

A grayscale microscopic image showing the layered structure of graphite. The layers are stacked and slightly offset, creating a textured, wavy appearance. The lighting highlights the edges of the layers, giving them a three-dimensional look.

Grafiti e grafiti intercalate

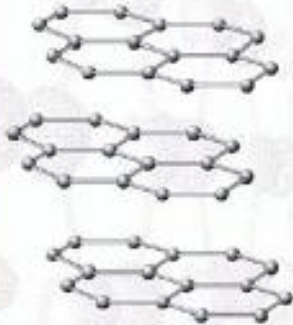
Daniele Pontiroli

Outline

- **Grafiti:**
 - Proprietà strutturali
 - Proprietà elettroniche e di trasporto
 - Difetti nella grafite
 - Proprietà magnetiche
 - Produzione e applicazioni
- **Grafiti intercalate (GICs):**
 - Preparazione e tipi di GICs
 - Proprietà strutturali (staging)
 - Esempi di GICs
 - Proprietà elettroniche, magnetiche e di trasporto
 - Applicazioni

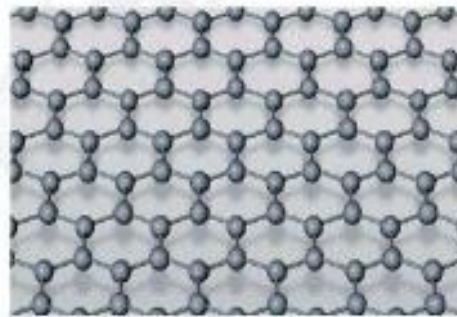
GRAPHENE ALLOTROPES

3D



Graphite

2D



graphene

**PRESUMED
NOT TO EXIST
IN THE FREE STATE**

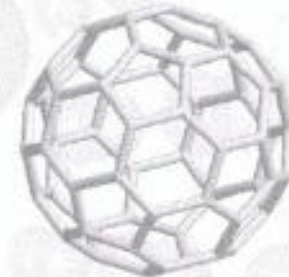
1D



*Carbon
Nanotube*

multi-wall:
1952 to *Iijima* 1991
single-wall: 1993

0D

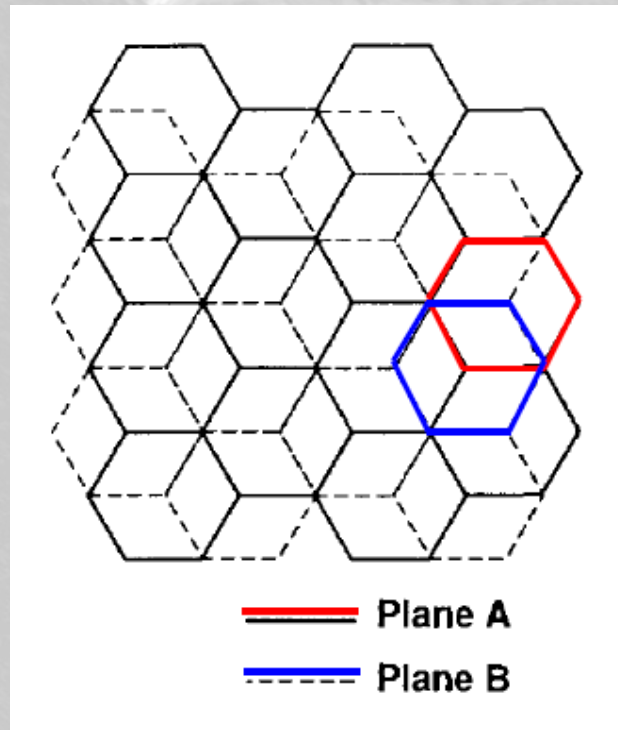


Buckyballs

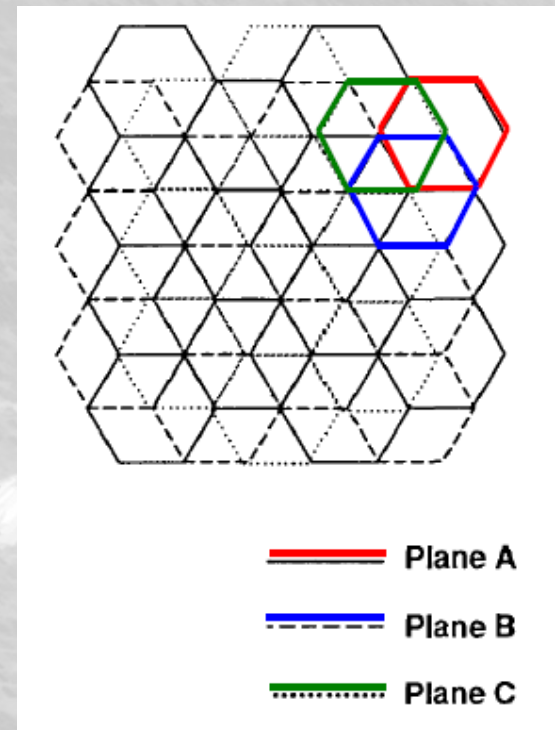
Kroto et al 1985

Grafite: proprietà strutturali

Grafite esagonale



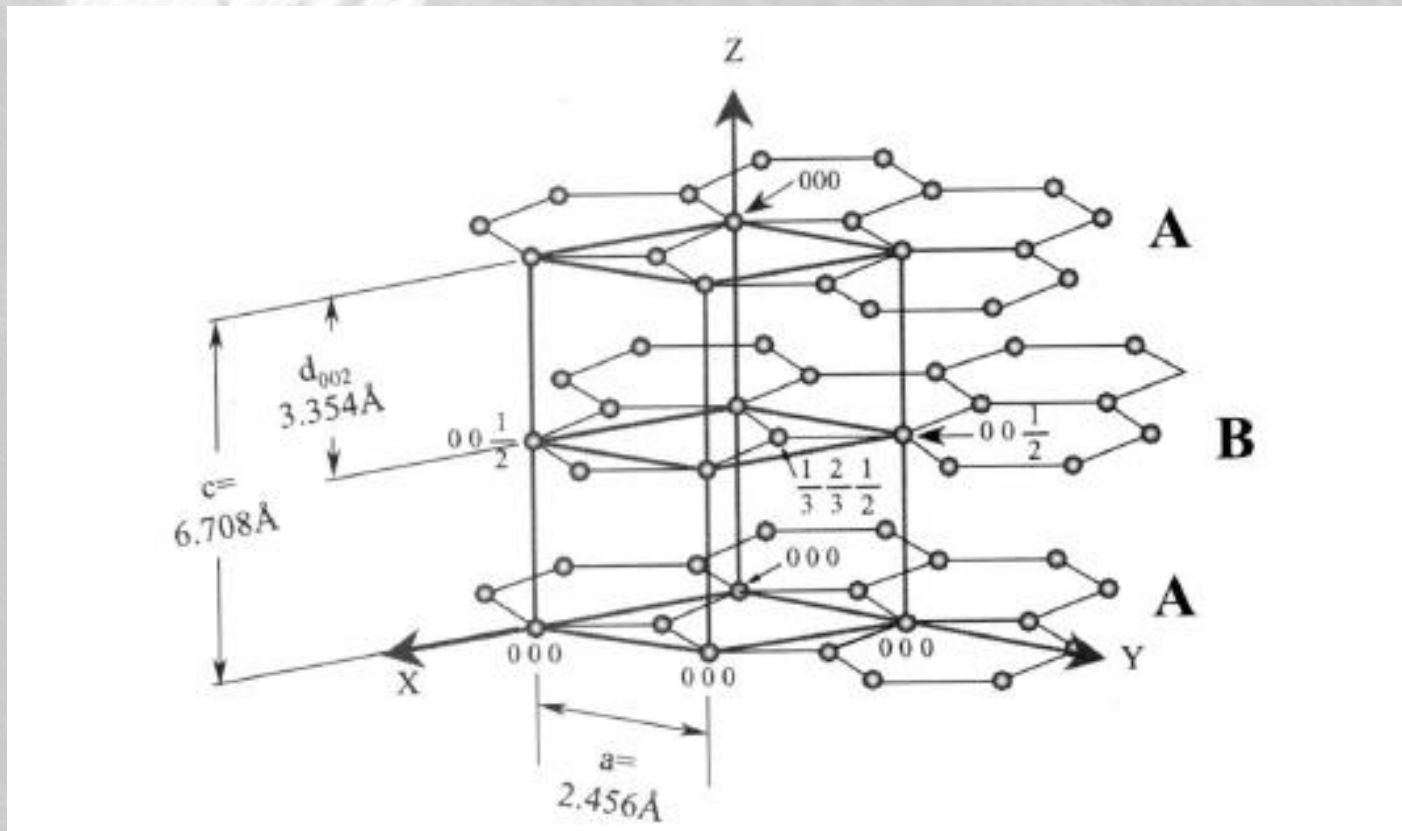
Grafite romboedrica



Grafite: proprietà strutturali

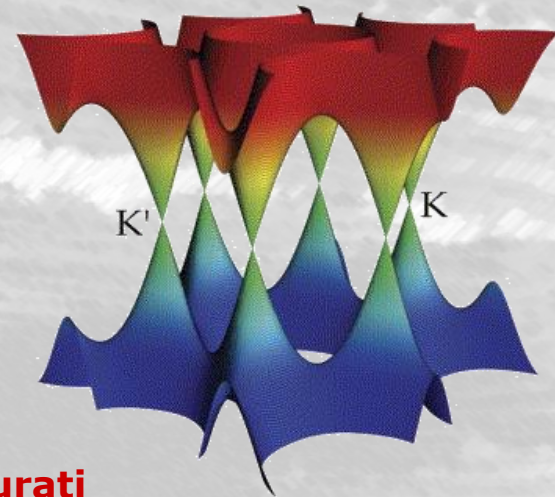
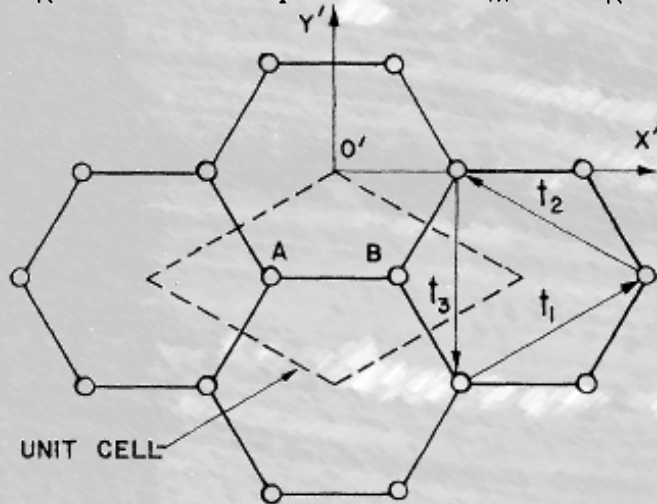
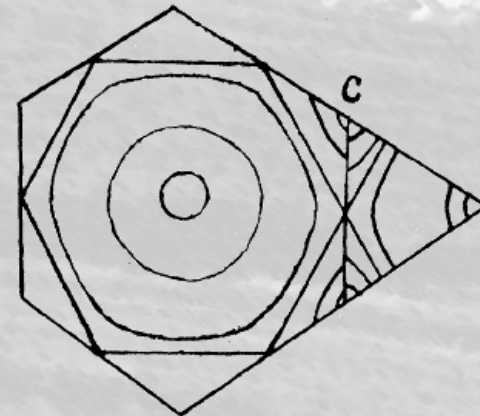
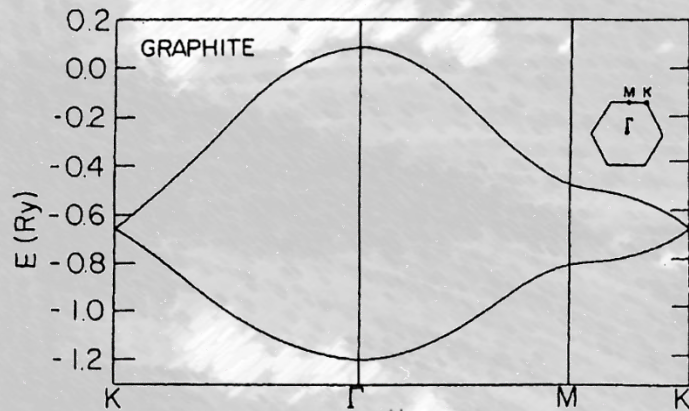
Gruppo Spaziale: $P6_3/m m c$ (n° 194)

$a = 2.456 \text{ \AA}$, $c = 6.708 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$



Grafite: proprietà elettroniche

- Nel grafene: P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71** (9), 622 (1947)



Grafite: proprietà elettroniche

- Nella grafite:

$$\gamma_0 = 3.16 \text{ eV}$$

$$\gamma_1 = 0.39 \text{ eV}$$

$$\gamma_2 = -0.02 \text{ eV}$$

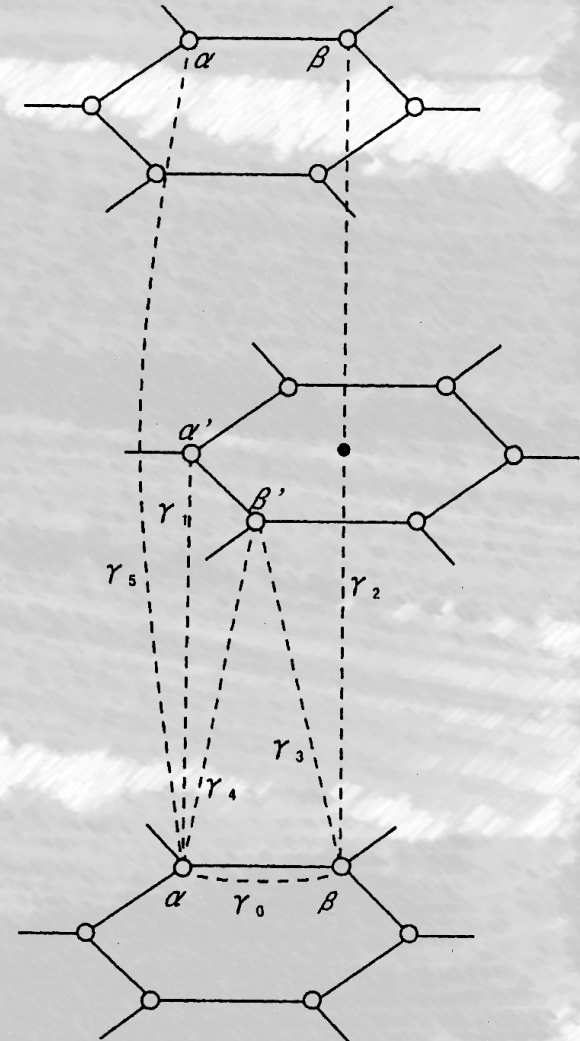
$$\gamma_3 = 0.315 \text{ eV}$$

$$\gamma_4 = 0.044 \text{ eV}$$

$$\gamma_5 = 0.038 \text{ eV}$$

$$\gamma_0 \gg \gamma_n$$

Modello Slonczewski-Weiss-McClure



Grafite: proprietà di trasporto

- Comportamento **semi-metallico**
- Forte anisotropia** (comportamento // o \perp all'asse c):

$$\rho_{//} = 1 \text{ } \Omega\text{cm} \quad \rho_{\perp} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$$

- Numero di portatori: $\sim 10^{18} - 10^{19} / \text{cm}^3$ a 300 K

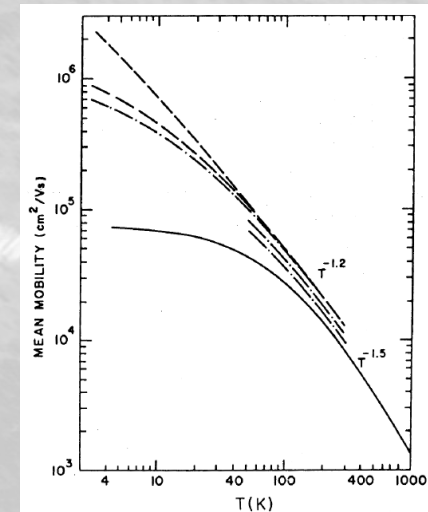
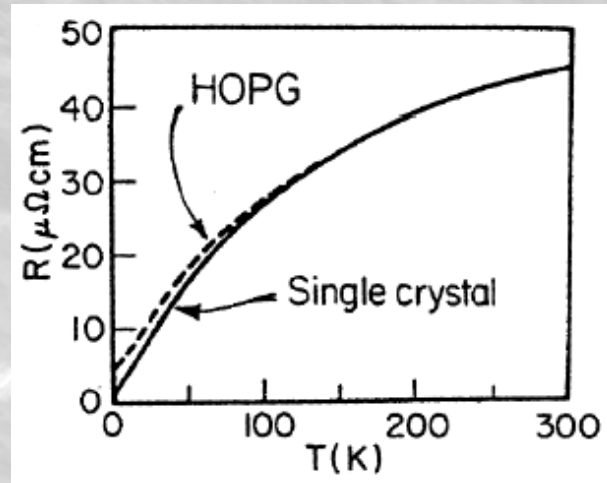
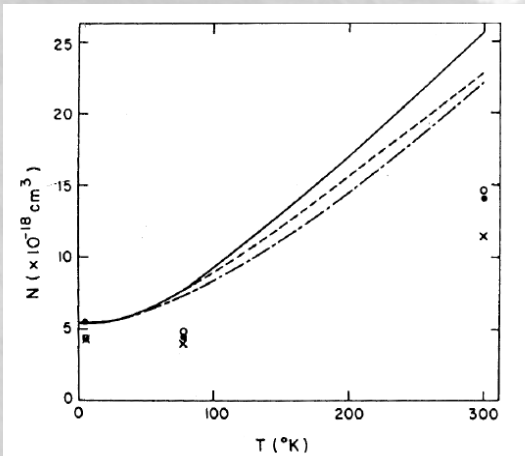
- Masse efficaci (nel piano):**

$$m_{e \text{ eff}} = 0.057 m_e$$

$$m_{h \text{ eff}} = 0.039 m_e$$



Elevata mobilità



Grafite: proprietà di trasporto

Il contributo allo scattering elettronico è dovuto a:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_p(T)} + \frac{1}{\rho_i}$$

$\rho_p(T)$: contributo fononico

ρ_i : contributo dovuto ai difetti reticolari

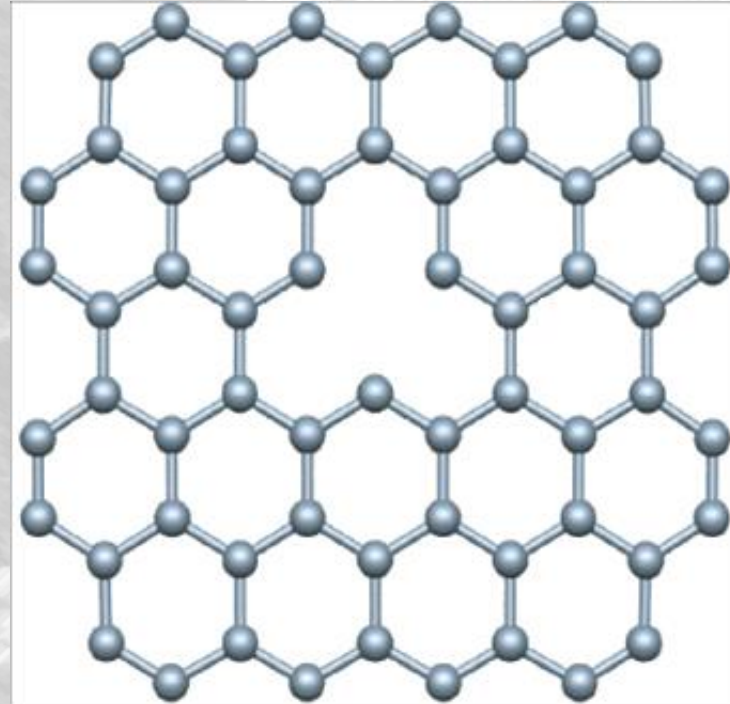
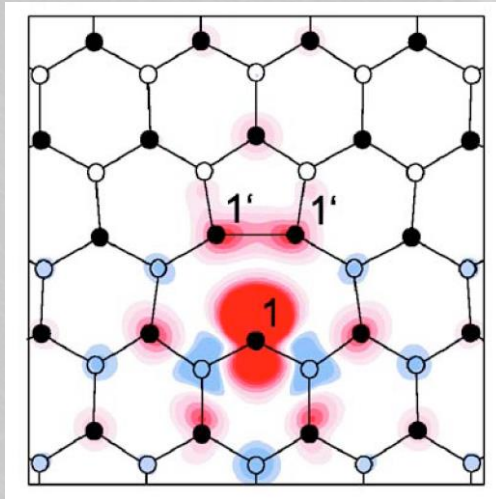
$\rho_{//}$: andamento dipendente dalla temperatura

ρ_{\perp} : andamento sostanzialmente indipendente dalla temperatura

Difetti reticolari nella grafite

- Difetti puntuali:

Vacanze



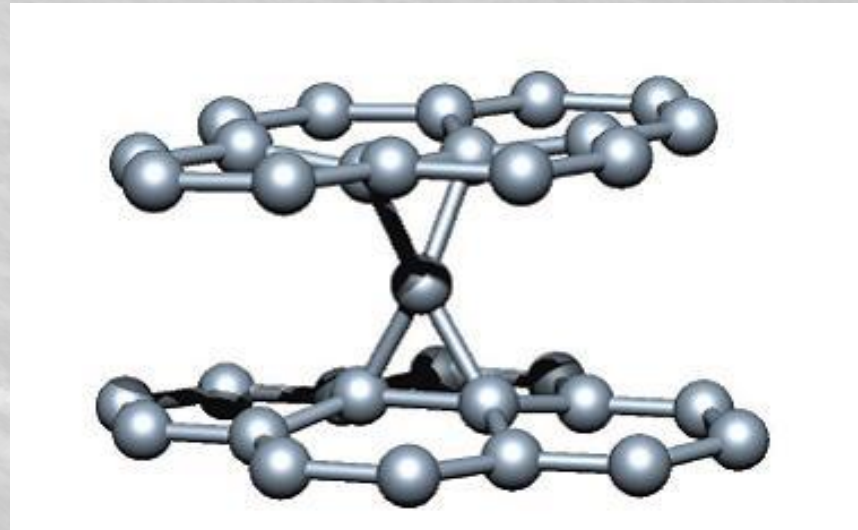
P. O. Lehtinen et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 187202 (2004)

Difetti reticolari nella grafite

- Difetti puntuali:

Vacanze

Interstiziali



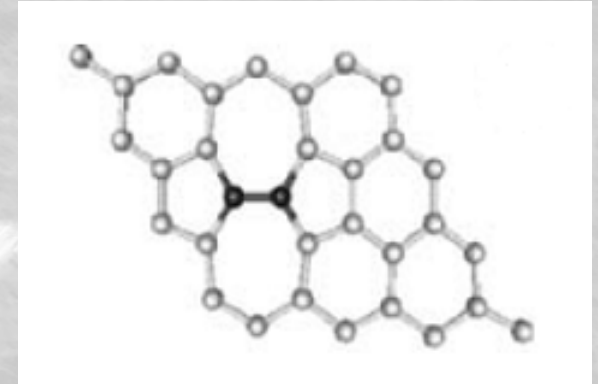
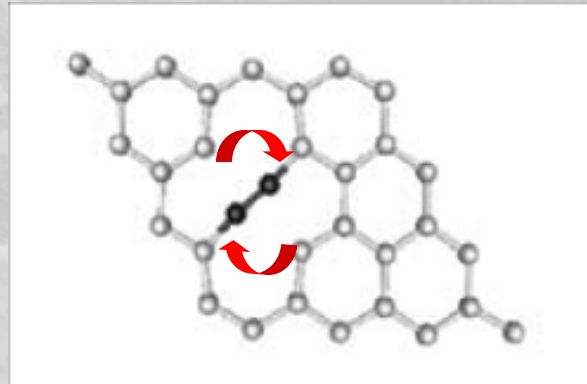
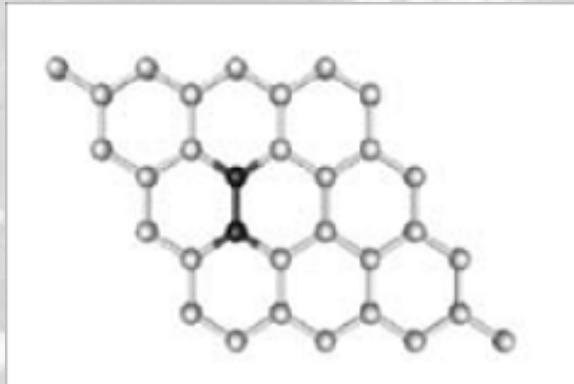
Difetti reticolari nella grafite

- Difetti puntuali:

Vacanze

Interstiziali

Stone-Wales



Difetti reticolari nella grafite

- Difetti puntuali:

Vacanze

Interstiziali

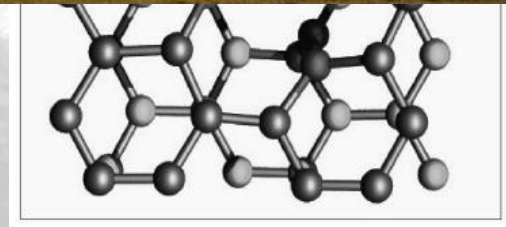
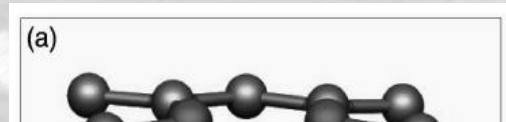
Stone-Wales

I-V pairs (difetti di Frenkel)

Rilascio della energia di Wigner

Windscale Fire - 1957

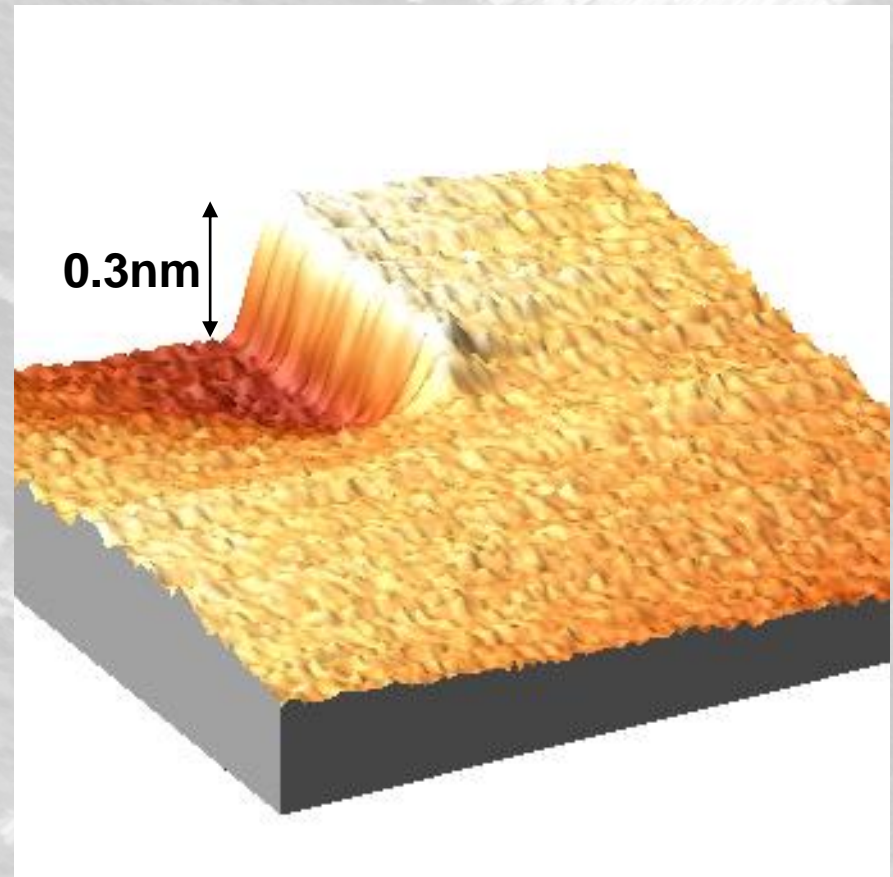
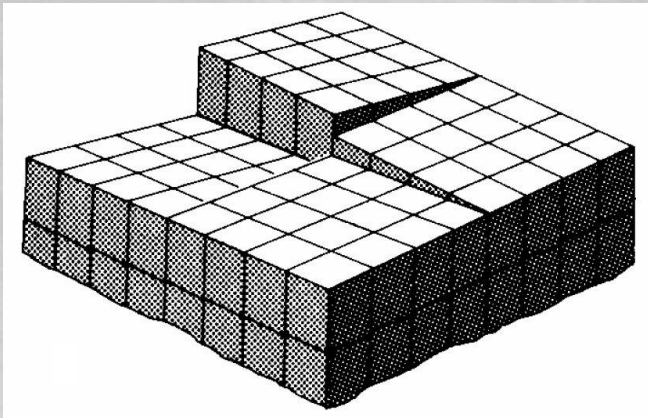
C. P. Ewels et al. *Phys. Rev. Lett.*
91, 025505 (2003)



Difetti reticolari nella grafite

- Difetti lineari:

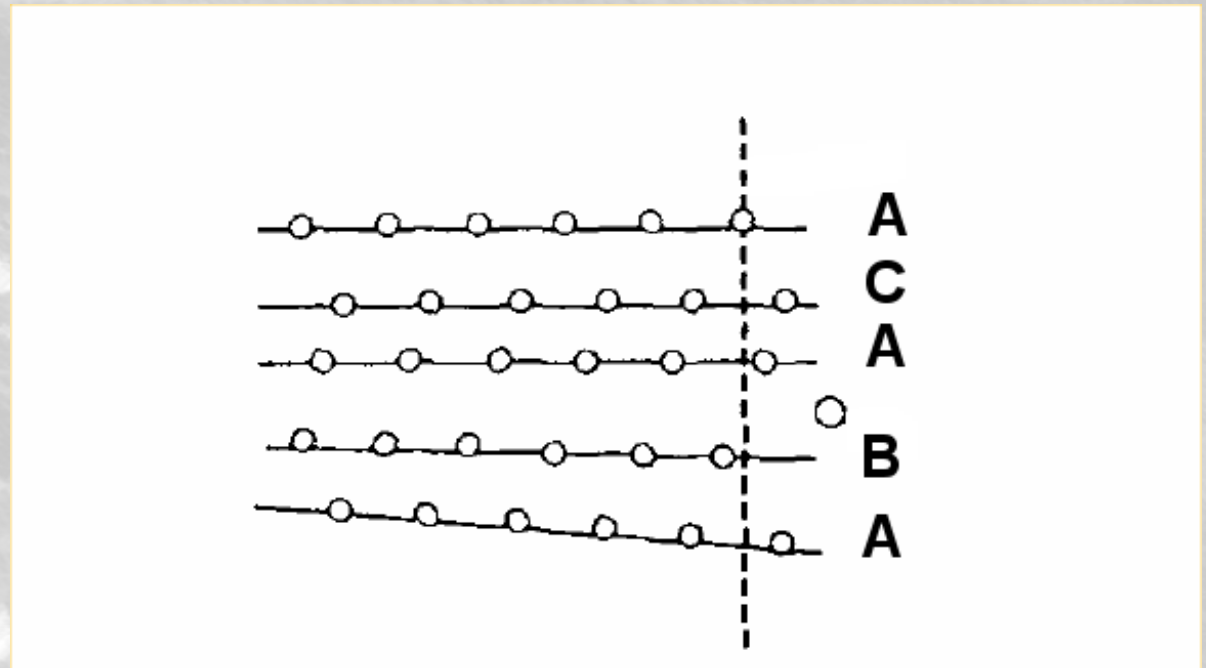
**Dislocazioni a vite
e/o a cuneo**



Difetti reticolari nella grafite

- Difetti planari:

Stacking faults

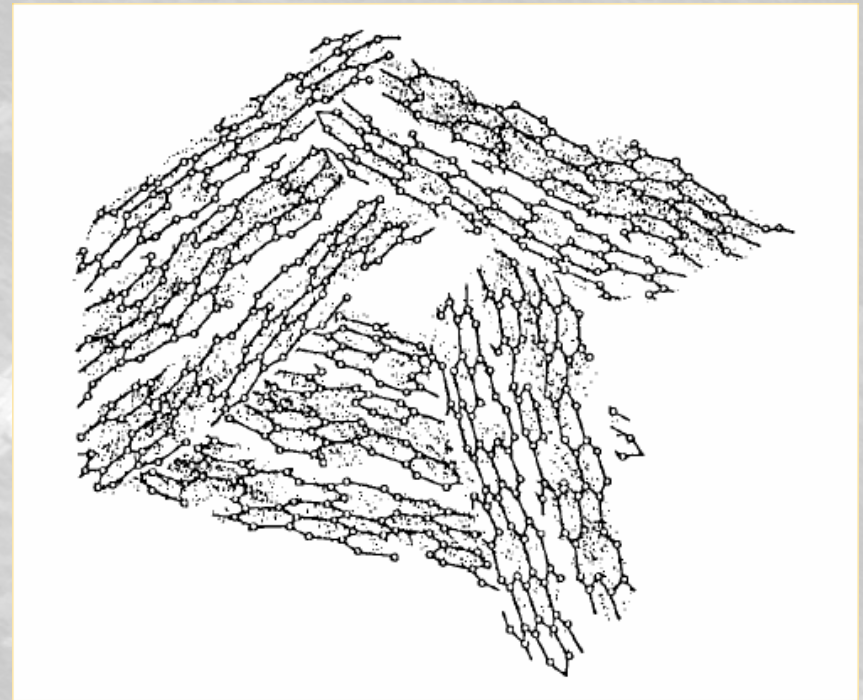
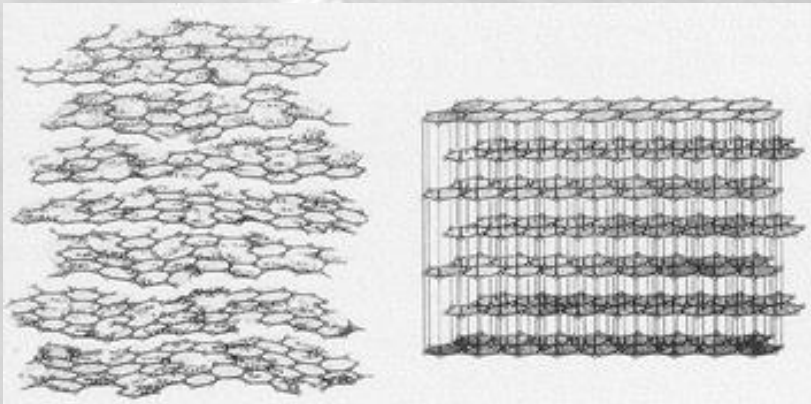


Difetti reticolari nella grafite

- Difetti planari:

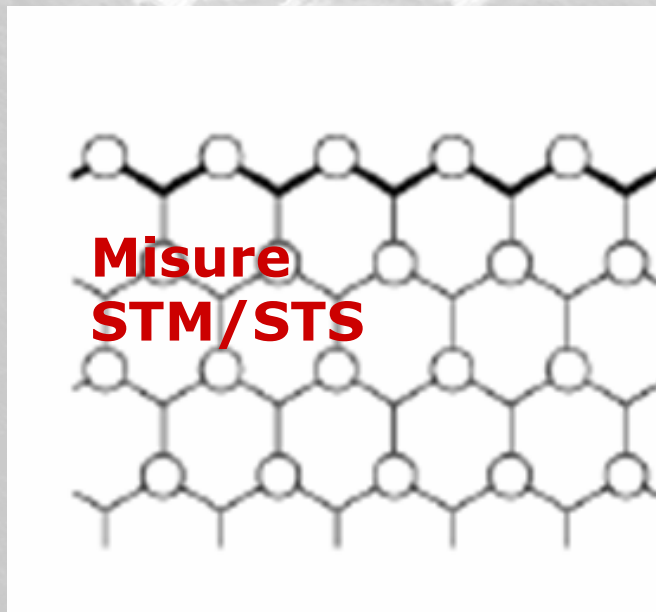
Stacking faults

Disordine turbostratico

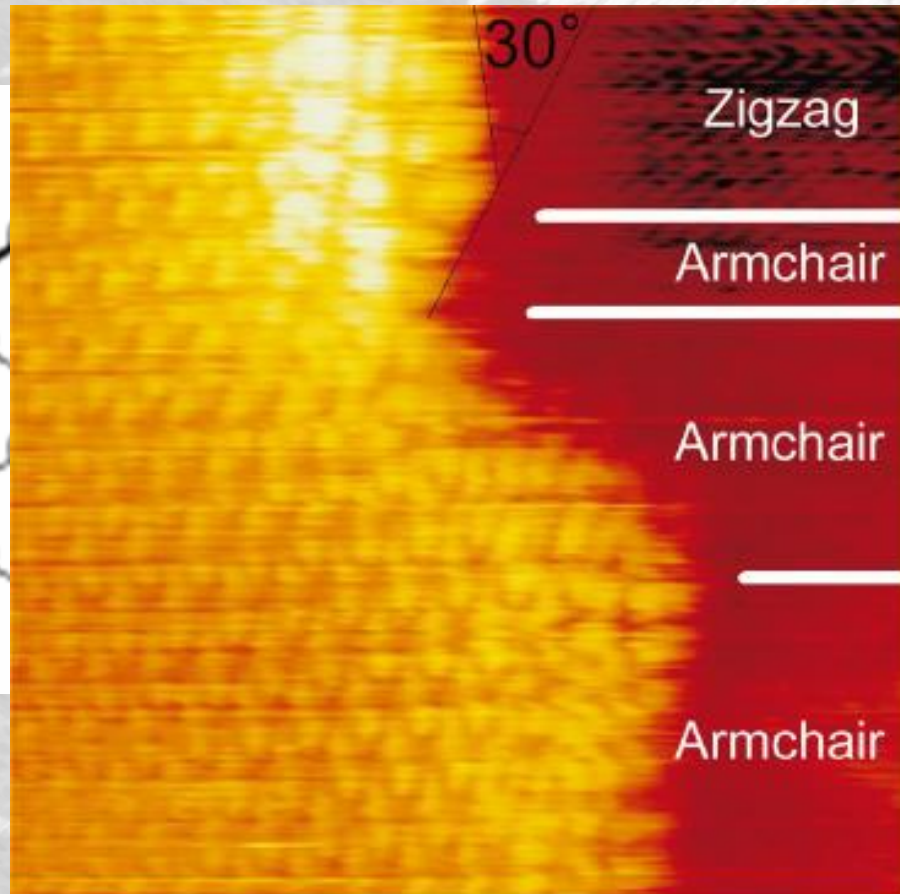


Stati di edges

- Due possibili tipi di bordo:



Edge zig-zag



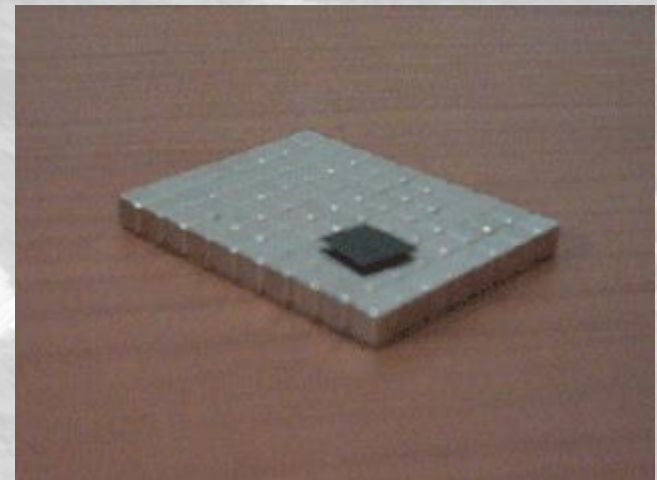
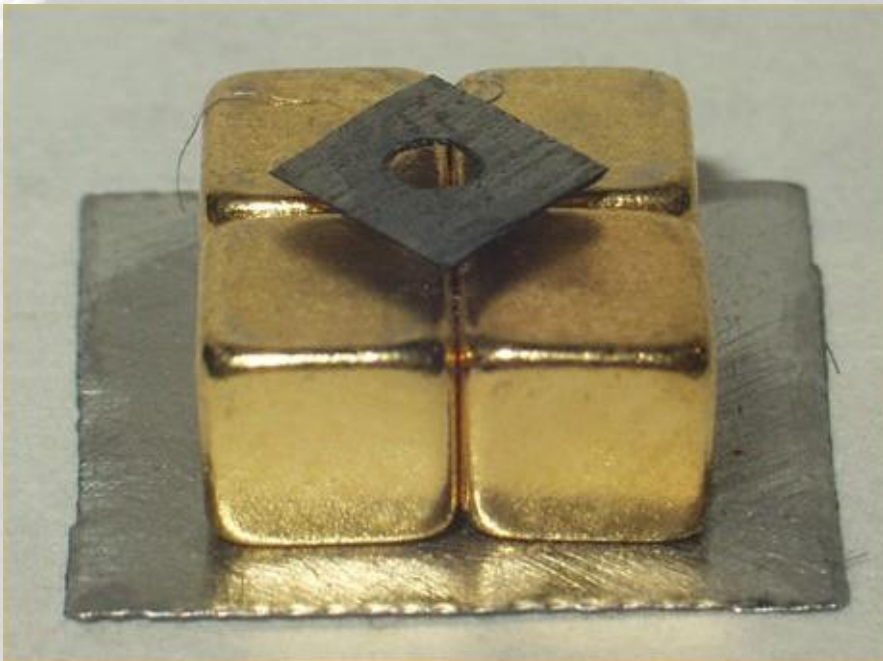
Grafite: proprietà magnetiche

- Comportamento **diamagnetico**

- **Forte anisotropia:** $\chi_{//} \geq 50 \chi_{\perp}$

$$\chi_{//} = -21.1 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g} \quad \chi_{\perp} = -0.43 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$$

- Elevato diamagnetismo lungo l'asse **c**



Grafite: proprietà magnetiche

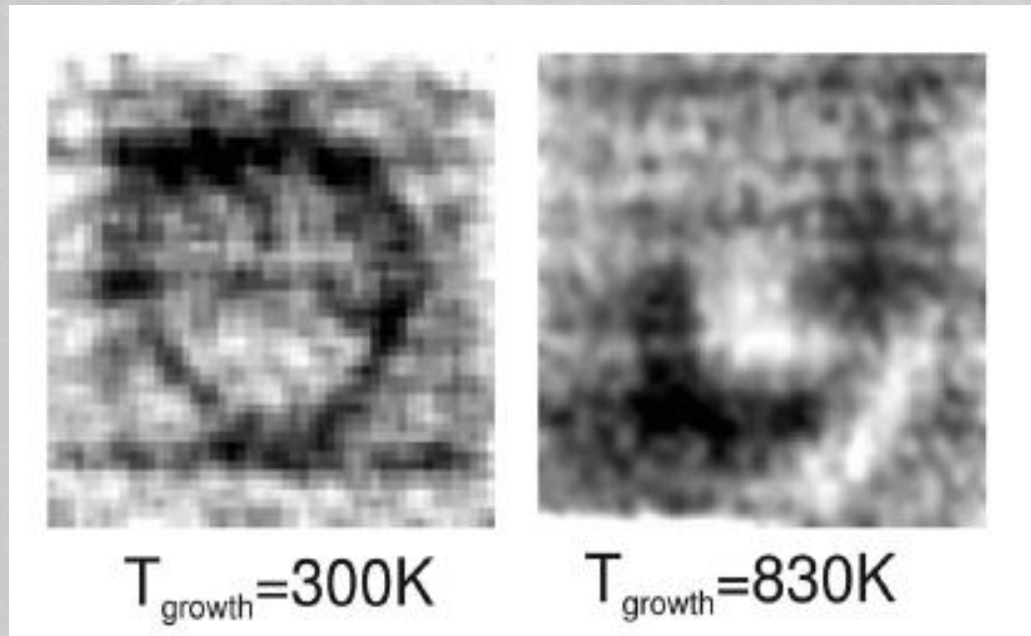
- Diversi contributi alla suscettività:

$$\chi = \chi_{core} + \chi_{free} + \chi_{C-W}$$

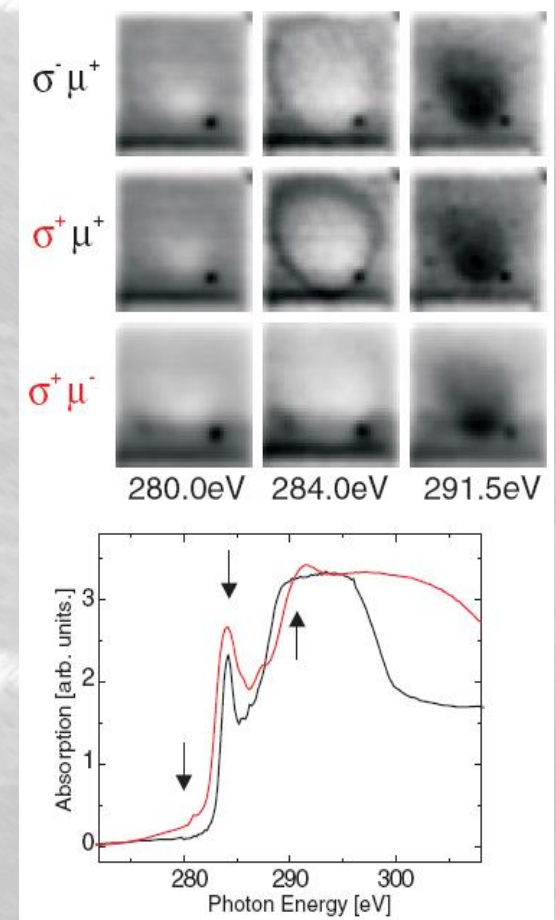
- χ_{core} : $\sim -0.5 \cdot 10^{-6}$ emu/g
- χ_{free} : contributo dovuto agli elettroni itineranti nel solido, **altamente anisotropo**, che comprende sia il **diamagnetismo di Landau**, sia il **paramagnetismo di Pauli** (Teoria di Peirels e Wilson)
- χ_{C-W} : contributo dovuto a **centri paramagnetici** (difetti)

Grafite: proprietà magnetiche

- **Ferromagnetismo a temperatura ambiente** in grafite irradiata con protoni ad alta energia!



H. Holdag et al. *Phys. Rev. Lett.*
98, 187204 (2007)



Produzione e applicazioni

- Esistono diversi tipi di grafite:

- **Grafite naturale**

- Crystalline Flake Graphite
 - Lump (Vein) Graphite

- **Grafite sintetica**

- HOPG Graphite
 - KISH Graphite
 - MOLDED Graphite
 - EXPANDED Graphite

Grafite naturale

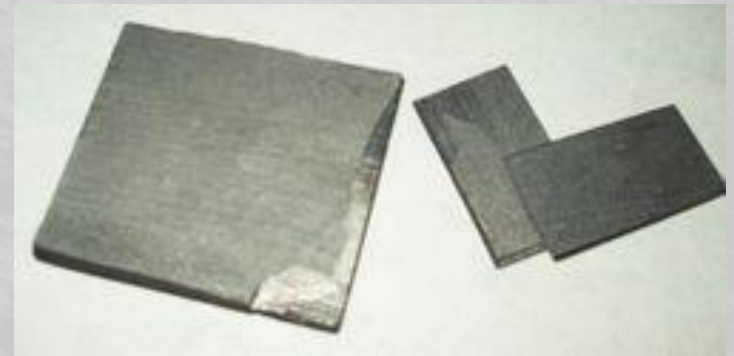
- E' estratta da miniere (Cina, India, Sri Lanka)
- Può raggiungere alti livelli di purezza
- NON esiste come monocristallo
- Subisce processi di purificazione (separazione dalla roccia per galleggiamento, trattamento con acidi, macinatura) prima di essere commercializzata



Flakes: approx. 5 x 3 x 15 mm

Grafite pirolitica (HOPG)

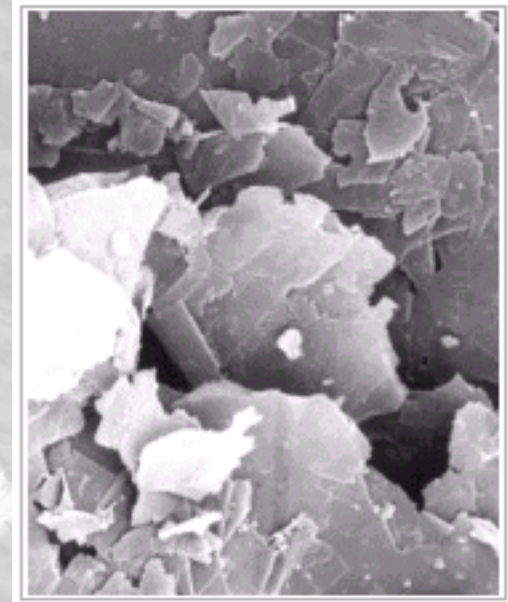
- E' un tipo di grafite molto pura, altamente orientata, utilizzata nella ricerca
- Viene prodotta per pirolisi di precursori organici (polimeri) o per CVD
- Usata come monocromatore



Grado	Mosaicità	Spessore (mm)	Dim. min. (mm)	Dim. max. (mm)
ZYA	$0.4^\circ \pm 0.1^\circ$	2	12 x 12	50 x 50
ZYB	$0.8^\circ \pm 0.2^\circ$	2	12 x 12	50 x 75
ZYD	$1.2^\circ \pm 0.2^\circ$	2, 4	12 x 12	50 x 75
ZYH	$3.5^\circ \pm 1.5^\circ$	2, 4, 6, 8	12 x 12	75 x 75

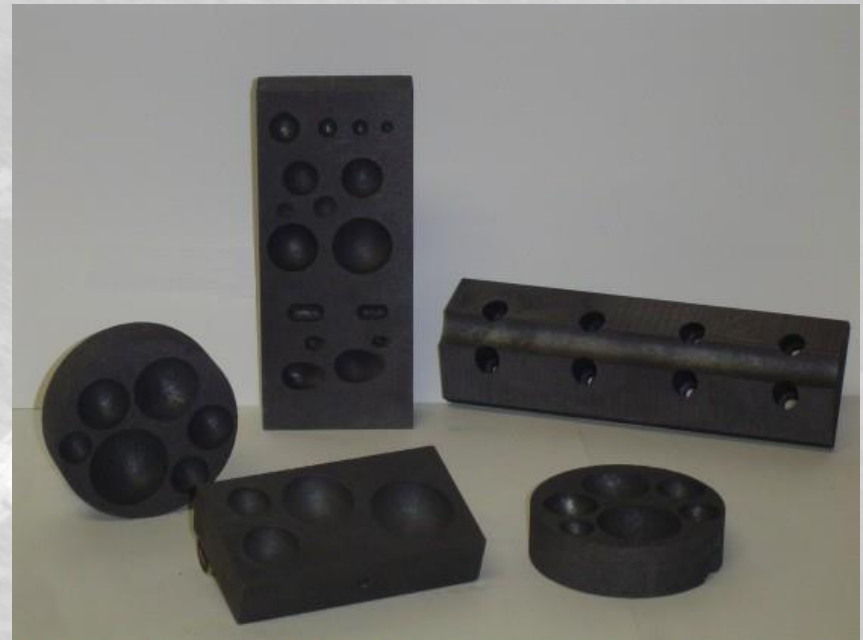
Grafite KISH

- Precipitato ottenuto trattando ad alta temperatura il carbonio in soluzione in Fe fuso
- Struttura e proprietà vicine alla grafite monocristallina



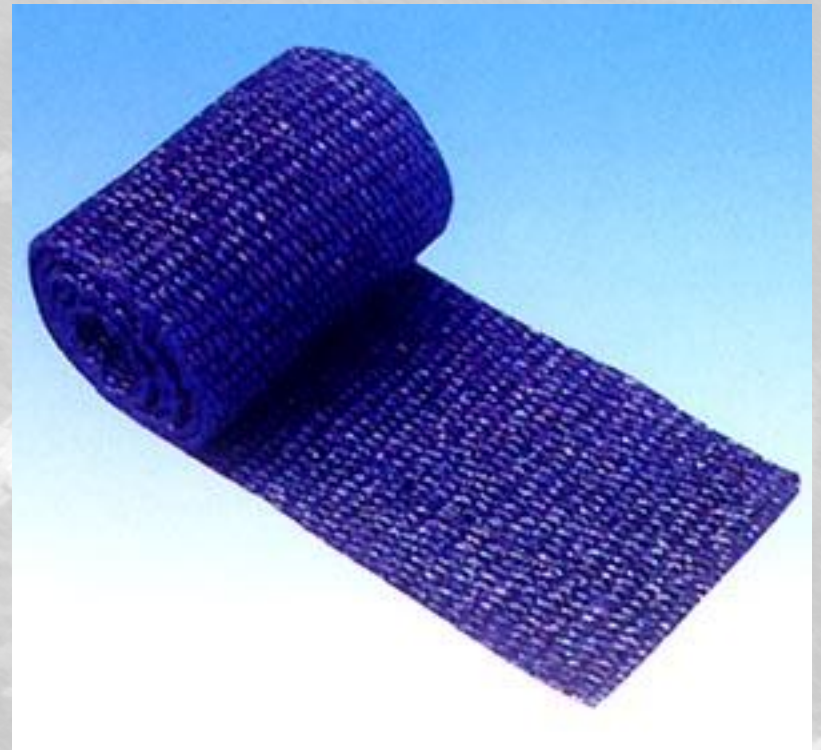
Grafite MOLDED

- Grafite prodotta artificialmente per grafitizzazione di un riempitivo di carbonio amalgamato con un legante organico
- Svariate applicazioni industriali (elettrodi, crogioli, moderatori in reattori nucleari). E' stata inventata da da E. G. Acheson nel 1986



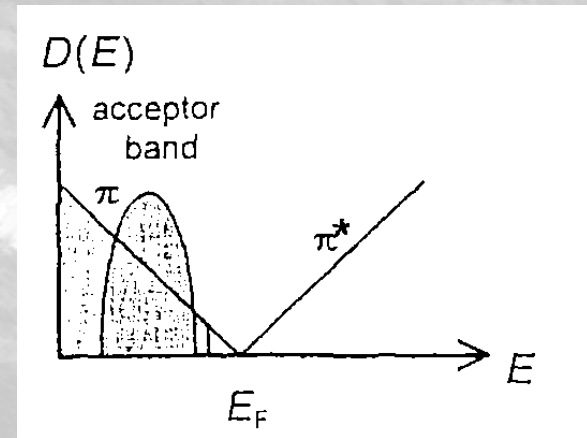
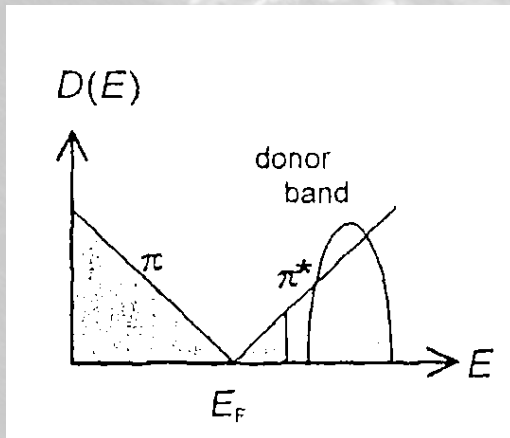
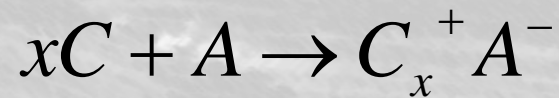
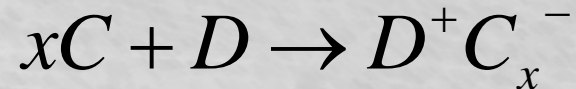
Grafite espansa

- Viene prodotta trattando la grafite naturale in un bagno di acido cromico e quindi acido solforico concentrato: i piani di grafene si sfaldano ed espandono la grafite
- Usata come filato nella produzione di indumenti ignifughi o per la produzione di fogli di grafite refrattari



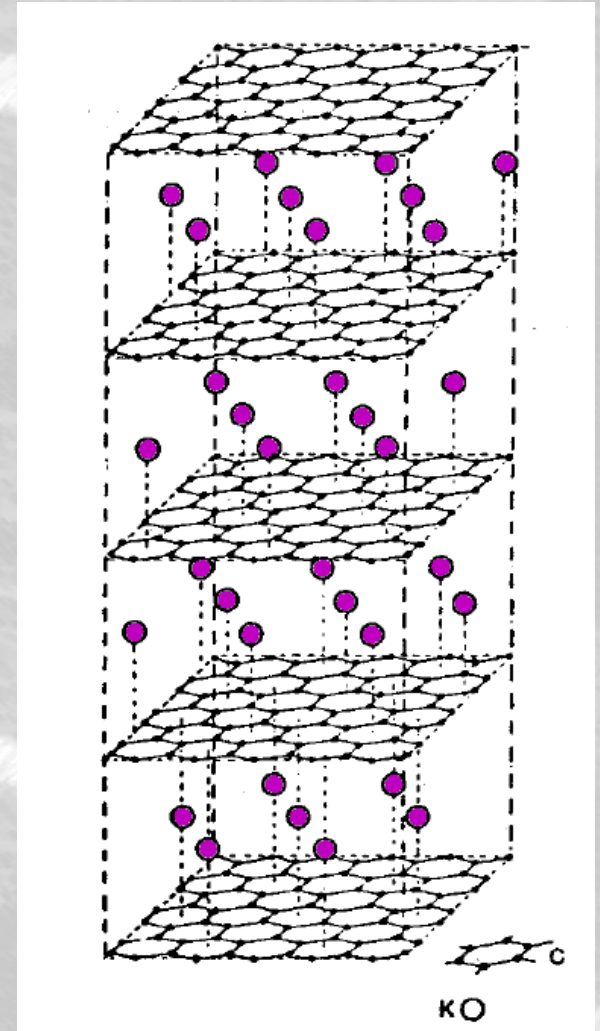
Dalla grafite alle GICs

- La struttura a bande **quasi simmetrica** rispetto al livello di Fermi conferisce alla grafite un **comportamento anfotero**



Dalla grafite alle GICs

- La struttura cristallina della grafite a piani sovrapposti favorisce l'**intercalazione** delle specie accettori o donori che possono essere accomodate fra i piani di grafene **espandendo la distanza interplanare**



Preparazione delle GICs

PERIODIC TABLE
Atomic Properties of the Elements

NIST
National Institute of Standards and Technology
Physics Laboratory
Standard Reference Data Group

18
VIII A

Frequently used fundamental physical constants
For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants
1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ^{133}Cs

speed of light in vacuum c 299 792 458 m s⁻¹ (exact)
Planck constant h 6.626 070 15 × 10⁻³⁴ J s ($h = h/2\pi$)
elementary charge e 1.602 2 × 10⁻¹⁹ C
electron mass m_e 9.109 383 56 × 10⁻³¹ kg
 $m_e c^2$ 0.5110 MeV
proton mass m_p 1.672 6 × 10⁻²⁷ kg
fine-structure constant α 1/137.036
Rydberg constant R_∞ 10 973 732 m⁻¹
 $R_\infty c$ 3.289 842 × 10¹⁵ Hz
 $R_\infty h c$ 13.6057 eV
Boltzmann constant k 1.380 67 × 10⁻²³ J K⁻¹

Solids
 Liquids
 Gases
 Artificially Prepared

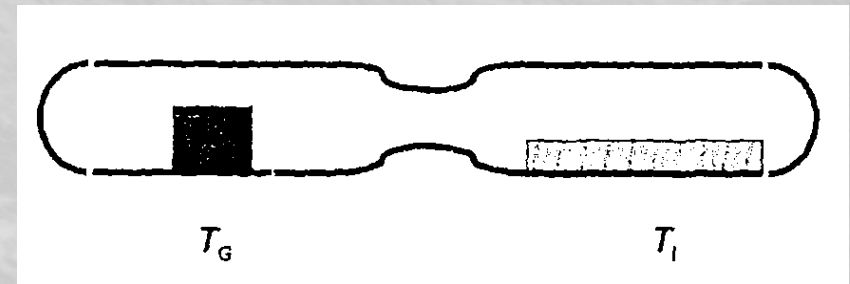
1 1A 1 H Hydrogen 1.00794 1s 13.5984	2 2A 2 Li Lithium 6.941 1s ² 2s ¹ 5.3917	3 3A 3 Be Beryllium 9.012182 1s ² 2s ² 9.3227	4 4A 4 B Boron 10.81 1s ² 2s ² 2p ¹ 8.0107	5 5A 5 C Carbon 12.0107 1s ² 2s ² 2p ² 12.0107	6 6A 6 N Nitrogen 14.0064 1s ² 2s ² 2p ³ 14.0064	7 7A 7 O Oxygen 15.9994 1s ² 2s ² 2p ⁴ 15.9994	8 8A 8 F Fluorine 18.9984032 1s ² 2s ² 2p ⁵ 18.9984	9 9A 9 Ne Neon 20.1797 1s ² 2s ² 2p ⁶ 20.1797	10 10A 10 Na Sodium 22.989770 [Ne]3s ¹ 5.1391	11 11A 11 Mg Magnesium 24.3050 [Ne]3s ² 7.6402	12 12A 12 Al Aluminum 26.981538 [Ne]3s ² 3p ¹ 5.9859	13 13A 13 Si Silicon 28.0855 [Ne]3s ² 3p ² 8.1517	14 14A 14 P Phosphorus 30.973761 [Ne]3s ² 3p ³ 10.4867	15 15A 15 S Sulfur 32.065 [Ne]3s ² 3p ⁴ 10.3600	16 16A 16 Cl Chlorine 35.453 [Ne]3s ² 3p ⁵ 12.8076	17 17A 17 Ar Argon 39.948 [Ne]3s ² 3p ⁶ 15.7599	18 18A 18 K Potassium 39.0983 [Ar]4s ¹ 4.3407	19 19A 19 Ca Calcium 40.078 [Ar]4s ² 6.1132	20 20A 20 Sc Scandium 44.955910 [Ar]3d ¹ 4s ² 6.5015	21 21A 21 Ti Titanium 47.887 [Ar]3d ² 4s ² 6.8281	22 22A 22 V Vanadium 50.9415 [Ar]3d ³ 4s ² 6.7462	23 23A 23 Cr Chromium 51.9961 [Ar]3d ⁵ 4s ¹ 6.7665	24 24A 24 Mn Manganese 54.938049 [Ar]3d ⁵ 4s ² 7.4340	25 25A 25 Fe Iron 55.845 [Ar]3d ⁶ 4s ² 7.9024	26 26A 26 Co Cobalt 58.933200 [Ar]3d ⁷ 4s ² 7.8810	27 27A 27 Ni Nickel 58.6934 [Ar]3d ⁸ 4s ² 7.6398	28 28A 28 Cu Copper 63.546 [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 8.3942	29 29A 29 Zn Zinc 65.409 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 5.9993	30 30A 30 Ga Gallium 69.723 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ 7.8994	31 31A 31 Ge Germanium 72.64 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² 7.8994	32 32A 32 As Arsenic 74.92160 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ 7.8994	33 33A 33 Se Selenium 78.96 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 7.8994	34 34A 34 Br Bromine 79.904 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ 11.8138	35 35A 35 Kr Krypton 83.798 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 15.7599	36 36A 36 Rb Rubidium 85.4678 [Kr]5s ¹ 4.1771	37 37A 37 Sr Strontium 87.62 [Kr]5s ² 5.6949	38 38A 38 Y Yttrium 88.90585 [Kr]4d ¹ 5s ² 6.2173	39 39A 39 Zr Zirconium 90.905 [Kr]4d ² 5s ² 6.6339	40 40A 40 Nb Niobium 92.90638 [Kr]4d ⁴ 5s ¹ 7.5989	41 41A 41 Mo Molybdenum 95.94 [Kr]4d ⁵ 5s ¹ 7.0924	42 42A 42 Tc Technetium (98) [Kr]4d ⁵ 5s ² 7.28	43 43A 43 Ru Ruthenium 101.07 [Kr]4d ⁷ 5s ¹ 7.3605	44 44A 44 Rh Rhodium 102.90550 [Kr]4d ⁸ 5s ¹ 7.4589	45 45A 45 Pd Palladium 106.42 [Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰ 8.3369	46 46A 46 Ag Silver 107.8682 [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹ 7.5762	47 47A 47 Cd Cadmium 112.411 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 8.9938	48 48A 48 In Indium 114.818 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ 7.3439	49 49A 49 Sn Tin 118.710 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² 7.3439	50 50A 50 Sb Antimony 121.760 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ 8.6084	51 51A 51 Te Tellurium 127.60 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ 9.0066	52 52A 52 I Iodine 126.90447 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ 10.4513	53 53A 53 Xe Xenon 131.293 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 12.1298	54 54A 54 Cs Cesium 132.90545 [Xe]6s ¹ 3.8930	55 55A 55 Ba Barium 137.327 [Xe]6s ² 5.2117	56 56A 56 Hf Hafnium 178.49 [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ² 6.8251	57 57A 57 Ta Tantalum 180.9479 [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 7.5406	58 58A 58 W Tungsten 183.84 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² 7.8335	59 59A 59 Re Rhenium 186.207 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² 8.4382	60 60A 60 Os Osmium 190.23 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² 8.9670	61 61A 61 Ir Iridium 192.22 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² 9.2255	62 62A 62 Pt Platinum 195.078 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ 9.8588	63 63A 63 Au Gold 196.96655 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ 9.2255	64 64A 64 Hg Mercury 200.59 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 10.4375	65 65A 65 Tl Thallium 204.3833 [Hg]6p ¹ 6.1082	66 66A 66 Pb Lead 207.2 [Hg]6p ² 7.4167	67 67A 67 Bi Bismuth 208.98038 [Hg]6p ³ 7.2855	68 68A 68 Po Polonium (209) [Hg]6p ⁴ 8.414	69 69A 69 At Astatine (210) [Hg]6p ⁵ 8.414	70 70A 70 Rn Radon (222) [Hg]6p ⁶ 10.7485	71 71A 71 Fr Francium (223) [Rn]7s ¹ 4.0727	72 72A 72 Ra Radium (226) [Rn]7s ² 5.2784	73 73A 73 La Lanthanum 138.9055 [Xe]5d ¹ 6s ² 5.5789	74 74A 74 Ce Cerium 140.116 [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² 5.5387	75 75A 75 Pr Praseodymium 140.90765 [Xe]4f ³ 6s ² 5.473	76 76A 76 Nd Neodymium 144.24 [Xe]4f ⁴ 6s ² 5.5250	77 77A 77 Pm Promethium (145) [Xe]4f ⁵ 6s ² 5.582	78 78A 78 Sm Samarium 150.36 [Xe]4f ⁶ 6s ² 5.6437	79 79A 79 Eu Europium 151.964 [Xe]4f ⁷ 6s ² 5.6704	80 80A 80 Gd Gadolinium 157.25 [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 6.1498	81 81A 81 Tb Terbium 158.92534 [Xe]4f ⁹ 6s ² 5.9389	82 82A 82 Dy Dysprosium 162.500 [Xe]4f ¹⁰ 6s ² 6.1077	83 83A 83 Ho Holmium 164.93032 [Xe]4f ¹¹ 6s ² 6.0215	84 84A 84 Er Erbium 167.259 [Xe]4f ¹² 6s ² 6.1943	85 85A 85 Tm Thulium 168.93421 [Xe]4f ¹³ 6s ² 6.1077	86 86A 86 Yb Ytterbium 173.04 [Xe]4f ¹⁴ 6s ² 6.2542	87 87A 87 Lu Lutetium 174.967 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 5.4259	88 88A 88 Ac Actinium (227) [Rn]5f ¹ 6s ² 5.17	89 89A 89 Th Thorium 232.0381 [Rn]6d ² 7s ² 6.3067	90 90A 90 Pa Protactinium 231.03688 [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ² 5.89	91 91A 91 U Uranium 238.02891 [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² 6.1941	92 92A 92 Np Neptunium 237 [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 6.2657	93 93A 93 Pu Plutonium (244) [Rn]5f ⁶ 7s ² 6.0260	94 94A 94 Am Americium (243) [Rn]5f ⁷ 7s ² 5.9738	95 95A 95 Cm Curium (247) [Rn]5f ⁸ 7s ² 6.1979	96 96A 96 Bk Berkelium (247) [Rn]5f ⁹ 7s ² 6.2817	97 97A 97 Cf Californium (251) [Rn]5f ¹⁰ 7s ² 6.2817	98 98A 98 Es Einsteinium (252) [Rn]5f ¹¹ 7s ² 6.42	99 99A 99 Fm Fermium (257) [Rn]5f ¹² 7s ² 6.50	100 100A 100 Md Mendelevium (258) [Rn]5f ¹³ 7s ² 6.50	101 101A 101 No Nobelium (259) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² 6.50	102 102A 102 Lr Lawrencium (262) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² 7p ¹ 4.9 ?
--	--	---	---	---	---	---	--	--	--	---	--	---	--	---	--	---	--	--	--	---	---	--	---	---	--	--	--	--	---	--	---	---	--	--	--	---	---	--	--	--	---	--	---	---	--	--	---	--	---	---	---	---	--	--	---	--	---	--	--	---	---	--	---	---	--	---	---	---	--	--	--	--	--	---	--	---	---	--	---	---	---	--	---	--	---	---	--	--	--	--	---	---	---	--	---	--	--	--	---	--	---

Atomic Number: 58
 Ground-state Level: 1s²5s²
 Symbol: Ce
 Name: Cerium
 Atomic Weight: 140.116
 Ground-state Configuration: [Xe]4f¹5d¹6s²
 Ionization Energy (eV): 5.5387

†Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the most stable isotope.
 For a description of the data, visit physics.nist.gov/data
 NIST SP 958 (September 2003)

Preparazione delle GICs

- Il precursore può essere HOPG, grafite in polvere, fibre di carbonio...
- **Metodi di intercalazione:**
 - Reazione da fase vapore
 - Reazione per contatto diretto
 - Sintesi elettrochimica
 - Reazione sotto pressione
 - Reazione mediata da solvente (NH_3 , DMSO...)



Metodo di sintesi da fase vapore a due zone

	K $T_i = 250^\circ\text{C}$	Rb $T_i = 208^\circ\text{C}$	Cs $T_i = 194^\circ\text{C}$
Stage	$T_g (^\circ\text{C})$	$T_g (^\circ\text{C})$	$T_g (^\circ\text{C})$
1	225–320	215–330	200–425
2	350–400	375–430	475–530
3	450–480	450–480	550

Tipi di GICs

- Composti di intercalazione **DONORI**
 - GICs di alcalini: **K, Rb, Cs, Li** (no **Na!**)
 - GICs di alcalino-terrosi: **Ca, Sr, Ba** (**Eu, Sm, Yb**)
 - GICs di alcalini ad alta pressione: es. **LiC₂** e **Li₇C₂₄**
 - GICs di alcalini con terzo elemento: **H, Hg, Bi, As**
 - GICs di alcalini con calcogeni: **O, S, Se**
 - GICs di alcalini/alcalino-terrosi e **NH₃** o solventi organici (es. **benzene**)
- } **GICs ternarie**

Tipi di GICs

- Composti di intercalazione **ACCETTORI**
- GICs con cloruri di metalli: **FeCl₂, FeCl₃, AlCl₃, SbCl₅...**
- GICs di fluoruri: **AsF₅, SbF₅**
- GICs di acidi: **HNO₃, H₂SO₄...**
- GICs di alogeni: **F₂, Cl₂, ICl, Br₂**

Tipi di GICs

- Composti di BI-intercalazione (**GBICs**)
 - GBICs **DONORI**
 - GBICs **ACCETTORI**
 - GBICs miste **DONORE-ACCETTORE**



Proprietà strutturali delle GICs

- Nelle GICs la struttura cristallina è fortemente influenzata dalla presenza di una **forte interazione intra-planare** fra gli atomi di carbonio e una **debole interazione inter-planare**
- I piani di grafite mantengono le proprietà base della grafite pura
- l'intercalante si dispone in modo conforme al composto che formerebbe da solo

Tecniche di indagine usate:

- **Diffrazione (raggi X, elettroni, neutroni)**
- **EXAFS**

Proprietà strutturali delle GICs

- Il fenomeno dello **STAGING**:

Nella grafite gli atomi intercalati occupano le gallerie grafite periodicamente lungo la direzione di stacking (asse **c**) dando luogo ad una **sequenza regolare**

$$I_C (\text{Å}) = d_s + 3.35(n - 1)$$

Esempi:

- Struttura a stage 1**: l'intercalante occupa **tutte** le gallerie grafite
- Struttura a stage n** : l'intercalante occupa una galleria ogni **n** piani di grafite

Proprietà strutturali delle GICs

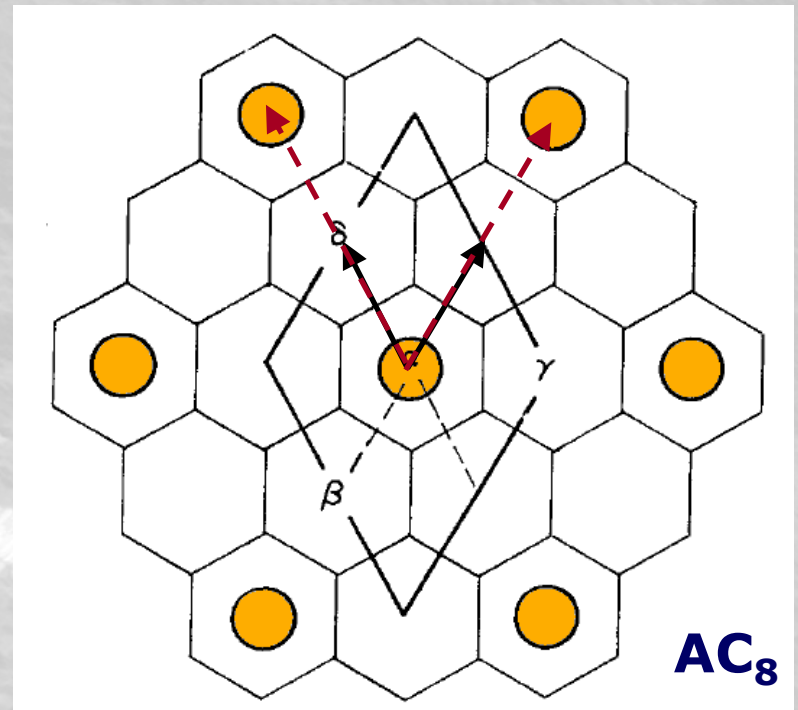
- Vari livelli di ordine strutturale:
 - **Ordine di stage:** viene determinato dalla posizione della riflessione $(0, 0, l)$ del diffrattogramma
 - **Ordine di stacking dei piani di grafite:**
 - **Tipo I:** la disposizione dei piani di grafite separati dall'intercalante è la stessa (A|A)
 - **Tipo II:** la disposizione dei piani di grafite separati dall'intercalante è diversa (A|B)
 - **Ordine di stacking dei piani dell'intercalante:** l'intercalante forma una superstruttura con un suo ordine di stacking

Proprietà strutturali delle GICs

- Esempio 1:
- Struttura di **AC₈** (**A = K, Rb, Cs**)
 - Composti a **STAGE 1**
 - Stacking grafite di **tipo A|A**
 - Superstruttura intercalante:

$$p(2 \times 2)R0^\circ$$

con ordine di stacking dei piani dell'intercalante dato da $\alpha, \beta, \gamma, \delta$; in CsC₈ è α, β, γ .

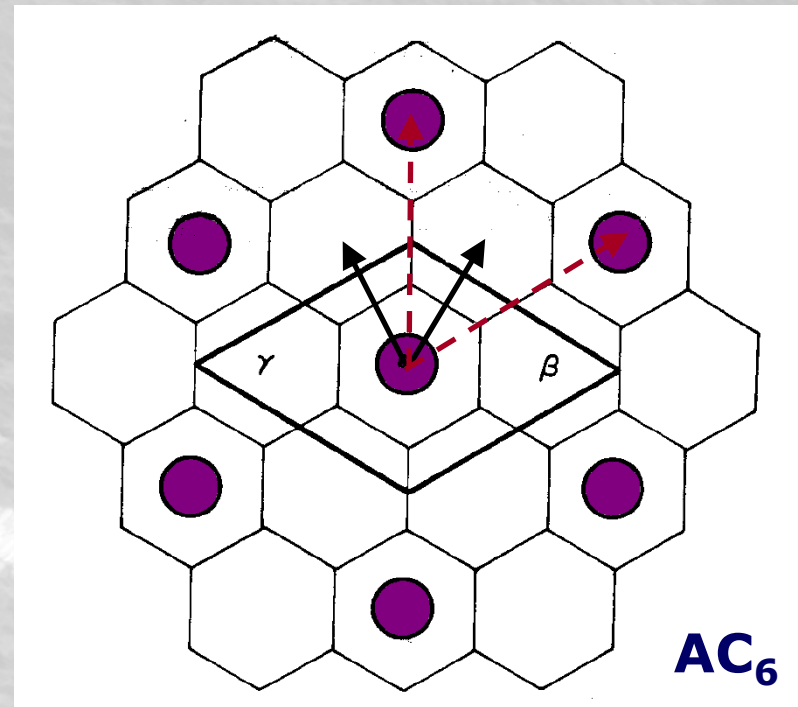


Proprietà strutturali delle GICs

- Esempio 2:
- Struttura di MC_6 ($M = Li, Eu$)
 - Composti a **STAGE 1**
 - Stacking grafite di **tipo A|A**
 - Superstruttura intercalante:

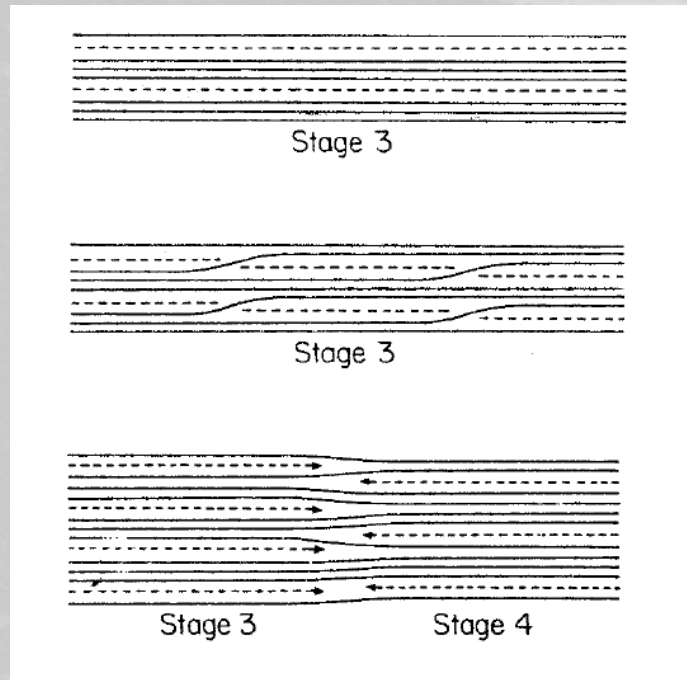
$$p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$$

con ordine di stacking dei piani dell'intercalante dato da α, β, γ ; in EuC_6 è α, β .



Transizione di fase strutturali

- **Cambio di stage $n \rightarrow n-1$**
- Transizione di fase del I ordine
- Modello a domini di **Daumas-Hérol**



Modello a singolo dominio

Modello a domini di Daumas-Hérol

Trasformazione di stage

Transizioni di fase strutturali

- **Modifica dell'ordine di stacking nell'intercalante**

Al variare della temperatura può avvenire una transizione di fase reversibile nell'intercalante di tipo ordine-disordine

- Esempio: **LiC₆**

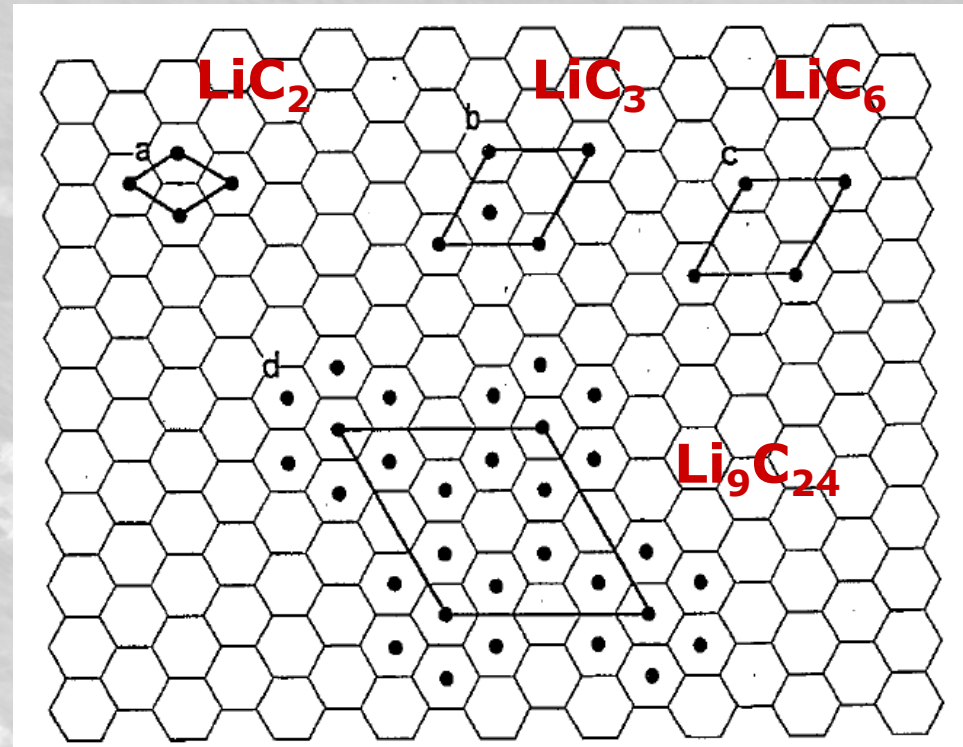
- Per $T < 220 \text{ K}$ → ordine $\alpha\beta\gamma$

- Per $T > 220 \text{ K}$ → ordine *random* dell'intercalante

- **Transizioni dell'ordine di stacking da commensurato a incommensurato:** formazione di CDWs

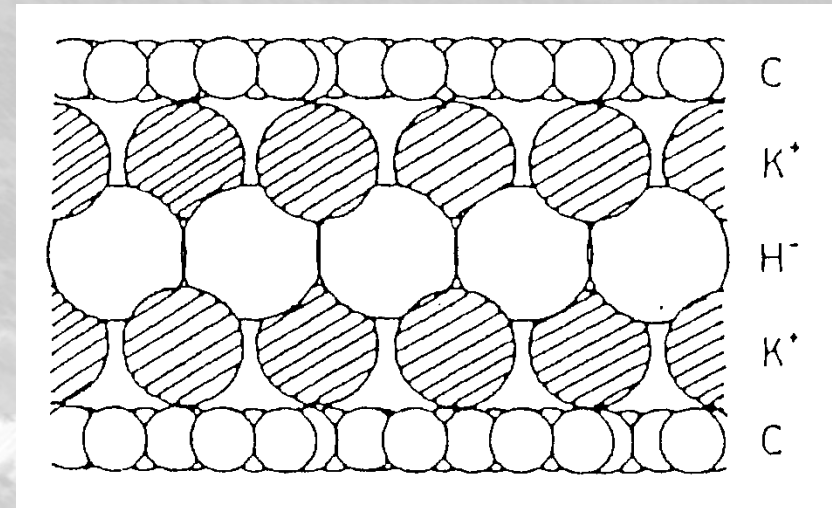
Esempi notevoli di GICs

- GICs con DONORI: **Fase ultra-densa LiC_2 (HP)**
- Ottenuta ad HP quasi idrostatica (6 GPa) e 280°C
- Non è stabile a P ambiente
- Interessante per applicazioni (batterie ad alta capacità)



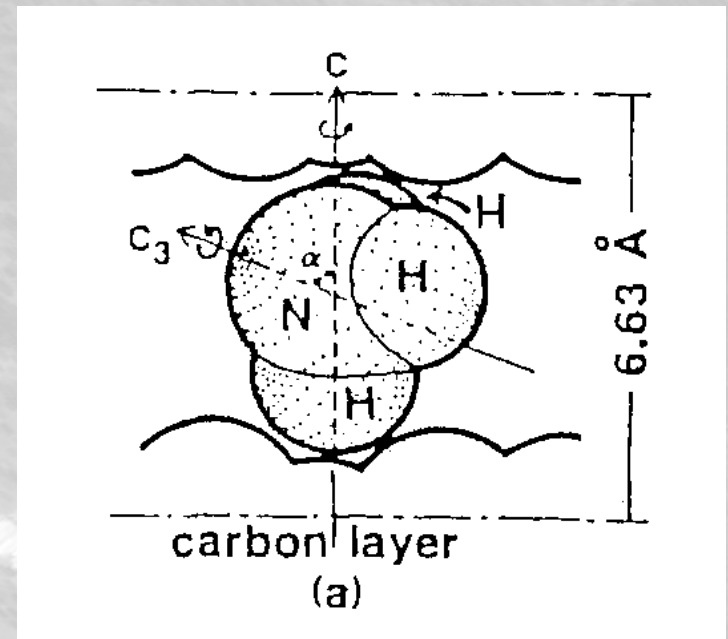
Esempi notevoli di GICs

- GICs con DONORI: **GICs di idruri di metalli alcalini (K, Rb)**
 - Presentano una struttura multilayer in cui H si posiziona a sandwich fra due strati di metallo alcalino
 - Analoga struttura con O, S, Se, Tl, Te, Hg, Bi, Cl
 - Basse quantità di H incorporate ($\ll 1$ wt %)



Esempi notevoli di GICs

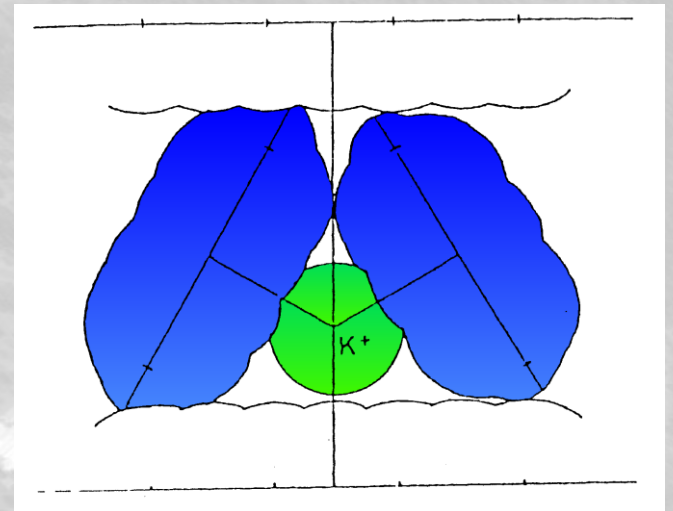
- GICs con DONORI: $(\text{NH}_3)_x \text{K GICs}$
 - 4 NH_3 si coordinano all'alcalino e formano una struttura liquida 2D
 - Si possono ottenere GICs di stage 1 o 2 al variare della pressione di NH_3
 - Complessa dinamica della molecola di ammoniaca



Esempi notevoli di GICs

- GICs con DONORI: **C₆H₆ K GICs**

Il benzene è orientato con il suo piano a 60° rispetto al piano della grafite e ruota libero attorno al suo asse senario al di sopra di 77 K



Esempi notevoli di GICs

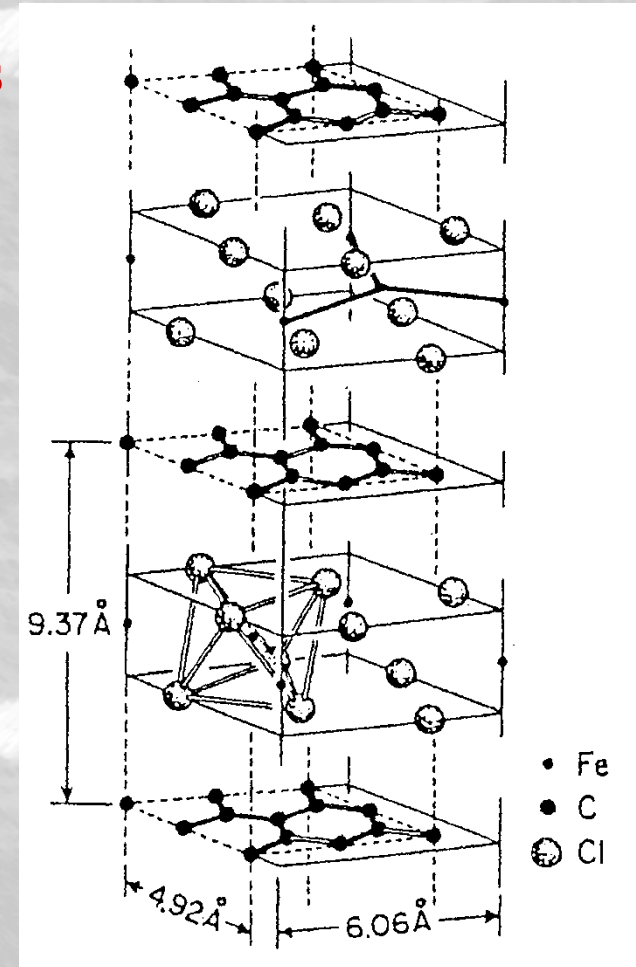
- GICs con ACCETTORI: **FeCl₃ GICs**

- La struttura dell'intercalante è quasi uguale a quella di FeCl₃ cristallino.

- **Transizioni di fase FM e AFM:**

FeCl₃ GIC stage 1 → AF ($T_N = 3.8\text{K}$)

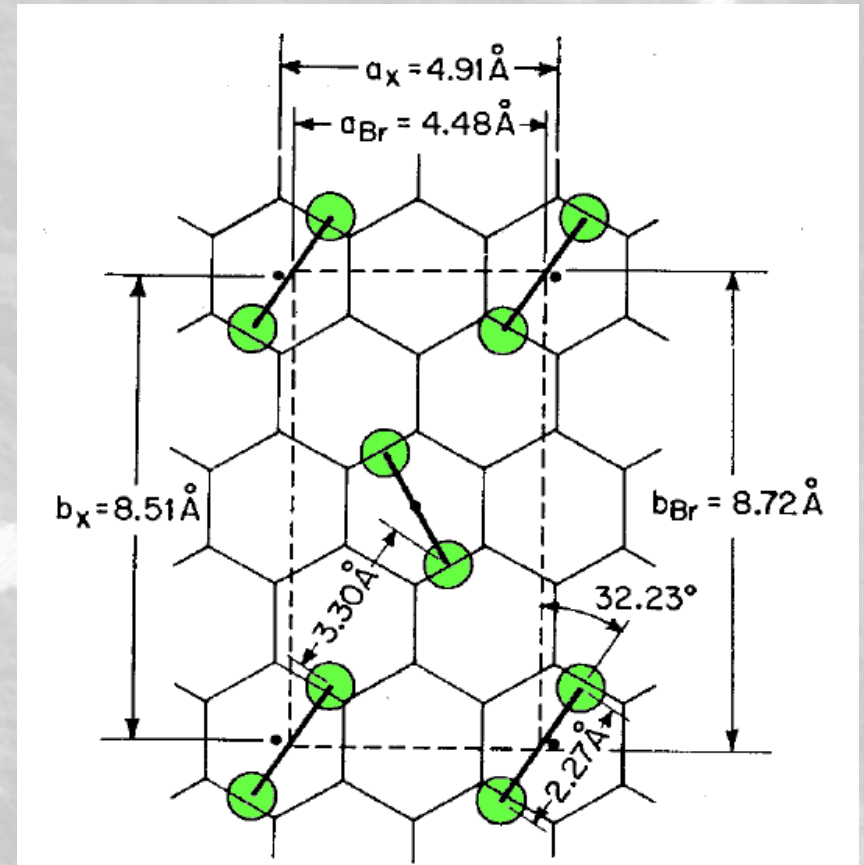
FeCl₃ GIC stage 2 → FM ($T_C = 8.5\text{K}$)



Esempi notevoli di GICs

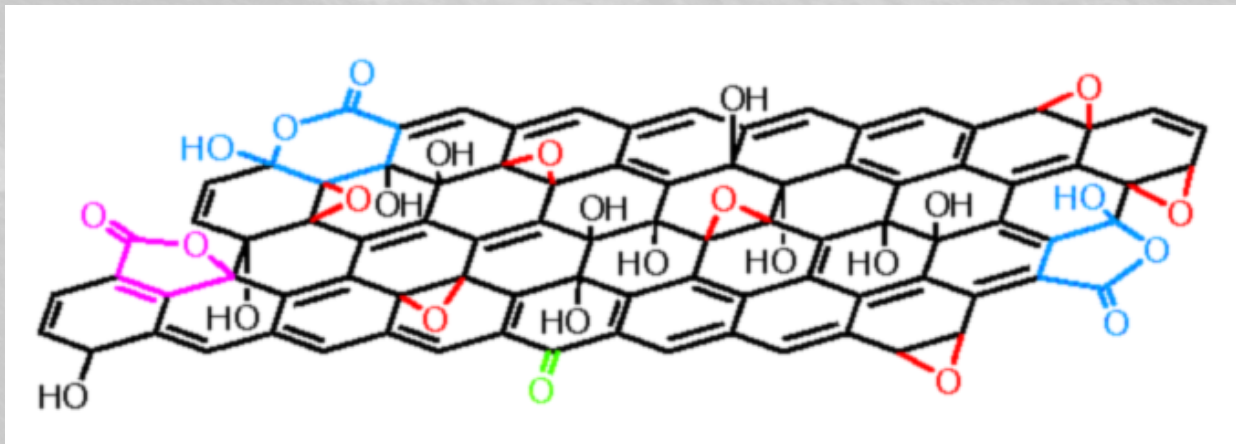
- GICs con ACCETTORI: **Br₂ GICs**

- Struttura ortorombica **non commensurata** a quella della grafite
- Distanza Br₂-Br₂ simile a quella nel solido



Grafiti ossidate

- Trattamento energetico con acidi forti (H_2SO_4 , HNO_3 concentrati) in presenza di forti ossidanti (KClO_3)



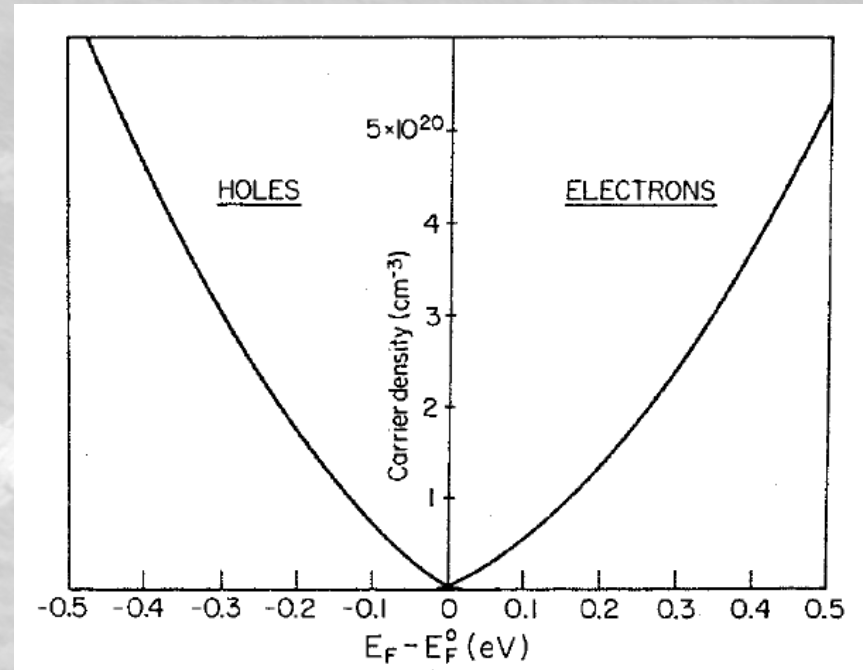
- Gruppi $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{O}$ si legano **covalentemente** al piano di grafite
- Distanza interplanare $d_s = 7-10 \text{ \AA}$, stacking **AB**

GICs: proprietà elettroniche

- esiste una **somiglianza** fra gli stati elettronici della GIC e dei suoi materiali costitutivi

Limite nel caso "diluito"
(McClure, 1960)

Se la GIC ha stage alto ($\geq 4,5$), si può pensare che la presenza dell'intercalante causi solo un **cambiamento del livello di Fermi** rispetto al caso della grafite pura

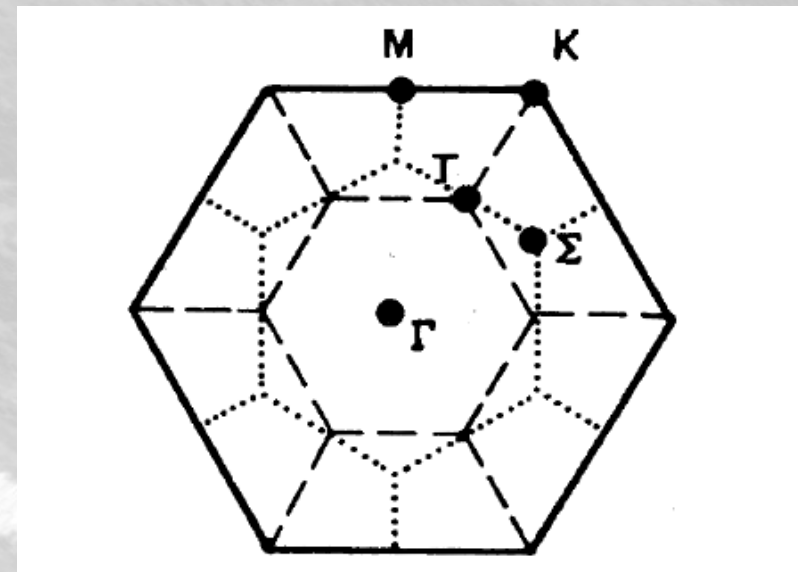


GICs: proprietà elettroniche

- esiste una **somiglianza** fra gli stati elettronici della GIC e dei suoi materiali costitutivi

“Zone Folding”

metodo utilizzato per stabilire **relazioni fra le dispersioni** sia elettroniche che fononiche delle GICs con quelle della grafite

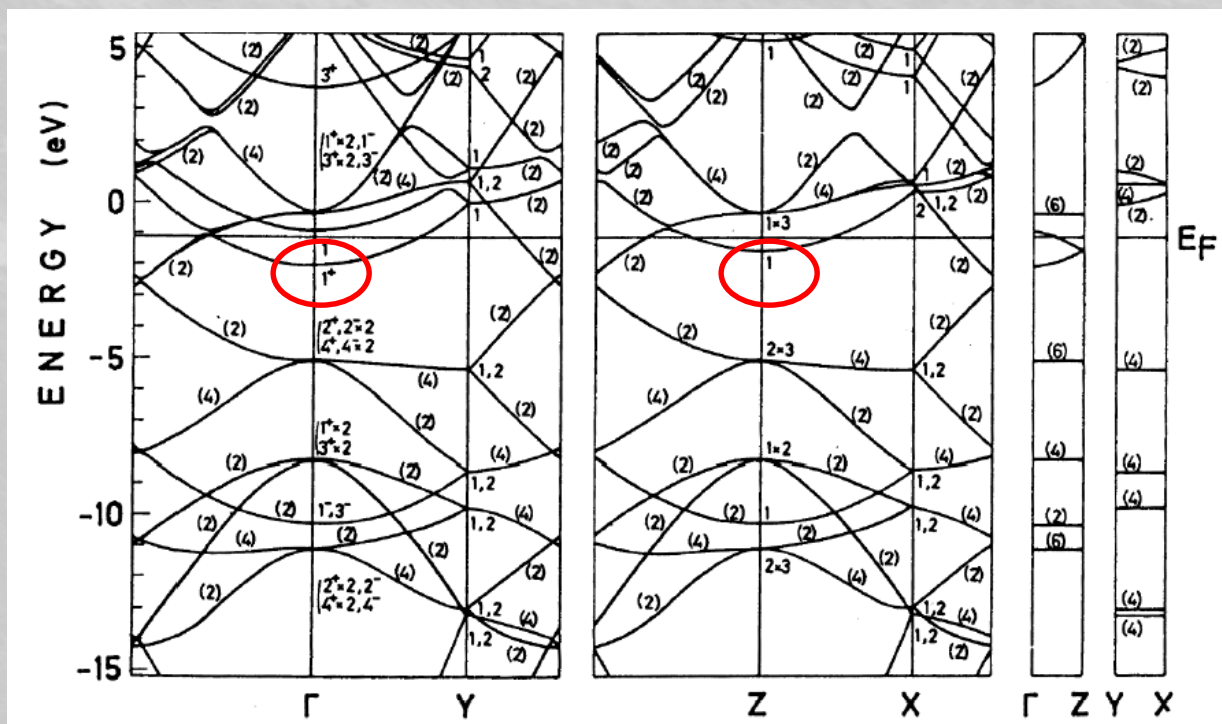


Punti: - $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
Tratteggio: - $p(2 \times 2)R0^\circ$

GICs: proprietà elettroniche

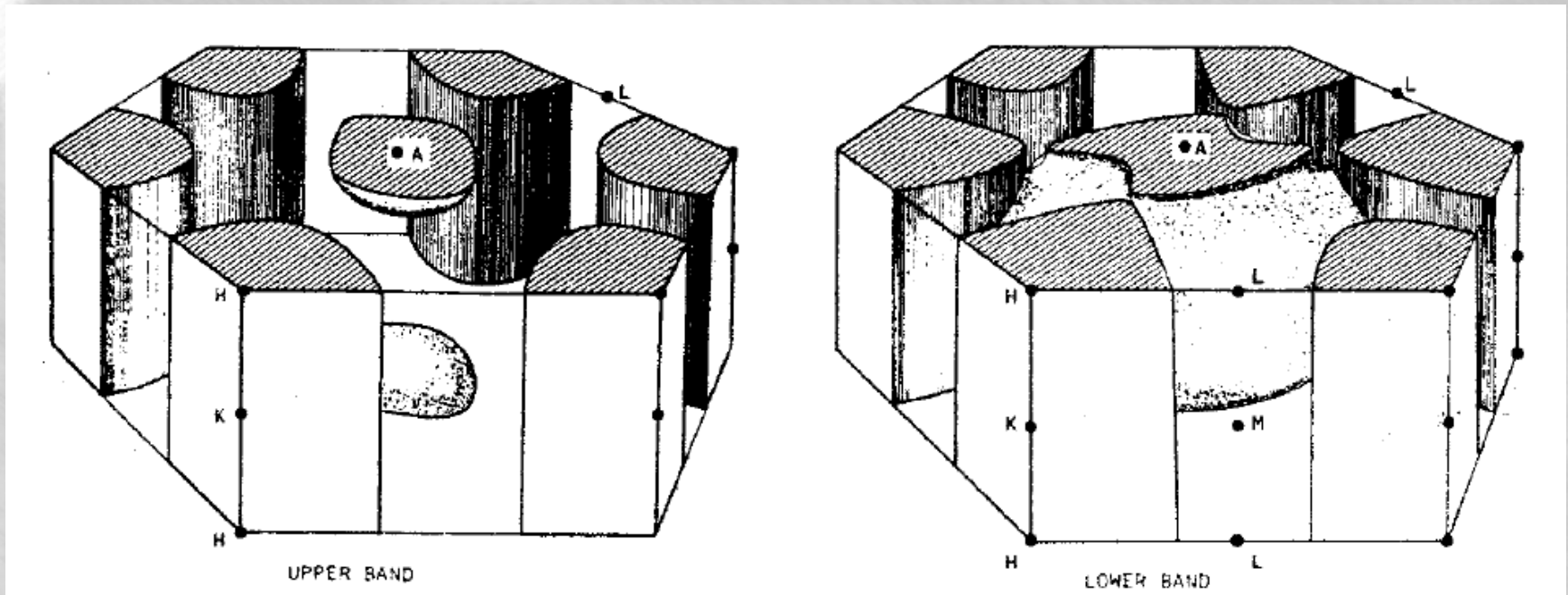
- Struttura a bande del KC_8

struttura $p(2 \times 2)R0^\circ$, stacking $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$



GICs: proprietà elettroniche

- Struttura a bande del KC_8
struttura $p(2 \times 2)R0^\circ$, stacking $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$



GICs: proprietà di trasporto

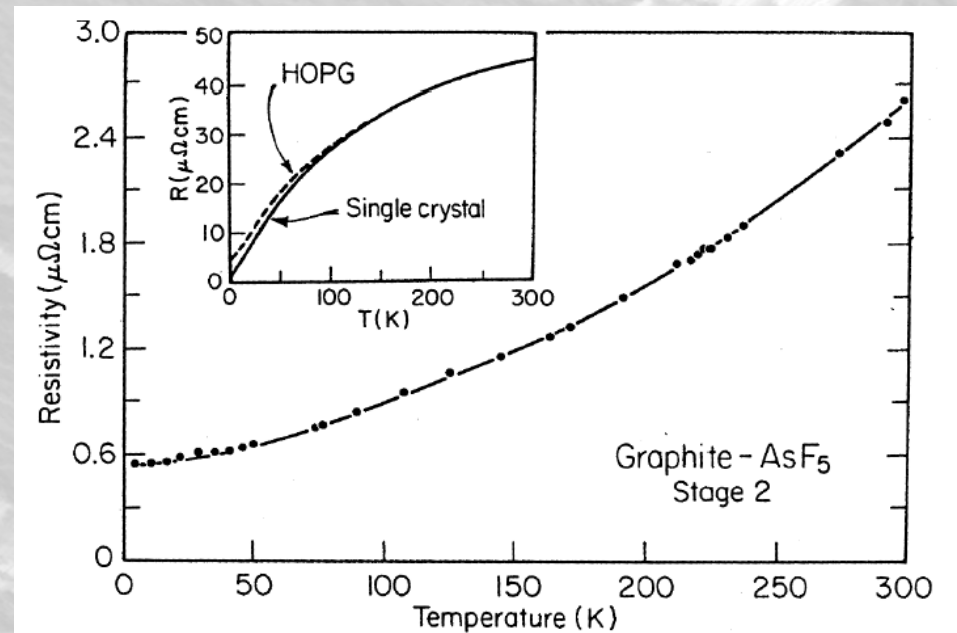
- Le GICs hanno un **comportamento metallico**
 - Alta conducibilità** intra-planare σ_a
 - Alta anisotropia** della conducibilità (σ_a/σ_c)

Intercalant	Stage	$\sigma_c (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	σ_a/σ_c	Reference
HOPG	∞	8.3	3.0×10^3	Tsuzuku (1979)
K	1	1.94×10^3	56	Murray and Ubbelohde (1969)
K	2	1.97×10^2	8.6×10^2	Murray and Ubbelohde (1969)
Li	1	1.8×10^4	14	Basu <i>et al.</i> (1979)
AlCl ₃	1	6.1	2.6×10^4	Ubbelohde (1972)
Br ₂	2	1.6	1.4×10^5	Ubbelohde (1972)
HNO ₃	1	1.8	1.7×10^5	Ubbelohde (1972)
H ₂ SO ₄	1	0.90	1.8×10^5	Ubbelohde (1972)
AsF ₅	2	0.24	2.7×10^6	Foley <i>et al.</i> (1977)
FeCl ₃	1	10	1.1×10^4	Vogel (1979)

GICs: proprietà di trasporto

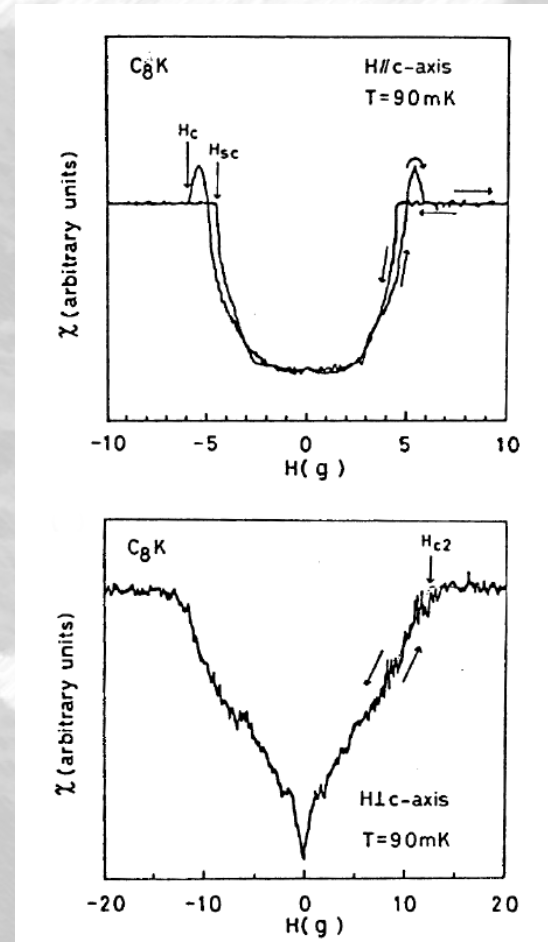
- Dipendenza dalla temperatura

Il cambiamento della σ con la T nelle GICs è dovuto unicamente alla **dipendenza da T della mobilità** perché, a differenza della grafite, il numero di portatori **non varia**



GICs: superconduttività

- Alcune GICs con donori di stage 1 sono **superconduttive**
 - GICs con metalli alcalini (**1965**):
 - KC₈** ($T_c=0.14$ K)
 - RbC₈** ($T_c=0.025$ K)
 - Comportamento anisotropo: lungo l'asse c si comportano come **SC di tipo I**, mentre lungo il piano si comportano come **SC di tipo II**



Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca

THOMAS E. WELLER¹, MARK ELLERBY^{1*}, SIDDHARTH S. SAXENA^{2*}, ROBERT P. SMITH²
AND NEAL T. SKIPPER¹

¹Department of Physics and Astronomy, University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, UK

²Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Madingley Road, Cambridge CB3 0HE, UK

*e-mail: mark.ellerby@ucl.ac.uk; sss21@cam.ac.uk

29 September 2005

Published online: 29 September 2005; doi:10.1038/nphys0010

Low dimensionality is generally considered as a necessary ingredient for high superconducting transition temperatures. Surprisingly, perhaps, systems based on graphite¹⁻³ have received little attention in this context. Introducing metal atoms between the carbon layers can tune the interlayer spacing and charging of the graphite host through a variety of electronic ground states. One such ground state is superconductivity², which is not present in pure graphite. Here we report the discovery of superconductivity in the intercalation compounds C_6Yb and C_6Ca , with transition temperatures of 6.5 and 11.5 K, respectively. These critical temperatures are unprecedented in graphitic systems and have not been explained by a simple phonon mechanism for the superconductivity. This discovery has already stimulated several proposals for the superconducting mechanism⁴⁻⁶ that range from coupling by way of the intercalant phonons through to acoustic plasmons. It also points towards the potential of superconductivity in systems such as carbon nanotubes.

Intercalant atoms form a triangular array between every graphite layer (stage 1 intercalation). The alternate carbon and metal layers have an $A\alpha A\beta$ registration¹⁰, where the A represents the carbon layers and the α and β the intercalant layers. The structure for C_6Ca has been refined¹¹ and found to differ from that of C_6Yb , having a rhombohedral structure ($R\bar{3}m$), with a carbon and metal layer repeat of $A\alpha A\beta A\gamma$. The rhombohedral structure can be translated to a hexagonal basis and thus these compounds may be seen in a similar light.

Two of the principle signatures of superconductivity are the absence of electrical resistivity and the development of a diamagnetic moment below the ordering transition. Figure 2 shows the results of resistivity and d.c. magnetization measurements made on samples of C_6Yb and d.c. magnetization measurements on C_6Ca . The results for C_6Yb (Fig. 2a,c) show a clear transition at 6.5 K in the magnetization and the resistivity, both of which support the existence of superconductivity. The transition is well defined, having a width of 0.2 K in the resistivity. These intercalation compounds are very difficult to fabricate (see

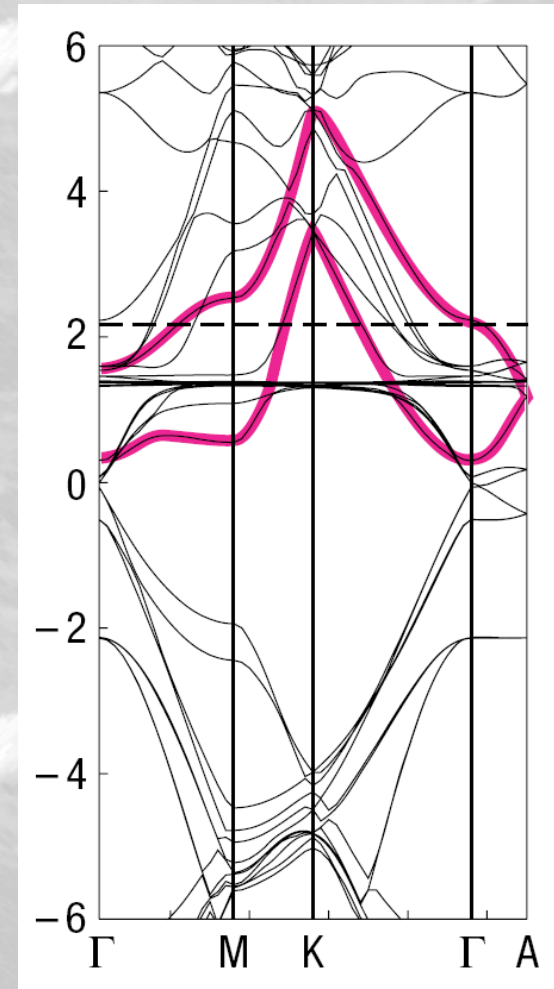
GICs: superconduttività

YbC₆

- “Alta T_c ” in CaC₆ ed YbC₆ (**2005**)
 - Transizione SC con T_c relativamente alta:
YbC₆ ($T_c=6.5$ K)
CaC₆ ($T_c=11.5$ K , 15 K ad HP)
 - Possibile **accoppiamento** degli elettroni di conduzione con i fononi degli ioni metallici (**effetto isotopico**)

T. E. Weller et al., *Nat. Phys.* **1**, 39 (2005)

G. Csányi et al., *Nat. Phys.* **1**, 42 (2005)



GICs: proprietà magnetiche

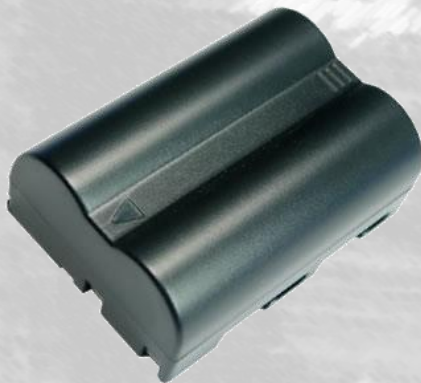
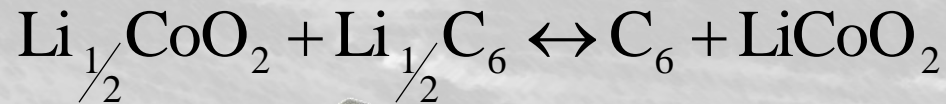
- Le GICs presentano un comportamento magnetico diverso rispetto alla grafite pura
 - Nelle GICs l'anisotropia $\chi_{//}/\chi_{\perp}$ è ridotta di almeno **un ordine di grandezza**
 - χ tende ad essere **positiva** per le GICs con donori e **negativa** per le GICs con accettori (**paramagnetismo di Pauli**)
 - Il valore di χ **dipende** dallo stage

GICs: proprietà magnetiche

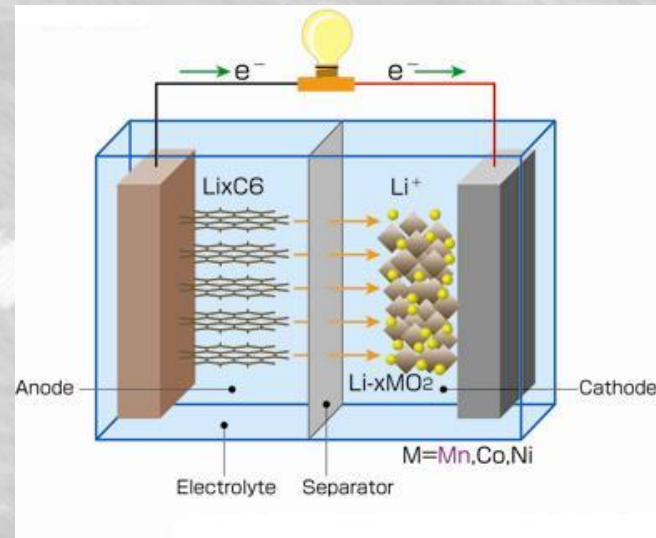
Compound	Stage	χ_{\parallel}^b	χ_{\perp}^b	χ_{av}^b	χ_{powder}	χ_0^c	χ_p^d
Graphite	∞	-21.1	-0.43	-7.32		-0.40	0.016
C ₈ K	1	1.02	0.28	0.53	0.62 ^e	-0.38	0.64
C ₈ K	1				1.04 ^f	-0.38	0.64
C ₈ K	1				0.83 ^f	-0.38	0.64
C ₂₄ K	2	1.50	0.05	0.53	0.72 ^e	-0.39	0.25
C ₃₆ K	3	1.75	-0.02	0.57	0.67 ^e	-0.39	0.21
C ₄₈ K	4	1.87	-0.06	0.57	0.39 ^e	-0.40	—
C ₈ Rb	1	0.66	+0.05	0.25	0.23 ^e	-0.33	—
C ₈ Rb	1				0.36 ^f	-0.33	—
C ₈ Rb	1				0.62 ^f	-0.33	—
C ₂₄ Rb	2				0.34 ^e	-0.36	—
C ₃₆ Rb	3				0.39 ^e	-0.37	—
C ₄₈ Rb	4				0.49 ^f	-0.38	—
C ₈ Cs	1	0.48	0.00	0.16	0.31 ^f	-0.34	0.34
C ₆ Li	1	1.17	0.38	0.64	0.64 ^g	-0.37	0.56
C ₁₆ Br ₃	2				-0.30 ^h	-0.42	
C ₁₆ Br ₂	2				-0.46 ^(i,i)	-0.42	
C ₁₆ Br ₂	2				-0.63 ^f	-0.42	

Applicazioni delle GICs

- La produzione delle GICs è facilmente **scalabile** a livello industriale
- Elettrodi per batterie:** le GICs sono ideali grazie al basso peso e all'**alta densità energetica** raggiungibile



Accumulatori Li-ion



Applicazioni delle GICs

- La produzione delle GICs è facilmente **scalabile** a livello industriale
 - Produzione di grafite espansa/grafene:** il rapido trattamento termico di GIC/grafite ossidata permette di **esfoliare i piani di grafene** grazie alla decomposizione dell'intercalante e alla produzione di gas (CO , CO_2)



Applicazioni delle GICs

- La produzione delle GICs è facilmente **scalabile** a livello industriale
 - **Produzione di fili conduttivi:** fili fatti con grafite-AsF₅ ($\sigma_a = 6.2 \cdot 10^5 \text{ (ohm cm)}^{-1}$) con conducibilità **maggiore di Cu** e basso peso
 - **Monocromatori per neutroni a bassa energia:** grazie alla possibilità di raggiungere **alto stage** si possono ottenere GICs di buona cristallinità con alto passo reticolare ($I_c \approx 40 \text{ \AA}$)

Bibliografia

H. O. Pierson, "Handbook of Carbon, Graphite Diamond and Fullerenes. Properties, Processes and Applications", Noyes Publications

T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, "Graphite Intercalation Compounds and Applications", Oxford University Press (2003)

M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Intercalation Compounds of Graphite", Adv. Phys. 30, 139 (1981)