

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Grafene: proprietà, sintesi e trasferimento con il ciclododecano

Relatore:

Prof. Cristian Degli Esposti
Boschi

Presentata da:

Massimo Cardoni

Correlatore:

Dott. Vittorio Morandi

Sessione III

Anno Accademico 2014/2015

Abstract

Il grafene è un cristallo bidimensionale di atomi di carbonio, isolato per la prima volta nel 2004 da due fisici dell'università di Manchester, che per questo risultato furono insigniti del premio Nobel per la Fisica nel 2010 "*per i pionieristici esperimenti riguardanti il materiale bidimensionale Grafene*". Il grafene possiede proprietà chimiche e fisiche superiori, quali un'elevata resistenza chimica e meccanica e un'eccellente conducibilità termica ed elettrica. Queste interessanti proprietà si accoppiano ad altre due caratteristiche che lo rendono particolarmente promettente in diversi ambiti applicativi: leggerezza e trasparenza ottica.

In questo elaborato ho descritto le attività svolte seguendo le ricerche che vengono svolte all'Istituto del CNR per la Microelettronica e i Microsistemi (IMM) di Bologna, dove questo materiale viene prodotto tramite la tecnica di Deposizione Chimica da fase Vapore (CVD) e studiato per l'integrazione in dispositivi elettronici ed elettro-meccanici innovativi. Nel corso della mia esperienza di laboratorio all'IMM ho seguito i procedimenti che portano al trasferimento del grafene sintetizzato su substrati catalitici di rame sui substrati finali per la successiva integrazione nella tecnologia del silicio.

Nell'elaborato vengono da prima descritte la struttura cristallina ed elettronica e successivamente presentate alcune proprietà di cui gode e messe in relazione con i materiali attualmente in uso. Segue una breve trattazione bibliografica di alcune delle principali tecniche di produzione del grafene, trattando più nel dettaglio la tecnica CVD attualmente in uso per la sintesi di grafene all'interno dei laboratori del CNR-IMM di Bologna.

La parte principale di questa esperienza di laboratorio è stato di seguire in prima persona le attuali ricerche del gruppo di lavoro per la messa a punto di un metodo alternativo che utilizza il ciclododecano per il trasferimento del grafene sintetizzato su rame al posto del classico strato sacrificale polimerico di PMMA. Nell'elaborato il confronto tra le due tecniche viene eseguito confrontando i risultati del trasferimento analizzando la morfologia dei campioni finali con tecniche di microscopia elettronica in scansione (SEM).

Indice

1. Grafene: Struttura e Proprietà	3
1.1. Introduzione	3
1.2. Struttura Cristallina	5
1.3. Struttura Elettronica	8
1.4. Proprietà Fisiche del Grafene	10
1.4.1. Proprietà Elettroniche	10
1.4.2. Proprietà Termiche	10
1.4.3. Proprietà Meccaniche	11
1.4.4. Proprietà Optoelettroniche	12
1.5. Possibili impieghi del Grafene	13
2. Produzione e Sintesi di Grafene	14
2.1. Esfoliazione Meccanica: Scotch Tape	14
2.2. Esfoliazione Chimica	15
2.2.1. Esfoliazione con Solventi e Soluzioni Acquose	15
2.2.2. Esfoliazione tramite Intercalanti	16
2.2.3. Esfoliazione a partire da Ossido di Grafite	17
2.3. Sintesi Epitassiale su carburo di silicio	18
2.4. Chemical Vapor Deposition	19
2.4.1. Procedimento	20
2.4.2. Solubilità del carbonio nel metallo di crescita	22
2.4.3. Ruolo dell'idrogeno nel processo di sintesi	23
2.4.4. Il processo di trattamento termico del substrato di crescita	23
2.4.5. Caratterizzazione morfologica con il microscopio elettronico a scansione	25
3. Trasferimento del Grafene sintetizzato	29
3.1. Trasferimento tramite PMMA	29
3.1.1. Procedimento	30
3.1.2. Osservazione al SEM	33
3.2. Trasferimento sperimentale tramite ciclododecano	34
3.2.1. Procedimento	35
3.2.2. Osservazione al SEM	35
4. Conclusioni	38
5. Bibliografia	39

Capitolo 1

Grafene: Struttura e Proprietà

1.1 Introduzione

Il grafene è un cristallo costituito da un singolo strato di atomi di carbonio, avente cioè uno spessore equivalente a quello di un atomo, disposti in un reticolo a nido d'ape, come mostrato in Figura 1.1.

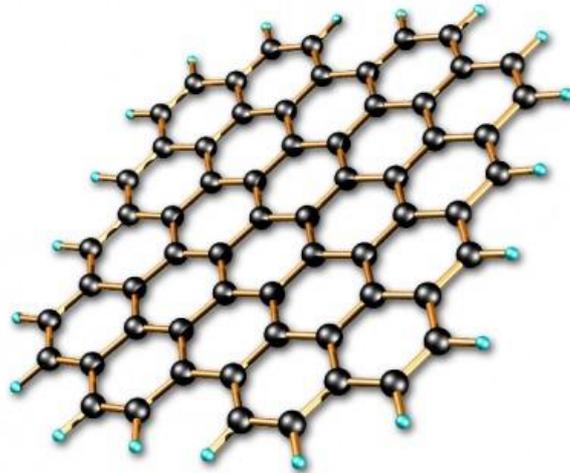


Fig. 1.1: Struttura a nido d'ape del grafene

In passato si credeva che una simile struttura cristallina bidimensionale non potesse esistere in forma stabile a causa delle vibrazioni termiche che impedivano di avere a una temperatura finita un ordine cristallino a lunga distanza [1]. Successivamente nel 1968 [2], alcune simulazioni riportarono transizioni in stato di ordine cristallino 2D e fu allora che sorsero i primi interrogativi sulla possibilità di ottenere simili strutture cristalline, che fossero anche stabili.

I lavori sulla grafite, tuttavia, partirono quasi vent'anni prima, nel 1947 [3], ispirati dall'articolo di Philip Russell Wallace *"The Band Theory of Graphite"* [5] nel quale l'autore, determinando la struttura elettronica a bande, andò a trattare della conduzione elettrica e della sua anisotropia, della conducibilità termica, della suscettività magnetica e dell'assorbimento ottico della grafite, descrivendo anche il caso in cui si considerasse un singolo *layer*. Da questa pubblicazione si deve la nascita del termine *graphene*, introdotto per la prima volta da S. Mouras nel 1987: la grafite infatti può essere pensata come più fogli di grafene impilati uno sopra l'altro e tenuti insieme da deboli forze di van der Waals. Nel 2004, i due fisici Andre Geim e Konstantin Novoselov hanno ricavato, tramite l'esfoliazione meccanica (o più comunemente chiamato metodo "Scotch Tape" - vedi Cap. 2.1), uno strato di grafene su cui hanno potuto effettuare misure di tipo ottico e di trasporto di cariche, che gli sono valsi il premio Nobel nel 2010.

Gli atomi di carbonio che compongono il grafene hanno tutti ibridazione sp^2 . L'atomo di carbonio ha sei protoni ed altrettanti elettroni, che vanno a disporsi nella configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$. Come si può notare, l'orbitale elettronico più esterno è occupato da soli due elettroni e quindi in teoria dovrebbe essere in grado di formare solamente due legami covalenti; ciò non è del tutto esatto in quanto in natura sono presenti diverse molecole, come ad esempio il metano (CH_4), dove il carbonio forma ben quattro legami. Il motivo per cui tale molecola è presente in natura è spiegato dalla teoria dell'ibridazione degli orbitali: i livelli $2s$ e $2p$ sono energeticamente vicini e con una spesa energetica di circa 4 eV [6], un elettrone facente parte dell'orbitale $2s$ viene promosso all'orbitale $2p$, rendendo possibile la formazione di più di due legami. La formazione dei nuovi quattro legami permettono di ottenere un guadagno energetico superiore all'energia spesa per la promozione dell'elettrone [4]. Si ottiene così uno stato eccitato con quattro stati quanto-meccanici equivalenti: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ed è chiamata ibridazione sp^n la sovrapposizione dello stato $2s$ con n stati $2p$.

Nell'ibridazione sp si ha una struttura molecolare lineare con due legami σ ed un angolo di 180° , come nel caso dell'anidride carbonica; in un'ibridazione sp^3 si ha una struttura tetraedrica con quattro legami σ ed un angolo di 109.5° , come nel caso del diamante; nell'ibridazione sp^2 , mostrata in Figura 1.2, come nel caso della grafite e del grafene, l'orbitale $2s$ si meschia con due orbitali $2p$ permettendo all'atomo di carbonio di formare tre legami σ sul piano $x-y$, in verde, con angoli di 120° tra di essi (da cui deriva il reticolo cristallino esagonale) e di aver un'ulteriore elettrone delocalizzato sopra o sotto il piano, libero di muoversi, rappresentato dall'orbitale azzurro.

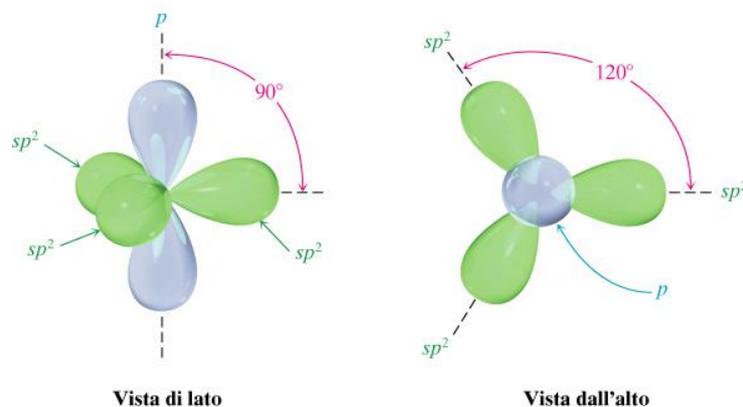


Fig. 1.2: Ibridazione sp^2 del carbonio. Rappresentazione degli orbitali vista di lato e visti dall'alto

Il carbonio può, quindi, esistere in diverse forme: questa proprietà è presente solo in alcune specie chimiche ed è denominata allotropia, mentre le diverse forme sono conosciute come allotropi e sono tutte visibili in Figura 1.3. Oltre al diamante, al grafene e alla grafite, il carbonio può dar vita anche ad altre due note nanostrutture: i fullereni ed i nanotubi.

I fullereni hanno una struttura considerata zero-dimensionale simile a quella del grafene, dove alcuni degli esagoni sono sostituiti da dei pentagoni, che impediscono la formazione di una struttura planare e gli donano una forma sferica cava e chiusa.

I nanotubi si ottengono invece avvolgendo uno strato di grafene a forma di cilindro con un diametro di pochi nanometri. L'elevato rapporto tra diametro e lunghezza consente di considerarli come strutture uno-dimensionali.

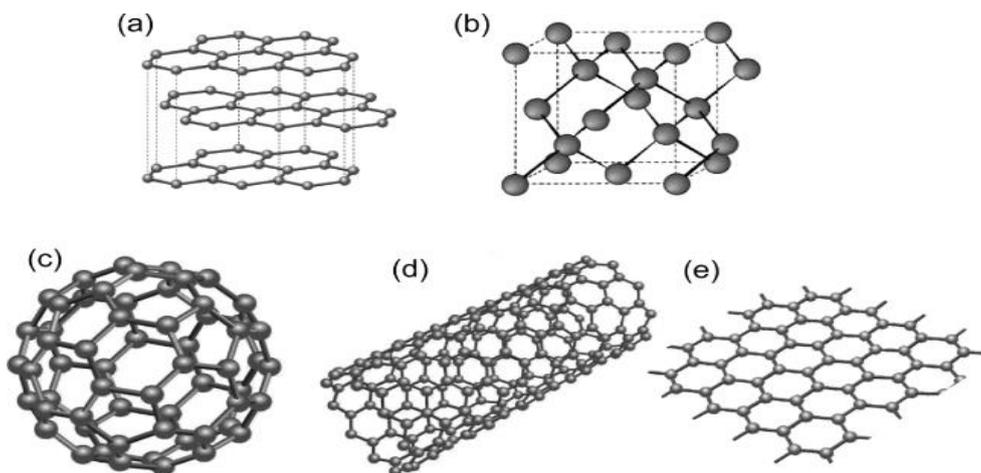


Fig. 1.3: Forme allotropiche del carbonio: (a) Grafite; (b) Diamante; (c) Fullerene; (d) Nanotubo; (e) Grafene

1.2 Struttura Cristallina

Un cristallo è un oggetto solido costituito da atomi, molecole o ioni aventi una disposizione geometricamente regolare, che si ripete indefinitamente nelle tre dimensioni spaziali, detta reticolo di Bravais.

Il reticolo di Bravais è un array infinito di punti discreti con una disposizione e orientazione che appare esser sempre la stessa da qualunque punto venga visto. In maniera del tutto equivalente si può definirlo come l'insieme infinito di punti individuati dalla relazione:

$$\mathbf{R} = \sum (n_i \cdot \mathbf{a}_i)$$

Dove i coefficienti n_i sono necessariamente numeri interi, mentre i vettori fissati \mathbf{a}_i , chiamati anche vettori primitivi, sono linearmente indipendenti, non necessariamente ortonormali tra loro e formano una base per il reticolo di Bravais [7]. Nel caso di un cristallo bidimensionale, la variabile i potrà assumere solo i valori 1 e 2.

Per un'ulteriore descrizione del reticolo di Bravais si introduce la figura della cella primitiva, definita come il volume di spazio, che se traslato attraverso i vettori di Bravais, lo riempie completamente senza lasciare spazi vuoti o sovrapposizioni. Ogni cella deve contenere un solo punto del reticolo matematico, a meno che questi non siano situati sulla sua superficie; la scelta di questa cella non è comunque unica, infatti possono esistere più forme che soddisfino tale definizione. La più piccola di queste viene chiamata cella unitaria primitiva.

Altri due tipi di celle possono essere utilizzate per descrivere il reticolo:

- La cella unitaria convenzionale è una regione che riempie tutto lo spazio senza sovrapposizioni o spazi vuoti quando traslata per un sottoinsieme dei vettori di Bravais e che è scelta in modo tale da mantenere la simmetria del reticolo; solitamente possiede anche un volume maggiore di una normale cella primitiva;
- La cella di Wigner Seitz si ottiene tracciando le linee di congiunzione tra il punto in questione e tutti gli altri punti adiacenti, facendo poi passare dei piani ortogonali a questi segmenti nel loro punto medio e prendendo il più piccolo poliedro contenuto tra questi, ottenendo così una cella primitiva che è unica e che gode di tutte le proprietà di simmetria della struttura cristallina.

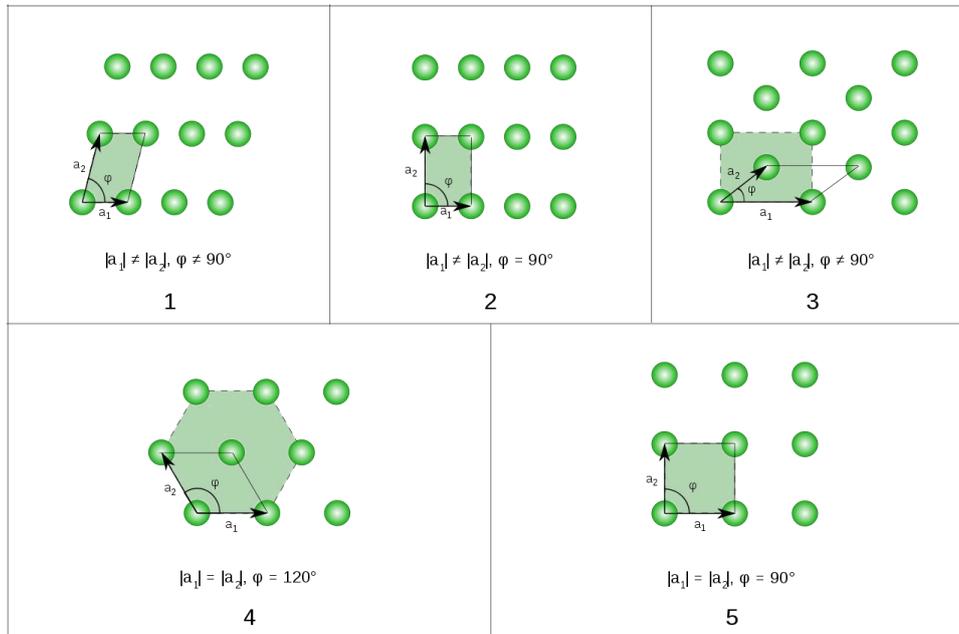


Fig. 1.4: Cinque esempi di cella primitiva elementare ottenibile con due vettori primitivi aventi la stessa origine: 1- Obliqua; 2- Rettangolare; 3- Rettangolare Centrata; 4- Esagonale centrata; 5- Quadrata

Nel caso di un cristallo bidimensionale esistono cinque tipi di celle primitive elementari, mostrate in Figura 1.4, generate da due vettori primitivi con la stessa origine: obliqua, rettangolare, rettangolare centrata, esagonale centrata e quadrata. La struttura a nido d'ape non è un reticolo di Bravais, perché non rientra in nessuna delle precedenti. Per questo tipo di struttura si parla di reticolo cristallino, che può essere descritto come un reticolo di Bravais applicato ad una base costituita da due atomi che nel grafene è formata da due atomi di carbonio, rappresentati in Figura 1.5 dagli atomi C1 e C2, uno centrato nell'origine e l'altro situato nel punto $(\frac{1}{3} \mathbf{a}, \frac{2}{3} \mathbf{b})$, dove \mathbf{a} e \mathbf{b} sono sempre i vettori primitivi aventi stesso modulo $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = \sqrt{3}d$; con d che rappresenta la distanza interatomica tra due atomi adiacenti e che nel caso del grafene risulta essere $d = 1,42 \text{ \AA}$.

Sempre nella Figura 1.5 è possibile osservare la struttura reticolare del grafene e come gli atomi cerchiati rispettivamente in rosso e in verde siano disposti per formare le celle esagonali.

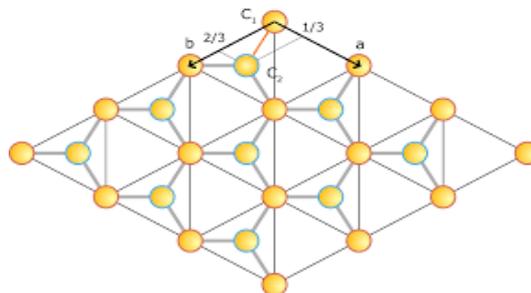


Fig. 1.5: Struttura reticolare del grafene. C1 e C2 sono i due atomi che formano la base, mentre gli atomi contornati di rosso e quelli contornati di blu formano i due reticoli di Bravais che si compenetrano.

Un altro reticolo di Bravais che si può introdurre è il reticolo reciproco, una costruzione matematica nello spazio dei vettori d'onda indispensabile per descrivere le proprietà fisiche del cristallo. Per definire il reticolo reciproco si prende in considerazione un'onda piana $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ e un reticolo di Bravais di partenza, chiamato anche reticolo diretto, rappresentato dal vettore

R. Per un generico vettore \mathbf{K} , quest'onda piana non assumerà la periodicità propria del reticolo di Bravais diretto, cosa invece possibile con un'appropriata scelta di vettori d'onda. L'insieme di tutti i vettori d'onda \mathbf{K} che conferiscono all'onda piana la periodicità di un certo reticolo di Bravais, costituiscono il suo reticolo reciproco. [7]

Per tutti i vettori \mathbf{r} e \mathbf{R} appartenenti al reticolo di Bravais, con \mathbf{K} appartenente al reticolo reciproco, si può scrivere l'equazione:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

Il reticolo reciproco è quindi definito come l'insieme dei vettori d'onda \mathbf{K} che soddisfano l'equazione:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$$

Per tutti gli \mathbf{R} appartenenti al reticolo di Bravais.

Una base per il reticolo reciproco bidimensionale è dato anch'esso da due vettori detti primitivi e indicati con \mathbf{a}' e \mathbf{b}' definiti dalle relazioni standard con quelli \mathbf{a} e \mathbf{b} del reticolo di Bravais:

$$\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b} = 0 \qquad \mathbf{b}' \cdot \mathbf{a} = 0 \qquad \mathbf{a}' \cdot \mathbf{a} = 1 \qquad \mathbf{b}' \cdot \mathbf{b} = 1$$

I cui moduli sono anch'essi legati a quelli dei vettori del reticolo diretto:

$$|\mathbf{a}'| = 1/\sqrt{3} a \qquad |\mathbf{b}'| = 2/\sqrt{3} b$$

Una combinazione lineare dei due vettori \mathbf{a}' e \mathbf{b}' genererà di conseguenza tutti i punti del reticolo reciproco.

$$\mathbf{K} = h \cdot \mathbf{a}' + l \cdot \mathbf{b}'$$

Dove h e l sono numeri interi chiamati indici di Miller. Questa coppia di valori serve per indicizzare i punti del reticolo reciproco e sono utili per la classificazione dei piani cristallini indicando le famiglie di piani con ugual distanza nel reticolo reale; ovviamente con un cristallo tridimensionale si avranno tre indici e altrettanti vettori primitivi.

Anche in questo caso si può introdurre una figura analoga a quella che è la cella primitiva unitaria per il reticolo di Bravais, chiamata prima zona di Brillouin. Essa per l'appunto è la più piccola regione del piano generata dai vettori primitivi che se traslata va a ricoprire tutto il reticolo senza lasciar spazi vuoti o sovrapposizioni. La cui forma, per il grafene, risulta essere esagonale, come mostrato in Figura 1.6.

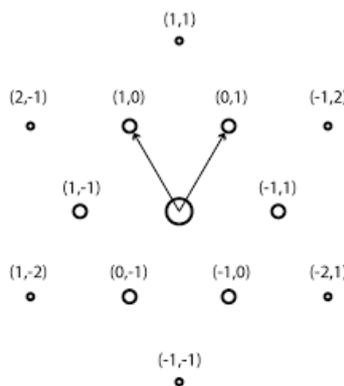


Fig. 1.6: Reticolo reciproco del grafene. I numeri fra parentesi rappresentano gli indici di Miller nella struttura bidimensionale

1.3 Struttura Elettronica

Al singolo elettrone, nell'atomo isolato, sono permessi solo certi valori discreti di energia nei quali potersi muovere attorno ad esso. Nel caso in cui questa condizione di isolamento venisse a mancare e l'atomo si ritrovasse circondato da altri suoi simili, ad esempio in un reticolo cristallino, le interazioni elettriche fra gli elettroni di un atomo con quelli dell'atomo adiacente complicherebbero la struttura e i livelli energetici nominalmente energetici nel caso isolato si andrebbero a moltiplicare e suddividere nel solido legato. La struttura a singoli livelli energetici dell'atomo va quindi a formare, in un materiale macroscopico, una struttura a bande "continue" di energia intervallate da una banda o gap di energie proibite, in cui non vi si possono trovare elettroni.

Molte delle proprietà dei materiali dipendono dal fatto che sia presente o meno un intervallo proibito all'altezza dell'energia degli elettroni di valenza. Quest'ultimi sono gli elettroni che occupano il livello di energia di particella singola maggiore e che partecipano ai legami chimici e nella definizione, appunto, delle proprietà fisiche e chimiche del materiale.

Le due bande di nostro interesse sono la banda di valenza, ovvero la banda energeticamente più alta occupata del tutto o solo parzialmente dagli elettroni, e la banda di conduzione, ovvero la banda energeticamente più bassa non occupata da alcun elettrone.

Quando si applica una differenza di potenziale ai capi di un materiale, si fornisce energia agli elettroni della banda di valenza, se questi sono in grado di riceverla, cioè se sono in grado di salire ad un livello energetico più alto (sempre interno alla banda di valenza o direttamente nella banda di conduzione), possono utilizzarla per muoversi nel cristallo acquisendo dunque una certa energia cinetica e contribuendo alla conduzione elettrica nel materiale.

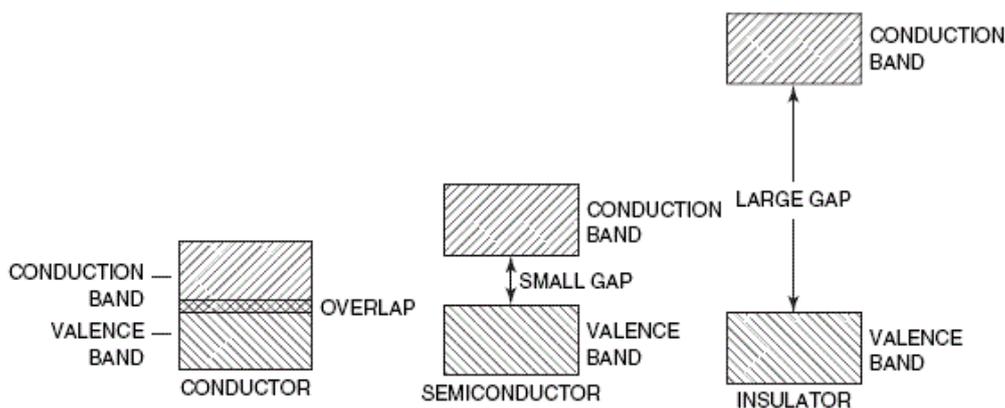


Fig. 1.7: Rappresentazione delle bande energetiche per conduttori, semiconduttori e isolanti

Per capire di che natura sia un materiale (Conduttore, Semiconduttore, Isolante) è necessario, oltre alla conoscenza del *band gap*, introdurre come concetto l'energia di Fermi, che è il più alto livello energetico (formalmente) occupato dagli elettroni del materiale in condizioni di equilibrio. Si parla di isolante nel caso in cui il livello di Fermi cada all'interno della banda di energie proibite; mentre si parla di conduttore nel caso in cui il livello di Fermi sia interno alla banda di valenza o se le due bande, di valenza e di conduzione, sono sovrapposte. I semiconduttori, invece, sono dei materiali in cui il livello di Fermi cade all'interno del gap energetico, ma dove la differenza in energia tra le due bande è dell'ordine dell'elettronvolt o inferiore, come mostrato in Figura 1.7: in questa eventualità è possibile riuscire a far superare questo gap agli elettroni e avere una conduzione elettrica non trascurabile aumentando la

temperatura (o altre grandezze termodinamiche), ma rimanendo sempre ad un valore inferiore alla temperatura di fusione del materiale stesso.

Le proprietà elettroniche del grafene possono essere determinate dalla natura dello spettro di energia in prossimità del massimo della banda di valenza e del minimo della banda di conduzione, i cosiddetti punti di carica neutra che corrispondono ai sei vertici dell'esagono della zona di Brillouin e che sono rappresentati in Figura 1.8 nei sei punti di contatto. In questi punti le bande di valenza e di conduzione sono a contatto e in condizioni neutre (assenza di drogaggio) l'energia di Fermi coincide con tale livello energetico. Il grafene può quindi essere considerato come un materiale semiconduttore con *energy gap* nullo [3]. Generalmente, si studiano le proprietà del sistema nei due punti K e K' della zona di Brillouin, detti anche punti di Dirac, poiché gli altri quattro vertici sono equivalenti a questa coppia e sono collegati a questi ultimi da vettori del reticolo reciproco [8]. In prossimità dei punti di carica neutra, le bande assumono una tipica forma conica, come mostrato nell'ingrandimento di Figura 1.8, e la legge di dispersione $E(\mathbf{k})$ mostra un andamento lineare con il vettore d'onda \mathbf{k} . La relazione in prossimità dei sei angoli della zona di Brillouin del grafene è la seguente:

$$E = \pm v_F \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \cdot |\mathbf{k}|$$

Con $|\mathbf{k}|$ = modulo vettore d'onda rispetto a K o K', \hbar = costante di Planck e v_F = velocità di Fermi, pari a $v_F \approx 10^6$ m/s. Allontanandosi dai punti di carica neutra la legge di dispersione non ha però più un andamento lineare.

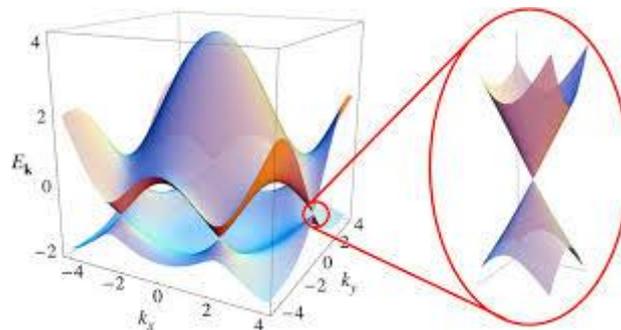


Fig. 1.8: Rappresentazione dei punti di Dirac in corrispondenza dei sei vertici dell'esagono della prima zona di Brillouin, con a fianco l'ingrandimento a mostrare la forma conica dell'andamento della legge di dispersione [41]

L'andamento dell'energia degli elettroni nel grafene contrasta con quello solitamente presente in metalli e semiconduttori in prossimità dei massimi o minimi delle bande, dove $E = p^2 / 2 m^*$, con m^* massa effettiva dell'elettrone; è come se, vicino ai punti K e K', i portatori di carica del grafene obbedissero all'equazione di Dirac in due dimensioni, invece che all'equazione di Schrödinger, mimando così il comportamento delle particelle relativistiche. Inoltre, questi portatori di carica, derivanti dall'interazione degli elettroni degli orbitali p_z col potenziale periodico del reticolo 2D, vanno considerati come elettroni che hanno formalmente perso la loro massa a riposo m_0 , o come neutrini che hanno acquistato la carica elettronica, e vengono perciò detti fermioni di Dirac privi di massa [3].

La particolare struttura a bande del grafene fa sì che su di esso siano riscontrabili sperimentalmente effetti elettrici ed ottici di particolare rilievo.

1.4 Proprietà Fisiche del Grafene

1.4.1 Proprietà Elettroniche

Come abbiamo visto nel paragrafo precedente, in seguito alla relazione lineare che lega l'energia $E(k)$ ed il modulo del vettore d'onda k , si può concludere che gli elettroni presenti nel grafene possono essere considerati come elettroni privi di massa. Ciò significa che nel grafene l'interazione tra gli elettroni ed il reticolo cristallino è sostanzialmente traducibile nel fatto che essi si comportano come se fossero liberi con moto di tipo balistico.

Inoltre, a causa della simmetria delle bande di conduzione e di valenza attorno ai punti di Dirac, la carica elettrica, in funzione del potenziale applicato, può essere trasportata sia da elettroni che da lacune, rendendo il trasporto elettronico bipolare. Questa proprietà è stata verificata sperimentalmente in campioni di grafene trasferiti su wafer di silicio con sopra ossido di silicio: la mobilità elettronica è risultata essere di $40000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ indipendentemente dalla temperatura a cui avveniva la misura [9]. Questo valore è estremamente alto se comparato con quello del silicio, materiale largamente usato nei dispositivi elettronici, che difficilmente supera i $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Inoltre, la mobilità dei portatori nel grafene è indipendente dalla concentrazione di questi e dal drogaggio [10].

Queste sono conseguenze della relazione di dispersione lineare nella equazione di sopra e dell'elevato valore della velocità di Fermi.

Esperimenti successivi hanno dimostrato che l'assenza di un substrato, nel caso di cristalli di grafene sospesi tra due elettrodi, permette di ottenere, a temperatura ambiente, valori di mobilità vicini al limite teorico di $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, superiore a quello di $100000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ previsto per i nanotubi di carbonio. [10]

1.4.2 Proprietà Termiche

Comunemente nei materiali aventi una buona conduzione elettrica si riscontra anche un'ottima conduzione termica. Solitamente, infatti, i portatori di carica sono anche responsabili di mediare e trasportare le vibrazioni collettive del reticolo cristallino, legate alle variazioni di temperatura e quindi all'eccitazione termica, da un capo all'altro del materiale.

La conducibilità termica o conduttività termica $k(T)$ è il rapporto, in condizioni stazionarie, fra il flusso di calore q' , cioè la quantità di calore trasferita nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie, e il gradiente di temperatura ∇T che provoca il passaggio del calore nel caso della conduzione termica, ovvero quando i contributi al trasferimento di calore per convezione e per irraggiamento termico siano trascurabili. In altri termini, la conducibilità termica è una misura dell'attitudine di una sostanza a trasmettere il calore, quindi maggiore è il valore di k e meno isolante è il materiale.

$$q' = -k(T) \cdot \nabla T$$

Il valore misurato, a temperatura ambiente, della conducibilità termica del grafene risulta essere tra $(4.84 \pm 0.44) \cdot 10^3 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ e $(5.30 \pm 0.48) \cdot 10^3 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ [13], valori questi più grandi di quelli misurati per i nanotubi di carbonio $3.5 \cdot 10^3 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ e per il rame $0.401 \cdot 10^3 \text{ W/K}\cdot\text{m}$.

Un altro importante parametro per il grafene è il coefficiente di Seebeck; definito dalla relazione:

$$S = \Delta V / \Delta T$$

Con ΔV differenza di potenziale generata e ΔT differenza a cui il materiale è posto. Questo coefficiente indica la propensione di un materiale a manifestare l'effetto Seebeck, il quale è un effetto termoelettrico in cui si misura una differenza di potenziale ai capi di un filo metallico o semiconduttore, i quali a loro volta sono tenuti a temperatura differente. Per il grafene tale rapporto fu teorizzato dal gruppo di ricerca di Dragoman, il quale concluse che il grafene sarebbe potuto essere il miglior materiale termoelettrico mostrando un valore di $S = 30 \text{ mV/K}$ [14], soprattutto se confrontato con il SrTi_2O_3 che ha $S = 0.850 \text{ mV/K}$.

1.4.3 Proprietà Meccaniche

La struttura a nido d'ape, dove ogni atomo di carbonio forma tre legami σ sul piano xy, dona al grafene un'ottima resistenza, mentre lo spessore pari alla dimensione di un atomo lo rende estremamente leggero. Se si prendesse un'amaca di 1 m^2 di grafene e si appendesse tra due alberi, questa potrebbe sorreggere il peso di un gatto di quasi 4 Kg senza rompersi e l'intera massa di quest'ipotetica amaca sarebbe comparabile a quella di un suo singolo baffo. [11] Per descrivere scientificamente le proprietà meccaniche del grafene (ma non solo) si introducono il modulo di Young, la resistenza a trazione e la rigidezza.

Il modulo di Young, o di elasticità longitudinale, esprime il rapporto tra tensione e deformazione nel caso di condizioni di carico monoassiale ed in caso di comportamento del materiale di tipo "elastico".

$$E = \sigma / \varepsilon$$

Il modulo di Young è definito come il rapporto tra lo sforzo applicato σ (dimensionalmente una pressione) e la deformazione ε che ne deriva definita dal modulo di allungamento $\varepsilon = \Delta l / l$, coefficiente adimensionale che esprime il rapporto fra variazione di lunghezza e lunghezza iniziale.

Più E è grande più il materiale sarà resistente alla rottura. Per il grafene è stato misurato un valore di $E = (1.0 \pm 0.1) \text{ TPa}$ [12], circa cinque volte superiore a quello dell'acciaio Inox 430, comunemente usato in metalmeccanica, avente un modulo di Young di 0,2 TPa.

La resistenza a trazione o carico di rottura σ_F di un materiale è definita come il massimo sforzo che esso può sopportare, oltre il quale perde le proprietà elastiche iniziali. Per il grafene il valore misurato è $\sigma_F = (130 \pm 10) \text{ GPa}$ [12], mentre l'acciaio inox 630 presenta un valore di soli 1.2 GPa.

La rigidezza k è la capacità posseduta da un corpo di opporsi alla deformazione elastica provocata da una forza applicata F . In generale il termine rigidezza dovrebbe essere usato quando si parla di una struttura, mentre nel caso di un materiale si parla di rigidità.

$$k = F / \delta$$

Con δ la distanza del punto di applicazione della forza dal punto iniziale di equilibrio. Per il grafene è stato misurato un $k = (340 \pm 50) \text{ N/m}$ [12].

Nella Figura 1.9 sono visibili i grafici comparativi di alcune delle proprietà elencate in questi primi paragrafi, come il modulo di Young, la mobilità elettronica e la conducibilità termica, a

dimostrazione di come il grafene possa essere un ottimo possibile sostituto dei materiali ora in uso.

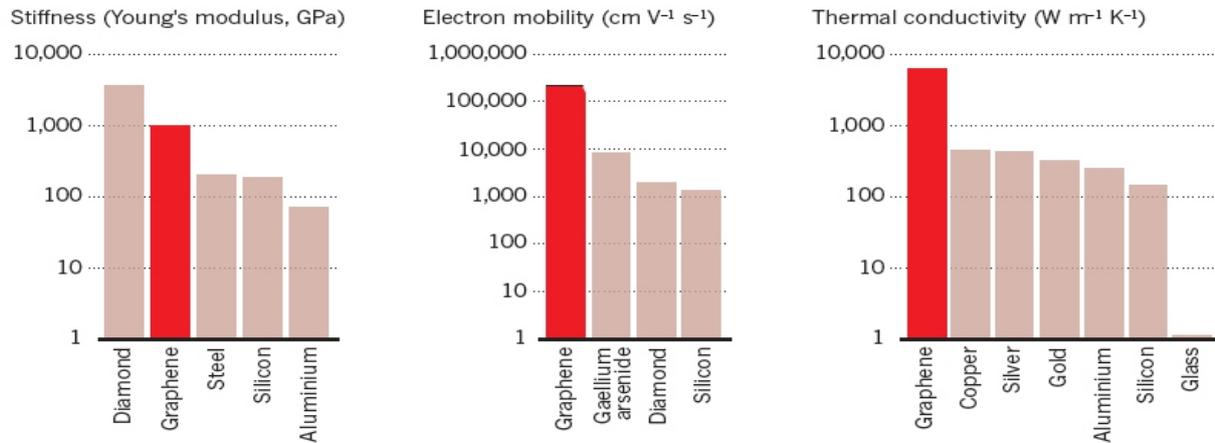


Fig. 1.9: Grafici comparativi delle proprietà fisiche del grafene con i relativi migliori materiali in uso [19]

1.4.4 Proprietà Optoelettroniche

Il grafene, pur possedendo lo spessore di un solo atomo, risulta visibile anche con un al microscopio ottico. Ciò è dovuto al fatto che esso è in grado di assorbire una frazione significativa di luce bianca incidente pari a $\pi\alpha = 2.3\%$, dove $\alpha \approx 1/137$ costante di struttura fine. Di conseguenza il coefficiente di trasmissione del grafene è circa il 98% della luce incidente indipendentemente dalla lunghezza d'onda nell'intervallo tra i 200 ed i 2300 nm [15]. Questa elevata trasparenza, insieme alle altrettante buone proprietà elettriche e meccaniche, lo rendono un ipotetico ottimo materiale per poter rimpiazzare l'ossido di indio-stagno (ITO) nella produzione di dispositivi optoelettronici, nello specifico come elettrodo trasparente.

Non solo il grafene ha una migliore trasmittanza, che è costante al variare della lunghezza d'onda utilizzata, come mostrato in Figura 1.10, ma è anche più resistente e flessibile. Inoltre, l'ITO è estremamente costoso a livello di produzione, principalmente a causa della rarità dell'indio.

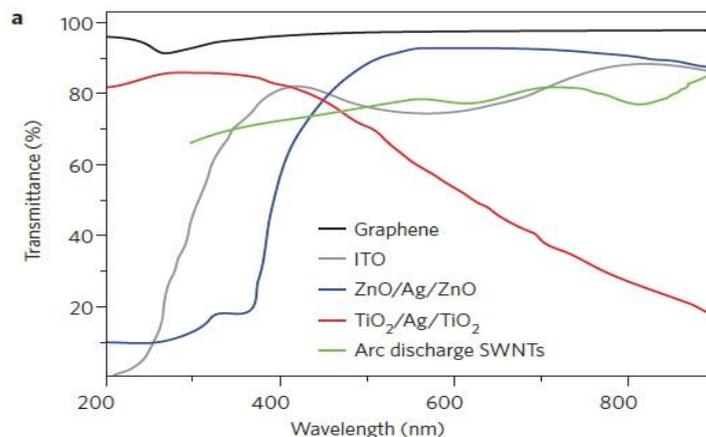


Fig. 1.10: Grafico comparativo della trasmittanza del grafene con i migliori materiali attualmente in utilizzo [19]

1.5 Possibili impieghi del Grafene

Il grafene, definito da molti ricercatori come il materiale della prossima era, può essere impiegato in una vasta gamma di settori.

Una delle prime applicazioni indagate con successo è la preparazione di nano composti polimerici per i quali si osservano gli straordinari miglioramenti di diverse proprietà come la conducibilità elettrica, la stabilità termica il modulo elastico o la resistenza alla trazione, in seguito all'inserimento nella matrice polimerica di grafene o altre nano strutture basate sul grafene [16].

In campo elettronico, il grafene è sfruttato per la sua alta mobilità elettronica, per produrre transistor ad effetto di campo (FET) che possano operare ad alte frequenze. Inoltre il grafene sintetizzato sulla *Si-face* di carburo di silicio SiC è stato utilizzato per fabbricare un FET che ha fatto registrare un valore di frequenza di *cutoff* di 100 GHz con un gate di 240 nm, superando le attuali prestazioni di FET a base di silicio con gate della stessa lunghezza. [17]

Data la sua alta trasmittanza, il grafene può essere impiegato nel campo fotovoltaico e nelle celle solari. Nel gennaio 2014, una cella fotovoltaica al grafene, in combinazione con perossido di titanio e perovskite, ha segnato il valore di efficienza pari a 15.6%, un record per questo tipo di celle, andando a superare anche le celle ottenute dall'unione di silicio e grafene [18]

Il grafene potrà essere sfruttato anche nella vita di tutti i giorni attraverso l'utilizzo di *smartphone* con *touch screen* contenenti grafene. Non a caso molte delle più grandi industrie tecnologiche hanno già iniziato ad interessarsi alle potenzialità del grafene ed hanno registrato un gran numero di brevetti di tecnologie a base di grafene.

Un ultimo motivo per concentrarsi sul grafene è la possibilità che solo questo materiale può donare, ovvero, la capacità di poter elaborare dispositivi elettronici flessibili e pieghevoli.

Capitolo 2

Produzione e Sintesi del Grafene

Sebbene il grafene abbia delle ottime proprietà e un innumerevole serie di possibili campi di sviluppo in cui poterlo sfruttare, gli scienziati ed i ricercatori devono fronteggiare il grande problema che è la produzione del SLG (*single layer graphene*) e del FLG (*few layer graphene*). Purtroppo non si è ancora raggiunto un metodo di produzione ottimale e con una riproducibilità costante, per cui nemmeno trasportabile per una produzione su scala industriale che possa dare del grafene di ottima qualità, senza buchi e crepe o ulteriori impurità come la presenza di nanoparticelle o di composti amorfi.

In questo capitolo andremo ad analizzare alcuni dei metodi utilizzati per la sua produzione, soffermandoci maggiormente sulla tecnica CVD (*Chemical Vapour Deposition*) che ho potuto vedere direttamente in prima persona presso il CNR di Bologna, più precisamente nei laboratori dell'Istituto di Microelettronica e Microsistemi.

2.1 Esfoliazione Meccanica: Scotch Tape

Questa particolare quanto semplice tecnica permise ai due fisici vincitori del premio Nobel Andre Geim e Konstantin Novoselov di ricavare uno strato di grafene partendo da della grafite pirolitica altamente orientata HOPG. Dopo aver rimosso il primo strato di grafite, solitamente ossidato e contaminato dall'esposizione con l'ambiente, utilizzando un pezzo di nastro adesivo, da cui la tecnica prende il nome, si vanno letteralmente a strappare degli strati di grafite. Ottenuti questi primi strati di materiale esfoliato sul nostro nastro adesivo, questo viene premuto nuovamente contro un altro pezzo di *scotch-tape* per strappar ulteriori strati. Tale procedimento deve essere ripetuto per una ventina di volte per arrivare ad aver uno spessore di pochi atomi fino ad arrivare ad ottenere il singolo *layer* di grafene.

Tutto ciò è possibile grazie all'intensità della forza di legame tra un piano di grafene e l'altro nella grafite, questa debole forza di van der Waals con energia di circa 2 eV/nm^2 , rende la grafite facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute nell'ordine dei 300 nN/mm^2 [3].

I *flake* risultanti sono stati poi trasferiti su di un wafer di silicio provvisto di uno strato di ossido di silicio. La scelta di questo particolare substrato è dovuta sia per il fatto che sono largamente utilizzati in campo elettronico, come per le tecnologie CMOS, sia perché è stato dimostrato che su wafer di silicio con uno spesso dell'ossido di 90 nm e di 300 nm è possibile osservare direttamente al microscopio ottico, con luce verde, anche singoli *layer* di grafene i quali si assume abbiano uno spessore di 0.34 nm [38].

Questa tecnica garantisce il miglior tipo di qualità cristallina e di purezza e tali cristalli esibiscono le migliori caratteristiche elettriche e meccaniche, non a caso è in questo semplice modo che spesso si producono cristalli di grafene ideali che andranno poi utilizzati per esperimenti e attività di laboratorio. Purtroppo, però, questo metodo di lavorazione non è

trasportabile su scala industriale e la dimensione dei *flake* è dell'ordine dei micron con una grande discontinuità.

2.2 Esfoliazione Chimica

2.2.1 Esfoliazione con Solventi e Soluzioni Acquose

Se da una parte abbiamo visto che l'esfoliazione meccanica produce cristalli di ottima qualità, dall'altra abbiamo potuto constatare che si tratta di un processo non trasportabile su scala industriale; l'esfoliazione chimica, invece, permette di aver il vantaggio della scalabilità potendo quindi ottenere grandi quantità di cristalli, seppur sempre di ridotte dimensioni poiché siamo nell'ordine di grandezza di pochi micron, ma dall'altra parte questi processi permettono solo un scarso controllo sul numero di strati e ciò si traduce in una soluzione con un'elevata polidispersità (caratteristica di un polimero nell'aver non tutte le proprie macromolecole dello stesso peso molecolare).

La grafite può essere esfoliata in un ambiente liquido ed il procedimento prende il nome di esfoliazione in fase liquida. Tale processo generalmente avviene in tre fasi: dispersione in solvente, esfoliazione e "purificazione".

Il principio fisico dietro a tale procedimento è pressoché identico per i diversi metodi che seguono e consistono nella dispersione di grafite o polvere di essa nella nostra soluzione, la quale deve essere preparata in maniera tale che abbia un'energia superficiale simile a quella della grafite (circa 53 mJ/m^2 [20]), poiché una minor differenza di energia di superficie tra solvente e grafite rende più facile l'esfoliazione avendo questa un minor costo energetico di attivazione, con conseguente aumento di cristalli esfoliati, ed una volta ottenuta la dispersione, il processo di ricombinazione sotto forma di grafite non è più favorito, lasciando così isolati i *flake* in sospensione; altrimenti, come mostrato in Figura 2.1, se il solvente non è ottimale i foglietti di grafene si andranno a riattaccare. Il liquido potrà andare a intercalarsi tra i diversi piani di grafene grazie alla sonicazione della grafite: tecnica che utilizza le onde sonore, in particolare ultrasoniche, attraverso vibrazioni meccaniche amplificate sfruttando corrente elettrica ad alta frequenza. La sonicazione permette quindi il distacco dei singoli fogli di grafene, che trovandosi in un solvente con le caratteristiche sopracitate, tendono a rimanere sospesi piuttosto che riaggangiarsi. Al termine del processo, che può durare diverse ore, i frammenti residui di grafite e il materiale di scarto, vengono eliminati attraverso un procedimento di centrifugazione.

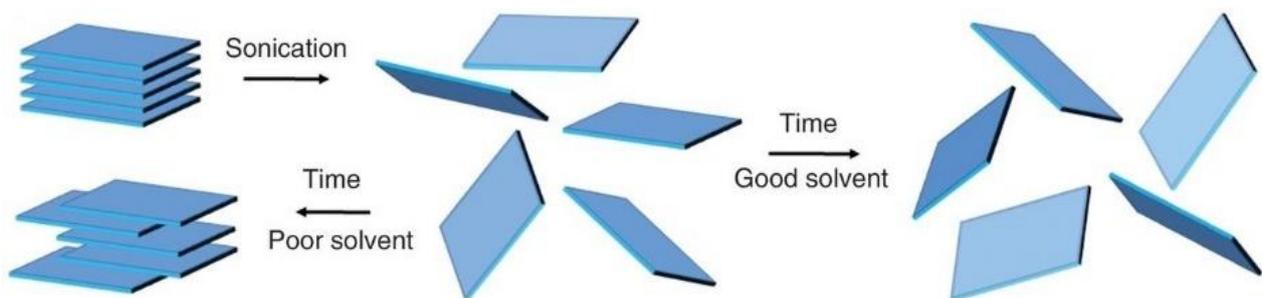


Fig. 2.1: Illustrazione schematica del processo di esfoliazione in fase liquida [23]

Solventi con una miglior tensione superficiale per questo scopo possiedono un valore di circa 40 mJ/m^2 e quelli più spesso utilizzati come solventi sono l'N-Metil-Pirrolidone (NMP) o la Di-Metil-Formammide (DMF). Purtroppo però questi presentano alcuni svantaggi come l'essere tossici per alcuni organi ed il loro elevato punto di ebollizione, maggiore di 450 K , rende difficile la loro rimozione dopo l'esfoliazione. Altri solventi usati con un punto di ebollizione minore sono: acetone, isopropanolo, cloroformio.

L'acqua, il solvente naturale, non può essere usata, o meglio non è così conveniente usarla, in quanto possiede una tensione superficiale fin troppo elevata, ma è possibile ridurre tale valore sfruttando soluzioni di surfattanti. Purtroppo la resa non è comunque paragonabile all'esfoliazione tramite solventi [20].

2.2.2 Esfoliazione tramite Intercalanti

Al posto dei solventi sopracitati è possibile anche utilizzare degli intercalanti, vale a dire delle specie atomiche o molecolari che vanno ad intercalarsi tra i diversi piani della grafite. Un esempio possono essere alcuni metalli alcalini, i quali hanno un raggio ionico più piccolo della distanza interplanare tra i *layer* di grafite.

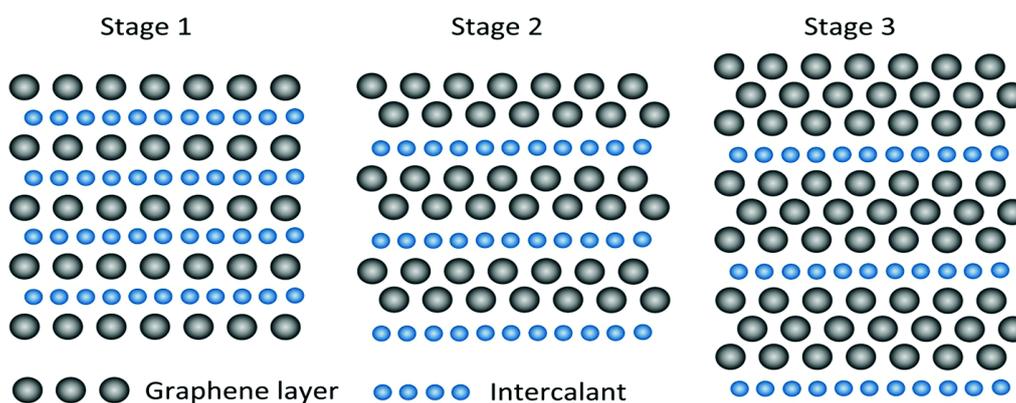


Fig. 2.2: Rappresentazione in sezione di diversi GIC con diversi indici di staging [21]

Gli intercalanti sono tipicamente caratterizzati da un indice di *staging* m che corrisponde al numero di *layer* di grafene compresi fra due strati di intercalante. Ad esempio un 3 GIC (*Graphite intercalation compound*) avrà tre *layer* di grafene adiacenti tra due strati di intercalante, come mostrato meglio in Figura 2.2. Il processo di intercalazione aumenta la distanza tra due diversi piani della grafite, specialmente gli intercalanti con un indice m basso, andando quindi a diminuire la forza di van der Waals che c'è tra di essi.

K-, Rb- e Cs-GIC hanno una distanza interplanare di circa $0.53\text{-}0.59 \text{ nm}$, mentre intercalanti più grandi, come il dimetilsolfossido, danno un valore di circa 0.9 nm . Si ha quindi un aumento della distanza interplanare, che normalmente risulta essere circa 0.34 nm , da 1.5 fino a circa 3 volte maggiore [21].

A conseguenza di ciò il processo viene a volte definito erroneamente spontaneo, in quanto la bassa energia di attivazione necessaria non richiede sonicazione, uno dei vantaggi di questo procedimento, evitando di poter portare ulteriori traumi meccanici al grafene. E' comunque necessario dare energia meccanica al sistema, solitamente tramite mescolamento. Purtroppo molti intercalanti tendono ad ossidarsi a contatto con l'aria e chiedono quindi un ambiente controllato e questo è uno dei motivi per cui questo procedimento non è possibile

trasportarlo su scala industriale. Tuttavia, recentemente è stato riportato che il cloruro ferrico FeCl_3 , intercalante per *few-layer graphene*, è stabile a contatto con l'aria per un intero anno.

2.2.3 Esfoliazione a partire da Ossido di Grafite

Un ulteriore procedimento di esfoliazione chimica in fase liquida può essere effettuato sostituendo la normale grafite usata nei metodi precedenti con dell'ossido di grafite, un materiale avente la stessa struttura lamellare della grafite nel quale però alcuni atomi di carbonio presentano legami con ossigeno sotto forma di idrossili o di carbonili (più raramente epossidi e carbossili). La presenza di questi composti a base di ossigeno fa sì che la distanza interlamellare aumenti a causa dell'ingombro sterico, facendola quasi raddoppiare (0.74 nm) dopo 24 ore di ossidazione [1].

Il primo ad investigare su questo metodo fu Brodie nel 1859, il quale ossidava la grafite in presenza di clorato di potassio KClO_3 e fumi di acido nitrico HNO_3 . Tale tecnica fu perfezionata da Hummer, nel 1958, abbandonando l'utilizzo di KClO_3 , rendendo il processo più rapido e sicuro, poiché il KClO_3 favoriva la creazione del diossido di cloro ClO_2 che poteva decomporre esplosivamente in ossigeno e cloro. In Figura 2.3 è possibile avere uno schema di come avvenga il procedimento dopo le migliorie apportate da Hummer.

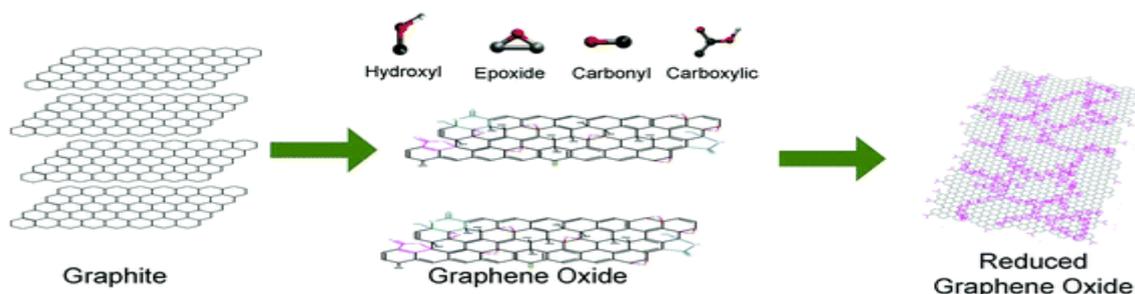


Fig. 2.3: Sintesi e riduzione del GO [21]

I gruppi epossidici e carbossilici rendono la superficie dell'ossido di grafite idrofilica (al contrario di quelle idrofobiche del grafene). Se immerso in acqua, l'ossido di grafite si "scioglie" facilmente, anche per la grande distanza a cui si trovano i suoi piani, che rende facile per le molecole d'acqua infiltrarsi tra i piani senza la necessità di dover fornire grandi quantità di energia attraverso la sonicazione. Purtroppo, però, la presenza di molecole d'acqua porta ad uno degli svantaggi di questo processo chimico aggressivo, ovvero, la distruzione della rete dei legami sp^2 per favorirne appunto l'introduzione.

Il risultato finale, l'ossido di grafene, risulta esser isolante e si presenta quindi la necessità di scindere i legami tra ossigeno e carbonio per ottenere le proprietà del grafene che sono di nostro interesse. La sua riduzione può avvenire sia attraverso metodi di riduzione di tipo chimico (mediante idrazina, idrochinone, sodio boro idruro o anche vitamina C) che con metodi termici o UV che hanno prodotto materiali con conducibilità nell'ordine dei 10^2 S/cm, con un valore massimo di 1314 S/cm [18].

La presenza di ossigeno rimane comunque fin troppo elevata per poter considerare i cristalli finali come "puri", per cui questo non può essere un processo adatto al nostro scopo, ma ciò

che si ottiene può trovar sbocchi di applicazione nel campo farmacologico e medico, come nella produzione di biosensori.

2.3 Sintesi Epitassiale su carburo di silicio

Le sintesi fisiche, a differenza di quelle chimiche, non prevedono l'esfoliazione di grafite per arrivare al singolo strato di grafene, ma bensì inducono la crescita del cristallo stesso attraverso reazioni ad alta temperatura con l'utilizzo di precursori.

Una di queste tecniche fisiche sfrutta il carburo di silicio SiC, una struttura cristallina composta da atomi di silicio che formano quattro legami covalenti singoli con altrettanti atomi di carbonio. Questi possono aver diverse celle elementari, ma le più utilizzate sono la 4H-SiC e la 6H-SiC. Entrambe possiedono una cella primitiva di tipo esagonale e contengono rispettivamente 4 e 6 SiC *bilayer* con un diverso ordine di strati impilati: ABCB per il 4H e ABCACB per il 6H, rappresentate nella figura 2.4.

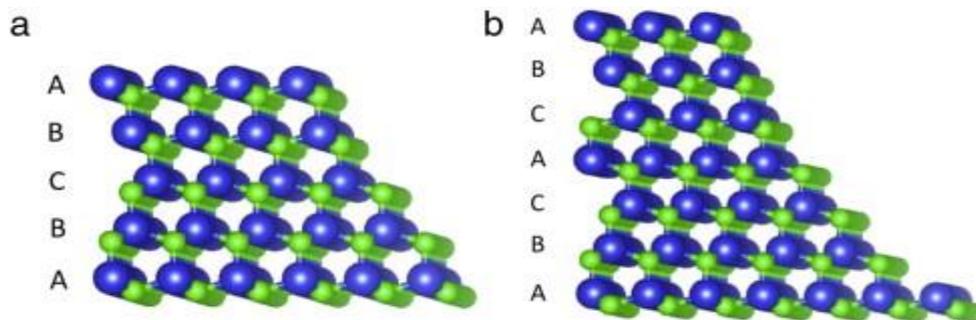


Fig. 2.4: Celle primitive di 4H-SiC (a) e 6H-SiC (b). Le sfere blu indicano atomi di silicio e quelle verdi atomi di carbonio. [24]

Un impilamento di un solido cristallino consiste generalmente nel prendere un primo strato di atomi del cristallo ponendo le sfere su un piano nel modo più compatto possibile (strato A). Costruiamo ora, sopra a questo primo strato, un secondo strato compatto di sfere in modo tale che ciascuna sfera sia in contatto con tre sfere sottostanti, ed unendo i centri di queste quattro sfere si ottiene un tetraedro. Per fare questo basta semplicemente porre le sfere al di sopra degli interstizi triangolari. Notiamo che solo la metà di questi interstizi viene riempita (strato B). Per quanto riguarda ora il terzo strato siamo di fronte a due possibilità:

- Le sfere possono essere poste in corrispondenza di quelle del primo strato ed in questo caso le sfere del terzo strato si troveranno esattamente al di sopra delle sfere del primo strato (strato A);
- Le sfere possono altrimenti essere poste in corrispondenza degli interstizi vuoti del primo strato e non occupati dal secondo strato dando origine ad un nuovo tipo di strato (strato C).

Nel caso del SiC, per sfere si intende l'atomo di silicio legato ad un atomo di carbonio.

Il processo di crescita del grafene consiste in una prima pulizia del substrato in condizioni di alto vuoto (10^{-10} Torr) a temperature intorno agli 800 °C in un ambiente contenente disilano Si_2H_6 esponendolo direttamente ad un flusso di atomi di silicio, per rimuovere eventuali zone

del cristallo ossidate [22]. Successivamente, andando ad alzare la temperatura fino a superare i 1000 °C, in un ambiente di argon per tempi da uno a venti minuti, si avrà la sublimazione del silicio e sullo strato superiore del substrato ci sarà un'abbondanza di atomi di carbonio che si andranno a ricombinare in una struttura a nido d'ape formando appunto uno strato di grafene. Il processo però non è autolimitante per cui sarà possibile trovare aree con un diverso spessore ad indicare la presenza di due o più strati di grafene. Inoltre, circa il 30% di esso è legato al silicio con legami covalenti e di conseguenza non si avranno le stesse proprietà elettroniche del grafene teorico.

Un altro fattore degno di nota nella crescita di grafene su SiC è su quale faccia terminante si stia lavorando, se Si- o C- terminante. Infatti, il tasso di crescita dipende dalla specifica struttura cristallina: una *C-face* (000 $\bar{1}$) darà larghi domini *multylayer* dell'ordine di circa 200 nm con un disordine rotazionale, mentre una *Si-face* (0001) darà dei domini piccoli compresi fra circa 30 e 100 nm [21].

Il grafene prodotto si trova già quindi a stretto contatto e direttamente legato con un possibile substrato finale, non a caso vi sono molti componenti elettronici e transistor a base di SiC, motivo di interesse per molte industrie, ma ciò si tramuta anche in una difficile applicazione di tale grafene su altri substrati, anche per via del forte legame covalente che lega il grafene al silicio. Ulteriori svantaggi sono l'alto costo e le relative piccole dimensioni se comparate ai wafer di silicio.

2.4 Chemical Vapor Deposition

La deposizione chimica da vapore (*Chemical Vapor Deposition* o CVD) è una tecnica di sintesi che permette di ottenere su supporto solido un deposito del materiale desiderato a partire da un precursore molecolare, introdotto in forma gassosa e che si decompone sulla superficie del substrato. Il trasporto del precursore nella camera di reazione, dove sia la pressione sia la composizione sono controllate e mantenute costanti, avviene mediante l'uso di un gas di trasporto (ossigeno, argon, idrogeno, azoto), grazie al quale vengono poi allontanati dal sistema anche i prodotti di decomposizione gassosi. Spesso si usano substrati che hanno un effetto catalitico, permettendo di decomporre il precursore a temperature inferiori, e in tali processi, sono riscaldati a temperature comprese tra 500 °C e 1000 °C [25]. Nel nostro caso, CVD incentrata sulla crescita di grafene, i gas precursori sono idrocarburi ed il substrato catalitico è generalmente rame o nichel che agiscono come catalizzatori per la dissociazione del metano. Tale substrato può essere utilizzato sia sotto forma di foglio o lamina sia sotto forma di schiume metalliche che permettono di ottenere strutture tridimensionali porose che potrebbero risultare idonee alla realizzazione di filtri con opportune proprietà e supercapacitori. Di particolare importanza è il controllo della temperatura nel punto in cui il campione si trova, poiché la temperatura a cui avviene il procedimento è prossima al punto di fusione del rame (1085 °C) e sebbene non raggiungano tale valore, il campione potrebbe comunque perdere la sua rigida struttura e collassare su stesso rendendo vano l'intero processo.

La CVD presenta il vantaggio di essere un metodo scalabile fino a livello industriale che consente la produzione di grandi quantità di grafene *monolayer* di elevata purezza e di grandi dimensioni, dell'ordine dei cm². Inoltre, a differenza dell'esfoliazione fisica tramite carburo di silicio, il grafene che si ricava può essere trasferito su qualsiasi altro substrato finale di nostro interesse e non limitando un suo utilizzo al solo silicio.

2.4.1 Procedimento

Dal rotolo di rame commerciale, tramite cutter o bisturi, si ritaglia un rettangolo di rame, cercando fin da subito di limitare il contatto diretto con il rame e ad introdurre il minor sforzo meccanico possibile. Questo perché pieghe o asperità sul rame si trasmettono al *film* di grafene che si andrà a creare sopra di esso, portando a possibili difetti di quest'ultimo.

La morfologia della superficie del rame ed eventuali contaminazioni possono attivare la sintesi del grafene sulla sua superficie. Una serie di lavaggi in acido acetico (CH_3COOH) e in acido nitrico (HNO_3) rimuoveranno rispettivamente lo strato superficiale di ossido di rame e un primo strato di rame metallico, riducendo la rugosità della superficie del foglio.

Il substrato viene quindi immerso nell'acido acetico per 3 minuti e risciacquato in acqua deionizzata e successivamente messo a bagno nella soluzione contenente HNO_3 per 10 secondi. Dopo un ulteriore risciacquo in acqua deionizzata subisce un nuovo lavaggio in acido acetico, sempre per 3 minuti, e un ultimo bagno in acqua deionizzata. Tramite una pistola ad azoto compresso si andrà ad asciugare il campione sempre evitando di arrecare eccessivi traumi.

Il rame viene poi ripiegato su se stesso per dargli la forma di una U rovesciata, a forma di arco, e vincolato ad una "navicella" in quarzo che fungerà da sostegno durante l'intero processo di sintesi. Il motivo per cui non si lasci il foglio laminare, ma si sia deciso di dargli questa particolare forma è per limitare al minimo le contaminazioni, poiché vi è la possibilità che del materiale che costituisce il tubo della fornace in cui avviene la sintesi o di residui dovuti ad altri esperimenti possano staccarsi dal tubo stesso e andar a contaminare il grafene in produzione. Infatti, come si vedrà più avanti, solo il grafene che si formerà sulla faccia inferiore, e protetta, verrà considerato per una successiva lavorazione, mentre quello sulla faccia esterna viene considerato sacrificale e inutilizzabile.

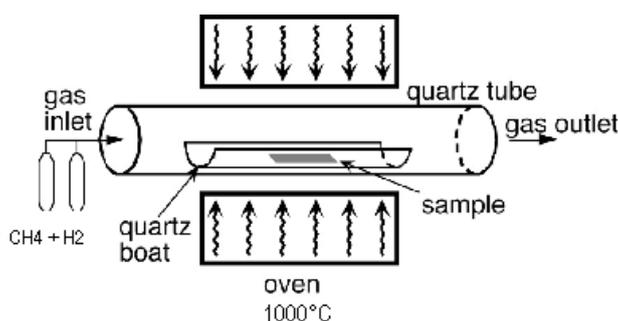


Fig. 2.5: Schema di una fornace per CVD: sulla sinistra sono evidenziate le linee di rifornimento dei precursori gassosi; sulla destra, in fondo al tubo in quarzo, avviene l'estrazione dei prodotti esausti della reazione

Sostegno e campione vengono poi inseriti all'interno del tubo in quarzo della fornace tubolare. Nella Figura 2.6 si può osservare una foto dal vivo della strumentazione attualmente in uso nei laboratori del CNR-IMM e nella Figura 2.5 viene mostrata schematicamente in sezione, essa è composta, oltre che dal tubo in quarzo, anche da: un sistema di riscaldatori tutto attorno al tubo, che riscaldano per effetto Joule; una condotta di immissione gas controllabile tramite software utilizzabile da terminale; un sistema di pompe per la realizzazione del vuoto all'interno del tubo ed uno di scarico per far defluire i gas immessi.

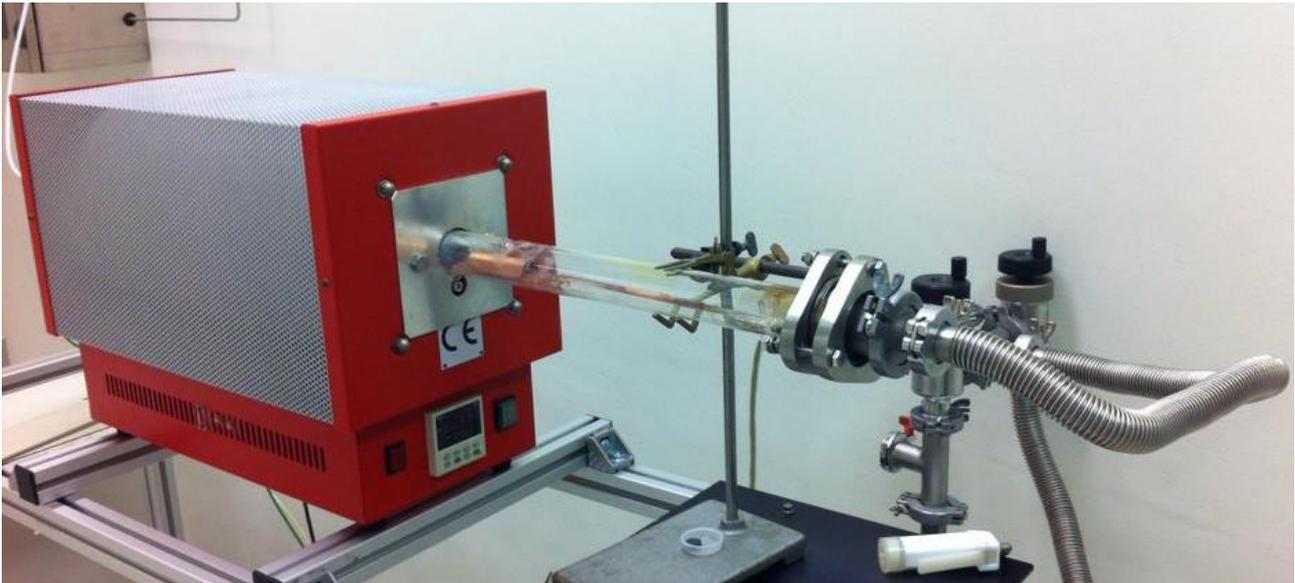


Fig. 2.6: Fornace CVD usata per la sintesi di grafene su rame e nichel. A sinistra vi è il forno, a destra il sistema di pompe per il vuoto e lo scarico gas ed all'interno del tubo è possibile vedere un campione di rame prima dell'inserimento.

Si procede quindi all'avvio del forno e all'introduzione di 1000 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) di argon per 10 minuti per effettuare una prima pulizia del tubo per rimuovere possibili residui di gas e umidità che andrebbero a compromettere l'esperienza. Successivamente si introduce 10 sccm di idrogeno e la pressione ridotta fino a raggiungere un valore indicativo di 0,1 Torr, a questo punto il campione viene posizionato nella zona di reazione e si esegue una rampa termica della durata di 60 minuti fino al raggiungimento di 1000 °C. Mantenendo la temperatura costante e sotto un flusso di 50 sccm di H₂ per 30 minuti, avviene uno dei passaggi più importanti: l'*annealing*, di cui si discuterà più avanti, a cui segue la deposizione vera e propria in un'atmosfera di idrogeno e metano CH₄, in un rapporto 10:1, per 10 minuti.

Purtroppo l'esatta cinetica di reazione di come realmente si passi da metano, o da altri idrocarburi generalmente utilizzati, al grafene è purtroppo ancora oggi materia di studio, ma si è comunque in grado di poter far delle ipotesi. Inizialmente si pensò che il metano, dopo esser arrivato in prossimità della superficie del rame, come mostrato in Figura 2.7, seguisse una serie di deidrogenazioni che portassero il CH₄ a perdere tutti gli atomi di idrogeno, avendo come prodotto finale il singolo atomo di carbonio. Purtroppo, però, queste quattro reazioni risultano endotermiche per il rame, a differenza del nichel per cui sono energeticamente favorite [31]. L'ipotesi più accreditata è che vi sia una prima formazione di composti del tipo (C_xH_y)_z i quali darebbe un ulteriore guadagno energetico [32] permettendo la deposizione.

In fine il campione viene estratto dalla fornace, che viene poi spenta, ed i flussi di idrogeno e metano interrotti ed il rame, ricoperto da uno strato di grafene, viene lasciato a raffreddare a pressione ambiente e sotto un costante flusso di argon.

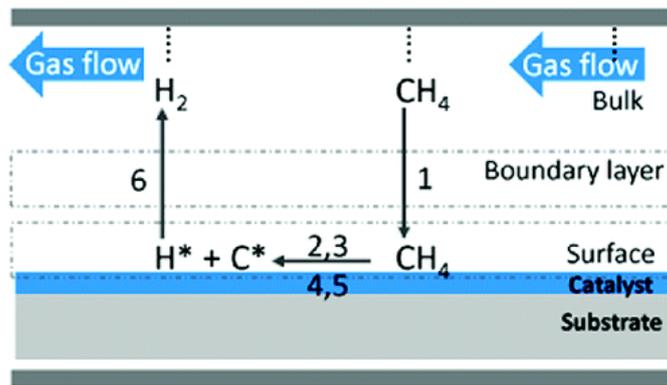


Fig. 2.7: Fasi del processo di deposizione: 1) Avvicinamento del precursore alla superficie del catalizzatore; 2) Assorbimento del metano; 3) Scissione della molecola; 4) Creazione dei nuovi legami; 5) Desorbimento scarti di reazione; 6) Allontanamento dell'idrogeno molecolare [35]

2.4.2 Solubilità del carbonio nel metallo di crescita

Nel procedimento appena descritto si è fatta menzione del processo di sintesi utilizzando un foglio di rame, ma anche altri materiali possono esser usati come catalizzatori per tale tecnica. Uno dei più comuni e largamente utilizzati è il nichel. La differenza principale con il rame si deve alla diversa solubilità del carbonio che nel Cu è trascurabile, mentre nel nickel risulta essere 0,9% alla temperatura di 900 °C [28]. Ciò significa che, durante la deposizione che avviene ad una temperatura in un cui la solubilità non è più trascurabile, circa 1 atomo su 100 di carbonio diffonde all'interno del bulk del nichel. Durante il raffreddamento, in cui la solubilità decresce con l'andamento della temperatura [33], gli atomi dissolti tornano a migrare verso la superficie del substrato portando carbonio indesiderato e rendendo il controllo della deposizione molto più difficile.

Risulta quindi di particolare importanza anche la velocità di raffreddamento del campione, come mostrato in Figura 2.8, poiché uno estremamente veloce porta solo ad una piccola precipitazione di carbonio sulla superficie, in quanto non ha tempo a sufficienza per riemergere completamente dall'interno del nichel; uno mediamente veloce da origine al grafene; mentre con uno lento non si avrà nulla in superficie poiché il carbonio è ormai diffuso in profondità nel bulk [29].

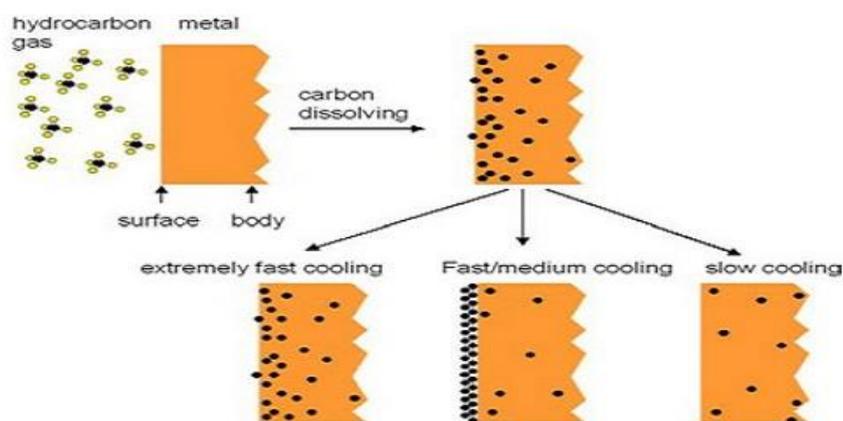


Fig. 2.8: Illustrazione della segregazione di carbonio su nickel con diversi tempi di raffreddamento [29]

Uno degli svantaggi di questo materiale è che gli atomi che riemergono possono andar a formar un ulteriore strato indesiderato durante il raffreddamento, portando a non aver più il singolo strato di grafene desiderato.

Nel rame, invece, la trascurabile solubilità che possiede anche a temperature elevate non permette alcun tipo di diffusione e l'intero processo di deposizione avviene in superficie. Inoltre, il primo strato di grafene che si forma ha anche un effetto auto-limitante annullando l'effetto catalitico del rame. Va comunque fatto notare che il grafene stesso può esser considerato un catalizzatore della reazione, ma è sicuramente meno efficace del rame. Si ha quindi un miglior e più facile controllo sul numero di *layer* finali.

2.4.3 Ruolo dell'idrogeno nel processo di sintesi

L'idrogeno ha un'importanza fondamentale nella tecnica CVD, non a caso è presente in tutti i suoi processi centrali. Seppur esso sia presente durante l'intera rampa termica, gli effetti che causa sono trascurabili fino a 850 °C ed è anche per questo che ci si è concentrati a temperature di circa 1000 °C per l'*annealing* [26] e la deposizione. Infatti, durante l'*annealing*, l'idrogeno favorisce l'eliminazione dell'ossigeno O₂ e di suoi altri composti contaminanti che potrebbero legarsi successivamente al carbonio andando a formare anidride carbonica CO₂.

Durante la deposizione, invece, l'H₂ svolge un duplice ruolo:

- E' co-catalizzatore nella formazione di una superficie di legami di specie (C_xH_y)_z richiesti per la crescita del grafene. E' stato, infatti, dimostrato che piccoli "grappoli" di carbonio siano più stabili rispetto al singolo atomo libero di carbonio, probabilmente ciò è dovuto alla bassa solubilità del carbonio nel rame [27].
- Di controllo della forma e delle dimensioni dei grani di grafene tramite *etching* dei "deboli" legami carbonio-carbonio.

I siti di nucleazione del grafene, il tasso di crescita e le dimensioni finali dei grani di grafene sono tutti influenzati dalla competizione fra questi due meccanismi.

Di fondamentale importanza sono anche:

- La pressione parziale dell'idrogeno stesso, che se risultasse insufficiente porterebbe a non veder alcuna crescita di grafene, in quanto l'attivazione del metano sarebbe termodinamicamente sfavorita ed appunto senza una certa quantità di H₂ non si attiverebbe;
- Il rapporto tra le pressioni di metano e idrogeno, poiché anche nel caso in cui vi fosse un diminuito dell'idrogeno, ma il rapporto CH₄/H₂ aumentasse, si avrebbe comunque un aumento del tasso di crescita del grafene. Un valore inferiore del rapporto, invece, porterebbe ad una minor densità di nucleazione, ma anche ad una miglior qualità del singolo foglio di grafene [27].

2.4.4 Il processo di trattamento termico del substrato di crescita

L'*annealing* è un trattamento termico che altera le proprietà fisiche e chimiche di un materiale incrementando la sua duttilità, riducendo la sua durezza, rendendolo più malleabile. L'intero processo avviene in tre stage: recupero, ricristallizzazione, crescita dei grani [34].

Il primo stage è il recupero e risulta essere un ammorbidimento del metallo attraverso la rimozione dei primi difetti lineari chiamati dislocazioni e degli stress interni che causa. Il

recupero avviene a temperature più basse dell'intero processo di *annealing* e prima dell'apparizione di un nuovo grano privo di stress. Il secondo stage è la ricristallizzazione dove nuovi grani liberi da stress si formano rimpiazzando quelli deformati. Consiste nel riscaldare il materiale campione fino alla sua temperatura di ricristallizzazione, mantenendo tale temperatura per un certo lasso di tempo, per poi lasciarlo raffreddare. Per ricristallizzazione di un metallo si intende la cristallizzazione che ha inizio a partire da una fase solida, tale trasformazione permette il cambiamento reticolare associato al passaggio di una certa temperatura. Finita la ricristallizzazione, i grani continuano a crescere di dimensioni dando luogo al terzo stage. Inoltre, l'intero processo di *annealing* viene effettuato in un'atmosfera di idrogeno proprio per rimuovere tutto l'ossigeno presente nel rame, riducendo il rame ossidato in rame metallico, come spiegato nel precedente paragrafo.

Durante le prime sintesi di grafene su rame si notarono *film* che presentavano buchi, zone *multilayer* ed altri difetti ed una delle possibili cause era l'irregolarità della superficie del rame che portava a siti di nucleazione e a crescite random di grafene incrementando la densità dei difetti. Queste irregolarità sono dovute al fatto che il rame è un materiale policristallino, ovvero che contiene differenti facce cristalline sulla sua superficie, ognuna con una diversa struttura reticolare locale. Fu successivamente dimostrato che la formazione di un grafene *monolayer* e privo di difetti dipende criticamente dalla struttura cristallina che il rame presenta, poiché essa influisce sulla deidrogenazione degli idrocarburi e sulla diffusione degli atomi di carbonio sulla superficie [30].

Tramite EBSD (diffrazione da retrodiffusione elettronica) è stato possibile scansionare la superficie del rame e sono stati classificati tre diverse strutture reticolari tramite indici di Miller: Cu(100) a facce quadrate; Cu(110) a facce rettangolari; Cu(111) a facce esagonali [30]; rappresentati in Figura 2.9. Quest'ultima risulta essere la più simile alla struttura del grafene e non a caso è stato dimostrato che è la miglior struttura a dar grafene *monolayer* e con il minor numero di difetti.

L'*annealing* serve proprio per fornire energia a sufficienza al cristallo per poter ridisporre parte degli atomi del cristallo seconda la disposizione di quelli del grano adiacente, quindi si ha un aumento dei domini dei cristalli che presentano una configurazione energeticamente più favorevole ed è stato notato che a temperature prossime ai 1000 °C, la struttura più favorevole è proprio quella a geometria esagonale, Cu(111), che risulta anche essere la migliore per la produzione del grafene.

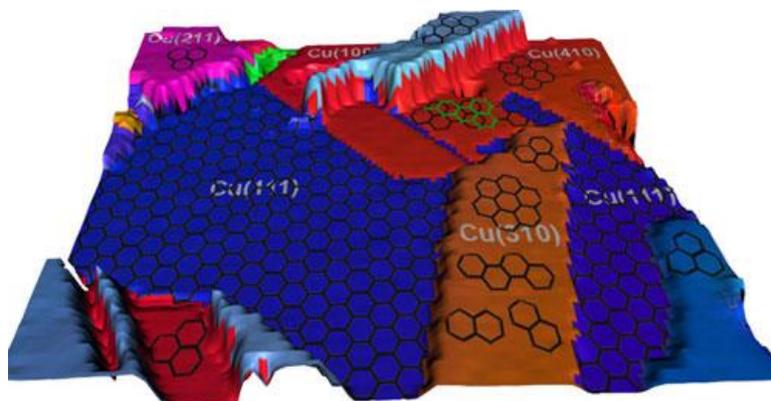


Fig. 2.9: Rappresentazione delle diverse superfici di un foglio di rame [30]

2.4.5 Caratterizzazione morfologica con il microscopio elettronico a scansione

Finito il processo di sintesi si passa alla caratterizzazione della qualità del materiale ottenuto utilizzando il microscopio elettronico a scansione (SEM) per analizzare la superficie del campione. Il funzionamento di un SEM è basato sull'acquisizione punto per punto dei segnali prodotti dall'interazione di un fascio di elettroni focalizzato e lo strato superficiale del campione. Questo passaggio è di fondamentale importanza per avere un feedback sull'attività di sintesi, potendo andare a verificare l'uniformità di ricopertura del substrato di crescita, la qualità cristallina del grafene prodotto, i possibili difetti presenti e dove siano presenti zone con un ulteriore strato sopra a quello di base.

Nella Figura 2.10-a è rappresentata l'immagine SEM della superficie del foglio di rame ricoperto dal grafene sintetizzato. Le zone a differente contrasto dell'immagine rappresentano i diversi grani cristallini di cui è composto il foglio di rame, che appaiono con differenti valori di intensità a seconda della loro differente orientazione rispetto alla superficie del campione. Il grafene, spesso solo pochi strati atomici, non è facilmente visibile, in particolare, se come in questo caso, è di spessore uniforme su tutta la zona investigata. Nella Figura 2.10-b è invece possibile notare regioni con un contrasto più scuro, corrispondenti a regioni nelle quali il film di grafene è composto da un maggior numero di *layers*. Nell'immagine sono evidenziate con delle frecce bianche anche due striature che sono il risultato di zone nelle quali il grafene è sollevato dal rame, probabilmente per un'increspatura nel foglio di grafene dovuta agli stress meccanici che si sono prodotti durante il raffreddamento del campione dopo la sintesi.

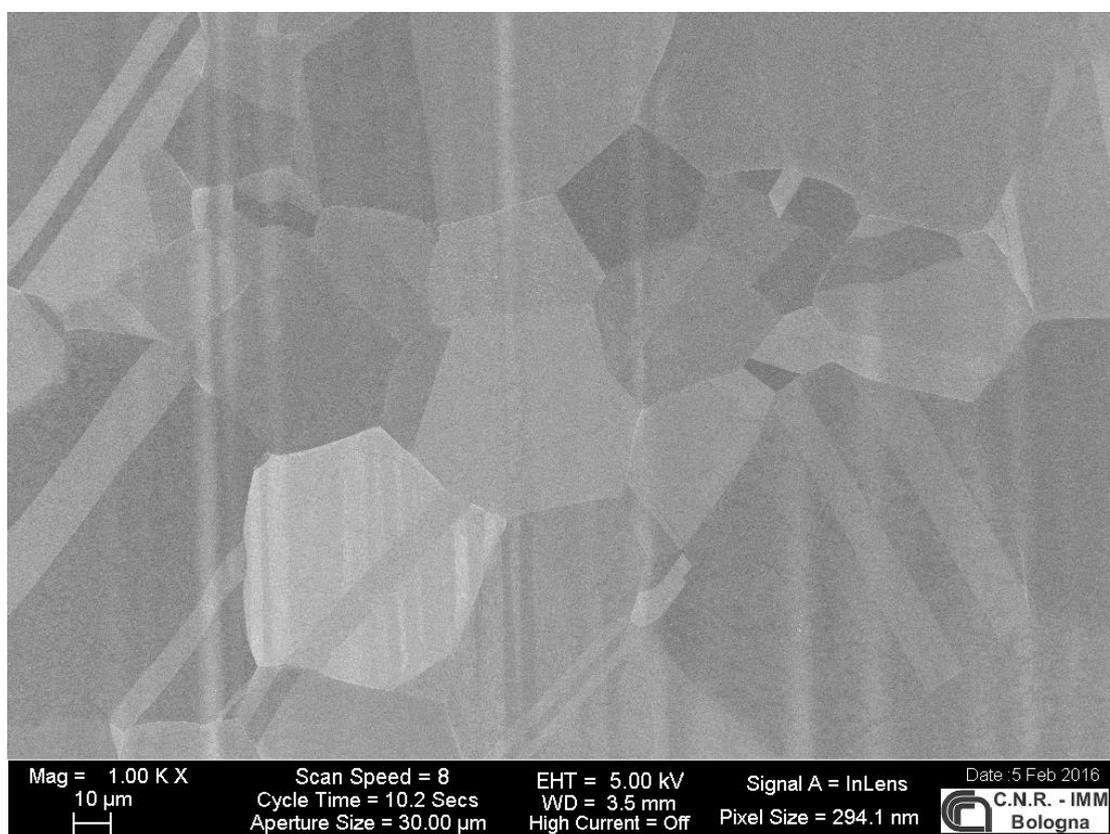


Fig. 2.10-a: Immagine SEM della superficie del foglio di rame ricoperta di grafene. Dettaglio della struttura policristallina del rame.

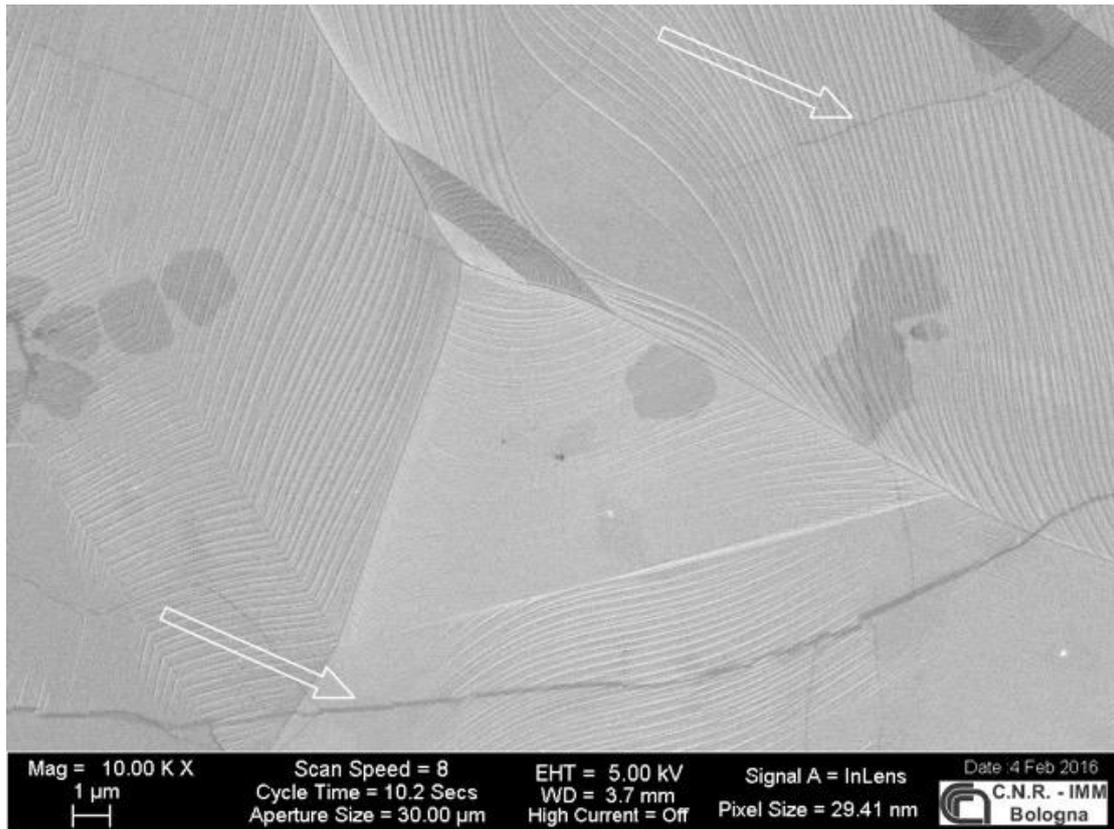


Fig. 2.10-b: Immagine SEM della superficie del foglio di rame ricoperta di grafene. Immagine di alcune zone del foglio di grafene con regioni più spesse (più scure)

Prima di andar a descrivere brevemente ulteriori imperfezioni nel film di grafene è bene far notare che vi si possono riscontrare anche delle particelle o del pulviscolo che si è semplicemente poggiato sopra il campione e, poiché non facente parte della struttura del grafene, non è da considerarsi appunto un possibile difetto in quanto verrà eliminato durante i vari lavaggi che avvengono nella procedura di trasferimento. La figura 2.11 mostra l'immagine SEM di una di queste particelle microscopiche di polvere sul film di grafene.

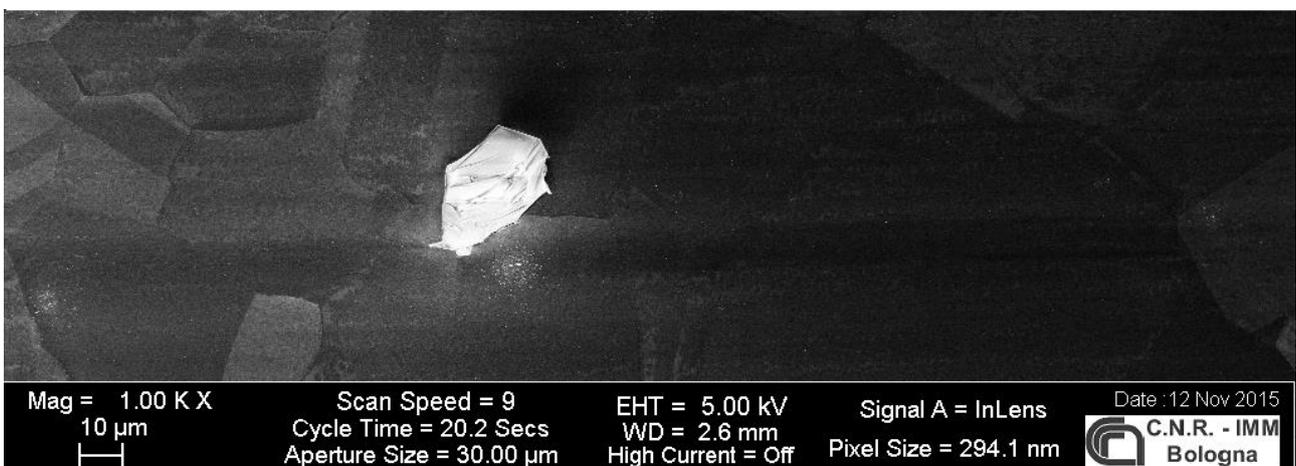


Fig. 2.11: Immagine SEM di una particella, probabilmente polvere, sulla superficie del grafene che ricopre il rame

Un reale difetto della sintesi sono invece le contaminazioni, spesso nanometriche, di materiale sulla superficie del grafene. Solitamente queste contaminazioni possono essere costituiti da composti a base di carbonio, non grafitizzato. In altri casi le pareti di quarzo del tubo possono rilasciare nell'atmosfera reattiva della fornace degli atomi di silicio che possono depositarsi sulla superficie del campione e nucleare in forma di nanoparticelle.

Nella Figura 2.12 e 2.13 è possibile vedere alcune di queste nanoparticelle nell'immagine SEM della superficie del campione dopo la sintesi. Nella Figura 2.12 oltre alle due particelle più grandi è possibile notare come tutta la zona attorno sia decorata da piccole nanoparticelle. Purtroppo la rimozione di queste nanoparticelle dopo la sintesi è particolarmente difficile, spesso infatti queste sono composte da miscugli di silicio, carbonio e rame, particolarmente resistenti alle procedure di risciacquo con solventi e di attacco chimico in soluzioni acide o basiche. Pertanto, per le applicazioni più delicate, le zone particolarmente contaminate vengono semplicemente eliminate. Spesso le nanoparticelle fungono da siti attivi durante la sintesi del grafene. Nella Figura 2.13 è possibile vedere una particella che ha nucleato la crescita di un *layer* aggiuntivo di grafene, visibile come la regione più scura, di forma dendritica, attorno alla particella.



Fig. 2.12: Immagine SEM di una nanoparticella sulla superficie del grafene sintetizzato

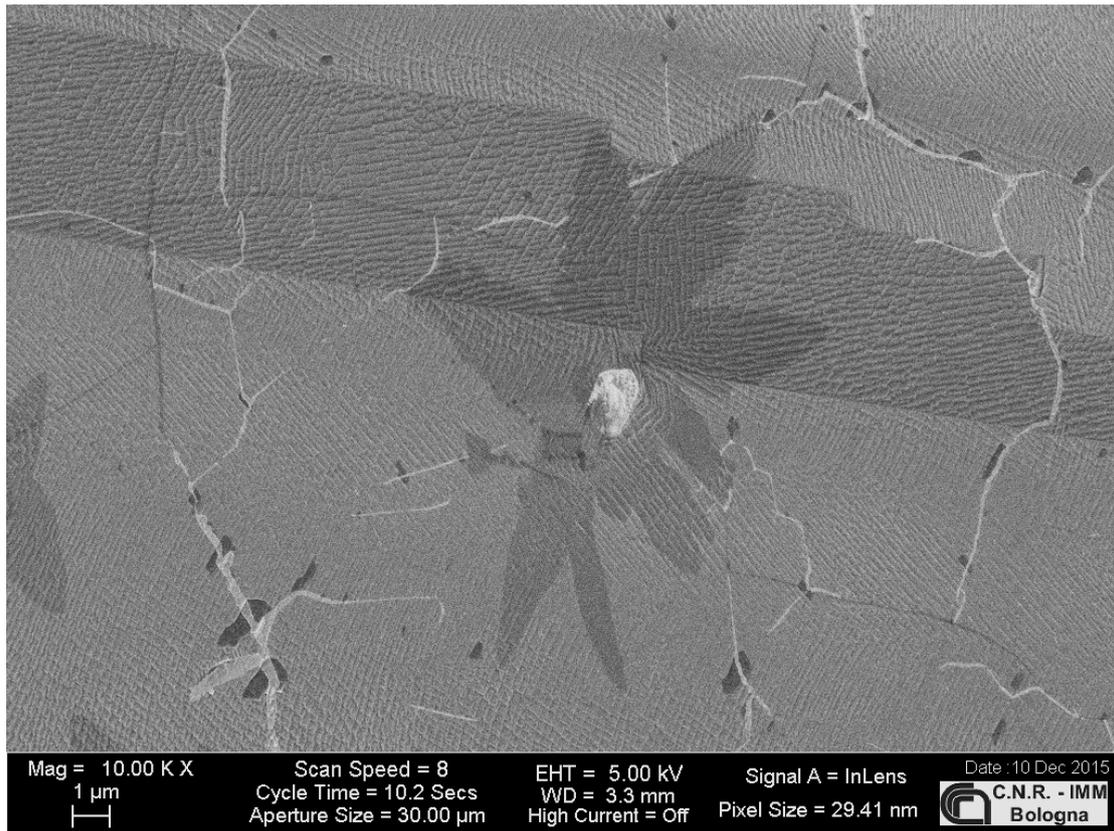


Fig. 2.13: Dettaglio della sintesi di un *layer* di grafene aggiuntivo nucleato dalla nanoparticella visibile al centro dell'immagine SEM

Capitolo 3

Trasferimento del Grafene sintetizzato

Il grafene non può essere utilizzato nello stato in cui si trova subito dopo la sintesi, come un film che ricopre il foglio di rame, per integrazioni su dispositivi elettronici, fotovoltaici e optoelettronici. Si presenta quindi la necessità di rimuovere il rame e trasferire il grafene su substrati opportuni con il minor danneggiamento possibile. La tecnica di trasferimento che si può ritenere classica per questo tipo di operazione si basa sull'utilizzo di un polimero sacrificale, il poli-metil-metacrilato (PMMA), che ha la funzione di sostegno meccanico per il grafene dopo che il rame sarà stato rimosso tramite un attacco chimico e successivamente trasferito sul substrato finale. Nei laboratori dell'IMM di Bologna ho seguito personalmente questa procedura di trasferimento, preparando campioni di grafene sintetizzato per CVD su substrati di silicio che verranno inviati ad altri laboratori con i quali sono attive collaborazioni. Inoltre ho anche preso parte alla messa a punto di una tecnica di trasferimento alternativa, nella quale il PMMA è sostituito da uno strato di ciclododecano, che sublima a temperatura ambiente senza lasciare residui sul grafene al termine della procedura e non richiede la rimozione con solventi organici come acetone o IPA. Vediamo nel dettaglio entrambe le procedure di trasferimento.

3.1 Trasferimento tramite PMMA

Completata la sintesi ci si è posti il problema di trovar un metodo semplice ed efficace per poter trasferire il grafene sintetizzato su di un substrato appropriato. Con questo scopo in mente si è provata la possibilità di trasferire grafene con l'aggiunta di un sottile strato, dell'ordine dei micrometri, di polimero. In mezzo alla lista di polimeri utilizzati, il PMMA è quello più largamente usato per via della sua disponibilità, trasparenza, facilità di utilizzo e variabile di viscosità [36].

La sottile membrana di grafene ha una trasparenza elevata ed una limitata resistenza meccanica e, dopo aver rimosso il rame tramite soluzione acida, si ritroverebbe a fluttuare in superficie e si potrebbe danneggiare andandosi a ripiegare su se stessa, attaccandosi alle pareti del becher o a rompersi a causa di possibili stress fisici dovuti ad increspature della superficie del liquido. Il PMMA si rivela quindi estremamente utile poiché preserva l'integrità del *layer* di grafene fornendo un supporto fisico in modo tale da evitare che il grafene possa andarsi a danneggiare durante il passaggio da rame a substrato. Lo svantaggio di questa procedura è che lo strato di polimero o fotoresist dovrà essere successivamente rimosso tramite processi chimici. Durante questi ulteriori passaggi sarà necessario mantenere sotto controllo con estrema attenzione la temperatura a cui si trova il materiale, poiché il PMMA a temperature superiori ai 150 °C si degraderà in catene polieniche e superati i 200 °C i polimeri degradati e quello residuo si degraderanno ulteriormente formando segmenti di diverse lunghezze, estremamente difficili da rimuovere tramite solventi organici [36].

La procedura di trasferimento è schematizzata in Figura 3.1 e consiste nella ricopertura del foglio di rame coperto di grafene con uno strato di polimero. Successivamente il rame viene rimosso con un bagno in una soluzione chimica in grado di dissolverlo, lasciando solamente il grafene ricoperto di PMMA a galleggiare nella soluzione. Il film di grafene e PMMA viene recuperato e adagiato sul substrato finale, dal quale verrà successivamente rimosso il polimero, lasciando il grafene sul campione.

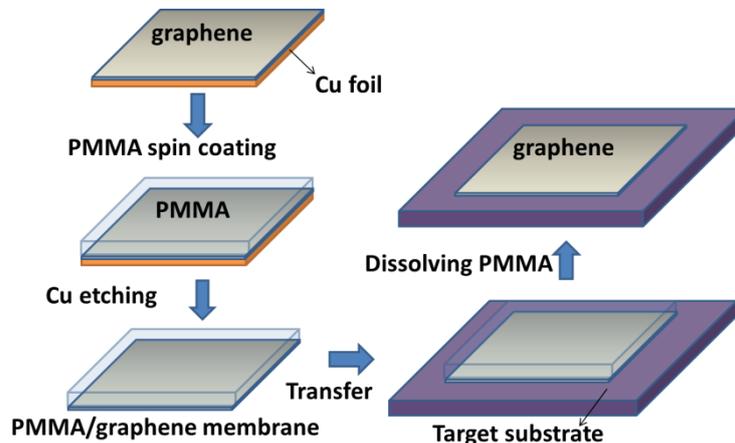


Fig. 3.1: Schema riassunti del processo di trasferimento del grafene con il PMMA

3.1.1 Procedimento

Si prende un wafer di silicio abbastanza grande da poter contenere il campione di rame ricoperto di grafene e, dopo averlo pulito con acetone e acido isopropilico (IPA), si va a fissare il campione, con il grafene di nostro interesse sulla faccia superiore, a questa “zavorra sacrificale” tramite nastro adesivo su tutti e quattro i lati, facendo in modo che il tutto aderisca bene e che quindi il PMMA non si possa andare ad infiltrare sulla faccia inferiore durante la sua stesura. Il wafer andrà poi messo in un forno o comunque riscaldato alla temperatura di 110 °C per 20 minuti per far rilassare la superficie del campione. Il PMMA verrà applicato tramite tecnica *spin-coating*, la quale sfrutta forti accelerazioni centrifughe per distribuire in maniera uniforme il polimero in soluzione una volta versato sopra il campione. A ciò segue un altro trattamento termico identico al precedente per far sì che la soluzione evapori e che rimanga solamente lo strato di PMMA. Si rimuove successivamente il campione ritagliandolo con un bisturi evitando stress meccanici.

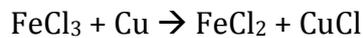
Si avrà quindi un foglietto di rame avente su di una faccia il *layer* di grafene di nostro interesse ricoperto da PMMA e sull'altra del grafene contaminato. Quest'ultimo deve essere eliminato in qualche maniera poiché esso ricopre e protegge lo strato di rame ed il processo di *etching* avverrebbe in tempi molto lunghi, in quanto la soluzione acida andrebbe ad attaccare il rame solo lateralmente e ci potrebbe essere il rischio che, una volta eliminato il catalizzatore, questo *layer* inutilizzabile di grafene si vada ad attaccare a quello soprastante.

Per eliminare il grafene cresciuto sulla faccia posteriore, prima di passare alla fase di *etching* del rame, si può procedere in diversi modi:

- Tramite un panno, sfregando delicatamente per rimuovere lo strato di grafene sul retro, ma in questa maniera si andranno a introdurre molti stress meccanici;
- Tramite un plasma in ossigeno. Nel caso in cui il flusso del plasma sia laminare e quindi possa anche andare in contatto con la superficie ricoperta dal PMMA, sarebbe opportuno fissare il campione ad un nuovo wafer di silicio sacrificale con del nastro adesivo come si aveva fatto in precedenza, ma lasciando scoperta ovviamente la faccia con il grafene da eliminare;

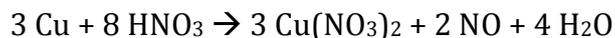
Il processo di *etching* del rame può essere realizzato con diverse soluzioni chimiche che presentano vantaggi e svantaggi specifici. Le diverse soluzioni normalmente utilizzate sono:

- Il ferro cloruro FeCl_3 diluito 1:10 in acqua, che però può portare alla produzione di contaminazioni metalliche di ferro e rame che si depositano sulla membrana di grafene modificando le sue proprietà ottiche e di trasporto elettrico [37]. La reazione tra il FeCl_3 e il rame è la seguente:

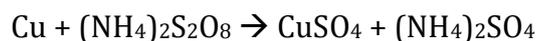


I residui metallici però possono essere parzialmente rimossi grazie ad un ulteriore passaggio che prevede di immergere il campione in una soluzione di acido cloridrico HCl diluito 1:10 in acqua;

- L'acido nitrico HNO_3 diluito 1:3 in acqua, che però porta alla formazione di monossido di azoto in forma gassosa che accumulandosi forma delle bolle sotto al film di polimero e grafene che possono portare stress meccanico e anche impedire la completa dissoluzione del rame in alcune zone. La reazione tra l'acido nitrico e il rame durante la dissoluzione è la seguente:



- Il persolfato di ammonio (PSA) nella concentrazione di 50 g/L di acqua che dovrebbe permettere di evitare di introdurre tutti i difetti elencati precedentemente e permettere comunque la rimozione del rame. Va però fatto notare che tale soluzione deve essere preparata sul momento in quanto perde efficacia con il tempo e potrebbe non completare l'azione di *etching*. La reazione tra il PSA e il rame è la seguente:



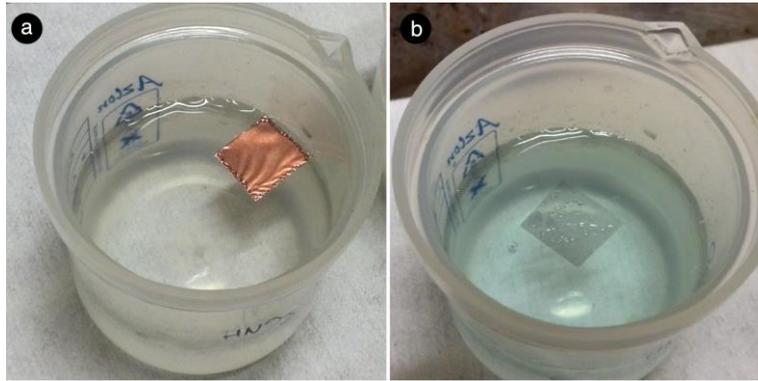


Fig. 3.2: Fase di *etching*: a) campione Cu/Grafene/PMMA sospeso in una soluzione di acido nitrico; b) campione Grafene/PMMA in sospensione al termine della fase di *etching*. Si nota come il rame abbia reagito anche dal cambio di colore della soluzione.

In tutti i casi si prepara un becher con la soluzione scelta e si lascia in sospensione il campione, con il PMMA rivolto verso l'alto, per un paio d'ore, comunque fino alla completa dissoluzione del rame. Nella Figura 3.2 si può vedere a sinistra il foglio di rame ricoperto di PMMA galleggiare nella soluzione di *etching*, mentre a destra il rame è completamente dissolto e a galleggiare nella soluzione resta soltanto il film di grafene ricoperto di PMMA.

Nel frattempo si procede alla preparazione del substrato finale: un wafer di silicio provvisto di uno strato di ossido di silicio. La preparazione del substrato prevede un primo lavaggio in acetone e uno in alcool isopropilico (ISO) alla temperatura di 50-60 °C entrambi per 5 minuti ed una esposizione ad un plasma di ossigeno, a 60 watt per 30 secondi alla pressione di 1 mBar, per rimuovere possibili residui organici e migliorare l'aderenza con il grafene aumentando l'idrofilicità della superficie del substrato.

Finito l'*etching* e preparato il substrato finale, si procede con il trasferimento del grafene+PMMA con un altro wafer di silicio, lavato sempre con acetone e alcool isopropilico, per spostare la membrana dalla soluzione acida in acqua deionizzata e poi con il wafer di Si/SiO₂ si effettua il pescaggio finale e si lascia ad asciugare diverse ore durante la notte. In questa fase è necessario evitare di introdurre stress meccanici alla membrana che può facilmente lacerarsi o ripiegarsi. Una delle problematiche di questo passaggio è la possibilità che piccole quantità di acqua rimangano intrappolate all'interfaccia tra il grafene e l'ossido di silicio rendendo il *layer* di carbonio non più perfettamente aderente, inoltre l'acqua rimasta può causare anche buchi sulla superficie del grafene durante i successivi passaggi nei quali si andrà a riscaldare il campione fino a temperature superiori ai 100 °C. Per poter risolvere questo problema si possono depositare una o due gocce IPA sul campione per "risciacquare l'acqua" in eccesso [39] e lasciare l'IPA che evaporerà più facilmente.

Si rende ora necessario eliminare lo strato di PMMA per completare il processo di trasferimento. Per prima cosa si riscalda il campione a 110 °C per 5 minuti per rilassare la superficie e distendere il PMMA in modo tale da migliorare l'adesione del grafene con il substrato. La rimozione del polimero avviene esponendo prima la superficie del campione a dei vapori di acetone, che rimuovono rapidamente la maggior parte del PMMA, poi

immersando direttamente il substrato in acetone freddo per 2 ore e 30 minuti per rimuovere i residui di polimero dalla superficie. Un risciacquo finale del campione in vapori di IPA e immersione in IPA bollente permette di rimuovere residui di acetone e di polimero.

3.1.2 Osservazione al SEM

Dall'analisi al SEM dei campioni trasferiti si può dare una prima stima di come il trasferimento sia avvenuto prima di passare a tecniche più raffinate d'analisi del campione, quali possono essere un'osservazione al TEM o tramite spettroscopia Raman di cui però questa tesi non tratterà. Nella Figura 3.3 si può vedere l'immagine microscopica al SEM del film di grafene sul substrato di SiO₂. Si vede chiaramente che il film di grafene non è continuo, ma presenta un certo numero di zone lacerate, dovute alle manipolazioni subite e possibilmente anche a dell'acqua che, rimasta intrappolata tra la membrana di carbonio ed il wafer in silicio, ha creato dei fori. Sebbene vi siano questi buchi, la presenza di nanoparticelle è minima ed il film di grafene è sufficientemente uniforme e non mostra né ripiegamenti in prossimità dei fori né isole *multylayer*, a testimonianza di un buon grafene trasferito.

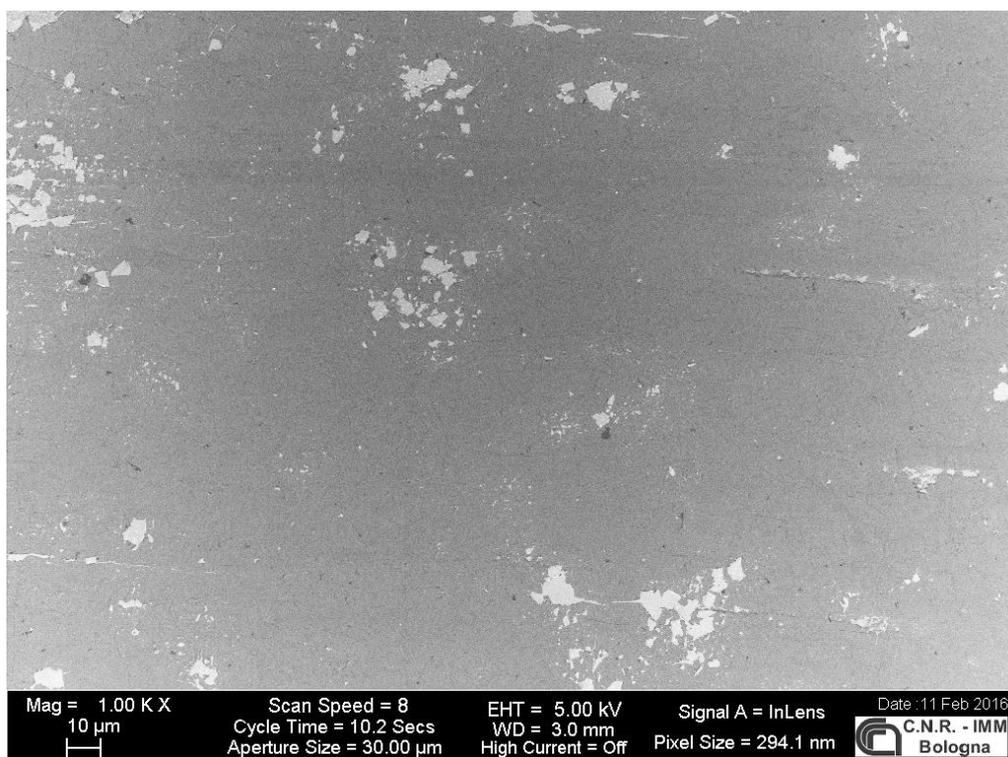


Fig. 3.3: Immagine al SEM di un film di grafene trasferito tramite tecnica PMMA su un substrato di SiO₂

La presenza di difetti nel trasferimento e contaminazioni è facilmente visibile da una caratterizzazione al SEM. La Figura 3.4 mostra un trasferimento "contaminato" su un substrato di SiO₂. In particolare le strutture più scure che decorano la superficie del film sono residui di polimero non completamente rimosse o che per qualche motivo hanno reagito formando composti particolarmente tenaci alle procedure di pulizia. La rimozione di questi residui è possibile tramite ulteriori passaggi, come ad esempio un *annealing* termico a 500 °C in un'atmosfera ossidante, cioè con gas come CO₂, O₂ od NO₂. In questa maniera, il PMMA

viene bruciato, mentre il grafene non viene particolarmente danneggiato durante l'operazione.

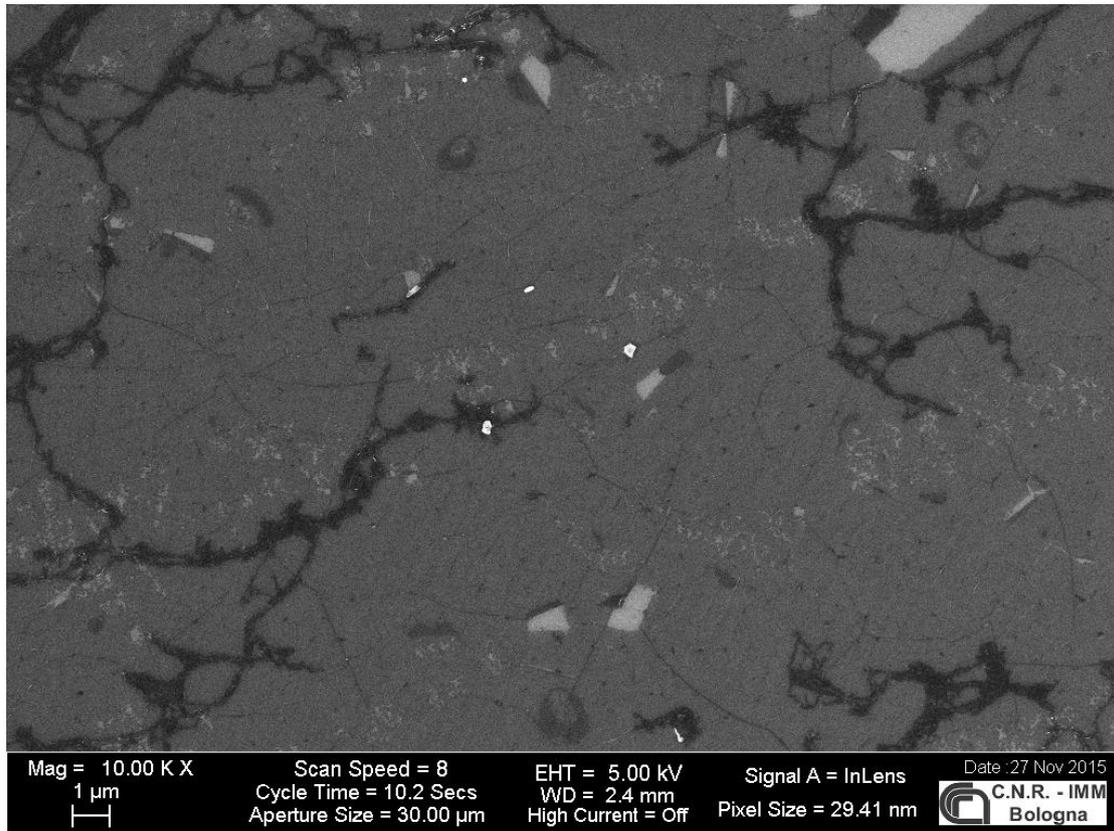


Fig. 3.4: Immagine al SEM di un campione di grafene trasferito tramite tecnica PMMA su un wafer di Si/SiO₂, nel quale è possibile vedere residui PMMA (zone più scure)

3.2 Trasferimento sperimentale tramite ciclododecano

In generale la tecnica di trasferimento tramite PMMA permette di ottenere buoni risultati e di avere quindi del grafene di buona qualità su una grande varietà di substrati. Purtroppo le contaminazioni di polimero spesso resistono alle procedure di pulizia e questi residui nanometrici cambiano sensibilmente le proprietà elettroniche del grafene trasferito [40]. A portare difetti ed ulteriori stress possono essere anche tutti i passaggi obbligatori e le manipolazioni che il campione deve subire per l'eliminazione del fotoresist. Oltre al PMMA altri polimeri sono stati utilizzati per tale scopo, ma anche tutti questi richiedevano dei successivi processi per la rimozione. Si presenta quindi la necessità di trovar un qualche tipo di procedimento che possa escludere l'utilizzo di solventi una volta trasferito il film di grafene sul substrato finale.

Il ciclododecano C₁₂H₂₄ è un idrocarburo ciclico che appare come un solido di colore bianco pallido composto da grandi cristalli traslucidi, ed è solubile in solventi aromatici e non polari, mentre è insolubile in solventi polari come l'acqua, diventando altamente idrofobico. Questo composto non tossico è solido a temperatura ambiente, ha una bassa densità (0.82 g/cm³ a 80 °C) e ha un'alta pressione di vapore (1.33 kPa a 100 °C). Grazie a queste caratteristiche il

ciclododecano sublima completamente a contatto con l'aria a temperatura ambiente [40] ed è quindi un possibile materiale utilizzabile per sostituire il PMMA nella fase di trasferimento. Sublimando all'aria si elimina completamente il problema della rimozione del fotoresist e si possono quindi evitare procedimenti extra ed ora superflui. La sua natura idrofobica non gli permette appunto di mescolarsi con l'acqua deionizzata utilizzata e favorisce il recupero del film dalla soluzione. Nel caso in cui si osservino successivamente dei residui è possibile favorire la rimozione degli stessi riscaldando il tutto a temperature superiori a 60 °C. Nel nostro caso il ciclododecano è stato preparato in una soluzione di cloroformio al 50% peso.

3.2.1 Procedimento

Il trasferimento con ciclododecano ripercorre i passaggi fondamentali della procedura di trasferimento con PMMA:

- La deposizione sulla superficie del grafene della soluzione tramite *spin-coating*, a 1500 rpm per 45 secondi, depositando due o tre gocce sulla superficie, con l'accortezza di effettuare il processo su campioni delle dimensioni finali desiderate e non sull'intero pezzo di rame uscito dalla sintesi, poiché campioni più piccoli aiutano la stesura del C₁₂H₂₄. Sempre sfruttando un pezzo di zavorra sacrificale di silicio sul quale attaccare il campione con del nastro adesivo per evitare che parte della soluzione possa andare a contatto con la faccia inferiore e successivamente rallentare o addirittura impedire completamente l'*etching*;
- La rimozione del grafene dal retro del rame con una delle tecniche precedentemente elencate per il PMMA, ma si tenga presente che il ciclododecano è molto più fragile del PMMA ed entrando in contatto con ulteriori superfici, potrebbe andarsi a staccare dal campione, rendendo quindi necessaria una nuova stesura tramite *spin-coating*. Inoltre, con un passaggio in plasma d'ossigeno è molto facile che si presenti tale necessità in quanto il ciclododecano sublimerà a causa della bassa pressione che si verrà a creare all'interno della macchina per la produzione del plasma;
- La rimozione del rame tramite *etching* ed il pescaggio con il substrato finale.

Completate le operazioni di trasferimento, per aiutare la sublimazione del ciclododecano si può riscaldare il campione a 60 °C o più.

3.2.2 Osservazione al SEM

Una volta finita la sublimazione e che la patina biancastra di ciclododecano sia completamente sparita da sopra al campione si potrà procedere alla caratterizzazione al SEM.

Da ciò che si può notare nelle immagini della Figura 3.5 è che, ovviamente, a differenza del PMMA non vi sia alcuna traccia o residuo del ciclododecano, a conferma di uno dei vantaggi di questa nuova tecnica sperimentale. Purtroppo, però, il film di grafene presenta molte più spaccature, seppur di ridotte dimensioni, rispetto a ciò che è stato possibile ottenere con il metodo classico. Probabilmente il film di ciclododecano non ha garantito adeguata protezione dagli stress meccanici durante la manipolazione della membrana durante il trasferimento. Comunque il film di grafene trasferito, rispetto al metodo classico, non presenta particolari

contaminazioni ed è uniforme nello spessore, tranne in corrispondenza dei buchi dove i lembi di grafene si sono ripiegati su se stessi ed appaiono come zone più scure al SEM.

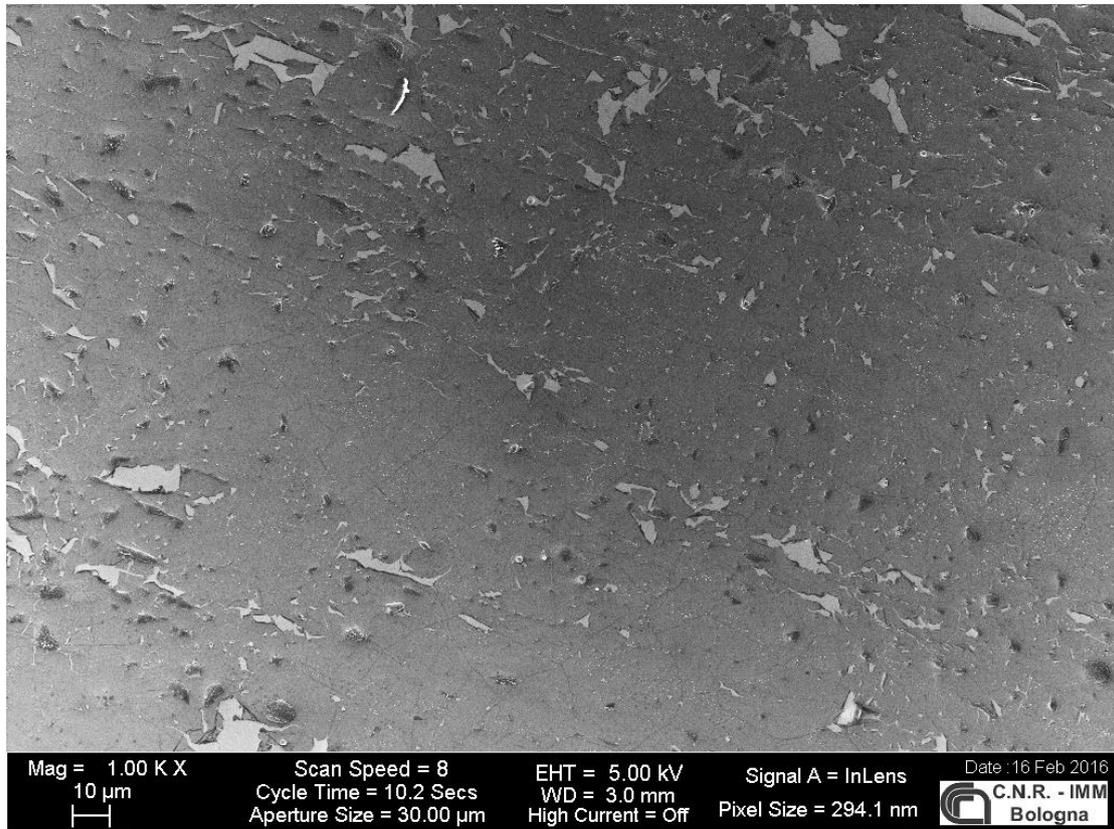


Fig. 3.5-a: Immagini al SEM di un campione di grafene trasferito tramite tecnica sperimentale con ciclododecano su un substrato di SiO₂. Immagine panoramica dove si osservano numerose lacerazioni nel grafene

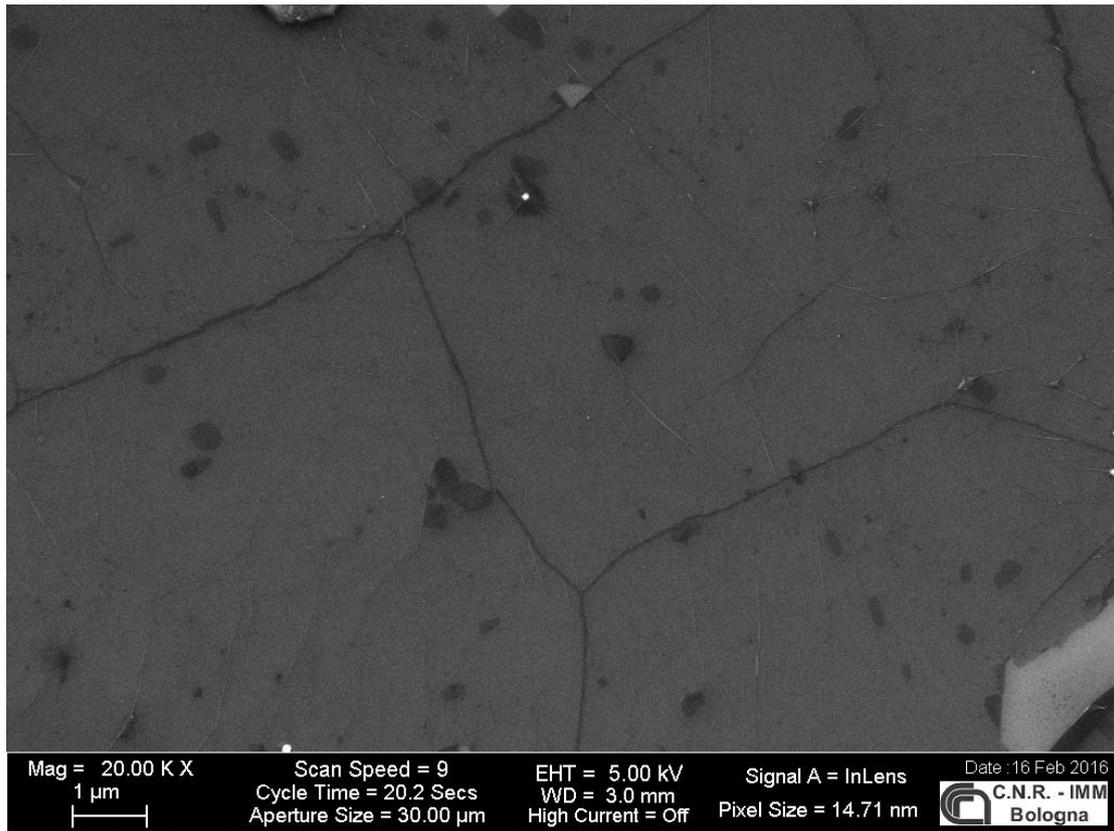


Fig. 3.5-b: Immagini al SEM di un campione di grafene trasferito tramite tecnica sperimentale con ciclododecano su un substrato di SiO_2 . Immagine ad alto ingrandimento del film, nella quale si osservano le pieghe nel film di grafene e alcune isole sub-micrometriche composte da layer aggiuntivi, ma nella quale risultano assenti altre significative contaminazioni.

Conclusioni

In questo elaborato si è cercato di dare una descrizione delle tecniche sperimentali di produzione e trasferimento del grafene, partendo dalle conoscenze maturate durante il mio corso di Laurea e integrandole con lo studio di articoli di letteratura e libri nei quali ho cercato di approfondire argomenti che andavano oltre il programma del triennio di Fisica. In questa tesina si sono descritte le proprietà del grafene e sono stati introdotti i diversi metodi di sintesi di questo materiale, con particolare attenzione alla deposizione chimica da vapore (CVD) con la quale si produce il grafene nel laboratorio dell'IMM di Bologna.

In particolare durante questa esperienza ho potuto seguire direttamente alcune fasi dello sviluppo di una nuova metodologia di trasferimento del grafene, la quale utilizza un film sacrificale di ciclododecano al posto del convenzionale strato polimerico di PMMA. Questo approccio innovativo permette di evitare diversi passaggi di rimozione del polimero sacrificale sfruttando la naturale sublimazione del ciclododecano a pressione e temperatura ambiente, garantendo una significativa riduzione della contaminazione della superficie dei campioni finali. Pur essendo una tecnica ancora da mettere a punto, i risultati ottenuti e descritti in questo elaborato sono interessanti, mostrando come il ciclododecano permetta una maggiore pulizia della superficie del grafene nei campioni trasferiti, rispetto al metodo con il PMMA. Purtroppo la relativa fragilità del film di ciclododecano, che sublima in poche ore dalla sua deposizione, resta un punto critico durante tutte le fasi del trasferimento del grafene e c'è ancora molto lavoro da fare per ottimizzare questa nuova metodica.

Questa esperienza mi ha permesso di familiarizzare con le procedure di lavoro in sicurezza nell'ambiente di una *clean room*, confrontandomi in prima persona con le metodiche di lavoro per il trasferimento del grafene attraverso soluzioni di attacco chimico del rame e della caratterizzazione morfologica dei campioni finali al SEM guidato dal personale esperto dell'IMM.

Bibliografia

- [1] Wonbong Choi, Jo-Won Lee. *Graphene: synthesis and applications*. 2012 Crc Press;
- [2] Mermin, N. D. . *Crystalline order in two dimensions*. 1968 Physical Review, vol. 176, pag. 250;
- [3] Girolamo di Francia et. al. Energia, Ambiente e innovazione (2011) Il grafene: proprietà, tecniche di preparazione ed applicazioni;
- [4] Jean Fuchs Mark Oliver Goerbig. *Introduction to the Physical Properties of Graphene*. 2008 Lecture notes;
- [5] P.R. Wallace, Phys. Rev. 71 (1947) The Band Theory of Graphite;
- [6] Molinari Luca, (2012) Dall'Atomo ai Cristalli;
- [7] Ashcroft, Neil W. ; Mermin, N. David Solid State Physics, Cengage Learning Emea. (1976);
- [8] Castro Neto et al.: The electronic properties of graphene. Rev. Mod. Phys., 81, 2009, 109;
- [9] Chen, J. H. et al. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂, Nature Nanotechnology 3 4): 206–9. (2008);
- [10] Novoselov, K. S. et al. Electronic properties of graphene, phys. stat. sol. (b) 244, 4106–4111. (2007);
- [11] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: GRAPHENE, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, 2010;
- [12] Changgu Lee et al. . *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. 2008 Science vol. 321, pag. 385;
- [13] Balandin, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, Nano Letters ASAP 8 3): 902–907. (2008-02-20);
- [14] D. and M. Dragoman. *Giant thermoelectric effect in graphene*. Applied Physics Letters vol. 91, pag 203116;
- [15] F. Bonaccorso, et al. . *Graphene photonics and optoelectronics*. 2010 Nature photonics vol. 4, pag. 611;
- [16] Hyunwoo Kim et. Al. *Graphene/Polymer Nanocomposites* 2010 Macromolecules 43(16), pag. 6515-6530;
- [17] Y.M. Lin et. Al. *100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene*, February 2010, Science vol. 327;
- [18] Juan Tse-Wei Wang, *Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells*, 2014 Nano Lett. 14(2) pag 724-730;
- [19] Neil Savage. *Super Carbon*. 2012 Nature vol. 483 pag. S30;
- [20] Jonathan Coleman. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. 2013 Accounts of Jonathan Coleman. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. 2013 Accounts of Chemical Research vol.46, pag. 14;
- [21] A.C. Ferrari et al. Science and technology roadmap for graphene, related twodimensional crystals, and hybrid systems. 2014 Nanoscale accepted manuscript;
- [22] Christos Dimitrakopoulos et al. *Wafer-scale Epitaxial Graphene Growth on the Siface of Hexagonal SiC (0001) for High Frequency Transistors*. 2010 J. Vac. Sci. Technol. vol. B28, pag. 985;
- [23] Valeria Nicolosi et al. Liquid Exfoliation of Layered Materials. 2013 Science vol 340, pag 1320;

- [24] H. Tetlow et al. *Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment*. 2014 Physics Reports vol. 542, pag. 197;
- [25] L. Giorgi, E. Salernitano *Produzione di nanomateriali: tecnologie chimiche e fisiche*; Energia, Ambiente e innovazione (2015);
- [26] Ivan Vlassioug et al. . *Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene*. 2011 ACS Nano vol. 5 pag. 6071;
- [27] Wenhua Zhang et al. . *First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces*. 2011 J. Phys. Chem. C vol. 115, pag 17782;
- [28] Xuesong Li et al. . *Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling*. 2009 NANO LETTERS vol. 9, pag. 4269;
- [29] Congqin Miao et al. . *Chemical vapour deposition of graphene*. (Da Physics and Applications of Graphene – Experiments. 2011 ISBN: 978-953-307-217-3);
- [30] Joseph Lyding et al. . Growing better graphene by finding the best copper surface. 2012 SPIE Newsroom pag. 1;
- [31] Wenhua Zhang et al. . *First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces*. 2011 J. Phys. Chem. C vol. 115, pag 17782;
- [32] H. Tetlow et al. . *Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment*. 2014 Physics Reports vol. 542, pag. 197;
- [33] L. Baraton et al. . *On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films*. 2011 EPL col 96, Pag. 46003;
- [34] Amir Mostafapour et. Al. *Effect of Annealing Heat Treatment on the Microstructural Refinement* November 2013, Advanced Material Research (Volume 829);
- [35] Sreekar Bhaviripudi et. Al., *Role of Kinetic Factors in CVD of uniform large area graphene using copper catalyst*; *Nano Lett.*, **2010**, 10 (10), pp 4128–4133;
- [36] Cheng Gong et. Al. *Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide*; October 2013; *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117 (44), pp 23000–23008;
- [37] Xuelei Liang et al. . *Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene*. 2011 ACS Nano vol. 5, pag. 9144;
- [38] P. Blake et al. *Making graphene visible*. 2007 Applied Physics Letters vol 91, pag. 063124;
- [39] Cheng Gong et al. . *Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide*. J. 2013 Phys. Chem. C vol. 117;
- [40] A. Capasso et. Al. *Cyclododecane as support material for clean and facile transfer of large-area few-layer graphene*; Applied Physics Letters 105, 113101 (2014).
- [41] Nair et. Al. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308.