere diversi ordini di magnitudo a seconda degli stati intermedi attraversati [1], per cui vi sono due possibili risultati per i momenti dei fononi. Ciò può causare la divisione del picco D in due componenti, separate da $(\nu_q^{TO}/\nu_F)\Omega_q^{TO} \approx 8cm^{-1}$. Dunque, tale separazione, che (se presente) dovrebbe essere visibile nello spettro Raman, risulta essere molto piccola anche in un campione con il numero minimo di difetti di un singolo strato di grafene, in cui $FWHM(D) = 20cm^{-1}$. Si riscontra, inoltre, che le intensità dei diversi picchi dipendono in maniera diversa dalla frequenza di eccitazione ω_L . Per esempio, A(D), A(D'), A(2D)

non presentano alcuna dipendenza, mentre $A(G) \propto \omega_L^4$. Tuttavia, esistono studi che presentano risultati empirici differenti da quelli qui riportati, specialmente per quanto riguarda A(D). Non sono chiare le ragioni di tali discrepanze, ma sicuramente uno studio approfondito dell'intensità dei picchi e delle ragioni dei risultati ottenuti non è affatto banale.

La posizione dei picchi varia in base alla struttura del campione in analisi, ma anche in funzione di perturbazioni esterne.

Quanto riportato finora, prende in considerazione i processi Stokes. Per quanto riguarda i processi anti-Stokes, le condizioni di risonanza devono essere modificate.

La differenza tra i due processi deve essere tenuta in considerazione specialmente qualora si voglia determinare la temperatura (T) dal rapporto Stokes/anti-Stokes, sia nel grafene che nei nanotubi. Infatti, i fononi coinvolti non sono gli stessi nei due tipi di processi, al contrario di quanto accade normalmente con gli altri materiali.

Capitolo 3

Dipendenza termica delle proprietà del grafene

I cristalli bidimensionali sono fortemente instabili, a causa di una loro peculiare flessione intrinseca e dei modi di stretching nel piano. Tale instabilità provoca, inevitabilmente, una grande anarmonicità.

Per quanto riguarda il grafene, simulazioni atomistiche hanno contribuito a confermare queste ipotesi, mostrando fluttuazioni molto forti nella lunghezza dei legami, già a temperatura ambiente. Solitamente, nei cristalli il comportamento non si discosta molto dal modello armonico ed è, perciò, possibile fornirne una descrizione basata sulla teoria delle perturbazioni. Tuttavia, per anarmonicità forti come quelle presenti nel grafene la situazione risulta differente. A tale scopo si utilizzano simulazioni atomistiche, che forniscono gli strumenti per lo studio degli effetti anarmonici al di fuori degli schemi perturbativi.

Per quanto riguarda il carbonio, una descrizione accurata delle proprietà elettroniche e termiche dei diversi allotropi è fornita da LCBOPII (empirical bond-order potential), versione migliorata di LCBOP, long-range carbon bond-order potential).

D'altra parte, uno studio della dipendenza dello spettro Raman del grafene dalla temperatura è importante per una comprensione della struttura fine e delle proprietà del materiale, come l'espansione termica e la conducibilità termica.

3.1 Proprietà termodinamiche ed elastiche

In un lavoro presentato nel 2008, K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson e A. Fasolino hanno esposto uno studio sulla dipendenza dalla temperatura delle proprietà termodinamiche ed elastiche del grafene, calcolata utilizzando delle simulazioni atomistiche Monte Carlo basate su LCBOP II [7].

Tali simulazioni sono state effettuate a temperatura finita T e con condizioni al bordo periodiche, in un campione di $N = 8640$ atomi. Il materiale è stato posto in una situazione di equilibrio. Come prima cosa, sono stati calcolati: il parametro medio di reticolo a , la distanza media dal vicino più prossimo R_{nn} e la funzione di distribuzione radiale $g(R)$. La deviazione dalla planarità è descritta dalla differenza $a - \sqrt{3}R_{nn}$. Si verifica che R_{nn} decresce con l'aumentare della temperatura fino a circa 900 K, portando così ad un coefficiente di espansione termica negativo $\alpha = (-4.8 \pm 1.0)10^{-6}K^{-1}$, per una temperatura compresa tra 0 e 300 K. Evitando di superare i 500 K, i risultati ottenuti da tale studio sono in accordo con quelli ricavati da Mounet e Marzari mediante un'approssimazione quasi armonica. Tuttavia, qualora tale soglia venga superata, i risultati divengono qualitativamente differenti: utilizzando l'approssimazione quasi armonica, il coefficiente di espansione termica rimane negativo fino a 2200 K, mentre utilizzando l'approssimazione Monte Carlo esso cambia segno e diviene positivo intorno ai 900 K. Questa discrepanza di risultati è uno dei segni evidenti della presenza di una forte anarmonicità.

Nell'approssimazione armonica, R_{nn} avrebbe avuto una distribuzione Gaussiana, e si sarebbe ottenuto che $\sigma(R_{nn}) \propto \sqrt{T}$. Sopra i 900 K, si possono osservare deviazioni da questo andamento, arrivando ad un 10% intorno ai 2000 K. Inoltre, fino a 3500 K non sono presenti evidenze di anomalie di pre-fusione.

L'inusuale dipendenza dalla temperatura del modulo elastico è un'altra evidenza del comportamento anarmonico del materiale. Il modulo interno bidimensionale b è definito da:

$$E_{is} = 2bu_{is}^2 \quad (3.1)$$

dove E_{is} è l'energia elastica per unità di area in una trasformazione isotropica, vale a dire una trasformazione in cui $u_{xx} = u_{is}$ e $u_{yy} = u_{zz} = 0$ [7]. Per deformazioni monoassiali ($u_{xx}(u_{yy} = u_{zz} = 0)$), tale energia può essere

espressa come [7]:

$$E_{uni} = \frac{1}{2}(b + \mu)u_{xx}^2 \quad (3.2)$$

dove μ è il modulo di taglio bidimensionale.

Esso presenta una dipendenza anomala dalla temperatura. Infatti, normalmente i moduli elastici decrescono con il crescere della temperatura, a causa di un indebolimento delle interazioni interatomiche. Al contrario, nel grafene μ cresce all'aumentare della stessa fino a $T=700-900$ K, vale a dire fino alla temperatura per cui l'espansione termica diviene normale. Il modulo di Young Y ($Y = \frac{4b\mu}{(b+\mu)}$) segue la stessa dipendenza anomala da T [7].

Studiando l'energia elastica, inoltre, si verifica che essa è una funzione parabolica della deformazione u , per un intervallo di deformazioni fino a circa lo 0.2%. Arrivando fino ad un 3% di alterazione, invece, la dipendenza da u diviene cubica. Tramite tale studio, è stato rilevato anche che, a temperature elevate, il coefficiente di Poisson ν_T , che misura la risposta trasversale dei campioni sottoposti a sollecitazioni longitudinali, può diventare negativo. Materiali di questo tipo vengono detti auxetici e presentano strutture cristalline inusuali. Se sottoposti ad un allungamento longitudinale, essi reagiscono con una deformazione di dilatazione in direzione trasversale.

Quindi, deformazioni simulate fino al 10% e a 2200 K risultano reversibili e non causano alcun difetto evidente. Con le conoscenze finora acquisite si può affermare che non sembrano formarsi difetti di alcuni tipo per temperature tra 0 e 2200 K. Infatti, il grafene è un materiale estremamente forte, come mostrato anche sperimentalmente. Le ragioni della forte anarmonicità possono essere trovate nei delicati modi di flessione, a cui corrispondono forti fluttuazioni fuori dal piano. Fino a 900K, quindi, il grafene è anomalo in quanto il suo parametro di reticolo decresce e il modulo di taglio cresce con l'aumentare della temperatura.

3.2 Il picco G e il picco 2D

Per effettuare analisi sullo spettro del materiale, i campioni vengono spesso ottenuti dalla separazione micro-meccanica di strati di grafite. Gli spettri vengono solitamente eccitati con luce laser a bassa potenza (minore di 1 mW),

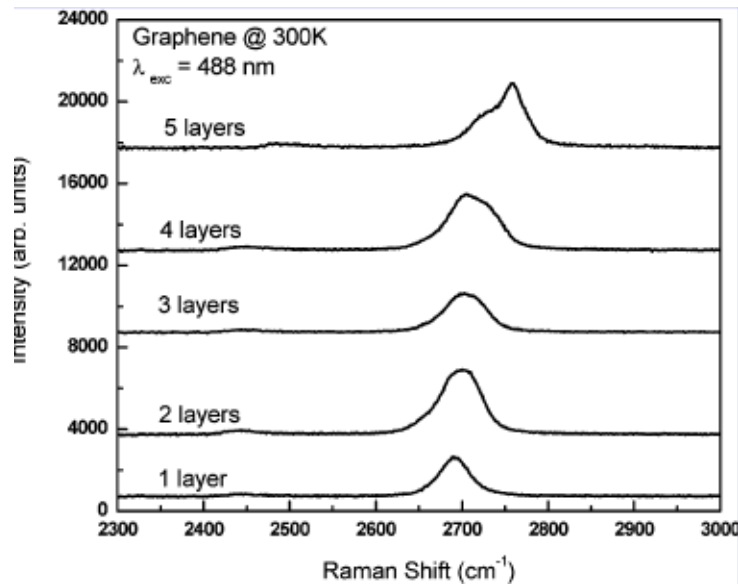


Figura 3.1: Spettro Raman a temperatura ambiente di campioni di grafene con un diverso numero di strati nella regione spettrale della banda 2D [14]

così da evitare riscaldamenti locali del campione.

Analizzando la variazione della banda 2D, è possibile ricavare informazioni riguardanti il numero di strati di grafene. Le grandi differenze nello spettro Raman di un singolo, doppio e multi strato, permettono di controllare che la dipendenza dalla temperatura sia misurata realmente su un monostrato o su uno strato doppio. Per di più, è necessario assicurarsi che i risultati ottenuti non siano dovuti a difetti o a differenze spaziali tra i diversi punti del materiale. Per tale ragione, le misurazioni su un campione di grafene vengono ripetute in varie posizioni [6,10,17]

3.2.1 Larghezza a metà altezza

La ricerca di Ferrari e Basko [1] è uno dei capisaldi nell'ambito della spettroscopia Raman del grafene. In essa viene evidenziato come la dipendenza della posizione e della larghezza a metà altezza dei picchi dalla temperatura, sia dovuta ad interazioni fonone-fonone. Andando a fondo in tale studio, si può ricavare un termine anarmonico nell'energia potenziale e l'accoppiamen-

CAPITOLO 3. DIPENDENZA TERMICA DELLE PROPRIETÀ DEL GRAFENE22

to fonone-elettrone. Anche lo studio di Bonini et al [16] si focalizza sulla larghezza delle bande dello spettro Raman, tuttavia concentra il proprio interesse sulla dipendenza della larghezza a metà altezza dalla temperatura, in termini di interazione fonone-elettrone..

Entrambi gli studi partono dal presupposto di poter scrivere

$$FWHM(G)_T = FWHM(G)_T^{e-ph} + FWHM(G)_T^{ph-ph} \quad (3.3)$$

dove il primo addendo è dovuto all'interazione del fonone con le coppie elettrone-lacuna e il secondo ai contributi anarmonici dovuti alle interazioni con gli altri fononi.

Lo smorzamento dei fononi E_{2g} , causato da un decadimento in una coppia elettrone lacuna, decresce con la temperatura, a causa di un blocco di Pauli parziale, che provoca l'assenza di posti liberi occupabili da elettroni. Possiamo ricavare un'espressione approssimata di $FWHM(G)_T^{ph-ph}$, ipotizzando che i fononi decadano in due o tre fononi, con processi di diffusione rispettivamente di tre e quattro fononi con la stessa energia [1].

$$FWHM(G)_T^{ph-ph} = A\left[1 + \frac{2}{(e^x - 1)}\right] + B\left[1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right] \quad (3.4)$$

dove A e B sono costanti, mentre $x = \frac{hPos(G)_0}{(2k_B T)}$ e $y = \frac{hPos(G)_0}{(3k_B T)}$.

Risulta una dipendenza di $FWHM(G)$ da T molto particolare: decresce leggermente a basse temperature e cresce per T superiore a 700 K. Sono state, inoltre, calcolate le larghezze metà altezza del picco G per il monostrato (SLG) e il doppio strato (BLG) di grafene: $FWHM(G)_{SLG} = 13.5cm^{-1}$ e $FWHM(G)_{BLG} = 18.2cm^{-1}$.

Per calcolare le variazioni causate dalla temperatura, nella ricerca di Bonini et al [16] sono state utilizzate la teoria del funzionale della densità (DFT) e la teoria perturbativa del funzionale della densità (DFPT). All'ordine di approssimazione più basso, il fonone acquisisce una larghezza finita decadendo in due fononi ad energia minore o creando una coppia elettrone-lacuna. Nel fenomeno di creazione della coppia elettrone-lacuna, un fonone con vettore d'onda q eccita uno stato elettronico $|ki\rangle$ con vettore d'onda k, in uno stato $|(k+q)j\rangle$. A questo punto, è possibile ricavare la probabilità di diffusione, da cui, per la regola d'oro di Fermi, si ottiene [16]:

$$FWHM_q^{e-ph}(T) = \frac{4\pi}{N_k} \sum_{k,i,j} |g_{(k+q)j,ki}|^2 [f_{ki}(T) - f_{(k+q)j}(T)] x \delta[\epsilon_{ki} - \epsilon_{(k+q)j} + \hbar\omega_q] \quad (3.5)$$

Dove ω_q è la frequenza dei fononi, la somma è su N_k vettori d'onda k , $f_{ki}(T)$ è l'occupazione Fermi-Dirac a temperatura T per un elettrone con energia ϵ_{ki} e δ è la delta di Dirac. I calcoli [16] mostrano che la larghezza della banda G decresce in funzione della temperatura. Ragione di ciò si trova nella forte dipendenza dalla temperatura di $FWHM^{e-ph}$, solo parzialmente compensata da $FWHM^{ph-ph}$. Nel medesimo studio è stato utilizzato un modello semplificato per calcolare la dipendenza di $FWHM^{e-ph}$ da T , e si è giunti alla seguente espressione per temperature finite:

$$FWHM^{e-ph}(T) = FWHM^{e-ph}(0) [f(-\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}) - f(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T})] \quad (3.6)$$

dove $FWHM^{e-ph}(0) = 11.01 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega_0 = 196 \text{ meV}$ è l'energia dei fononi E_{2g} , k_B la costante di Boltzmann e $f(x) = 1/(e^x + 1)$. Con tale risultato si può comprendere come, per temperature crescenti, l'occupazione degli stati a energia minore dell'energia di Fermi diminuisca, mentre gli stati liberi risultano sempre più occupati. Da ciò deriva la diminuzione di $FWHM^{e-ph}$ con T .

3.2.2 Posizione

La dipendenza da T di $Pos(G)$ ha un termine quasiarmonico, derivato dall'espansione termica, e uno anarmonico dovuto alla diffusione fonone-fonone. Per l'accoppiamento anarmonico fonone-fonone è stato proposto un modello semplice, il quale include i processi a tre e quattro fononi. Tale modello permette inoltre di ricavare la seguente espressione per la posizione del picco G $Pos(G)_T = Pos(G)_0 + \Delta Pos(G)_T$, con

$$\Delta Pos(G)_T = C[1 + \frac{2}{(e^x - 1)}] + D[1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}] \quad (3.7)$$

con C e D costanti e x e y precedentemente definiti definiti [1].

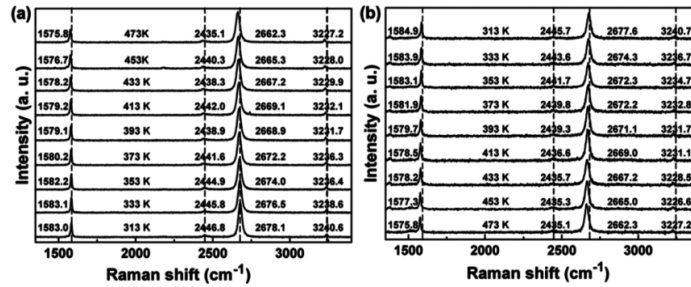


Figura 3.2: Spettro Raman del grafene per temperature crescenti (a) e decrescenti (b) [15].

La dipendenza dalla temperatura dei picchi G e 2D, è stata misurata in un range che va da 303 K a 473 K. Nello studio portato avanti da Zhou et al [15], sono stati raccolti gli spettri Raman a nove temperature comprese in tale intervallo, per temperature crescenti e decrescenti. Il grafico ottenuto è riportato in Figura 3.2.

Notiamo la tendenza dei picchi a spostarsi verso il rosso (vale a dire verso frequenze più basse) con il crescere della temperatura e verso il blu (vale a dire frequenze più alte) con il diminuire della stessa. Tale risultato può apparire inusuale, considerando che il coefficiente di espansione termica del grafene è negativo. Ci si aspetta, dunque, che l'aumento della temperatura provochi una riduzione della lunghezza del legame, vale a dire una contrazione termica e non un'espansione. Materiali di questo tipo presentano, il più delle volte, uno spostamento verso il blu dei picchi Raman caratteristici. Uno studio recente, ha spiegato che lo spostamento verso il rosso è spiegabile: il comportamento cristallino è dominato dalle interazioni a quattro fononi. Infatti, il crescere della temperature provoca, a dispetto delle aspettative, un allungamento dei legami carbonio-carbonio [6,10,15,16].

Inoltre, il picco G deriva dal modo doppiamente degenerato al centro della zona di Brillouin, E_{2g} , per cui è sensibile agli sforzi e può essere utilizzato per controllare che a geometria del campione rimanga piatta [15,16].

Notiamo che la frequenza dei picchi varia linearmente con la temperatura ed è, quindi, possibile ricavare il coefficiente di temperatura al primo ordine. Esso può fornire importanti informazioni riguardanti l'anarmonicità del reticolo cristallino ed è utilizzato nel calcolo della conducibilità termica. Nonostante anche l'espansione termica derivi dall'anarmonicità del cristallo,

CAPITOLO 3. DIPENDENZA TERMICA DELLE PROPRIETÀ DEL GRAFENE²⁵

essa ha un meccanismo fisico peculiare e correlato al cambiamento delle costanti della forza del materiale con il volume. Così, la variazione di frequenza Raman misurata $\Delta\omega$, corrispondente a $\omega - \omega_0$ può essere scritta come segue:

$$\Delta\omega = (\chi_T + \chi_V)\Delta T = \left(\frac{d\omega}{dT}\right)_V \Delta T + \left(\frac{d\omega}{dV}\right)_T \Delta V = \left(\frac{d\omega}{dT}\right)_V \Delta T + \left(\frac{d\omega}{dV}\right)_T \left(\frac{d\omega}{dT}\right)_P \Delta T \quad (3.8)$$

dove χ_T rappresenta lo shift dell'autoenergia dovuto al diretto accoppiamento dei modi fononici (chiamato anche effetto della temperatura puro o intrinseco), mentre χ_V come lo shift dovuto alla variazione di volume causata dall'espansione termica. Considerando che le misure prese in considerazione sono effettuate a pressione, non volume, costante, entrambi i contributi devono essere presi in considerazione e il coefficiente di temperatura è pari alla loro somma.

$$\chi = \chi_T + \chi_V$$

I dati sperimentali indicano che il coefficiente per il doppio strato è maggiore di quello per lo strato singolo, ad indicare la tendenza del modulo del coefficiente a decrescere con l'aumentare degli strati.

In questo lavoro, l'interesse si focalizza sul picco G. La dipendenza della frequenza di tale modo dalla temperatura può essere, quindi, espressa dalla relazione seguente:

$$\omega = \omega_0 + \chi T \quad (3.9)$$

dove ω_0 è la frequenza del modo estrapolata a 0 K e χ è il coefficiente di temperatura al primo ordine, che definisce la pendenza di tale dipendenza. Il termine di secondo grado, dovrebbe apparire esclusivamente a temperature elevate, in linea con le osservazioni fatte su altri materiali costituiti da carbonio. È riportato nel seguito un grafico in rappresentazione di tale dipendenza (Figura 3.3).

Per un campione ad un solo strato il coefficiente ottenuto è negativo ed è pari a $\chi = -1.62 \pm 0.20 \cdot 10^{-2} \text{cm}^{-1/\text{K}}$, mentre per un doppio strato è pari a $\chi = -1.54 \pm 0.06 \cdot 10^{-2} \text{cm}^{-1/\text{K}}$. Da tali valori ricaviamo le frequenze rispettive del picco G, vale a dire 1584cm^{-1} per il singolo strato e 1582cm^{-1} per il doppio [6,14].

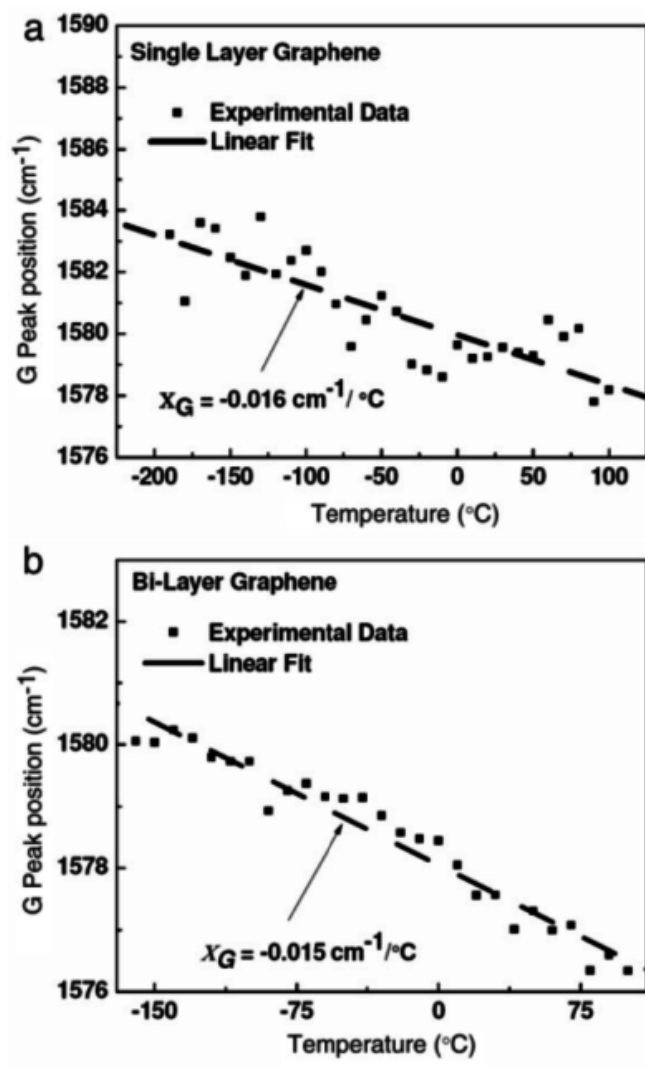


Figura 3.3: Coefficienti di temperatura per un singolo e un doppio strato di grafene, ottenuti tramite un fit lineare della dipendenza dalla temperatura della posizione del picco G [6].

3.3 La conducibilità termica

La prima indagine sperimentale della conducibilità termica di un monostrato di grafene è stata presentata verso la fine del 2007. Portata avanti con la micro spettroscopia Raman, è un'indagine non convenzionale e non prevede il contatto con il campione analizzato, per cui previene le contaminazioni che potrebbero derivarne. Tale tecnica ha risolto i problemi di inadeguatezza delle tecniche precedentemente esistenti. Il grafene presenta chiari segni distintivi nel suo spettro Raman, che hanno permesso di scoprire, poco tempo prima, una forte dipendenza del picco G dalla temperatura. Grazie a tale sensibilità, è possibile monitorare i cambiamenti locali di temperatura prodotti da variazioni della potenza di eccitazione del laser.

Misurando sia il coefficiente di temperatura che la dipendenza della posizione del picco dalla potenza del laser, è possibile ricavare la conduttività termica del materiale, che risulta essere in eccesso di 3080 W/mK [6]. Questo risultato indica che la conducibilità termica del grafene è superiore a quella dei nanotubi. Risultati analoghi sono stati ottenuti anche da ricerche portate avanti da Calizo et al precedentemente [14]. Infatti, sono stati ricavati valori della conducibilità termica a temperatura ambiente fino a 5300W/mK per un monostrato di grafene. Tale proprietà, unita alla geometria piana, rende tale materiale promettente per l'utilizzo nelle future tecnologie ed apre le porte a nuovi ambiti di applicazione del grafene, come la bioingegneria e la fotonica

Considerando che la potenza eccitativa dei laser utilizzati è relativamente bassa, la posizione del picco dipende, come già visto, linearmente dalla temperatura. L'espressione finale per la conduttività termica per riscaldamento tramite onde radiali può essere scritta come segue [10]:

$$K = \chi \left(\frac{1}{2h\pi} \right) \left(\frac{\delta\omega}{\delta P} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

dove $\delta\omega$ è una piccola variazione di Pos(G) dovuta alla variazione δP del calore sulla superficie. Considerazioni analoghe nel caso di fronte d'onda piano, portano all'espressione

$$K = \left(\frac{L}{2S} \right) \left(\frac{\Delta P}{\Delta T} \right) \quad (3.11)$$

dove L è la distanza del centro dello strato sospeso dalla sorgente di calore T , con $S = hxW$. Così, possiamo scrivere l'espressione finale per la conduttività termica [10]:

$$K = \chi \left(\frac{L}{2hW} \right) \left(\frac{\delta\omega}{\delta P} \right)^{-1} \quad (3.12)$$

La conducibilità termica attraverso una superficie di area trasversale S può essere calcolata tramite la seguente equazione:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K \oint \nabla T \cdot pdS \quad (3.13)$$

dove Q è la quantità di calore trasferita nel tempo t e T è la temperatura assoluta. I dati riportati suggeriscono che il trasporto termico nel grafene debba essere almeno parzialmente diffusivo.

3.4 Effetti del substrato

Durante molte delle ricerche in tale ambito, il campione di grafene viene posto su un substrato, spesso di Si o SiO_2 . Si potrebbe, quindi, pensare che gli effetti prodotti da quest'ultimo alterino in qualche modo i risultati. Tuttavia, per quanto non sia possibile asserire che gli effetti siano nulli, è lecito assumere che i coefficienti termici misurati per la banda G siano caratteristici del materiale e non proprietà indotte dal substrato. Infatti, la banda G misurata a $1582cm^{-1}$ è prodotta principalmente da fononi ottici con grande lunghezza d'onda. Tali fononi rappresentano le vibrazioni nel piano, in quanto la simmetria E_{2g} di tale modo restringe i movimenti al piano degli atomi di carbonio. Le vibrazioni fuori dal piano, invece, sono centrate intorno a $861cm^{-1}$. I due tipi di vibrazioni non sono accoppiati tra di loro e solamente i modi nel piano definiscono la posizione nello spettro della banda G . I modi fuori dal piano, d'altra parte, subiscono maggiormente l'influenza del substrato [6].

La conclusione che gli effetti del supporto siano marginali in tale ambito è supportata dall'evidenza sperimentale che mostra risultati simili per grafene sospeso e grafene su substrati di Si/SiO_2 .

Conclusioni

In conclusione, se si desidera arrivare ad una conoscenza profonda del grafene, la spettroscopia Raman risulta uno strumento quasi imprescindibile. Dalla presente dissertazione si possono evincere gli effetti della temperatura sulle principali proprietà del grafene e sulle caratteristiche dello spettro Raman di tale materiale.

Risulta evidente quanto spazio sia ancora presente per la ricerca in questa direzione. Con tale lavoro, si sono volute unire le conoscenze finora acquisite in tale ambito. Esse ci permettono di comprendere la peculiarità di questo allotropo del carbonio, che reagisce in una maniera spesso a prima vista difficile da comprendere alle perturbazioni esterne.

Ad ogni modo, agire variando la temperatura del grafene ci permette di scoprirne, tramite il suo spettro Raman, il numero di strati, il coefficiente di temperatura e la conduttività termica e consente, inoltre, di verificarne la qualità.

Bibliografia

- [1] FERRARI A.C. e BASKO D.M. (2013) *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Nanotechnology volume 8, pagg 235–246
- [2] CARDONA M. e YU P.Y. (2010) *Fundamentals of Semiconductors-Physics and Materials Properties*. Graduate Texts in Physics, pagg 394–445
- [3] DI FRANCIA G., MASSERA E., MIGLIETTA M., NASTI I. e POLICHETTI T. (2011) *Il grafene: proprietà, tecniche di preparazione ed applicazioni*. Energia, Ambiente e Innovazione n.3/2011, pagg 59-67
- [4] WU J.B., LIN M.L., CONG X., LIU H.N. e TAN P.H. (2018) *Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices*. Chem. Soc. Rev., volume 47, pagg. 1822-1873
- [5] PELLEGRINI V. e POLINI M. (2011) *Laboratorio grafene*. Le Scienze, volume 517, pagg. 82-89
- [6] CALIZO I., GHOSH S., BAO W., MIAO F., LAU C. N. e BALANDIN A.A. (2009) *Raman nanometrology of graphene: Temperature and substrate effects*. Solid State Communications, volume 149, Issues 27–28, pagg. 1132-1135
- [7] ZAKHARCHENKO K.V., KATSNELSON M.I. e FASOLINO A. (2009) *Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation*. Phys. Rev. Lett. 102, 046808, Issues 4
- [8] LOUDON R. (2006) *The Raman effect in crystals*. Advances in Physics 13, Issue 52, pagg. 423-482

- [9] COWLEY R.A. (2006) *The lattice dynamics of an anharmonic crystal*. Advances in Physics, volume 12, Issue 48, pagg. 421-480
- [10] CALIZO I., GHOSH S., BAO W., TEWELDEBRHAN D., MIAO F., LAU C. N. e BALANDIN A.A. (2008) *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. Nano Lett., 8 (3), pagg. 902–907
- [11] MIN H., BISTRITZER R., SU J.J. e MACDONALD A.H. (2008) *Room-temperature superfluidity in graphene bilayers*. Phys. Rev. B 78, 121401(R), Issue 12
- [12] FERRARI A.C. (2007) *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, volume 143, Issues 1–2, pagg. 47-57
- [13] MALARD L.M., PIMENTA M.A. e DRESSELHAUS G. (2009) *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, volume 473, Issues 5–6, pagg. 51-87
- [14] CALIZO I., BAO W., MIAO F., LAU C. N. e BALANDIN A.A. (2008) *Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers*. Nano Lett., 7 (9), pagg. 2645–2649
- [15] ZHOU H., QIU C., YU F., YANG H., CHEN M., HU L., GUO Y. e SUN L. (2011) *Raman scattering of monolayer graphene: the temperature and oxygen doping effects*. J. Phys. D: Appl. Phys. 44 185404 (6pp)
- [16] BONINI N., LAZZERI M., MARZARI N. e MAURI F. (2007) *Phonon Anharmonicities in Graphite and Graphene*. 10.1103 PhysRevLett. 99.176802
- [17] LATE D.J., MAITRA U., PANCHAKARLA L.S., WAGHMARE U.V. e RAO C.N.R. (2011) *Temperature effects on the Raman spectra of graphenes: dependence on the number of layers and doping*. J. Phys.: Condens. Matter 23 055303 (5pp)