

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Membrane di grafene porose
tridimensionali: crescita mediante CVD e
proprietá elettromeccaniche**

Relatore:
Prof.Luca Pasquini

Presentata da:
Federico Giuliano

Correlatore:
Dott. Vittorio Morandi
Dott.ssa Meganne Christian

Abstract

Le schiume di grafene, *network* tridimensionali di fogli di grafene interconnessi caratterizzati dall'elevata porosità, cresciute tramite Deposizione Chimica da Fase Vapore (CVD) negli ultimi anni sono state oggetto di intenso studio a causa della loro elevata superficie efficace, delle grandi proprietà conduttive e della buona integrità strutturale. In questa tesi vengono riportati i risultati sperimentali di misure meccaniche ed elettromeccaniche, ovvero misure elettriche durante stress meccanici, eseguite su schiume di grafene cresciute tramite CVD e infiltrate con il polimero PDMS. In particolare l'obiettivo del lavoro è stato quello di caratterizzare il comportamento elettromeccanico di questi sistemi compositi con lo scopo di utilizzarli in applicazioni di sensoristica piezoresistiva. Nel primo capitolo, dopo una parte dedicata alla descrizione della struttura cristallina e di quella a bande del grafene, vengono descritte le proprietà elettriche e meccaniche di questo materiale. Il secondo capitolo è dedicato alla presentazione delle tecniche e degli apparati sperimentali utilizzati in questo lavoro: la tecnica CVD per la sintesi del materiale, la microscopia SEM e la spettroscopia Raman per la caratterizzazione morfologica dei campioni e lo strumento utilizzato per lo studio delle proprietà meccaniche delle schiume di grafene. Nel terzo capitolo vengono descritte in dettaglio le procedure di crescita seguite su due diversi tipi di substrato: schiume commerciali di nichel e *template* di nanoparticelle di nichel e ossido di nichel. Nel quarto capitolo vengono presentati i risultati sperimentali relativi alle misure meccaniche in trazione e in compressione e alle misure elettromeccaniche eseguite sui campioni sintetizzati. Infine nelle conclusioni, dopo un riassunto del lavoro svolto e dei risultati raggiunti, vengono delineate le prospettive applicative dei materiali prodotti e le attività in corso relative alla loro caratterizzazione e al loro impiego.

Indice

Introduzione	7
1 Teoria	9
1.1 Il grafene	9
1.1.1 Generalità sui cristalli	10
1.1.2 Struttura cristallina del grafene	13
1.1.3 Modello tight-binding	14
1.1.4 Calcolo dei livelli elettronici nel grafene	16
1.1.5 Proprietà del grafene	19
1.1.6 Tecniche di crescita del grafene	21
1.2 Proprietà meccaniche dei solidi	23
1.2.1 Proprietà meccaniche dei polimeri	25
1.2.2 Proprietà meccaniche delle schiume	28
1.2.3 Proprietà meccaniche del grafene	29
2 Apparat i e tecniche sperimentali	31
2.1 CVD - Chemical Vapor Deposition	31
2.1.1 CVD su grafene	33
2.1.2 Meccanismi di crescita del grafene su substrati di rame e nichel	34
2.2 Microscopio elettronico	36
2.2.1 Generazione e focalizzazione fascio	37
2.2.2 Segnali acquisiti e caratterizzazione elettroni	41
2.2.3 Rivelatori di segnali	46
2.2.4 Formazione dell'immagine e parametri caratteristici	47
2.3 Spettroscopia Raman	49
2.3.1 Teoria della diffusione Raman	50
2.3.2 Apparato sperimentale per spettroscopia Raman	52
2.3.3 Raman su grafene	54
2.4 DMA Q800	56

3	Sintesi e caratterizzazione delle schiume	63
3.1	Strutture tridimensionali basate sul grafene	63
3.2	Crescita di grafene su schiume commerciali di nichel	64
3.2.1	Trattamento pre-crescita	64
3.2.2	Sintesi	64
3.2.3	Trattamento post-crescita	67
3.2.4	Caratterizzazione al SEM	69
3.2.5	Analisi Raman	76
3.3	Crescita di grafene su schiume di nanoparticelle di nichel	79
3.3.1	Sintesi	79
3.3.2	Trattamento post-crescita	80
3.3.3	Caratterizzazione al SEM	81
3.3.4	Analisi Raman	83
4	Misure meccaniche ed elettriche	85
4.1	Misure meccaniche	85
4.1.1	Prove di trazione su schiume di grafene	85
4.1.2	Prove di trazione su schiume di grafene+PDMS	88
4.1.3	Prove di compressione su schiume di grafene+PDMS	96
4.1.4	Prove di trazione su PDMS	98
4.1.5	Prove di compressione su PDMS	101
4.2	Misure elettriche	103
4.2.1	Contatti elettrici	103
4.2.2	Misure elettromeccaniche in compressione	106
4.2.3	Misure elettromeccaniche in trazione	111
5	Conclusioni	115
A	Appendice	119
B	Appendice	121
	Bibliografia	123

Introduzione

Per anni, l'esistenza di cristalli bidimensionali è stata ritenuta impossibile dai fisici teorici che affermavano che queste strutture sarebbero state termodinamicamente instabili a causa delle fluttuazioni termiche a corto range che ne avrebbero minato la stabilità strutturale. Nel 2004, tuttavia, i fisici russi Konstantin Novoselov ed Andre Geim, isolarono per la prima volta un singolo strato di grafene di dimensioni macroscopiche, smentendo queste argomentazioni. Questa scoperta, che è valsa il premio Nobel a Geim e Novoselov nel 2010, ha aperto il campo della ricerca su questi nuovi materiali bidimensionali. Tra questi, il grafene è il primo in assoluto e sicuramente il più famoso e studiato e ha mostrato proprietà elettriche, termiche, meccaniche e ottiche non comuni dovute sia alla sua particolare struttura cristallina bidimensionale che alla sua unica struttura elettronica a bande. La ricerca non si è limitata allo studio delle proprietà e delle possibili applicazioni dei singoli cristalli bidimensionali, ma si è aperta ad una classe molto più ampia di materiali costruiti a partire dai cristalli bidimensionali, combinandoli in diversi modi, con lo scopo di controllarne e ottimizzarne le proprietà. Si parla quindi in generale di materiali basati sul grafene. In questa classe molto ampia di materiali si collocano le strutture tridimensionali basate sul grafene e tra queste troviamo le schiume di grafene, *network* tridimensionali costituiti da fogli di grafene interconnessi, che rappresentano l'oggetto di questa tesi.

Negli ultimi anni è stato dimostrato che è possibile sintetizzare questo tipo di strutture a partire da schiume metalliche commerciali tramite la Deposizione Chimica da Fase Vapore (*CVD Chemical Vapor Deposition*). Le schiume cresciute con questa tecnica hanno dimostrato di possedere un'ottima conducibilità elettrica e termica unita a un'elevata resistenza meccanica oltre ad una grande superficie efficace. Le possibili applicazioni delle schiume di grafene sono molteplici e vanno dall'immagazzinamento di energia come supercapacitori, alla sensoristica, passando per applicazioni in ambito fotovoltaico e biologico.

In particolare, alcuni studi hanno mostrato la variazione delle proprietà elettriche delle schiume di grafene in risposta a stress meccanici. Queste osservazioni ne suggeriscono l'utilizzo come sensori di pressione [1] o per implementare dispositivi elettronici indossabili e flessibili [2]. In questo ambito si colloca questo lavoro di tesi, in cui sono state sintetizzate e funzionalizzate strutture di grafene porose tridimensionali per una

futura applicazione in ambito sensoristico.

Più nel dettaglio, in questa tesi ci si è occupati in primo luogo della sintesi di schiume di grafene con diversa porosità depositando il carbonio su due diversi tipi di substrato: schiume commerciali di nichel e *network* di nanoparticelle di nichel ed ossido di nichel, utilizzando procedure originali messe a punto in precedenza. La parte principale del lavoro ha riguardato la caratterizzazione delle proprietà meccaniche ed elettromeccaniche delle schiume così cresciute con l'aggiunta dell'elastomero polimerico PDMS con lo scopo di rinforzare la struttura tridimensionale di grafene, che da sola risulta essere troppo fragile. Prima ci si è occupati di misurare il modulo di Young in prove di trazione e di compressione sia delle schiume di grafene così come sono, che delle schiume infiltrate con PDMS, per studiare l'effetto di questo polimero nella determinazione delle proprietà meccaniche di questi sistemi. Infine sono state eseguite misure di resistenza sulle schiume infiltrate con PDMS sottoposte a stress meccanici sia in trazione che in compressione, con lo scopo di studiarne il comportamento elettromeccanico, in particolare, in prospettiva, per applicazioni di sensoristica piezoresistiva.

Capitolo 1

Teoria

1.1 Il grafene

Il carbonio è un elemento chimico che può formare una grande varietà di legami e presentarsi in numerose forme allotrope. In natura esso si presenta principalmente in due forme: il diamante (caratterizzato da un'eccezionale durezza) e la grafite (che risulta invece essere molto più morbida). Questa differenza di durezza è dovuta alla disposizione degli atomi di carbonio: nel diamante ogni atomo è legato ad altri quattro in una struttura tetraedrica, nella grafite invece ogni atomo è legato ad altri tre disposti su un piano e in direzione perpendicolare al piano i legami sono deboli. Il singolo strato atomico di carbonio che costituisce la grafite prende il nome di *grafene*. Per molti anni si è pensato che questi singoli strati atomici non potessero esistere come unità a sè stanti a causa del fenomeno dei fononi flessurati, ovvero vibrazioni reticolari al di fuori del piano. Tuttavia nel 2004 i ricercatori russi Geim e Novoselov sono riusciti nell'impresa di isolare il grafene [3], scoperta che gli è valsa il premio Nobel per la Fisica nel 2010.

Il grafene è un reticolo esagonale a nido d'ape, come verrà descritto meglio in seguito. A partire dalla sua struttura è possibile quindi spiegare quella di molti allotropi del carbonio (mostrati in *Figura 1.1*):

- *Fullereni*: si ottengono piegando la struttura del grafene fino a formare superfici regolari chiuse;
- *Nanotubi*: si ottengono arrotolando i piani di grafene formando strutture cilindriche;
- *Grafite*: come già detto, si ottiene sovrapponendo numerosi piani di grafene che sono tenuti insieme da legami di Van Der Waals.

Per descrivere i legami chimici che formano la struttura cristallina del grafene è necessario introdurre il concetto di *ibridizzazione* degli orbitali atomici. La configurazione

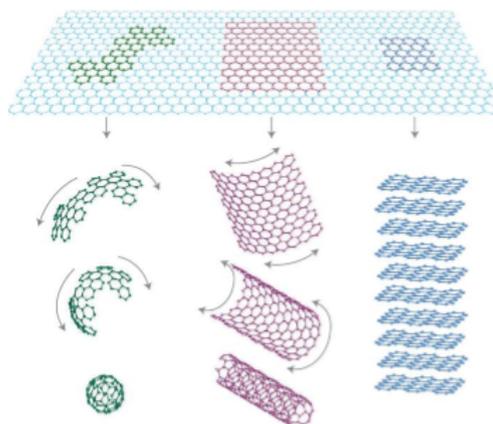


Figura 1.1 - Allotropi del carbonio ottenuti come modificazione della struttura bidimensionale del grafene.

elettronica del carbonio allo stato fondamentale $1s^2 2s^2 2p^2$ si modifica in presenza di altri atomi di carbonio. I due elettroni del livello $1s$ sono molto legati al nucleo ($E_B = 288eV$) e non risentono dell'effetto di altri nuclei schermando di fatto parte della carica nucleare. I restanti elettroni sono di valenza e possono formare legami. In presenza di altri atomi questi elettroni si distribuiscono in modo da occupare i livelli $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Questi orbitali si combinano linearmente formando orbitali ibridi di legame. Nel caso in cui l'orbitale s si combini con tutti gli orbitali p si ottiene ibridizzazione sp^3 , in cui ogni atomo di carbonio è legato ad altri quattro, come nel diamante. Se invece l'orbitale s si combina solo con p_x e p_y si formano orbitali ibridi sp^2 che permettono forti legami covalenti di tipo σ con tre atomi primi vicini. Data l'alta energia di legame, la struttura che ne consegue risulta essere molto solida. L'elettrone rimanente occupa l'orbitale $2p_z$, orientato perpendicolarmente rispetto al piano reticolare. Questi orbitali p_z , uno per ogni atomo di carbonio, debolmente interagenti tra di loro, formano una banda di elettroni mobili responsabile delle proprietà conduttive del grafene.

1.1.1 Generalità sui cristalli

La disposizione degli atomi nella materia cristallina è caratterizzata da ordine a lungo raggio. Questa disposizione spaziale è descrivibile tramite uno strumento matematico detto *reticolo di Bravais*. Per quanto in generale i reticoli di Bravais siano definiti in tre dimensioni, per i nostri scopi è sufficiente descriverli in due sole dimensioni, in quanto il grafene è un cristallo bidimensionale. Un reticolo di Bravais può essere definito in due modi equivalenti:

1. Il reticolo di Bravais è un insieme infinito di punti che hanno ciascuno un intorno vettoriale identico
2. Il reticolo di Bravais è l'insieme di tutti i punti la cui posizione può essere descritta da:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z} \quad (1.1)$$

I vettori \vec{a}_1, \vec{a}_2 sono detti *vettori primitivi* del reticolo e devono essere linearmente indipendenti tra loro. Essi generano l'intero reticolo. La scelta dei vettori primitivi non è univoca: ci sono anzi infinite scelte possibili (purchè i due vettori formino sempre una base), tuttavia generalmente si scelgono dei vettori che sottendano la geometria del reticolo. In due dimensioni esistono cinque tipi diversi di reticolo di Bravais: obliquo, rettangolare, rettangolare centrato, esagonale e quadrato.

Un altro concetto fondamentale utilizzato nella descrizione dei reticoli cristallini è quello di *cella unitaria*. Essa è definita come la porzione di piano che, se traslata attraverso tutti i vettori primitivi del reticolo, riempie tutto il piano senza lasciare nè buchi nè sovrapposizioni. Se contiene un solo punto reticolare è detta *cella unitaria primitiva*. La scelta della cella primitiva è arbitraria, tuttavia le opzioni più comunemente usate sono due:

- *Cella unitaria convenzionale*: Rispetta la simmetria del reticolo, ma può non essere primitiva;
- *Cella unitaria di Wigner-Seitz*: E' primitiva, ma non rispetta la geometria del reticolo. essa è la porzione di piano attorno ad un punto reticolare che è più vicina ad esso che ad ogni altro punto reticolare.

Inoltre è bene sottolineare che il reticolo di Bravais è per definizione infinito, mentre i cristalli reali hanno dimensioni finite. Tuttavia questa è comunque una buona approssimazione per descriverli in quanto generalmente il numero di atomi sul contorno del cristallo è molto inferiore rispetto al numero di atomi all'interno (ciò però non è vero in sistemi come le nanostrutture, ad esempio).

Si definisce *reticolo reciproco* il reticolo nello spazio dei vettori d'onda \vec{K} che soddisfano la relazione:

$$e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (1.2)$$

Da questo conseguono le relazioni tra i vettori primitivi del reticolo reciproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e quelli del reticolo diretto \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1; 2 \quad (1.3)$$

dove δ_{ij} è la delta di Kroenecker. Per cui un generico vettore \vec{K} del reticolo reciproco può essere scritto, in modo analogo per quanto vale per i vettori del reticolo diretto, come:

$$\vec{K} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 \quad m_1, m_2 \in \mathbb{Z} \quad (1.4)$$

Anche per il reticolo reciproco è possibile definire una sorta di cella primitiva, che in questo caso prende il nome di *prima zona di Brillouin*.

Per definirla dobbiamo prima introdurre il *teorema di Bloch*. Come noto, le funzioni d'onda associate a elettroni liberi sono onde piane. Gli elettroni che si trovano in un cristallo sono però soggetti ad un potenziale periodico $U(\vec{r})$ per cui vale che:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (1.5)$$

dove \vec{R} è un qualsiasi vettore del reticolo di Bravais. Il teorema di Bloch afferma che gli autostati $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ di singolo elettrone in un potenziale periodico siano esprimibili nella forma:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.6)$$

dove n è detto indice di banda, \vec{k} è un vettore d'onda di Bloch e $u_{n\vec{k}}$ è una funzione d'onda con la stessa periodicità del reticolo di Bravais, per cui vale che:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.7)$$

Per questo motivo il teorema di Bloch può anche essere espresso come:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Detto ciò, applicando le condizioni al contorno di Born-Von Karman [4] si ottiene una discretizzazione dei valori possibili del vettore d'onda di Bloch:

$$\begin{aligned} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) &= \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) &= \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.9)$$

dove N_1 e N_2 sono il numero di celle primitive in direzione rispettivamente \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Applicando il teorema di Bloch questo si traduce nella condizione:

$$\begin{aligned} e^{iN_1 \vec{k}\cdot\vec{a}_1} &= 1 \\ e^{iN_2 \vec{k}\cdot\vec{a}_2} &= 1 \end{aligned} \quad (1.10)$$

I vettori d'onda di Bloch nella prima zona di Brillouin sono nella forma:

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 \quad 0 \leq k_1 < 1 \quad 0 \leq k_2 < 1 \quad (1.11)$$

E risultano essere discretizzati, per cui:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{m_1}{N_1} & m_1 &= 0, \pm 1, \dots, N_1 - 1 \\ k_2 &= \frac{m_2}{N_2} & m_2 &= 0, \pm 1, \dots, N_2 - 1 \end{aligned} \quad (1.12)$$

1.1.2 Struttura cristallina del grafene

La struttura cristallina a nido d'ape del grafene non può essere descritta da un semplice reticolo esagonale, in quanto in questo caso sono assenti gli atomi al centro di ogni esagono. Per descrivere il grafene è quindi necessario il concetto di cristallo con *base*: ogni punto reticolare è rappresentato da due atomi non equivalenti, per cui ogni cella elementare contiene due atomi. In alternativa il reticolo può essere pensato come la compenetrazione di due sottoreticolari esagonali: ogni atomo appartenente ad un sottoreticolo ha tre primi vicini ciascuno appartenente al secondo sottoreticolo, come mostrato in *Figura 1.2*. La distanza tra primi vicini è pari a $0.142nm$.

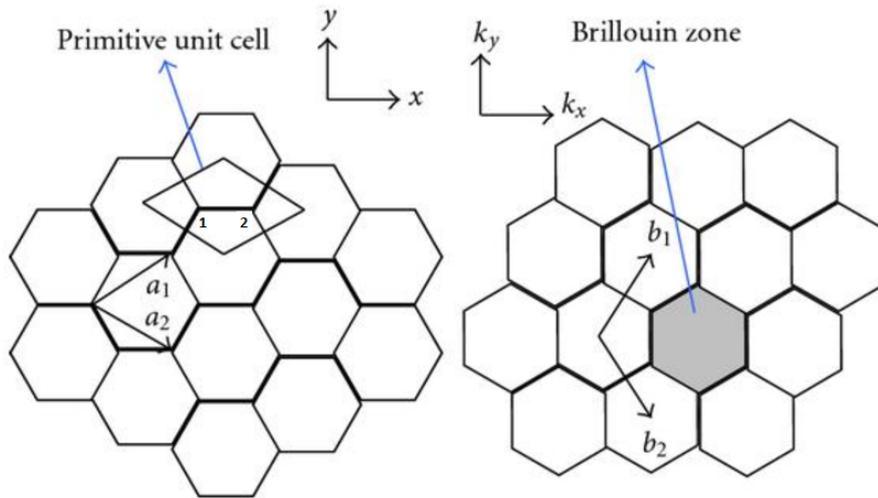


Figura 1.2 - Struttura cristallina del grafene: reticolo diretto con vettori di base e cella primitiva e reticolo reciproco con la prima zona di Brillouin.

Una possibile scelta per i vettori primitivi risulta essere:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\sqrt{3}; -1) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\sqrt{3}; 1)\end{aligned}\tag{1.13}$$

Dove $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0.246nm$ e rappresenta il passo reticolare. I due atomi di carbonio di ogni singola cella possono essere pensati uno nell'origine della cella, e l'altro spostato verso il centro in posizione \vec{d} :

$$\vec{d} = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = \frac{a}{\sqrt{3}}(1; 0)\tag{1.14}$$

Per cui la posizione di un atomo qualsiasi di carbonio nel reticolo può essere descritta dai vettori:

$$\begin{aligned}\vec{R}_1 &= n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \\ \vec{R}_2 &= \vec{R}_1 + \vec{d}\end{aligned}\tag{1.15}$$

In cui i pedici 1 e 2 dei vettori \vec{R}_1 e \vec{R}_2 indicano che ci stiamo riferendo rispettivamente agli atomi del sottoreticolo 1 e del sottoreticolo 2.

Per quanto riguarda il reticolo reciproco, risulta anch'esso essere esagonale ed una possibile base \vec{b}_1, \vec{b}_2 è:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}; -1\right) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}; 1\right)\end{aligned}\tag{1.16}$$

1.1.3 Modello tight-binding

Per ricavare gli stati elettronici in un reticolo cristallino è possibile utilizzare due approcci complementari. Consideriamo un reticolo in cui gli ioni sono fissi nella struttura mentre gli elettroni sono liberi di muoversi: si può pensare che essi siano sottoposti soltanto ad una debole perturbazione dovuta alle interazioni con gli ioni positivi. In questo caso si fa uso del *modello a elettroni quasi liberi*. In alternativa gli elettroni possono essere pensati come fortemente legati ai singoli atomi e che i potenziali atomici vengano perturbati solo di poco quando gli atomi vengono avvicinati gli uni agli altri per formare i legami che tengono insieme il reticolo. Questo secondo approccio è conosciuto come *metodo tight-binding* o di *combinazione lineare degli orbitali atomici*. Questo modello è applicabile quando la sovrapposizione degli orbitali atomici è sufficientemente forte da richiedere

correzioni alla rappresentazione del cristallo come atomi isolati, ma non abbastanza da rendere la descrizione atomica del tutto irrilevante. Quindi il suo utilizzo è vantaggioso quando gli orbitali atomici considerati hanno un'estensione confrontabile con la distanza del passo reticolare.

Se consideriamo un atomo isolato, la cui Hamiltoniana è H_{at} , allora per le autofunzioni $\psi_n(\vec{r})$ dei singoli elettroni, valgono le relazioni agli autovalori:

$$H_{at}\psi_n = E_n\psi_n \quad (1.17)$$

Ciò è valido anche se l'atomo fa parte di un reticolo cristallino, ma solo nella condizione in cui le autofunzioni ψ_n siano sostanzialmente nulle a distanze superiori al passo reticolare. Nel caso in cui ciò non sia vero, bisogna tener conto di diversi fattori correttivi nell'espressione dell'Hamiltoniana, aggiungendo un termine ΔU :

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec{r}) \quad (1.18)$$

Il termine aggiunto contiene tutte le correzioni al potenziale atomico dovute alle interazioni degli elettroni con i nuclei ai quali non sono direttamente legati. Se la correzione ΔU fosse nulla quando le autofunzioni atomiche $\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$ (dove \vec{R} è un vettore del reticolo di Bravais) sono non nulle, allora otterremmo N livelli degeneri, ognuno occupato da un elettrone. Si può però dimostrare che, per soddisfare il teorema di Bloch (ovvero per rispettare la simmetria traslazionale del reticolo), le autofunzioni soluzioni del problema dovrebbero essere in realtà delle combinazioni lineari delle autofunzioni atomiche:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1.19)$$

Tuttavia gli autovalori di queste funzioni sarebbero sempre $E_n(\vec{k})$, per cui non ci sarebbe struttura a bande.

Nel caso più realistico in cui $\psi_n(\vec{r}) \simeq 0$ quando $\Delta U \neq 0$, non c'è alcun motivo per pensare che gli elementi della sommatoria siano esattamente le autofunzioni imperturbate: la soluzione dell'equazione di Schroedinger del cristallo può essere cercata utilizzando delle generiche funzioni w_n dette *funzioni di Wannier*[5]. Dal momento che il potenziale ΔU può essere pensato come una piccola perturbazione degli autostati atomici, è ragionevole esprimere le funzioni di Wannier come combinazioni lineari degli autostati imperturbati:

$$w_n(\vec{r}) = \sum_n b_n\psi_n(\vec{r}) \quad (1.20)$$

Utilizzando questo approccio l'equazione di Schroedinger diventa:

$$(H_{at} + \Delta U)\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) \quad (1.21)$$

Si può dimostrare [4], [5] che risolvendo questa equazione agli autovalori si trova una relazione che permette di determinare i coefficienti b_n e i livelli energetici $\varepsilon(\vec{k})$:

$$\begin{aligned}
(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m &= -(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n b_n \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r} - \vec{R})d^3r + \\
&+ \sum_n b_n \int \psi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi_n(\vec{r})d^3r + \\
&+ \sum_n b_n \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \int \psi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi_n(\vec{r} - \vec{R})d^3r
\end{aligned} \tag{1.22}$$

dove gli E_m sono gli autovalori dell'hamiltoniana imperturbata. Il secondo membro dell'equazione (1.22) è composto da tre termini:

- Il primo termine contiene un *integrale di sovrapposizione* o di *overlap*. La nostra assunzione che i livelli elettronici sono ben localizzati attorno agli atomi significa che questo termine è molto minore dell'unità
- Il secondo termine è anch'esso piccolo in quanto siamo nell'ipotesi che le correzioni ΔU al potenziale siano minime nel range in cui le autofunzioni ψ_n siano apprezzabilmente non nulle
- Infine il terzo termine contiene il prodotto di autofunzioni atomiche centrate su differenti siti reticolari, per cui anch'esso può essere pensato piccolo.

Di conseguenza gli autovalori effettivi dell'energia $\varepsilon(k)$ si discostano di poco dagli autovalori E_m calcolati per un atomo isolato ed i coefficienti b_n da considerare non nulli sono solo quelli associati agli orbitali di energie degeneri o vicine agli autovalori imperturbati E_m . I nuovi livelli energetici non sono più discreti, ma formano piuttosto delle bande di energia generate da orbitali atomici di energie degeneri, come mostrato in *Figura 1.3*.

1.1.4 Calcolo dei livelli elettronici nel grafene

Utilizzando il formalismo della seconda quantizzazione [6] e l'approccio *tight-binding* vogliamo calcolare i livelli elettronici nel grafene. Il passaggio dagli autostati che risolvono l'equazione di Schroedinger per un potenziale periodico (ovvero le funzioni di Bloch ψ) alle funzioni di Wannier w , che descrivono particelle fortemente localizzate, è di fatto un cambio di base per cui i due set di autostati sono reciprocamente trasformate di Fourier. Per cui:

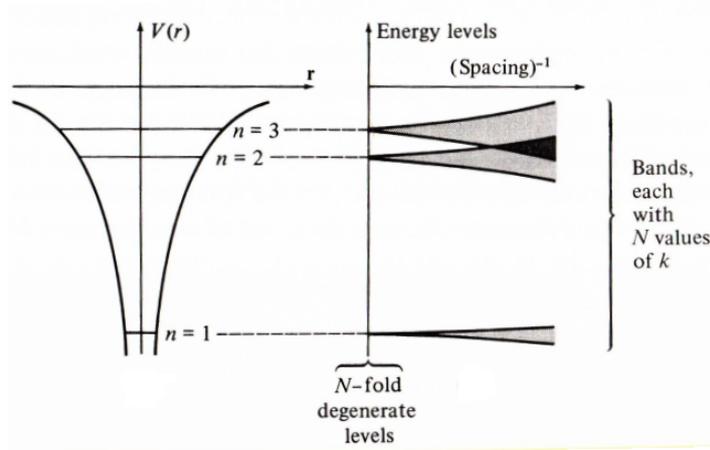


Figura 1.3 - Formazione di bande continue di energia a partire da livelli atomici discreti.

$$|\psi_{n\vec{k}}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |w_{n\vec{R}}\rangle \quad (1.23)$$

$$\langle\psi_{n\vec{k}}| = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle w_{n\vec{R}}| \quad (1.24)$$

dove \vec{k} è un vettore d'onda nella prima zona di Brillouin e \vec{R} è un vettore reticolare. Si può dimostrare che la nuova base formata dalle funzioni di Wannier costituisce un set ortogonale. Utilizzando la nuova base per esprimere gli stati elettronici, l'hamiltoniana non è più in forma diagonale, ma esprimibile come:

$$H = \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \sum_{\sigma} t_{\vec{R}\vec{R}'} c_{\vec{R}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{R}'\sigma} \quad (1.25)$$

dove gli operatori $c_{\vec{R}\sigma}^{\dagger}$ e $c_{\vec{R}'\sigma}$ rispettivamente creano un elettrone in posizione \vec{R} e spin σ e distruggono un elettrone in posizione \vec{R}' e spin σ e sono l'uno il coniugato dell'altro. Gli elementi di matrice $t_{\vec{R}\vec{R}'}$ sono detti *parametri di hopping* (in quanto di fatto descrivono il salto di un elettrone da un sito all'altro) e sono espressi da:

$$\langle w_{\vec{R}} | h | w_{\vec{R}'} \rangle \quad (1.26)$$

in cui h è l'hamiltoniana di singola particella. In generale la sommatoria in 1.25 deve essere estesa a tutte le coppie di siti reticolari \vec{R}, \vec{R}' . Tuttavia, data la struttura reticolare del grafene e l'approssimazione *tight-binding*, possiamo fare alcune semplificazioni. Inoltre assumiamo che gli elettroni non possano trovarsi in stati eccitati, ma siano tutti allo stato fondamentale [7]. Dal momento che tutti gli elettroni negli orbitali p_z si

trovano sullo stesso livello energetico, gli elementi di matrice diagonali, ovvero quelli in cui $\vec{R} = \vec{R}'$, aggiungono all'hamiltoniana solo dei termini costanti, per cui possono essere posti come zero dell'energia, ovvero $t_{\vec{R}\vec{R}} = 0$

Assumiamo quindi che l'interazione possa avvenire solo tra atomi primi vicini, il cui parametro di *hopping* t vale circa $2.8eV$, quindi l'hamiltoniana assume la forma:

$$H = -t \sum_{\vec{R}nn\vec{R}'} \sum_{\sigma} c_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R})c_{\sigma}(\vec{R}') + c_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}')c_{\sigma}(\vec{R}) \quad (1.27)$$

dove la dicitura $\vec{R}nn\vec{R}'$ indica che la somma è estesa solo agli atomi primi vicini contate una volta sola, per questo motivo i termini nella sommatoria sono stati doppiati, in modo da tenere conto sia del salto da \vec{R} a \vec{R}' che del salto opposto. Consideriamo quindi la struttura reticolare del grafene descritta in precedenza: il reticolo è divisibile in due sottoreticoli (etichettati con i pedici 1 e 2) e ogni atomo appartenente ad un sottoreticolo ha tre primi vicini appartenenti all'altro sottoreticolo. Notando che i primi vicini di un atomo, con i quali è possibile lo scambio di elettroni, sono quello della medesima cella e i due delle celle adiacenti identificate dai vettori $-\vec{a}_1$ e $-\vec{a}_2$, otteniamo un'espressione più esplicita per l'hamiltoniana:

$$\begin{aligned} H = -t \sum_{\vec{R}\sigma} c_{1\sigma}^{\dagger}(\vec{R})c_{2\sigma}(\vec{R}) + c_{2\sigma}^{\dagger}(\vec{R})c_{1\sigma}(\vec{R}) + \\ + c_{1\sigma}^{\dagger}(\vec{R})c_{2\sigma}(\vec{R} - \vec{a}_1) + c_{2\sigma}^{\dagger}(\vec{R} - \vec{a}_1)c_{1\sigma}(\vec{R}) + \\ + c_{1\sigma}^{\dagger}(\vec{R})c_{2\sigma}(\vec{R} - \vec{a}_2) + c_{2\sigma}^{\dagger}(\vec{R} - \vec{a}_2)c_{1\sigma}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Operando una trasformazione canonica, mantenendo le relazioni di anticommutazione, eseguiamo una trasformata di Fourier discreta sui siti reticolari, passando quindi dagli operatori c^{\dagger}, c agli operatori $\tilde{c}^{\dagger}, \tilde{c}$ ottenendo un'hamiltoniana separata in blocchi indipendenti per ogni k (vedi Appendice A). Diagonalizzando le matrici 2x2 si ottiene la relazione di dispersione:

$$\varepsilon(\vec{k})^{\pm} = \pm|t|\sqrt{3 + 2\cos(2\pi k_1) + 2\cos(2\pi k_2) + 2\cos(2\pi(k_1 - k_2))} \quad (1.29)$$

Questa equazione definisce due bande energetiche che si toccano in sei punti nella prima zona di Brillouin:

$$(k_1, k_2) = (1/3, 2/3), (2/3, 1/3), (-1/3, -2/3), (-2/3, -1/3), (1/3, -1/3), (-1/3, 1/3)$$

essi sono detti *punti di Dirac*.

Considerando che per ogni atomo di carbonio abbiamo un elettrone che contribuisce al sistema, quindi due elettroni per ogni cella elementare, dobbiamo distribuire $2N$ elettroni in N stati k per ogni banda, potendo occupare ogni stato con 2 elettroni di spin

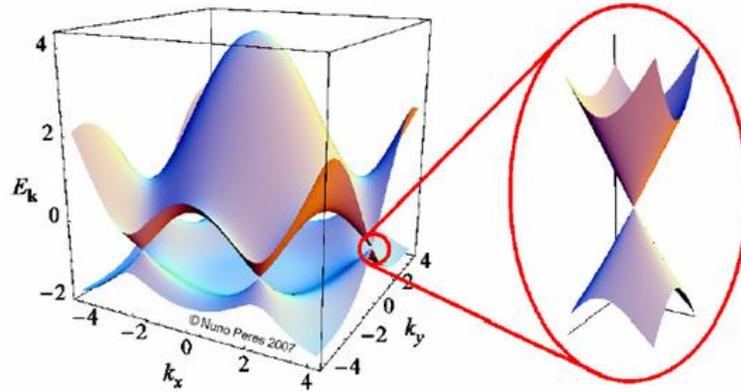


Figura 1.4 - Bande energetiche nel grafene con i cosiddetti coni di Dirac.

opposto. Per cui risulta che la banda inferiore a energia negativa è piena, mentre quella superiore a energia positiva è vuota. Il livello di Fermi è situato esattamente nei punti di contatto tra le due bande ($\varepsilon_F = 0$). La struttura a bande è quindi simile a quella di un semiconduttore, tuttavia il gap di energie proibite è nullo. Il grafene quindi viene definito come *semiconduttore a gap nullo*.

Bisogna notare che la relazione di dispersione 1.29 è conica in un intorno dei punti di Dirac. Questa struttura è la stessa prevista da un'Hamiltoniana di Dirac per fermioni relativistici privi di massa [8]:

$$H_D = \hbar c \sum_{\vec{q}} \phi^\dagger(\vec{q}) \vec{\sigma} \cdot \vec{q} \phi(\vec{q})$$

con $\hbar\vec{q}$ impulso dei fermioni e $\phi(\vec{q})$ campo quantistico spinoriale su cui agiscono le matrici di Pauli $\vec{\sigma}$. La relazione di dispersione per queste particelle è lineare:

$$\varepsilon(\vec{q}) = \pm \hbar c |\vec{q}|$$

Possiamo quindi ricavare un'espressione per la velocità di Fermi degli elettroni nel grafene:

$$\hbar v_F = \frac{\sqrt{3}}{2} t a$$

1.1.5 Proprietà del grafene

La particolare struttura a bande del grafene appena descritta è responsabile delle peculiari proprietà ottiche, elettriche e termiche di questo materiale che sono state oggetto

di un'intensissima ricerca sia dal punto di vista teorico che sperimentale da parte degli scienziati di tutto il mondo negli ultimi anni.

A partire dalla struttura a bande del grafene, e utilizzando la relazione di dispersione in un intorno dei punti di Dirac, è stato dimostrato [9] che la conduttività parallela ad un singolo piano di grafene è proporzionale alla temperatura (a basse temperature):

$$\sigma_{\parallel} = \frac{4e^2\tau}{\pi\hbar^2c} \ln 2k_B T \quad (1.30)$$

dove τ è il tempo di rilassamento. Per cui a temperatura ambiente una stima della conduttività, supponendo $\tau = 10^{-12}s$ è di $\sigma_{\parallel} \approx 10^5 S/cm$. Il valore attualmente accettato per la conduttività di un foglio di grafene è di $10^6 S/cm$ [10], che è dello stesso ordine di grandezza di quella dell'argento (uno dei metalli più conduttivi, con $\sigma \approx 1.6 \cdot 10^6 S/cm$). Dalla 1.30 si nota come a $T = 0K$ la conduttività si annulla. Tuttavia bisogna tenere in considerazione il fenomeno della minima conducibilità metallica, che permette il trasporto di cariche elettriche anche a temperature prossime allo zero assoluto. Il valore previsto teoricamente e osservato sperimentalmente [11] è:

$$\sigma \approx \frac{e^2}{h}$$

Il grafene inoltre mostra l'effetto Hall quantistico anche a temperatura ambiente, cosa non verificata sperimentalmente in nessun altro materiale. Ciò è sempre dovuto alla sua particolare struttura a bande: il fatto che gli elettroni in prossimità dei punti di Dirac si comportino da fermioni di Dirac fa sì che subiscano pochi processi di diffusione [12].

Il grafene ha dimostrato di possedere anche proprietà termiche uniche. La conduttività termica κ , è una grandezza tensoriale definita come rapporto tra il flusso di calore osservato ed il corrispondente gradiente spaziale di temperatura:

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (1.31)$$

Nel grafene a temperatura ambiente essa è dovuta principalmente ai fononi, quanti delle vibrazioni collettive del reticolo cristallino. In assenza di difetti reticolari è isotropa e va da $600 Wm^{-1}K^{-1}$ fino a $5000 Wm^{-1}K^{-1}$ [13] e può quindi superare quella del diamante ($2200 Wm^{-1}K^{-1}$).

Essendo un materiale molto sottile, nel caso ideale dello spessore di un atomo, è anche estremamente trasparente, ma è comunque in grado di assorbire una frazione di luce incidente sulla sua superficie. L'assorbanza per un singolo piano di grafene è del 2.3%, con una trasmittanza di poco meno del 98% (la riflettanza è inferiore allo 0.1%) e non dipendono dalla lunghezza d'onda in un intervallo compreso tra 300 e 2500nm [14].

Tutte queste proprietà rendono quindi il grafene un materiale ottimo per essere sfruttato in molte applicazioni elettroniche e optoelettroniche: sono in corso numerose ricerche per utilizzare il grafene in numerosi dispositivi, come conduttori trasparenti, dispositivi fotovoltaici, LED, *touch screens* e altro [14], [15].

1.1.6 Tecniche di crescita del grafene

A partire dal primo isolamento del grafene, avvenuto nel 2004, nel corso degli anni sono state sviluppate numerose tecniche di crescita del grafene, che possono essere raggruppate in due ampie categorie: i metodi *top down* e i metodi *bottom up*.

Le tecniche *top down* partono da compositi macroscopici del carbonio e permettono di ottenere anche singoli strati di grafene planare, tramite opportuni trattamenti chimici o fisici. Le principali tecniche che rientrano sotto questa categoria sono:

- **Esfoliazione meccanica:** questo è il metodo con cui nel 2004 Geim e Novoselov isolarono per la prima volta in assoluto il grafene. Utilizzando del semplice nastro adesivo sulla superficie di un campione di grafite è possibile rompere i deboli legami di Van Der Waals che tengono uniti i piani di carbonio. Ripetendo più volte questo processo di esfoliazione, è possibile isolare i singoli piani di grafene. Gli scienziati russi ottennero un singolo strato di grafene a partire da grafite pirolitica altamente orientata (HOPG, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*). Per poter osservare i campioni così ottenuti fu necessario deporre gli strati di grafite su un substrato di silicio/ossido di silicio e lavare i campioni con acqua e acetone per rimuovere tracce di adesivo. In questo modo fu anche possibile osservare i campioni al microscopio ottico. Questa tecnica però ha molti difetti: non permette di controllare lo spessore e le dimensioni del grafene ed è intrinsecamente non scalabile, pertanto non adatta a produzioni su larga scala.
- **Esfoliazione chimica:** con questo nome ci si riferisce ad una serie di tecniche in cui la grafite è immersa in soluzione e la separazione dei piani di grafene avviene per mezzo di altre molecole, dette intercalanti. Generalmente vengono usati solventi di tipo metallico, con raggio ionico inferiore alla distanza tra i piani di grafene e successivamente vengono aggiunte in soluzione sostanze come l'etanolo che si legano agli atomi metallici creando molecole dal diametro superiore alla separazione tra i piani di grafene provocandone la separazione. In alternativa si usano solventi organici abbinati a tecniche di ultrasonificazione. Il grafene così ottenuto è tipicamente *multilayer* (da qualche strato sino ad una decina di layers). Queste tecniche sono poco costose e permettono la produzione di grafene su scala industriale, tuttavia la qualità del grafene cresciuto non è delle migliori in quanto può risultare contaminato con le altre sostanze chimiche utilizzate.
- **Esfoliazione da ossido di grafite:** in questo tipo di tecnica il grafene viene ottenuto a partire dall'ossido di grafite (GrO). L'ossido di grafite è pensabile come una serie di *layer* di grafene in cui gli atomi di carbonio sono legati ad un certo numero di atomi di ossigeno. La grafite di partenza viene ossidata per mezzo di acidi forti che ne aumentano la distanza interplanare. Inoltre il composto diventa idrofilico, per cui tende a disperdersi in soluzioni organiche o in acqua. In questo modo si

separano i singoli piani di ossido di grafene. Tramite reazioni elettrochimiche è possibile ridurre l'ossido di grafene e ottenere così il grafene puro. Lo svantaggio di questo tipo di processo è che il grafene ottenuto presenta molti difetti e spesso contiene alte percentuali di ossido di grafene residuo. Questa peculiarità può però rivelarsi utile in specifiche applicazioni, come ad esempio per la produzione di biosensori perchè durante i processi di riduzione si possono aggiungere altri gruppi funzionali alla struttura di carbonio.

Le tecniche *bottom up* sono in qualche modo agli antipodi rispetto alle tecniche *top down*, in quanto permettono di sintetizzare grafene a partire dal carbonio in forma atomica o nanostrutturata, depositando quest'ultimo su appositi substrati. Questa categoria comprende le seguenti tecniche:

- **Unzipping di nanotubi:** questa tecnica permette di aprire la struttura cilindrica dei nanotubi di carbonio. Ciò è possibile depositando il nanotubo su un substrato in silicio e ricoprendolo del polimero PMMA (polimetilmetacrilato). Successivamente tramite un plasma di argon, la struttura del nanotubo viene aperta e, una volta rimosso il PMMA, si ottiene il grafene. Il grafene sintetizzato tramite questa tecnica generalmente contiene pochi difetti.
- **Crescita epitassiale su cristalli di SiC:** questa tecnica consiste nel produrre degli strati di grafene ricombinando il carbonio presente sulla superficie di un cristallo di carburo di silicio (SiC). Per ricavare il grafene il cristallo di SiC subisce una serie di processi in condizioni di vuoto e alta temperatura (fino a 1450 C). In questo modo il silicio sulla superficie sublima e gli atomi di carbonio rimanenti si ricombinano per formare il grafene. Il grafene così cresciuto però è fortemente legato al substrato di SiC: questo lo rende difficilmente trasferibile, ma ciò risulta vantaggioso per applicazioni elettroniche in quanto il SiC è un materiale largamente utilizzato in microelettronica, in particolare in applicazioni di elettronica di potenza e ad alta frequenza.
- **Deposizione chimica da fase vapore:** La tecnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) è una delle tecniche più promettenti per la produzione di grafene, nonché quella da noi utilizzata per la sintesi dei campioni di schiume di grafene e che sarà spiegata in seguito più in dettaglio. In generale questa tecnica è basata sulla decomposizione chimica di sostanze gassose precursori contenenti carbonio (come acetilene o metano) sottoposte a processi ad alta temperatura su apposite superfici di rame o nichel che fungono da substrati. Il campione così sintetizzato può subire una serie di trattamenti per la rimozione dei substrati metallici, in modo da trasferire il grafene su un supporto desiderato (come silicio o plastica) o, nel caso di schiume di grafene *multilayer*, da ottenere grafene *self-standing*. Questa tecnica permette di produrre grafene poco difettivo anche su grandi superfici.

1.2 Proprietà meccaniche dei solidi

Con il termine comportamento meccanico ci si riferisce alla risposta dei materiali a forze esterne. Se sottoposto a forze esterne, un materiale può deformarsi oppure rompersi. Quando il materiale si deforma per l'azione di piccole forze, la deformazione è generalmente elastica. In questo caso, rimosso lo stress, il materiale torna alla forma originale. Se questo recupero non è immediato ma dipendente dal tempo, allora si parla di viscoelasticità. Forze maggiori invece possono causare deformazioni plastiche: un materiale che si deforma plasticamente non torna alla forma originaria quando il carico applicato viene rimosso. Anche la deformazione plastica può dipendere dal tempo: in questo caso si parla di *creep*.

Il secondo tipo di risposta che un materiale può avere a forze esterne è la rottura: se essa avviene prima che il materiale possa deformarsi plasticamente allora si dice che esso è fragile (*brittle*), se invece il materiale si rompe dopo aver subito una intensa deformazione plastica allora esso è detto duttile.

Le due quantità principalmente utilizzate per descrivere le forze e le deformazioni agenti su un corpo sottoposto a deformazione meccanica sono lo *stress* e lo *strain* (o deformazione in italiano).

Lo stress σ è definito come la forza che agisce in un punto:

$$\sigma = \frac{\partial F}{\partial A} \quad (1.32)$$

Se lo stress è lo stesso in tutto il corpo, allora:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.33)$$

Si può distinguere tra due tipi di stress: lo *stress normale* è quello in cui la forza è normale alla superficie su cui agisce, mentre lo *shear stress* si ha quando la forza è parallela all'area su cui viene applicata. In generale per descrivere uno stress sono necessari due indici: il primo indica la normale al piano su cui agisce la forza, il secondo la direzione della forza. Per cui per definire completamente lo stato di stress in un punto sono necessarie nove componenti di stress (rappresentate in *Figura 1.5*) che possono essere raggruppate nel tensore degli stress:

$$\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} \quad (1.34)$$

Lo strain infinitesimo è definito come la variazione di lunghezza L di una linea:

$$d\epsilon = \frac{dL}{L} \quad (1.35)$$

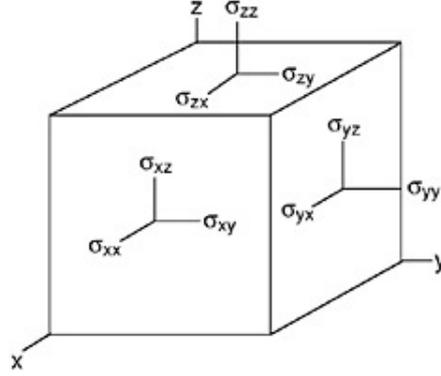


Figura 1.5: Componenti dello stress agenti su un elemento infinitesimo di volume.

Per ottenere una forma finita integriamo dalla lunghezza iniziale L_0 alla lunghezza corrente L :

$$\epsilon_{true} = \int \frac{dL}{L} = \ln \left(\frac{L}{L_0} \right) \quad (1.36)$$

In questo modo abbiamo definito ciò che viene detto *strain reale* o *strain naturale*. In alternativa possiamo definire lo *strain ingegneristico* ϵ come:

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.37)$$

Per piccoli allungamenti questi due strain sono circa uguali. Da qui in poi, salvo non sia diversamente specificato, con il termine *strain* si intenderà lo strain ingegneristico.

Ogni materiale isotropo, ovvero che ha le stesse proprietà in tutte le direzioni, può essere descritto da quattro costanti elastiche, di cui solo due sono indipendenti, in quanto le altre sono legate ad esse da precise equazioni [16]. Queste costanti elastiche sono: il *modulo di scorrimento* G , il *modulo di comprimibilità* β , il *modulo di Young* E e il *rapporto di Poisson* ν .

Il modulo di Young è definito a partire dalla legge di Hooke nell'ipotesi di una deformazione elastica come rapporto tra lo sforzo normale applicato ad una certa porzione di materiale e la sua deformazione sotto questo carico.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.38)$$

Il rapporto di Poisson invece viene definito come rapporto tra la deformazione in direzione perpendicolare alla direzione di applicazione del carico ϵ_{\perp} e la deformazione in direzione parallela a quella di applicazione del carico ϵ_{\parallel} .

$$\nu = \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} \quad (1.39)$$

Ciò è dovuto al fatto che quando un solido si contrae lungo una certa direzione per l'effetto di una forza, tende contemporaneamente ad allungarsi in direzione perpendicolare ad essa (e viceversa) per mantenere il suo volume costante. Il modulo di Poisson assume generalmente valori compresi tra 0 e 0.5, quest'ultimo corrispondente ad un materiale virtualmente incomprimibile.

In un tipico test meccanico si studiano le curve di stress-strain del materiale sotto esame (in *Figura 1.6* ne è riportato un esempio).

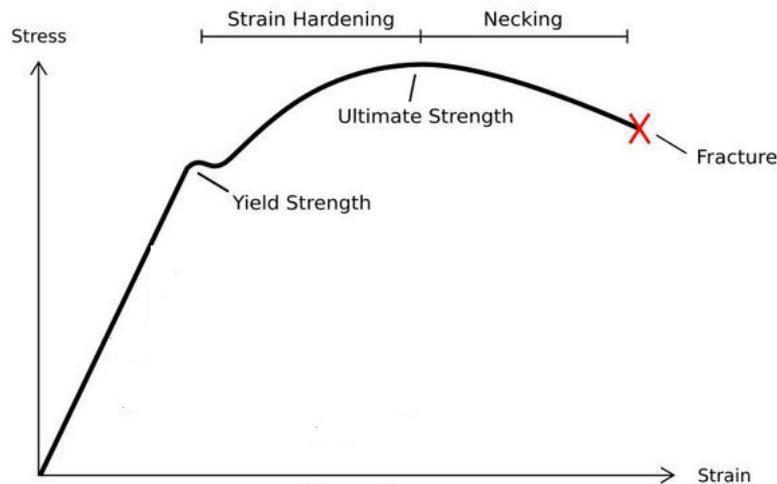


Figura 1.6: Tipica curva di stress-strain di un materiale a cui viene applicato un carico.

Per piccoli allungamenti la deformazione è di tipo elastico e una volta che viene rilasciato lo stress il materiale recupera la sua forma originaria. Il livello di stress che causa una deformazione plastica apprezzabile viene detto *yield stress*. A stress maggiori avviene deformazione plastica: quando il carico viene rimosso questa non viene recuperata e il materiale risulta deformato permanentemente. Il massimo stress che un materiale può sopportare viene detto *tensile strength*, dopodiché il materiale va incontro a frattura.

1.2.1 Proprietà meccaniche dei polimeri

Il comportamento meccanico dei polimeri è abbastanza differente rispetto a quello di metalli e strutture ceramiche. Nello specifico, da un punto di vista generale, sono molto più importanti gli effetti viscoelastici e di temperatura. Inoltre cambi di orientazione molecolare con la deformazione possono portare a grandi cambiamenti nelle proprietà e a gradi di anisotropia non osservabili nei metalli. Ad esempio, nei polimeri, un cambiamento di temperatura di soli 30°C può portare ad una variazione del modulo di Young anche di un fattore 1,000, mentre nei cristalli sono necessarie variazioni di centinaia di

gradi per cambiare il modulo di un fattore 5. In generale, la deformazione elastica nei polimeri coinvolge l'allungamento dei deboli legami di Van Der Waals tra catene molecolari adiacenti e rotazione di legami covalenti. Questo spiega come mai il più delle volte il modulo dei polimeri con catene orientate casualmente sia almeno due ordini di grandezza inferiore rispetto a quello dei metalli e delle ceramiche. Tuttavia, i polimeri altamente orientati possono avere moduli di Young di molto superiori a quelli dei metalli più duri, se vengono testati in direzione parallela a quella di allineamento delle catene polimeriche.

Oltre a queste caratteristiche generali, i polimeri presentano una vasta gamma di effetti di deformazione che dipendono dalla loro struttura e che quindi variano da polimero a polimero, come i fenomeni di *crazing* o di memoria di forma [16]. Lo stesso discorso vale per le loro proprietà elastiche: il modulo di Young dei polimeri può variare da qualche *MPa* per materiali soffici come la gomma, fino a centinaia di *GPa* per polimeri cristallini, come mostrato in *Tabella 1.1* [17].

Tipo di polimero	Modulo di Young (MPa)
Gomma	1
Polimero semicristallino	$10^2 - 10^3$
Polimero vetroso	10^3
Fibra polimerica semicristallina	10^4
Fibra polimerica cristallina	10^5

Tabella 1.1: Valori del modulo di Young tipici di alcuni tipi di polimero.

Ciò è dovuto non solo al loro grado di cristallizzazione, ma anche alla loro struttura interna, ovvero al tipo di catena polimerica che presentano. In base a ciò i polimeri possono essere divisi in quattro categorie (vedi *Figura 1.7* [18]):

- **Lineari:** la catena polimerica è lineare;
- **Ramificati:** dalla catena lineare principale si diramano degli ulteriori bracci;
- **Cross-linked:** la struttura del polimero presenta una serie di bracci interconnessi. E' tipica nelle gomme e negli elastomeri come il PDMS;
- **Network:** è in sostanza una struttura *cross-linked* più complessa.

Per quanto riguarda questa tesi, ci sono due comportamenti dei polimeri sotto stress di particolare interesse:

- Le curve di carico non combaciano con quelle di scarico, in particolare per grandi allungamenti. Questo implica che le curve di stress-strain presentino un'isteresi

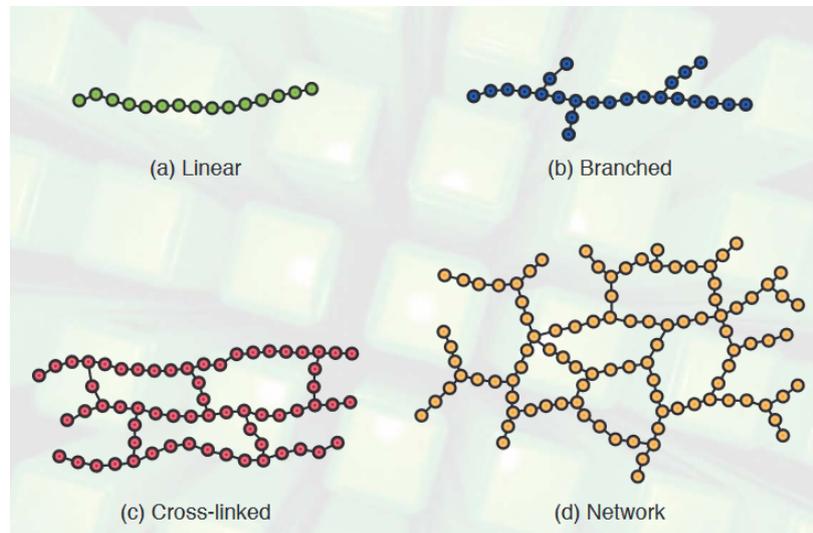


Figura 1.7: Schema illustrativo delle catene polimeriche. a) Lineare b) Ramificata c) Cross-linked d) Network.

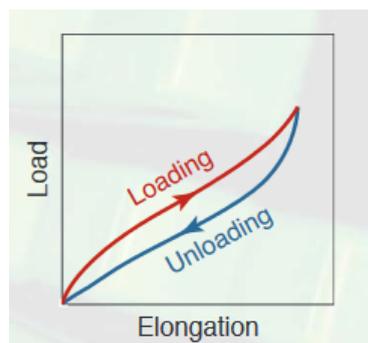


Figura 1.8: Tipica curva di carico in funzione dell'allungamento per gli elastomeri. Lo strain può raggiungere valori fino al 300%.

più o meno marcata, come mostrato in *Figura 1.8* [18]. Questo comportamento è tipico degli elastomeri in particolare.

- Il modulo di Young misurato in trazione può essere diverso da quello misurato in compressione. Ciò dipende dal fatto che la *yield strenght* dipende dalla pressione applicata [16].

1.2.2 Proprietà meccaniche delle schiume

Esistono due tipi di schiume: quelle a celle aperte e quelle a celle chiuse. Nelle schiume a celle aperte l'aria o altri fluidi sono liberi di circolare tra i pori della schiuma (è il caso delle schiume di grafene da noi sintetizzate). Le schiume a celle chiuse invece presentano una struttura che non permette all'aria di penetrare all'interno delle celle, per cui risultano più solide e resistenti delle schiume a celle aperte.

Detto E^* il modulo elastico della struttura a schiuma ed E il modulo dello stesso materiale in forma compatta, vale la relazione:

$$\frac{E^*}{E} = \left(\frac{\rho^*}{\rho_S} \right)^n \quad (1.40)$$

dove ρ^* è la densità della schiuma e ρ_S quella del materiale solido da cui è formata la schiuma (per cui vale che $\rho^* < \rho_S$). I risultati sperimentali mostrano che per le schiume a celle aperte $n = 2$, mentre per quelle a celle chiuse, in cui il rapporto E^*/E è più grande, $n < 2$.

Se modellizziamo una schiuma a celle aperte come sfere di diametro D , ognuna connessa alle altre da n legami di lunghezza l e sezione A , allora si può dimostrare che per prove in tensione vale [19]:

$$\frac{E_f}{E_m} = \left(\frac{nA}{\pi D^2} \right) \frac{D}{l^2} \frac{1}{2(1 + D/l)} \quad (1.41)$$

in cui E_f è il modulo elastico della schiuma e E_m è il modulo del materiale "solido". Rusch invece ha dimostrato che [20]:

$$\frac{E_f}{E_m} = \frac{\phi}{12} (2 + 7\phi + 3\phi^2) \quad (1.42)$$

in cui ϕ è la frazione di volume occupata dalla schiuma. Secondo questa espressione, per $\phi \rightarrow 0$ allora $E_f/E_m \rightarrow \phi/6$, mentre per $\phi \rightarrow 1$ allora $E_f/E_m \rightarrow 1$.

Rusch inoltre ha proposto che il comportamento di uno stress compressivo in funzione dello strain per una schiuma a celle aperte possa essere approssimato da:

$$\sigma = E_f \varepsilon f(\varepsilon) \quad (1.43)$$

dove $f(\varepsilon)$ è un fattore di forma che dipende solo dalla geometria della cella ma non dalla frazione di volume occupata dalla schiuma. Per piccoli strain $f(\varepsilon) = 1$, aumentando lo strain $f(\varepsilon)$ diminuisce fino ad un valore minimo, per poi crescere rapidamente a valori superiori ad uno per grandi strain a causa del collasso della struttura della schiuma.

1.2.3 Proprietà meccaniche del grafene

Mentre la struttura elettronica a bande è la principale responsabile delle proprietà elettriche, ottiche e termiche del grafene, ciò che ne determina principalmente le proprietà meccaniche è la struttura reticolare. Infatti i forti legami di tipo σ che tengono uniti gli atomi di carbonio sul piano (e che sono gli stessi che si incontrano nel diamante), lo rendono estremamente resistente agli stress meccanici. In più, a differenza del diamante, il grafene mostra anche un'elevata flessibilità dal momento che è possibile piegare facilmente i singoli piani di carbonio. Il modulo di Young misurato per un singolo piano di grafene risulta essere di $1TPa$ [21], [22], ben superiore a quello di molti materiali oggi normalmente utilizzati come si può vedere anche dal grafico in *Figura 1.9*.

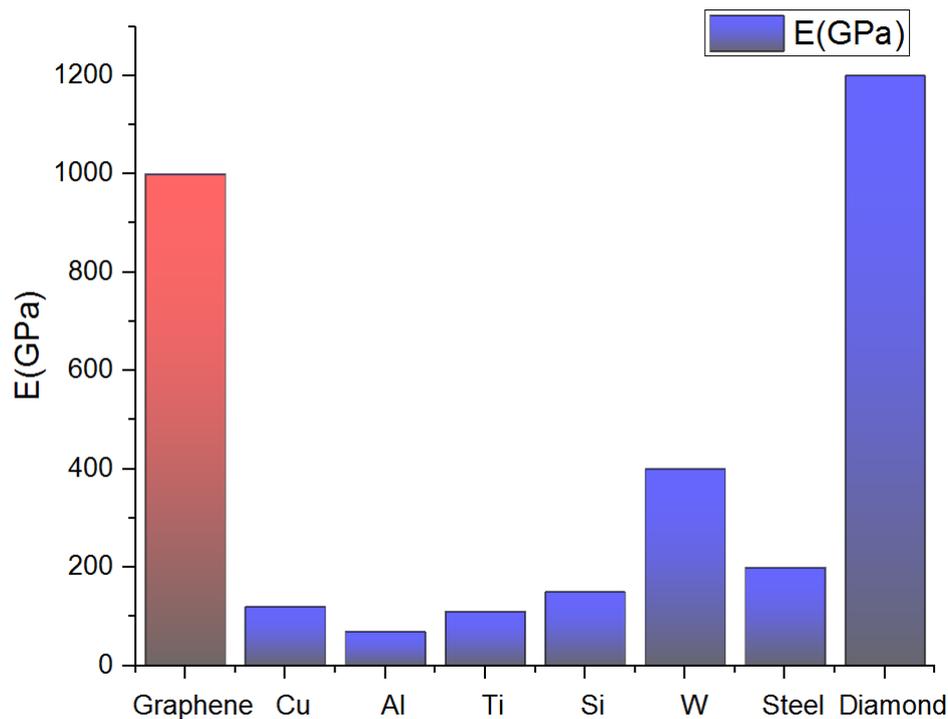


Figura 1.9: Modulo di Young di alcuni materiali, in particolare metallici. Il modulo del grafene è superato solo da quello del diamante (stessa composizione, struttura diversa).

Capitolo 2

Apparati e tecniche sperimentali

2.1 CVD - Chemical Vapor Deposition

La Deposizione Chimica da Fase Vapore, più comunemente nota come CVD (*Chemical Vapor Deposition*) è un processo riguardante reazioni chimiche e che permette la crescita di materiali di vario tipo su appositi substrati. In *Figura 2.1* è rappresentato lo schema di un tipico apparato CVD.

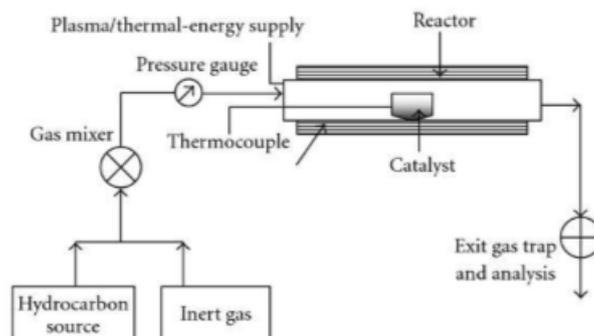


Figura 2.1 - Schema dei componenti di un impianto CVD.

Un sistema CVD è generalmente composto da:

- Un sistema di iniezione gas;
- Una camera, in cui vengono immessi i gas e in cui avviene la deposizione;
- Un tubo per la rimozione dei gas dalla camera di deposizione;
- Un sistema di riscaldamento della camera di deposizione;

- Un sistema per il controllo della temperatura e della pressione della camera.

In un generico processo CVD le molecole di un gas detto *precursore* vengono immesse nella camera di deposizione dove si trova un substrato riscaldato che generalmente funge anche da catalizzatore per le reazioni chimiche. Le molecole del precursore reagiscono col substrato e si depositano sulla sua superficie come polvere o film sottile. Durante le reazioni possono essere prodotte molecole volatili che vengono però espulse dalla camera di deposizione.

Si distinguono due tipi di sistemi CVD in funzione di come avviene il riscaldamento del substrato:

- *Hot walls CVD*: In questo tipo di CVD l'intera camera di deposizione viene riscaldata tramite un apposito apparato. In questo modo viene riscaldato anche il substrato catalizzatore che si trova all'interno di essa. Parte del prodotto può depositarsi sulle pareti della camera di deposizione.
- *Cold walls CVD*: In questo caso invece viene riscaldato soltanto il substrato e non l'intera camera di deposizione, per questo motivo si parla di CVD "a pareti fredde". Questo è un sistema più "pulito" rispetto al precedente in quanto meno prodotti si depositano sulle pareti del reattore.

I processi CVD possono inoltre essere distinti in base alla pressione a cui avviene la deposizione:

- **APCVD**: *Atmospheric pressure CVD*. Opera a pressione ambiente (è il sistema da noi utilizzato per la deposizione di schiume di grafene).
- **LPCVD**: *Low pressure CVD*. Opera a basse pressioni comprese tra 0.1 e 120 Torr.
- **UHVCVD**: *Ultra high vacuum CVD*. Opera in condizioni di ultra alto vuoto con pressioni inferiori a 10^{-8} Torr.

Un particolare tipo di sistema CVD è il **PECVD**, ovvero *Plasma-enhanced CVD*, in cui parte dell'energia necessaria per far avvenire le reazioni chimiche viene fornita da plasma che genera nel gas precursore radicali attivi.

In *Figura 2.2* è raffigurato l'apparato CVD utilizzato per la crescita delle schiume di grafene presentate in questo lavoro. I gas vengono lasciati fluire all'interno della camera di deposizione tramite un sistema a valvole detto *Mass Flow Controller* che consente di regolare la composizione e concentrazione dei gas e di misurare il flusso di questi ultimi. Il reattore è composto da un tubo di quarzo (si utilizza questo materiale poichè ha il punto di fusione ben al di sopra delle alte temperature della camera che superano anche i 1000°C) di 5cm di diametro. Una sezione di 60 cm di lunghezza del tubo è avvolta da un

filo riscaldatore e corrisponde alla camera di deposizione a pareti calde. Il riscaldatore è costituito da una serie di resistori in lega Kanthal AF (ferro-cromo-alluminio). Il sistema per la rimozione dei gas è costituito da un tubo Venturi che sfrutta per l'appunto l' *effetto Venturi* [28]. Esso è composto da due tratti: un primo tratto detto convergente, più largo, e un secondo tratto detto divergente più stretto rispetto al primo. Lungo la condotta, la portata Q del gas deve mantenersi costante. Dal momento che la portata è definita come:

$$Q = Av$$

dove v è la velocità del fluido e A la sezione del condotto in cui scorre, ne segue che dove il tubo è più stretto si avrà un aumento di velocità con conseguente diminuzione di pressione dovuta alla legge di Bernoulli. In questo modo il gas viene "spinto" al di fuori della camera di deposizione.



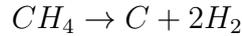
Figura 2.2 - Apparato CVD impiegato per la crescita di schiume di grafene.

2.1.1 CVD su grafene

La tecnica della deposizione chimica da fase vapore risulta essere una delle più promettenti per la crescita di grafene su molti tipi di substrato, sia planare che 3D. Infatti tramite CVD è possibile crescere grafene di alta qualità (ovvero con pochi difetti) e su grandi aree. Il grafene cresciuto generalmente è policristallino. In generale, la crescita di grafene su un substrato qualsiasi può essere divisa in due step [23]:

- Decomposizione del precursore
- Grafitizzazione, ovvero la deposizione del grafene

Generalmente vengono utilizzate come molecole precursori etilene (C_2H_2) o metano (CH_4). Il precursore viene decomposto alla temperatura di $1000^\circ C$ con l'aiuto del substrato. Nel caso del metano, la tipica reazione di decomposizione è:



Durante la fase di deposizione, insieme al precursore, viene immesso nella camera anche idrogeno che agisce da co-catalizzatore aiutando la formazione di legami tra il carbonio e il substrato. Bisogna però selezionare con attenzione il rapporto tra la quantità di metano e di idrogeno immessi nella camera: l'idrogeno infatti tende a rompere i legami più deboli che si formano tra atomi di carbonio, per cui una sua presenza eccessiva diminuisce la velocità di reazione. D'altra parte, un eccesso di metano rispetto all'idrogeno porta alla formazione di un maggior numero di siti di nucleazione sulla superficie del substrato che riducono la dimensione dei grani cristallini cresciuti.

Risulta di fondamentale importanza anche la fase di *annealing* che precede quella di deposizione vera e propria: nella camera CVD portata ad alte temperature viene immesso un flusso costante di idrogeno. In questo modo si rimuovono le impurità eventualmente presenti sulla superficie del substrato catalizzatore e vengono aumentate le dimensioni dei grani cristallini di quest'ultimo.

I parametri che influenzano la qualità del grafene cresciuto sono molti e non sempre è possibile controllarli con facilità: temperatura e tempo di deposizione, concentrazione relativa di metano e idrogeno molecolare e velocità di raffreddamento. Inoltre sia la qualità che il meccanismo di crescita stesso dipendono fortemente dal tipo di substrato utilizzato, nonché dalla sua qualità e struttura.

2.1.2 Meccanismi di crescita del grafene su substrati di rame e nichel

I substrati catalizzatori svolgono la funzione di abbassare la barriera energetica di reazione con le molecole dei precursori, aumentando la velocità di reazione [24]. Tipicamente i substrati utilizzati sono di tipo metallico, in particolare sono comuni il rame e il nichel (utilizzato in questo lavoro). I meccanismi di crescita del grafene su questi due substrati sono completamente diversi e di conseguenza danno luogo a risultati diversi: il grafene cresciuto su rame è tipicamente *monolayer* o comunque presenta pochi strati di carbonio, mentre è molto più facile crescere grafene *multilayer* su nichel. Questa differenza è dovuta in primo luogo alla diversa solubilità del carbonio nei due metalli che influenza il meccanismo di crescita: a $T = 1000^\circ C$ la solubilità del carbonio nel rame è pari a circa $10^{-2} wt\%$, mentre nel nichel vale circa $0.9 wt\%$, per cui è superiore di quasi due ordini di grandezza.

La crescita di grafene su rame avviene sostanzialmente in tre passi [25] (rappresentati schematicamente anche in *Figura 2.3*:

- Adsorbimento e decomposizione
- Diffusione e desorbimento

- Nucleazione e crescita

Durante la prima fase di decomposizione il carbonio viene separato dal precursore andandosi a depositare sulla superficie del substrato in rame mentre l'idrogeno viene liberato e rimane in fase gassosa. A causa della bassa solubilità del carbonio nel rame, gli atomi appena depositati rimangono sulla superficie del substrato diffondendo su di esso. Nel frattempo si formano alcuni siti di nucleazione e ha inizio la vera e propria crescita del grafene. Le impurità presenti sulla superficie del rame giocano un ruolo importante come centri di crescita per il grafene. Dal momento che questo meccanismo di crescita è solamente superficiale, il grafene cresciuto è tipicamente *monolayer* e la crescita di strati oltre al primo risulta più difficile e richiede tempi molto più lunghi. Infatti una volta che è stato cresciuto il primo strato di grafene, i nuovi atomi di carbonio che vengono decomposti non entrano più a contatto con la superficie del catalizzatore, in quanto essa è interamente ricoperta dal grafene già cresciuto. Per questo motivo il catalizzatore non può più svolgere il suo ruolo di attivatore della reazione chimica e la crescita non è più vantaggiosa.

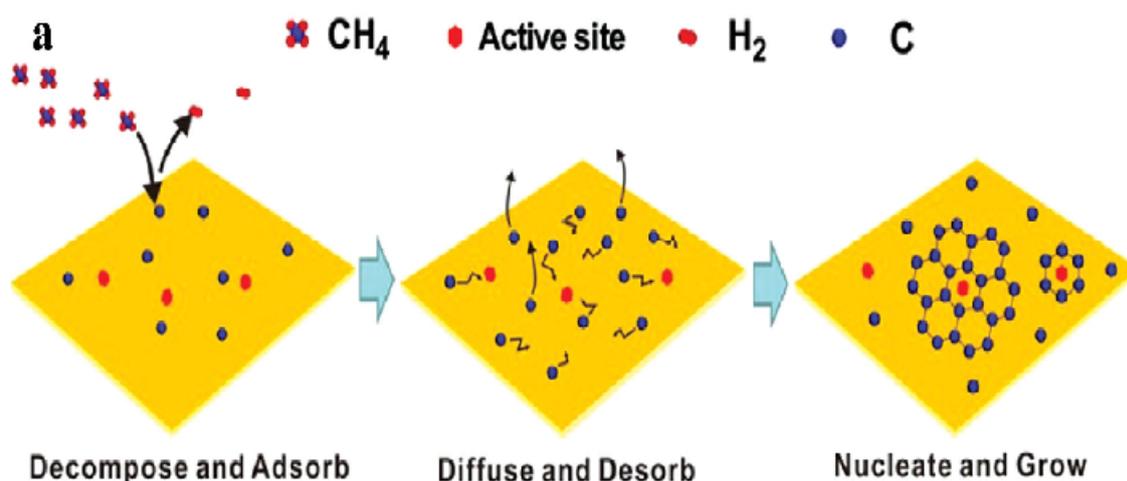


Figura 2.3 - Steps del processo di crescita di grafene su rame[25].

La crescita di grafene su nichel segue un meccanismo completamente differente rispetto a quella su rame [26], [27], inoltre presenta un ottimo match reticolare col grafene. Data la grande solubilità del carbonio nel nichel, questo è un processo di segregazione e precipitazione. Gli atomi di carbonio, decomposti dal precursore, penetrano in profondità nel substrato. I bordi di grano del nichel fungono da siti di nucleazione, quindi più sono grandi i grani cristallini del substrato, più i cristalli di grafene saranno estesi. I cristalli di grafene si formano soltanto durante la fase di raffreddamento durante la quale il carbonio precipita alla superficie del nichel. La velocità di raffreddamento influisce

molto sulla qualità e il numero di strati cresciuti: minore è la velocità di raffreddamento, maggiori sono gli strati depositati.

La grandezza dei grani cristallini di grafene cresciuti è inversamente proporzionale alla densità dei siti di nucleazione. La densità di siti di nucleazione può essere diminuita sostanzialmente in tre modi:

- Aumentando il rapporto tra idrogeno e metano
- Aumentando la temperatura durante le fasi di *annealing* e deposizione
- Passivando i siti attivi lisciando la superficie del substrato oppure usando ossigeno

Serve però molto tempo per crescere grafene composto da grani cristallini grandi in questo modo. In alternativa, anzichè ridurre i siti di nucleazione, si può fare in modo che siano cristallograficamente orientati nella stessa direzione: in questo modo i tempi di crescita vengono notevolmente ridotti ma il processo è più complicato da mettere in pratica.

2.2 Microscopio elettronico

Il microscopio elettronico a scansione, meglio noto come SEM (*Scanning Electron Microscope*), è uno strumento di analisi morfologica e composizionale di campioni massivi. In *Figura 2.4* è mostrato uno schema dei componenti di un SEM. Per questo tipo di microscopio, la sorgente di illuminazione non è rappresentata dalla luce visibile come per un normale microscopio ottico, bensì da un fascio di elettroni opportunamente accelerati e focalizzati da un sistema di lenti elettromagnetiche per scandire un'area del campione in esame.

L'interazione del fascio di elettroni con il campione genera una vasta gamma di segnali (che saranno trattati meglio in seguito) che vengono acquisiti da opportuni rivelatori e in seguito elaborati fino a formare un'immagine del campione in scala di grigi.

I principali componenti di un microscopio SEM sono:

- Sorgente di illuminazione: cannone elettronico
- Sistema di lenti elettromagnetiche e bobine per focalizzazione e deflessione del fascio
- Rivelatori di segnali
- Camera porta campioni che deve essere tenuta in alto vuoto ($P = 10^{-5} Torr$)
- Sistema per alto vuoto

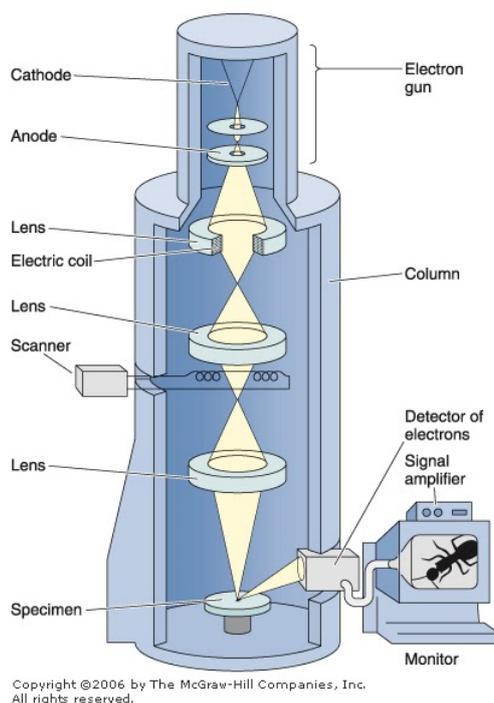


Figura 2.4 - Schema dei componenti di un microscopio elettronico a scansione.

2.2.1 Generazione e focalizzazione fascio

Il fascio elettronico viene generato dal cannone elettronico. I principali meccanismi sfruttati per l'emissione di elettroni sono tre:

- Emissione termoionica
- Emissione per effetto Schottky
- Emissione per effetto di campo

Una sorgente termoionica è composta da un filamento di metallo in cui viene fatta scorrere della corrente. Questo si riscalda per effetto Joule e di conseguenza gli elettroni all'interno del materiale possono acquistare energia termica sufficiente per superare la barriera di potenziale ed essere espulsi dal materiale stesso. Tipicamente le sorgenti per emissione termoionica sono costituite da filamenti in tungsteno (W) o in esaboruro di lantanio (LaB_6).

La densità di corrente dovuta agli elettroni espulsi è data dalla *legge di Richardson*:

$$J = A_G T^2 e^{-\frac{\phi}{k_B T}} \quad (2.1)$$

dove T è la temperatura a cui si trova la sorgente di elettroni, k_B è la costante di Boltzmann, ϕ è il potenziale di estrazione o funzione lavoro caratteristico del metallo e A_G è una costante dipendente dal materiale. A_G può essere espressa come il prodotto di due contributi:

$$A_G = \lambda_R A_0 \quad (2.2)$$

dove λ_R è un fattore correttivo specifico per ogni materiale tipicamente dell'ordine di 0.5, mentre A_0 è una costante universale del valore di:

$$A_0 = \frac{4\pi m k_B^2 e}{h^3} = 1.202 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2}$$

con h costante di Planck e m ed e massa e carica dell'elettrone.

Anche la sorgente Schottky a effetto di campo sfrutta l'emissione termoionica degli elettroni. Essa è costituita da una punta in tungsteno che emette elettroni ricoperta da ossido di zirconio (ZrO) che permette di abbassare il potenziale di estrazione del metallo. La densità di corrente è sempre data dalla legge di Richardson, ma "corretta":

$$J = A_G T^2 e^{-\frac{\phi - \Delta\phi}{k_B T}} \quad (2.3)$$

dove $\Delta\phi$ rappresenta l'abbassamento della barriera del potenziale dovuto al campo elettrico E :

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.4)$$

Il cannone Schottky è la sorgente di elettroni più comunemente usata nei moderni microscopi elettronici in quanto è caratterizzata da elevata luminosità, dimensioni del fascio inferiori rispetto ad un normale cannone ad emissione termoionica e l'elevato tempo di vita. Il microscopio elettronico da noi utilizzato per ottenere le immagini delle schiume di grafene cresciute utilizza un cannone Schottky come sorgente di elettroni.

Nel cannone a emissione per effetto di campo il catodo è costituito da una punta acuminate in tungsteno (diametro inferiore a $100nm$) e l'emissione di elettroni è dovuta al forte campo elettrico che si genera sulla punta. Questo si ottiene applicando un forte potenziale elettrico tra il catodo e un primo anodo in modo tale da ridurre il potenziale di estrazione degli elettroni che possono quindi passare al livello del vuoto per effetto tunnel. E' inoltre presente un secondo anodo posto ad un potenziale diverso dal primo che ha la funzione di focalizzare il fascio in un punto. Questo tipo di cannone è detto *Cold Field Emission Gun* in quanto, a differenza dei precedenti, la punta non è riscaldata.

Il cannone elettronico (i cui componenti sono rappresentati in *Figura 2.5*) non ha solo la funzione di generare il fascio di elettroni, ma anche quella di accelerarlo ed effettuarne

una prima focalizzazione. Quest'ultima è necessaria in quanto gli elettroni vengono emessi in una regione estesa. Il cannone a elettroni è costituito da un catodo che rappresenta la sorgente di elettroni, uno o più anodi posti ad elevata differenza di potenziale rispetto al catodo che hanno la funzione di accelerare gli elettroni fino all'energia di lavoro e da una serie di elettrodi (come il cilindro di Wehnelt) che generano un campo elettrico per la focalizzazione del fascio.

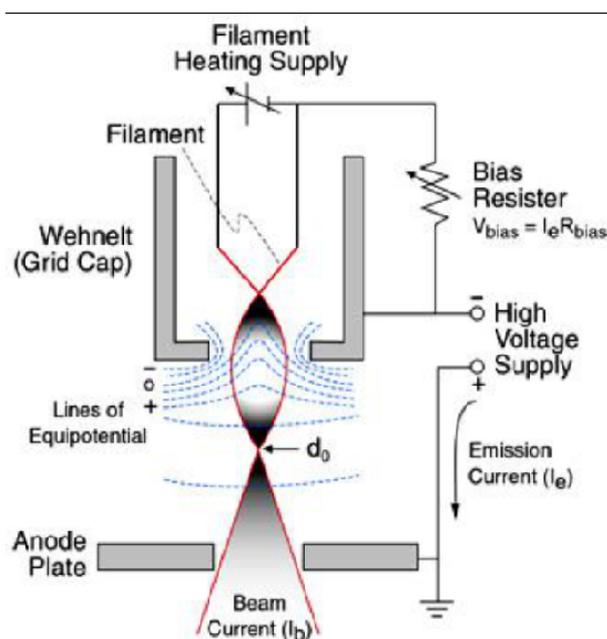


Figura 2.5 - Schema dei componenti di un cannone elettronico.

Gli elettroni vengono fatti focalizzare in un punto, detto *cross-over*, caratterizzato da un diametro d_0 e che rappresenta la vera sorgente elettronica. Detta i_C la corrente totale del fascio, la densità di corrente nel punto di *cross-over* è data da:

$$J = \frac{4i_C}{\pi d_0^2} \quad (2.5)$$

Il parametro fondamentale con cui si caratterizza un cannone elettronico è la *brillanza* B , che è definita come la densità di corrente per unità di angolo solido Ω :

$$B = \frac{J}{\Omega} = \frac{4i_C}{\pi d_0^2} \alpha_0^2 \quad (2.6)$$

dove α_0 è l'angolo di convergenza del fascio rispetto all'asse ottico.

Il fascio prodotto dal cannone elettronico, seppur in parte già focalizzato, è comunque di dimensioni troppo ampie (ha diametro di circa $50\mu m$) per poter ottenere risoluzioni

dell'ordine dei nanometri. Per cui è necessario un sistema di lenti elettromagnetiche (rappresentato schematicamente in *Figura 2.6*) che deviano le traiettorie degli elettroni verso il fuoco della lente, posto sull'asse ottico del sistema. Esistono sostanzialmente due tipi di lenti: quelle elettrostatiche in cui gli elettroni vengono deflessi da un campo elettrico e le lenti magnetiche che sono basate sulla forza di Lorentz. Il campo magnetico generato da queste lenti è fortemente disomogeneo e allontanandosi dall'asse ottico questo cambia. Per confinare l'intensità del campo in una regione spaziale limitata intorno all'asse ottico sono necessarie altre lenti magnetiche dette *condensatrici*. La lente obiettivo è l'ultima e la più importante del sistema ottico di un SEM.

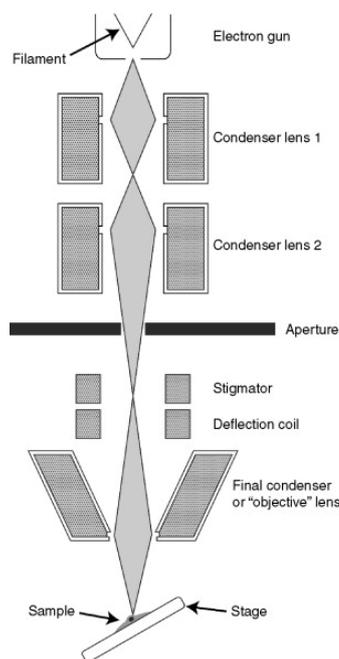


Figura 2.6 - Schema dell'apparato per la focalizzazione del fascio elettronico in un microscopio elettronico.

All'interno della colonna di un microscopio elettronico sono inoltre presenti due coppie di bobine che permettono la deflessione del fascio per effettuare una scansione su un'area del campione. Gli elettroni sono comunque sempre deflessi in modo che, qualsiasi sia il punto di scansione, passino tutti per uno stesso punto dell'asse ottico che rappresenta una sorta di origine ideale (vedi *Figura 2.7*). Qui è posta un'apertura di raggio r_a che determina la divergenza del fascio α tramite:

$$\alpha \simeq \tan \alpha = \frac{r_a}{D} \quad (2.7)$$

Dove D è la distanza tra l'apertura e il campione. Tutta la colonna del microscopio deve essere mantenuta in condizioni di ultra alto vuoto ($P \approx 10^{-8} Pa$) per evitare che il fascio interagisca con la materia prima di arrivare sul campione.

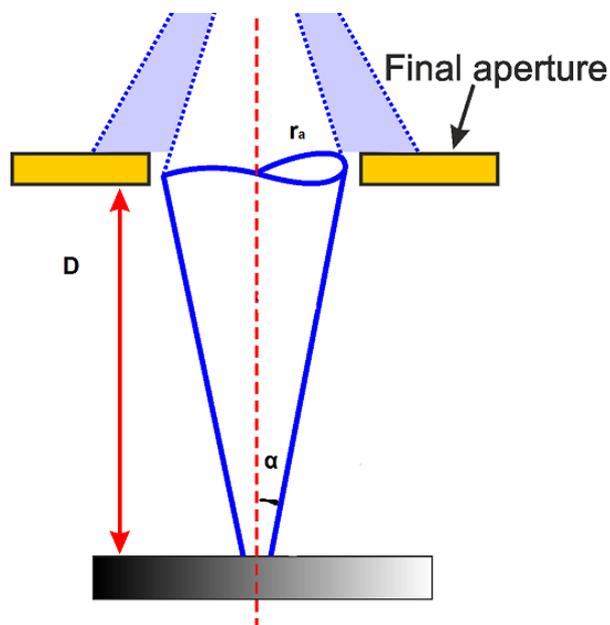


Figura 2.7 - Schema delle caratteristiche del fascio di elettroni sul campione.

2.2.2 Segnali acquisiti e caratterizzazione elettroni

Come già accennato, l'interazione del fascio con il campione genera una serie di segnali che sono il prodotto di diversi processi di diffusione. I due processi elementari d'interazione del fascio di elettroni con gli atomi componenti il campione sono:

- Diffusione elastica: non comporta una perdita di energia degli elettroni e avviene generalmente a grandi angoli di scattering;
- Diffusione anelastica: comporta una perdita di energia degli elettroni e avviene a piccoli angoli di scattering.

Con angolo di scattering si intende l'angolo tra la direzione della particella incidente e la direzione di quella diffusa.

Dal momento che gli elettroni perdono progressivamente energia subendo urti, l'interazione è limitata ad una regione spaziale detta volume d'interazione, rappresentato in *Figura 2.8*.

I segnali generati sono:

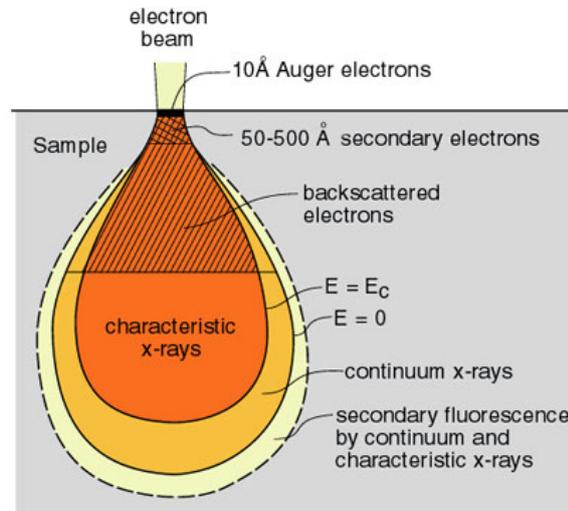


Figura 2.8 - Volume d'interazione del fascio di elettroni di un SEM con corrispondenti segnali generati.

- Secondary electrons (SE): questi elettroni sono generati da collisioni anelastiche tra gli elettroni del fascio e quelli legati all'atomo. L'elettrone incidente può provocare l'espulsione da un atomo di un elettrone legato se la sua energia è superiore a quella di legame dell'elettrone atomico. I SE hanno generalmente basse (massimo di qualche decina di eV) e provengono solo da un sottile strato superficiale del campione, dell'ordine di qualche nanometro. Portano informazioni sulla morfologia del campione.
- Fotoni X: l'emissione di un elettrone secondario origina una vacanza elettronica nell'atomo che rimane quindi in uno stato eccitato. La vacanza può essere occupata da un elettrone proveniente da un orbitale più esterno. Questa transizione può avvenire con l'emissione di un fotone di energia pari alla differenza energetica tra i due livelli elettronici coinvolti. Questo tipo di emissione avviene in tutto il volume d'interazione.
- Auger electrons (AE): l'energia rilasciata a seguito di una transizione di un elettrone verso una vacanza può essere assorbita da un altro elettrone legato che viene quindi espulso dall'atomo. In questo caso l'atomo non emette radiazione ma uno o più elettroni detti *elettroni Auger*. Come gli elettroni secondari, anche questi hanno basse energie e provengono da strati superficiali del campione.
- Backscattered electrons (BSE): gli elettroni retrodiffusi sono generati da scattering multiplo principalmente elastico degli elettroni del fascio incidente con i nuclei ato-

mici. Posseggono grandi energie, prossime a quelle del fascio e portano informazioni sia sulla morfologia che sulla composizione del materiale.

- Catodoluminescenza: alcune molecole possono emettere radiazione a seguito dell'interazione con il fascio elettronico. Parte dell'energia degli elettroni incidenti viene convertita in radiazione nelle lunghezze d'onda comprese tra l'infrarosso e l'ultravioletto.

Il range di interazione può essere ricavato tramite la formula di Kanaya-Okayama [30]:

$$R = \frac{0.0276AE_0^{1.67}}{\rho Z^{0.89}} \quad (2.8)$$

in cui E_0 è l'energia del fascio incidente, Z il numero atomico e ρ la densità del campione.

In *Figura 2.9* è rappresentato lo spettro di tutti gli elettroni emessi.

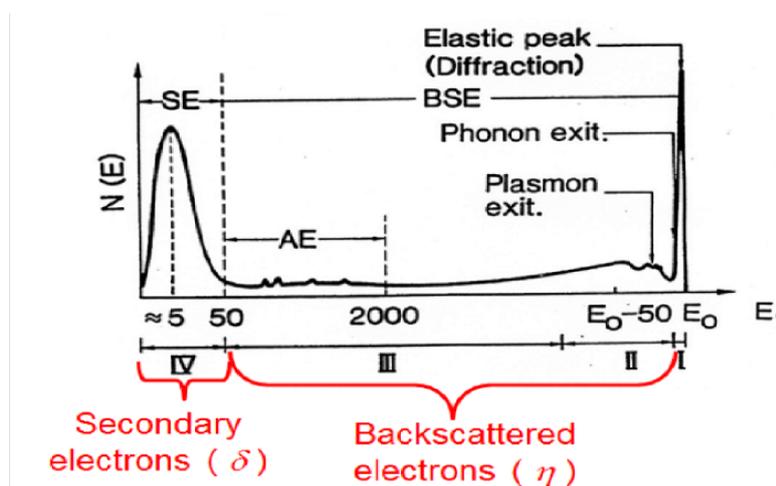


Figura 2.9 - Spettro degli elettroni emessi in un processo di interazione elettrone-materia.

Da questo spettro si possono identificare due regioni:

- $0 \leq E \leq 50\text{eV}$: in questo range di energie si collocano gli elettroni secondari;
- $50 \leq E \leq E_0$: in questa zona di collocano i BSE. La distribuzione in energia di questi elettroni dipende fortemente dal numero atomico Z . Aumentando Z aumenta la probabilità di un urto elastico superficiale, per cui il picco della curva si sposta verso E_0 .

Il segnale misurato è proporzionale al numero di elettroni emessi. Possiamo quindi definire i coefficienti di emissione caratteristici di elettroni retrodiffusi (η) e secondari (δ) i quali dipenderanno entrambi dal numero atomico Z : in particolare all'aumentare di Z aumenta in modo significativo il numero di elettroni retrodiffusi.

$$\eta(\delta) = \frac{\text{\#elettroni retrodiffusi (secondari)}}{\text{\#elettroni incidenti}}$$

Gli elettroni BSE non provengono tutti dalla zona d'impatto del fascio, ma hanno una distribuzione spaziale più estesa (vedi *Figura 2.10*). Per questo motivo si possono dividere in due categorie:

- BSE1: sono gli elettroni diffusi da un singolo evento di scattering elastico ed escono dal campione da punti vicino al punto d'impatto del fascio con energie molto prossime a quella di lavoro E_0 . Portano fundamentalmente informazioni sul punto d'impatto del fascio;
- BSE2: sono quegli elettroni diffusi elasticamente dopo una serie di scattering anelastici successivi, per cui hanno energie inferiori ai precedenti ma portano informazioni sull'intero volume d'interazione.

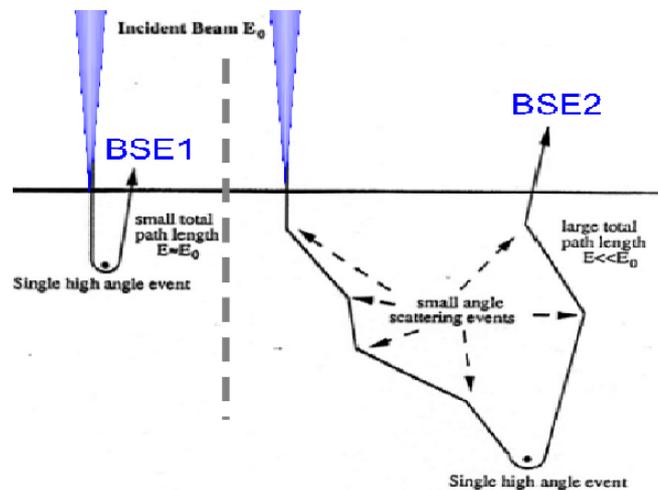


Figura 2.10 - Zone di emissione degli elettroni retrodiffusi.

Anche gli elettroni secondari sono divisibili in tre categoria a seconda della zona del campione da cui sono emessi (vedi *Figura 2.11*):

- SE1: questi elettroni emergono da zone vicine al punto d'impatto del fascio;

- SE2: sono elettroni generati da urti anelastici con elettroni retrodiffusi di tipo BSE2. Emergono a distanze dell'ordine del range elettronico rispetto al punto d'impatto del fascio;
- SE3: sono generati da elettroni retrodiffusi che colpiscono parti del microscopio SEM e sono sostanzialmente fonte di rumore.

Come già accennato, l'immagine ottenuta con gli elettroni secondari è una rappresentazione della morfologia del campione. Questo perchè il numero di elettroni secondari emessi dipende fortemente dagli effetti di bordo. In corrispondenza dei bordi, ovvero spigoli o punte nella morfologia del campione, gli elettroni secondari hanno una maggiore probabilità di venire emessi.

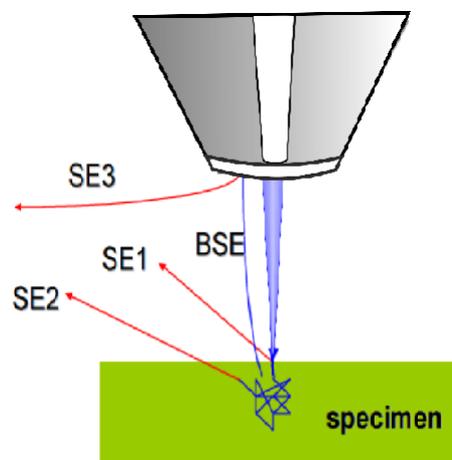


Figura 2.11 - Zone di emissione degli elettroni secondari.

2.2.3 Rivelatori di segnali

Per poter ottenere un'immagine del campione sullo schermo di un computer è necessario che i segnali emessi vengano raccolti, convertiti in segnali elettrici e amplificati. Dal momento che i segnali emessi sono molto diversi fra loro, sia come tipologia che per quanto riguarda le informazioni che portano, ad ognuno di essi è associato un rivelatore diverso.

- Rivelatore per SE: Everhart-Thornley
Un rivelatore Everhart-Thornley è composto da uno scintillatore posto in serie con un fotocatodo-fotomoltiplicatore. Le energie degli elettroni secondari sono troppo piccole ($E < 50eV$) per essere rivelate direttamente, per cui è necessario accelerare gli elettroni fino ad un'energia di qualche keV. Per questo motivo lo scintillatore è posto ad un potenziale positivo rispetto al campione, in modo tale che gli elettroni vengano accelerati verso di esso e colpendolo provochino l'emissione di luce. La testa dello scintillatore è ricoperta da una gabbia di Faraday polarizzabile che scherma gli elettroni del fascio incidente dal campo elettrico prodotto dal rivelatore. La radiazione prodotta dal rivelatore viene quindi convogliata in un fotomoltiplicatore che la trasforma in corrente e ne amplifica l'intensità, generando così un segnale elettrico acquisibile da un computer.
- Rivelatore per BSE: SSD
La sigla SSD sta per *Solid State Detector*. Questi dispositivi sono composti da una giunzione p-n polarizzata inversamente. In questo modo la regione attorno alla giunzione (definita regione attiva del rivelatore) è svuotata di portatori mobili. Gli elettroni retrodiffusi che colpiscono il rivelatore penetrano fino alla regione attiva generando coppie elettrone-lacuna. Il segnale in corrente che viene generato è proporzionale all'intensità degli elettroni incidenti.
- Rivelatore per raggi X: Si(Li) detector
Questo tipo di rivelatore sfrutta l'interazione della radiazione X con un monocristallo di silicio drogato con litio. I fotoni generano coppie elettrone-lacuna che danno luogo ad una corrente proporzionale all'energia quando per effetto dell'applicazione di un campo elettrico tra le due facce del rivelatore. Tramite un'opportuna elettronica di controllo si misura l'impulso elettrico e lo si immagazzina in un analizzatore multicanale che consente di ottenere uno spettro. Questo rivelatore funziona correttamente solo in alto vuoto e a temperature di circa $-200^{\circ}C$. In realtà negli ultimi anni questo tipo di rivelatore è stato sostituito dai SDD, sigla che sta per *Silicon Drift Detector* (uno di questi è montato sul SEM da noi utilizzato). Un SDD è composto da silicio altamente puro. Questa caratteristica permette di usare un sistema di raffreddamento Peltier piuttosto che il tradizionale azoto liquido. Il loro principio di funzionamento è sostanzialmente lo stesso dei rivelatori Si(Li):

i raggi X colpiscono la zona di svuotamento creando coppie elettrone-lacuna che generano un segnale elettrico. Sono caratterizzati da grandi velocità di conteggio e risoluzione energetica [29].

2.2.4 Formazione dell'immagine e parametri caratteristici

L'immagine ottenuta da un microscopio elettronico è una mappa bidimensionale dell'area scansionata del campione e si forma senza l'utilizzo di lenti. L'immagine generata sul monitor è una matrice di pixel ad ognuno dei quali corrisponde un ben determinato punto del fascio sul campione. L'intensità dei pixel, espressa in scala di grigi, è proporzionale all'intensità del segnale rivelato (come mostrato in *Figura 2.12*). L'ingrandimento M dell'immagine è determinato dalla dimensione lineare dell'area sul monitor (fissa) e da quella scansionata (variabile):

$$M = \frac{L_{monitor}}{L_{sample}} \quad (2.9)$$

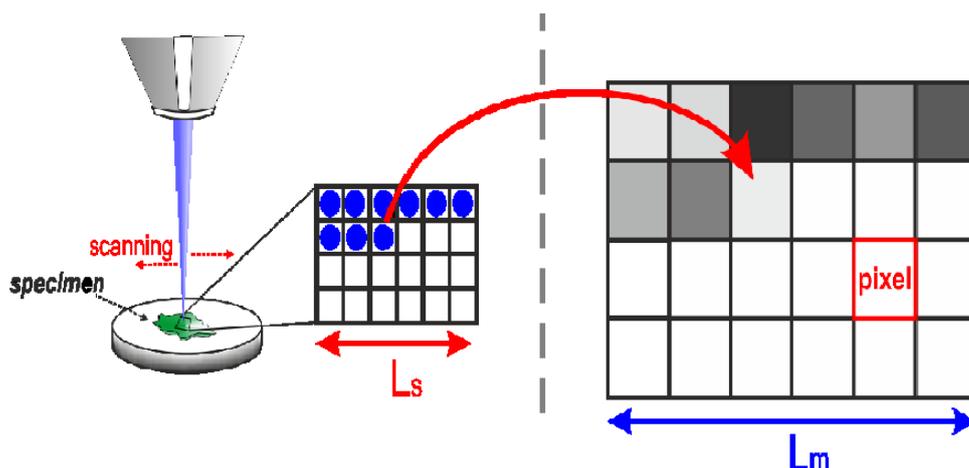


Figura 2.12 - Formazione dell'immagine in un microscopio SEM.

La risoluzione è definita come la distanza minima tra due particolari di un'immagine che possono essere distintamente osservati. Il potere risolutivo di un microscopio SEM dipende sostanzialmente dal diametro del fascio sul campione, detto *sonda*. In realtà con il termine diametro si intende la larghezza a mezza altezza del fascio, la cui intensità si intende distribuita secondo una gaussiana. Il diametro minimo della sonda elettronica è dato da:

$$d_{min} = 1.29 C_S^{1/4} \lambda^{3/4} [7.29 \cdot 10^9 i_{max} T / J_C + 1]^{3/8} \quad nm \quad (2.10)$$

dove C_S è il coefficiente di aberrazione sferica in mm, T è la temperatura della sorgente in K, J_C è la densità di corrente sull'emettitore in A/cm^2 e λ è la lunghezza d'onda degli elettroni del fascio, legata alla loro energia da:

$$\lambda = \frac{1.24}{\sqrt{E_0}}$$

dove E_0 è espresso in keV e λ in nm. Bisogna puntualizzare che la relazione 2.10 vale per una sorgente termoionica, ma è una utile approssimazione anche per sorgenti di diverso tipo.

La quantità che permette di determinare la visibilità di uno specifico dettaglio in un'immagine è il *contrasto* che è definito da:

$$C = \frac{|I_2 - I_1|}{\max(I_1; I_2)} \quad (2.11)$$

dove I_1 e I_2 sono le intensità dei segnali associati a due punti distinti del campione. Se la differenza di segnale è dovuta a diverso numero atomico si parla di *contrasto compositivo*, se è dovuta a differenze morfologiche si parla di *contrasto topografico*.

Se si effettuasse la stessa scansione più volte, si noterebbe che il segnale in uno stesso punto non assume mai lo stesso valore, ma presenta fluttuazioni attorno ad un valore medio. Questa variazione è dovuta al fatto che tutto il meccanismo di registrazione del SEM è un meccanismo di conteggio di eventi discreti, per cui soggetto a variazioni statistiche che seguono la distribuzione di Poisson. Quindi se il numero medio di conteggi nel tempo di scansione su un singolo punto τ (detto *dwell time*) è \bar{n} , allora ci aspettiamo una variazione del segnale pari a $\sqrt{\bar{n}}$. Questa variazione è detta *rumore (noise)*. La grandezza che misura la qualità del segnale è il rapporto segnale-rumore, cioè:

$$\frac{S}{N} = \frac{\bar{n}}{\sqrt{\bar{n}}} = \sqrt{\bar{n}} \quad (2.12)$$

Secondo il *criterio di Rose*, una variazione di segnale ΔS è visibile se supera di 5 volte il rumore associato:

$$\Delta S > 5\sqrt{\bar{n}} \quad (2.13)$$

Dal momento che il contrasto C è dato da $C = \Delta S/S$, allora avremo che $\Delta S = \bar{n}C$, da cui, sostituendo nella 2.13:

$$\bar{n} > \left(\frac{5}{C}\right)^2 \quad (2.14)$$

Tuttavia, seguendo un procedimento empirico, si tiene conto del rumore aggiuntivo dovuto al sistema di amplificazione moltiplicando il numeratore per un ulteriore fattore 2, per cui la 2.14 diventa:

$$\bar{n} > \frac{100}{C^2} \quad (2.15)$$

Definendo la corrente del fascio come:

$$I_B = \frac{\bar{n}e}{\tau}$$

dove e è la carica dell'elettrone, possiamo ricavare la corrente minima necessaria per ottenere un'immagine con contrasto C in un tempo di scansione τ :

$$I_B > \frac{100e}{C^2\tau} \quad (2.16)$$

Questa quantità è detta *corrente di soglia* ed è uno dei parametri di lavoro più importanti quando si opera con un microscopio a scansione, in quanto rappresenta il collegamento diretto tra la qualità dell'immagine e i parametri che è possibile controllare nel SEM.

Infine bisogna notare che il microscopio SEM permette di ottenere immagini solo di campioni conduttivi, in quanto nei campioni non conduttivi gli elettroni del fascio incidente rimangono intrappolati nel campione caricandolo elettricamente e non permettendo di osservarlo direttamente in questo modo (fenomeno di *charging*). Per poter osservare anche campioni non conduttivi si può utilizzare un microscopio ESEM (*Environmental SEM*). In un ESEM, il gas che si trova all'interno della camera è ionizzato in modo tale da compensare la carica che si genera sul campione. In questo modo si possono osservare campioni conduttivi e campioni caratterizzati da un discreto livello di umidità [31].

2.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica sperimentale che misura i moti vibrazionali delle molecole, così come la spettroscopia infrarossa. Tuttavia, mentre la spettroscopia nell'infrarosso è basata sull'assorbimento di fotoni, la spettroscopia Raman sfrutta l'*effetto Raman*, un fenomeno di diffusione della luce da parte di atomi o molecole.

Quando una radiazione elettromagnetica monocromatica incide su un sistema ideale, essa viene perlopiù trasmessa. Di quella che viene diffusa, una parte è diffusa elasticamente, per cui la luce diffusa ha la stessa frequenza di quella incidente, e in questo caso si parla di *scattering Rayleigh*, una parte invece è diffusa anelasticamente (*scattering Raman*). Se la luce diffusa anelasticamente ha energia minore di quella incidente allora si parla di *scattering Stokes-Raman*, viceversa se ha energia maggiore si parla di *scattering anti-Stokes-Raman*. Mentre nello scattering elastico non c'è scambio di energia tra il fotone incidente e l'atomo o la molecola con cui esso collide, nello scattering anelastico c'è un trasferimento di energia tra il fotone e i gradi vibrazionali o rotazionali della molecola. Tipicamente l'intensità della radiazione diffusa è inferiore di un fattore

10^3 rispetto all'intensità della radiazione incidente, e, a sua volta, la radiazione che subisce scattering Raman è 10^3 volte meno intensa della radiazione che subisce diffusione Rayleigh ($I_{Raman} = 10^{-3}I_{Rayleigh} = 10^{-6}I_{incident}$).

Per questo motivo, nonostante il fenomeno della diffusione Raman fosse stato osservato sperimentalmente per la prima volta nel 1928 dai fisici indiani Raman e Krishnan [32], i fisici cominciarono ad interessarsi in modo approfondito solo 30 anni dopo con l'uso dei primi laser, in quanto sono sorgenti di luce monocromatica di elevata intensità.

2.3.1 Teoria della diffusione Raman

Il fenomeno della diffusione Raman può essere trattato sia con un modello classico che con un modello quantistico, anche se solo quest'ultimo ne fornisce una spiegazione completa e totalmente corretta. In entrambi i casi comunque, l'origine della radiazione diffusa sono i momenti di dipolo oscillanti indotti nelle molecole dai campi elettromagnetici incidenti.

Classicamente, l'intensità media della radiazione emessa da un dipolo elettrico oscillante lungo la direzione θ rispetto all'asse del dipolo è [33]:

$$I = \frac{p_0^2 \sin^2 \theta}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} \omega^4 \quad (2.17)$$

dove p_0 è l'ampiezza del momento di dipolo indotto dalla radiazione e ω è la frequenza di oscillazione del dipolo stesso.

Il vettore di momento di dipolo indotto \vec{p} è espresso dalla relazione:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.18)$$

dove \vec{E} è il vettore campo elettrico (che dipende dalla frequenza della radiazione incidente ω_0), mentre α è il tensore polarizzabilità della molecola reale e simmetrico ed in generale dipende dalle frequenze vibrazionali della molecola ω_k .

Per poter ottenere l'espressione esplicita di \vec{p} in funzione della frequenza di oscillazione delle molecole occorre analizzare i modi in cui una molecola può vibrare. Le vibrazioni di una molecola da un numero limitato di moti fondamentali detti *modi di vibrazione normali*. In un modo normale tutti gli atomi oscillano attorno alle loro posizioni di equilibrio come oscillatori armonici semplici. Inoltre i modi normali sono indipendenti e possono essere eccitati indipendentemente gli uni dagli altri. Per cui se una molecola ha M modi normali di vibrazione con frequenze ω_k , allora ogni componente del tensore polarizzabilità α sarà esprimibile al primo ordine come:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_{k=1}^M \alpha_k \cos(\omega_k t + \phi_k) \quad (2.19)$$

dove ϕ_k è un fattore di fase. Considerando che $E = E_0 \cos(\omega_0 t)$, possiamo trovare un'espressione per il momento di dipolo indotto p :

$$\begin{aligned}
p &= \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_{k=1}^M \alpha_k E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_k t + \phi_k) = \\
&= \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_{k=1}^M \alpha_k E_0 [\cos((\omega_0 + \omega_k)t + \phi_k) + \cos((\omega_0 - \omega_k)t + \phi_k)]
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Nel passaggio dalla prima riga della 2.20 alla seconda sono state usate le formule trigonometriche. A questo punto è possibile calcolare l'intensità I della radiazione emessa dal dipolo oscillante, considerando che esso può oscillare con $M + 1$ frequenze diverse (le frequenze fondamentali più la frequenza della radiazione incidente) [34]:

$$\begin{aligned}
I &= \frac{\omega_0^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} \alpha_0^2 E_0^2 \cos^2(\omega_0 t) + \\
&+ \frac{1}{12\pi\epsilon_0 c^3} \sum_{k=1}^M \alpha_k^2 E_0^2 [(\omega_0 + \omega_k)^4 \cos^2((\omega_0 + \omega_k)t + \phi_k) + \\
&+ (\omega_0 - \omega_k)^4 \cos^2((\omega_0 - \omega_k)t + \phi_k)] + \dots
\end{aligned} \tag{2.21}$$

L'intensità della radiazione emessa è in sostanza espressa da 3 termini: il primo descrive diffusione Rayleigh (a frequenza ω_0) in fase con l'onda incidente, il secondo e il terzo invece esprimono diffusione Raman (rispettivamente anti-Stokes e Stokes) con un fattore di fase ϕ_k . Mediando nel tempo e facendo il rapporto tra le intensità Stokes e anti-Stokes si ottiene:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{(\omega_0 - \omega_k)^4}{(\omega_0 + \omega_k)^4} \tag{2.22}$$

Tuttavia questo risultato è in contrasto con i risultati sperimentali. Solo un trattamento quantomeccanico dell'effetto Raman fornisce i risultati corretti. Il modello è basato sull'utilizzo della teoria perturbativa dipendente dal tempo. Senza entrare nel dettaglio dei calcoli [35], che sono oltre lo scopo di questa tesi, l'intensità della radiazione emessa risulta essere:

$$I_{nm} = \frac{e^4}{4\pi^2\epsilon_0^2 c^4} (\omega_0 \pm \omega_k)^4 |\langle n|p_i|m\rangle|^2 \tag{2.23}$$

Dove gli elementi di matrice del momento di dipolo indotto sono dati da:

$$\langle n|p_i|m\rangle = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{jr} \frac{\langle n|\hat{p}_i|r\rangle \langle r|\hat{p}_i E_j^0|m\rangle}{\omega_{rm} - \omega_0} + \frac{\langle n|\hat{p}_i E_j^0|r\rangle \langle r|\hat{p}_i|m\rangle}{\omega_{rn} - \omega_0} \tag{2.24}$$

Il momento di dipolo istantaneo \hat{p}_i è determinato dalla polarizzabilità della molecola. Il significato degli elementi di matrice nell'equazione 2.24 è schematizzato in *Figura 2.13*: oltre agli autostati molecolari (in qualche modo perturbati), il sistema ha un numero infinito di stati virtuali $|r\rangle$. Assorbendo un fotone di energia $\hbar\omega_0$, la molecola viene eccitata da uno autostato $|m\rangle$ in uno stato virtuale $|r\rangle$, salvo poi decadere in un autostato $|n\rangle$ emettendo un fotone che può avere la stessa energia del fotone assorbito oppure un'energia $E = \hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_k$.

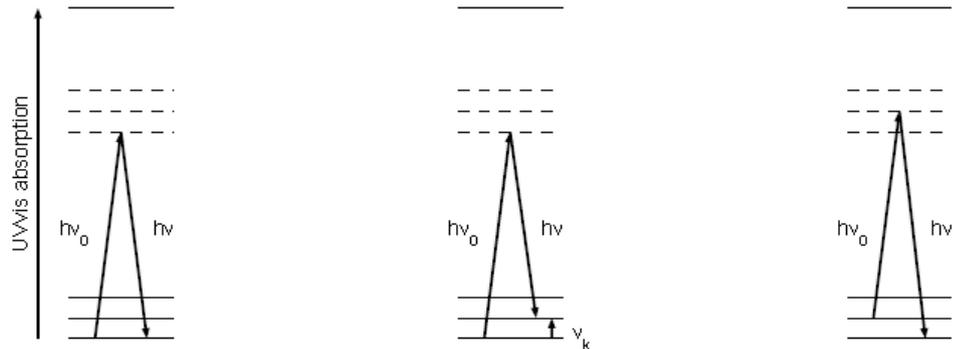


Figura 2.13: Rappresentazione schematica dell'effetto Raman. A sinistra diffusione Rayleigh, al centro diffusione Stokes e a destra diffusione anti-Stokes.

Nell'approccio quantomeccanico, l'intensità dipende dall'occupazione dello stato iniziale che è determinata dal fattore di Boltzmann, per cui il rapporto tra le intensità delle linee Stokes e anti-Stokes risulta essere:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{(\omega_0 - \omega_k)^4}{(\omega_0 + \omega_k)^4} e^{\hbar\omega_k/k_B T} \quad (2.25)$$

Questo rapporto dipende dalla temperatura T , per cui invertendo questa relazione si può anche determinare la temperatura a cui si trova il campione.

2.3.2 Apparato sperimentale per spettroscopia Raman

In *Figura 2.14* sono mostrati i componenti di un tipico microscopio Raman. Esso è costituito da:

- **Laser:** è la sorgente della radiazione luminosa da inviare sul campione. Come già spiegato, si utilizzano laser in quanto producono radiazione monocromatica e di elevata intensità, necessaria per poter osservare sufficienti eventi di diffusione Raman. Inoltre i laser sono fonte di luce polarizzata, per cui è possibile osservare il *fattore di depolarizzazione*, fenomeno associato al cambiamento della direzione di polarizzazione della luce dopo scattering Raman [36].

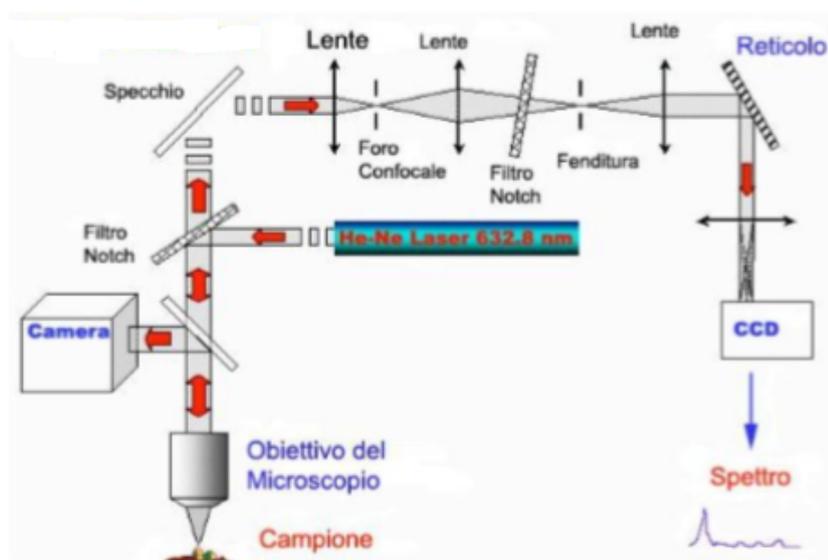


Figura 2.14: Rappresentazione schematica dei componenti di un microscopio Raman.

- **Campione:** la luce diffusa è distribuita in tutte le direzioni. Due geometrie di osservazione vengono perlopiù usate: una, in cui si osserva la luce diffusa a 90° rispetto alla direzione del fascio incidente, viene utilizzata principalmente per campioni liquidi, l'altra invece è utilizzata per campioni solidi e si osserva la luce retrodiffusa dal campione (angolo di 180° rispetto alla direzione del fascio incidente). In generale l'intensità della luce retrodiffusa è maggiore di quella diffusa ad un angolo di 90° .
- **Filtro:** la luce diffusa dal campione contiene sia la componente Rayleigh che quella Raman. La prima deve essere eliminata perchè troppo intensa rispetto alla seconda, per cui il filtro deve essere disegnato in modo tale da tagliare solo la luce con stessa frequenza di quella incidente e nessun'altra componente, altrimenti si corre il rischio di eliminare anche parte della luce diffusa Raman. Per questo motivo si usano dei filtri Notch, la cui banda passante è illustrata in *Figura 2.15*. Ovviamente ogni tipo di laser deve avere un filtro Notch disegnato appositamente per la sua lunghezza d'onda.
- **Spettrometro:** la parte di luce selezionata dal filtro deve essere risolta in frequenza prima di poter essere acquisita. Questa dispersione spettrale è resa possibile da un reticolo di diffrazione che diffrange ogni lunghezza d'onda della luce incidente ad angoli differenti.
- **Rivelatore:** come rivelatori si utilizzano generalmente dei dispositivi CCD (*Charge Coupled Devices*) caratterizzati da basso rumore e dalla possibilità di acquisire

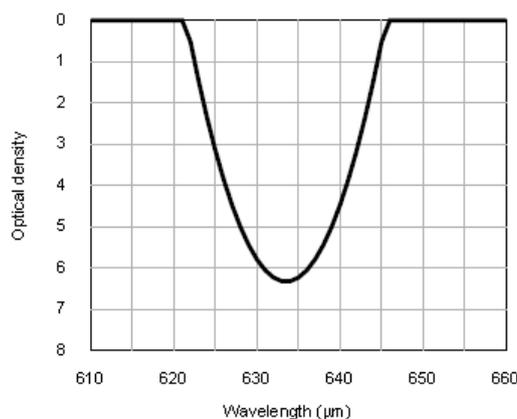


Figura 2.15: Grafico di densità ottica (che è in sostanza il logaritmo della trasmittanza) in funzione della lunghezza d'onda per un filtro Notch centrato a 633nm .

segnali su una superficie 2D, per cui immagini.

2.3.3 Raman su grafene

La spettroscopia Raman ha giocato un ruolo storicamente importante nello studio e caratterizzazione dei materiali grafatici e diversi allotropi del carbonio, compreso il grafene. Gli spettri Raman di grafene e grafite presentano una struttura relativamente semplice, caratterizzata dalla presenza di tre picchi: la banda G, la banda D (che compare solo nel caso in cui il grafene presenti dei difetti) e la banda 2D. Tramite lo studio degli spettri Raman del grafene è possibile risalire al numero di layer di cui è composto in quanto da esso dipendono la posizione, l'intensità e la larghezza dei picchi. Essi inoltre possono dipendere anche da altri fattori come la lunghezza d'onda del laser utilizzato o dalle condizioni di stress a cui è sottoposto il campione. Analizziamo ora l'origine e le caratteristiche dei vari picchi:

- **Picco G:** Questo picco è posizionato a circa 1585cm^{-1} nello spettro. Esso è dovuto alle vibrazioni reticolari nel piano del legame $C - C$ in configurazione sp^2 . In generale tutti gli spettri sono dominati da questo tipo di vibrazione reticolare: solo nel diamante o utilizzando raggi UV come sorgente di fotoni si osservano picchi dovuti a vibrazioni in configurazione sp^3 [37]. A causa delle interazioni tra piani atomici, la posizione del picco G è sensibile al numero di layer da cui è composto il campione, per cui determinandone accuratamente la posizione è possibile risalire al numero di strati di grafite. Aumentando il numero di layer il picco si sposta verso energie più basse. Tuttavia, come mostrato in *Figura 2.17*, la posizione del picco è sensibile al numero di layer di grafene solo se questi sono pochi: già per un campione

costituito da 10 layer la posizione e la forma del picco G non si distinguono più da quello della grafite. Né la posizione né la forma del picco dipendono dalla frequenza del laser utilizzato, tuttavia dipendono da altri fattori quali lo stress applicato al campione, i livelli di drogaggio del grafene la temperatura. In particolare, la frequenza a cui si trova posizionato il picco dipende dalla pressione idrostatica che agisce sul campione e uno stress uniassiale applicato al campione può dividerlo in due: un picco G^- relativo al moto atomico lungo la direzione dell'allungamento, e un picco G^+ relativo al moto in direzione perpendicolare all'allungamento. Inoltre all'aumentare della temperatura il picco si sposta verso energie (quindi vettori d'onda) minori.

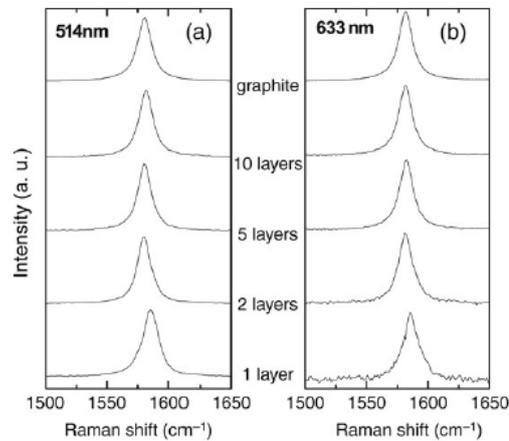


Figura 2.17: Evoluzione del picco G in funzione del numero di layer per laser di lunghezza d'onda di 514nm e 633nm [37].

- **Picco D:** Questo picco è legato al disordine o ai difetti nella struttura del grafene. È posizionato tra $1250 - 1400\text{cm}^{-1}$ ed è legato ai modi di respiro degli anelli esagonali di carbonio. Utilizzando un laser di energia $E = 2.41\text{eV}$ è posizionato a 1350cm^{-1} , ma la posizione del picco cambia al cambiare dell'energia del laser. Inoltre la sua dispersione varia al variare della nanostruttura di carbonio in esame e dipende dal numero di layer di grafene. Dal momento che una misura assoluta di intensità risulta difficile nella spettroscopia Raman, per misurare il livello di disordine si utilizza piuttosto il rapporto I_D/I_G che dipende anche dall'energia di eccitazione del laser, in quanto $I_G \propto E^4$.
- **Picco 2D:** Corrisponde al secondo ordine della banda D ed è dovuto ad un processo vibrazionale del reticolo a due fononi con momento opposto, collocati nella zona più alta della branca ottica, in prossimità del cono della prima zona di Brillouin. La sua posizione dipende dall'energia del laser: per $E = 2.41\text{eV}$ si trova

a 2700cm^{-1} . Sia la posizione che la struttura di questo picco dipendono fortemente dalla nanostruttura di carbonio indagata e dal numero di layer (vedi *Figura 2.18*), per questo motivo questa banda viene utilizzata per determinare il numero di layer di cui è composto un campione di grafene. In particolare, per grafene monolayer la banda 2D è composta da un solo picco Lorentziano, mentre per grafene bilayer essa è composta già da 4 picchi Lorentziani. Già per tre layer la struttura della banda 2D risulta molto complicata: essa è composta da 15 picchi molto vicini in frequenza, tanto che generalmente solo 6 di questi sono distinguibili.

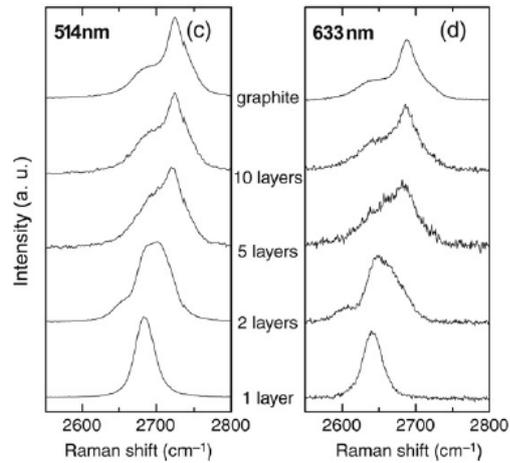


Figura 2.18: Evoluzione del picco 2D in funzione del numero di layer per laser di lunghezza d'onda di 514nm e 633nm [37].

Come già accennato, tramite il rapporto delle intensità dei picchi 2D e G è possibile determinare il numero di layer di grafene nel campione, anche se solamente nel caso in cui siano inferiori a cinque. Infatti, come mostrato in *Figura 2.17* e *Figura 2.18*, i picchi G e 2D per strutture composte da dieci o più layer di grafene sono indistinguibili da quelli della grafite. In ogni caso, il rapporto I_{2D}/I_G è estremamente sensibile al numero di strati di grafene: per un solo layer vale circa 4 e diminuisce rapidamente all'aumentare del numero di layer.

2.4 DMA Q800

Il DMA (*Dynamical Mechanical Analyzer*) Q800, prodotto della *TA Instruments*, è lo strumento utilizzato per le prove meccaniche in compressione e trazione su tutti i campioni analizzati. Con questo strumento è possibile applicare una forza al campione e misurare i corrispondenti spostamenti determinando così un insieme di parametri dai quali è possibile ricavare le proprietà meccaniche del materiale studiato, come verrà

spiegato più in dettaglio nel seguito. In *Figura 2.19* è rappresentato uno schema dei principali componenti dello strumento.

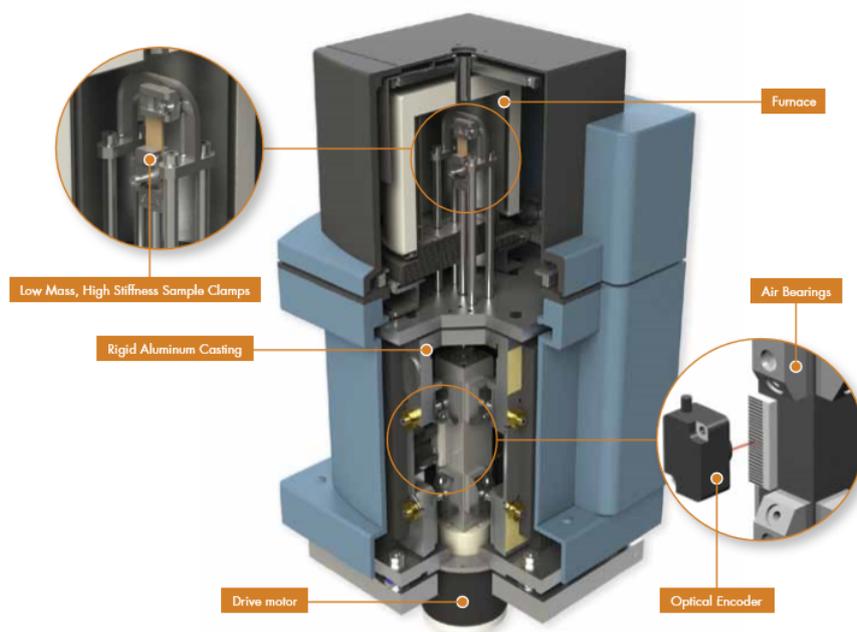


Figura 2.19 - Componenti del DMA Q800.

I principali componenti dello strumento sono:

- **Motore:** Il motore è la parte del sistema che produce la forza (statica o dinamica) che viene applicata al campione. La forza viene applicata facendo scorrere una corrente che può essere regolata con estrema precisione tramite un'apposita elettronica di controllo. Si possono settare valori di forza compresi tra 0 e 18N, che possono essere cambiati in modo estremamente rapido, cosa che permette di misurare un ampio spettro delle proprietà meccaniche dei materiali. Il motore è costituito da compositi ad alte prestazioni per assicurare una bassa *compliance* (che è l'inverso della durezza) ed è inoltre termostato.
- **Cuscinetti ad aria compressa:** Al centro della colonna (vedi *Figura 2.13*) si trova una guida rettangolare a cui è permesso il movimento solo lungo l'asse z del sistema. La guida si muove grazie ad un sistema di cuscinetti ad aria compressa a cui viene trasmessa direttamente la forza prodotta dal motore. Sono presenti in totale otto cuscinetti ad aria compressa disposti in due gruppi da quattro vicino la parte alta e la parte bassa della guida. Questo particolare sistema permette alla guida di

scorrere quasi senza attriti. La guida può scorrere fino a 25 mm ed è collegata all'asta su cui è montato il campione.

- Encoder ottico: Per misurare gli spostamenti della guida viene utilizzato un encoder ottico lineare. Un encoder ottico è costituito da due componenti principalmente: una parte fissa e una parte mobile. Sulla parte fissa è montato un laser che viene puntato verso la parte mobile del sistema (che in questo caso è direttamente montata sulla guida). La parte mobile è costituita da una serie di griglie che diffrangono la luce in arrivo. Le griglie sono costituite in modo tale da poter associare ad ogni posizione del sistema mobile un particolare *pattern* di diffrazione che permette di misurare posizioni con risoluzioni fino ad $1nm$.
- Fornace: Lo strumento è dotato di una fornace bifilare con movimento automatico. La fornace, in cui è inserito il sistema di fissaggio dei campioni, permette di riscaldare e raffreddare l'ambiente al suo interno in un grande intervallo di temperature, inoltre permette un controllo molto preciso della temperatura grazie alla presenza di due termocoppie.
- Sistema di fissaggio campioni: Il DMA Q800 presenta una grande varietà di sistemi di fissaggio (detti *clamps*) per i campioni. Tutti i *clamps* sono caratterizzati da una piccola massa e una grande *compliance*, in modo tale da garantire piccole deformazioni anche sotto grandi carichi. Essi sono collegati ad un'asta rigida tramite una connessione a coda di rondine. L'asta rigida, che non può muoversi sul piano xy , ma solo lungo l'asse z è a sua volta collegata alla guida rettangolare.
- Copertura in alluminio rigido: Il sistema composto da: motore, cuscinetti ad aria compressa, guida ed encoder ottico è montato in una gabbia di alluminio rigido la cui temperatura è tenuta sotto controllo. Questo accorgimento minimizza la *compliance* del sistema e permette di acquisire dati molto precisi.

In *Tabella 2.1* è riportato uno schema di alcune specifiche dello strumento: la risoluzione nella misura della forza applicata è pari a $0.00001N$, valore di molto inferiore alle forze da noi utilizzate. La risoluzione sulla posizione invece risulta essere di $1nm$, anche in questo caso di molto inferiore rispetto agli allungamenti da noi misurati. Inoltre bisogna notare che il sistema riesce a mantenere costante la temperatura entro una variazione di $0.1^{\circ}C$, che è minima e non può influire sulla misurazione delle proprietà meccaniche dei materiali da noi analizzati.

In totale il DMA Q800 dispone di cinque *clamps*:

- A singola e doppia leva (*Single/Dual Cantilever*);
- Piegamento a 3 punti (*Three points bend*);

Forza massima	18N
Forza minima	0.0001N
Risoluzione forza	0.00001N
Risoluzione allungamento	1nm
Intervallo modulo	$10^3 - 3 \cdot 10^{12} Pa$
Precisione modulo	$\pm 1\%$
Intervallo temperatura	$-150 - 600^\circ C$
Stabilità temperatura	$\pm 0.1^\circ C$

Tabella 2.1: Alcune specifiche del DMA Q800.

- Scorrimento (*Shear sandwich*);
- Tensione (*Tension*);
- Compressione (*Compression*);

Ogni *clamp* è inoltre disponibile in una versione detta *submersibile* in cui i campioni sono immersi in un fluido con temperatura regolabile fino a $80^\circ C$.

I *clamps* da noi utilizzati sono quelli tensione e compressione (rappresentati in *Figura 2.20* [38]). Nel *clamp* di tensione il campione è fissato tra la parte fissa (in alto) e la parte mobile (in basso) del sistema di fissaggio tramite due appositi morsetti che devono essere ben stretti nel momento in cui si intende effettuare una misura onde evitare che il campione scivoli via. Quando viene applicata una forza, la parte inferiore tira il campione verso il basso. Nel *clamp* di compressione invece il campione (in rosso nella figura) si trova tra due dischi cilindrici piatti. Il disco in alto è fisso, mentre quello in basso schiaccia il campione muovendosi verso l'alto applicando così la forza richiesta.



Figura 2.20 - A sinistra: *clamp* di tensione. A destra: *clamp* di compressione.

Lo strumento è collegato ad un computer su cui è installato un apposito software di controllo e analisi dati. Per poter calcolare correttamente sia lo stress che lo strain, il software richiede che in ingresso vengano forniti alcuni parametri relativi al campione:

infatti esso misura solo l'allungamento (o accorciamento) del campione. Per cui, nel caso delle misure in tensione, è necessario inserire la sezione del campione, ovvero larghezza e spessore, mentre nel caso di misure in compressione bisogna inserire le dimensioni lineari dell'area che viene compressa.

E' possibile operare in molte modalità di lavoro, ognuna delle quali permette di ottenere specifiche informazioni sulle proprietà meccaniche del campione (vedi *Figura 2.21* [38]):

- Multi-frequenza: si analizzano le proprietà viscoelastiche del sistema in funzione della frequenza mentre l'ampiezza di oscillazione viene mantenuta costante. E' possibile anche variare la temperatura durante l'esperimento;
- Multi-stress/strain: in questo caso la frequenza e la temperatura vengono mantenute costanti e si misurano le proprietà viscoelastiche al variare dello stress (ovvero della forza applicata al campione) o dello strain;
- Rilassamento di creep/stress: Nel rilassamento di *creep*, lo stress viene mantenuto costante e si misura la deformazione in funzione del tempo. Nel rilassamento di stress invece si mantiene costante l'allungamento nel tempo e si misura lo stress.
- Forza/strain controllato: La temperatura è mantenuta costante mentre la forza o lo strain seguono una rampa a velocità di salita/discesa costante. E' molto utile per ottenere il modulo di Young ed è la modalità di lavoro da noi utilizzata in tutte le prove eseguite;
- Isostrain: Lo strain è mantenuto costante durante una rampa in temperatura.

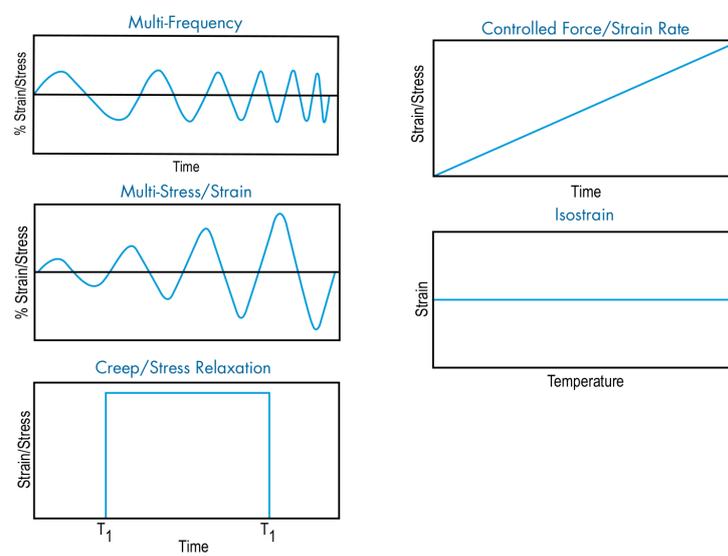


Figura 2.21 - Modalità di lavoro del DMA Q800. Dall'alto al basso: multi-frequenza, multi stress/strain, rilassamento di creep/stress, forza/strain controllato, isostrain.

Capitolo 3

Sintesi e caratterizzazione delle schiume

3.1 Strutture tridimensionali basate sul grafene

In seguito alla prima esfoliazione meccanica e caratterizzazione delle proprietà elettroniche del grafene, le attività di ricerca e sviluppo tecnologico non si sono limitate allo studio delle proprietà e delle possibili applicazioni dei singoli cristalli bidimensionali, ma si sono aperte ad una classe molto più ampia di materiali costruiti a partire dai cristalli bidimensionali, combinandoli in diversi modi, con lo scopo di controllarne ed ottimizzarne le proprietà (si parla in generale quindi di materiali basati sul grafene). Le proprietà fisiche del grafene infatti sono fortemente dipendenti dal modo in cui si tratta il foglio di grafene (ad esempio piegandolo). Tra i materiali basati sul grafene, di particolare importanza risultano essere quelli con struttura tridimensionale che sono dotati di proprietà del tutto particolari. Per questo motivo, nel corso degli anni, sono stati proposti molti materiali con struttura tridimensionale basati sul grafene [39], [40], [41], tra cui idrogel [42], *papers* [43] e le schiume sintetizzate in questo lavoro. La scelta di depositare grafene su una struttura porosa 3D piuttosto che su un substrato planare è suggerita dalla possibilità di crescere grafene con una superficie efficace di carbonio molto maggiore e dalla possibilità della struttura di autosostenersi. Inoltre permangono le proprietà presentate anche dalle strutture cresciute su superfici 2D come la leggerezza e la buona conducibilità elettrica. Per produrre grafene dalle caratteristiche desiderate, su substrati 3D, la deposizione CVD mostra di essere la tecnica più promettente [44], [45] in confronto ad altri processi di sintesi. Le strutture di grafene tridimensionale cresciute tramite CVD risultano avere una serie di proprietà molto interessanti che possono essere sfruttate per le più svariate applicazioni: è stato dimostrato che le schiume di grafene possono avere una conduttività fino a $125 S/cm$ [46]. La struttura porosa inoltre rende possibile l'intrappolamento al suo interno di ioni di metalli pesanti, rendendo le schiume

di grafene ottimi materiali assorbenti [46]. Altri studi hanno dimostrato la possibilità di utilizzare schiume di grafene come sensori di gas [47], come elettrodi supercapacitivi [48] o per migliorare le prestazioni di batterie a ioni di litio [49].

Nei prossimi paragrafi verranno descritte in dettaglio le crescite seguite in questo lavoro. Il grafene è stato cresciuto su due tipi di substrato diversi: da una parte sono state utilizzate schiume commerciali di nichel caratterizzate dalla grande porosità (le dimensioni dei pori sono dell'ordine delle centinaia di μm), dall'altra invece il grafene è stato cresciuto su un substrato composto da nanoparticelle di nichel e ossido di nichel. I campioni così cresciuti sono caratterizzati da una porosità molto inferiore rispetto a quelli cresciuti su schiume commerciali di nichel. In Appendice B è riportato uno schema di tutte le sintesi eseguite e i relativi substrati.

3.2 Crescita di grafene su schiume commerciali di nichel

3.2.1 Trattamento pre-crescita

Per questo tipo di sintesi, il substrato metallico di partenza è una schiuma commerciale di nichel che viene appositamente tagliata e trattata prima di poter essere utilizzata per la deposizione del grafene. Il substrato di partenza è delle dimensioni 3x10 cm. Il trattamento a cui si deve sottoporre la schiuma di nichel prima di procedere con la deposizione è di cruciale importanza, onde evitare di introdurre nella camera di deposizione CVD sostanze inquinanti. La schiuma viene sottoposta a tre lavaggi successivi in una vasca ad ultrasuoni della durata ciascuno di 6 minuti :

- Un lavaggio in una soluzione di acido cloridrico (HCl) al 3.5% per eliminare gli ossidi presenti sulla superficie del metallo;
- Un lavaggio in acqua deionizzata per eliminare le tracce di acidi;
- Infine un lavaggio in acetone per eliminare tracce di acqua.

3.2.2 Sintesi

Il campione così preparato è pronto per essere inserito nel tubo di quarzo della fornace CVD. In *Tabella 3.1* sono illustrati schematicamente tutti gli step del processo di sintesi che sono successivamente descritti uno per uno in dettaglio.

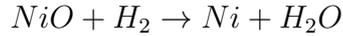
Di seguito viene data una descrizione dettagliata dei processi seguiti durante la deposizione:

Step	Pressione	Temp	Durata	CH_4	H_2	Ar
	torr	$^{\circ}C$	min	sccm	sccm	sccm
Intro	Amb	Amb	0	0	0	0
Purge	Vent	Amb	10	0	0	1000
H_2 Test	Vent	Amb	10	0	200	0
Sample insert	Vent	Amb	1	0	50	0
Thermal ramp	Vent	$\uparrow 1000$	60	0	50	0
Annealing	Vent	1000	30	0	50	0
Deposition	Vent	1000	5	10	500	0
Rapid Extract	Vent	1000	1	10	500	0
Purge+Cool	Vent	\downarrow Cool	120	0	0	150

Tabella 3.1: Step del processo di sintesi del grafene con i relativi parametri ambientali della fornace CVD.

1. *Intro:* Il processo comincia a temperatura ambiente e pressione ambiente. Il campione viene posto nel tubo di vetro collegato alla fornace, ma non è ancora inserito in essa: ciò avverrà soltanto prima della fase di aumento della temperatura.
2. *Purge:* Prima di procedere con la sintesi è necessario pulire l'ambiente della camera di deposizione da gas che potrebbero interferire con il processo CVD (in particolar modo l'ossigeno) tramite un flusso di gas inerte. Nel nostro caso utilizziamo un flusso di 1000 sccm (*Standard Cubic Centimeter per Minute*) di argon. Da questo step in poi la fornace si trova alla stessa pressione del tubo Venturi (di poco inferiore a quella atmosferica), dal momento che è direttamente collegata ad esso.
3. *H_2 test:* Si immette nella fornace CVD un flusso di idrogeno per qualche minuto. Quindi tramite una sonda esterna (detta *nose*) si monitora l'eventuale fuoriuscita di gas dalla camera di deposizione.
4. *Sample insert:* Il substrato di nichel, posto su una navicella di quarzo (in quanto resistente alle alte temperature), viene inserito nella fornace.
5. *Thermal ramp:* Mantenendo un flusso costante di 50 sccm di idrogeno, si imposta la temperatura della fornace a $910^{\circ}C$. Dopo 50 minuti la temperatura viene aumentata di $10^{\circ}C$ ogni 5 minuti fino a raggiungere i $940^{\circ}C$.
6. *Annealing:* Si tratta di un aumento graduale della temperatura della durata di circa mezz'ora, che porta la camera alla temperatura di deposizione ($1000^{\circ}C$). E' fondamentale aumentare gradualmente la temperatura all'interno della camera

onde evitare il fenomeno di *overshooting*: se impostassimo da subito una temperatura di 1000°C , il sistema di controllo, per raggiungere il prima possibile questa temperatura, sovrariscalderebbe la camera, raggiungendo di fatto temperature maggiori. Durante la fase di *annealing* avviene la riduzione degli ossidi di nichel eventualmente presenti sulla superficie del substrato secondo la reazione:



e l'aumento delle dimensioni dei grani cristallini.

7. *Deposition*: È la fase di deposizione vera e propria. Nella camera vengono immessi metano (CH_4) che funge da precursore di atomi di carbonio per la crescita del grafene e idrogeno (H_2) in proporzione 1:50. L'idrogeno, pur non partecipando direttamente alla deposizione, serve a facilitare la reazione, sia mantenendo la superficie di nichel libera da ossidi che favorendo la decomposizione del metano. La durata della fase di deposizione e il rapporto tra idrogeno e metano sono da scegliere accuratamente in quanto il numero di piani di grafene cresciuti sulla schiuma di nichel è fortemente legato a questi parametri.
8. *Rapid Extract*: Il campione viene rapidamente estratto dalla fornace. In questa fase il carbonio precipita sulla superficie del metallo con formazione del grafene. L'estrazione deve essere rapida data l'alta solubilità del carbonio nel nichel.
9. *Purge+Cool*: Il campione viene lasciato raffreddare per un paio di ore sotto un flusso costante di argon. Ciò è necessario per evitare che durante il raffreddamento, ancora ad alte temperature, il grafene appena depositato venga attaccato dall'ossigeno o si formi carbonio amorfo.

Sulle schiume commerciali di nichel sono state eseguite le seguenti sintesi: SGF16032, SGF16035, SGF16036. Da ogni sintesi è stato poi ricavato un numero variabile di campioni, di dimensioni scelte appositamente per eseguire le misure meccaniche in trazione e compressione. Dalla sintesi SGF16032 sono stati ricavati 16 campioni di quattro diverse dimensioni (quattro campioni per ogni dimensione): 2x2 mm, 10x10 mm, 2x15 mm, 4x15mm, di cui la metà sono stati trattati con PDMS, mentre la restante metà non è stata trattata. Dalla sintesi SGF16035 sono stati ricavati 16 campioni, tagliati come segue (quattro campioni per ogni dimensione): 10x10 mm, 15x15 mm, 4x15 mm, 8x20 mm. Infine, dalla sintesi SGF16036 sono stati ricavati 13 campioni: sei campioni di dimensioni 15x15 mm, sette di dimensioni 20x8 mm. In *Tabella 3.2* sono riassunte le sintesi eseguite con i relativi campioni ottenuti.

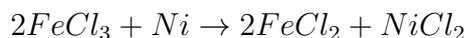
Nome sintesi	Numero campioni	Dimensioni (mm)
SGF16032	16	2x2, 2x15, 4x15, 10x10
SGF16035	16	10x10, 15x15, 4x15, 8x20
SGF16036	13	15x15, 8x20

Tabella 3.2: Sintesi su schiume commerciali di nichel.

3.2.3 Trattamento post-crescita

Completata la fase di sintesi, si è ottenuta una schiuma di nichel e grafene. A questo punto è necessario rimuovere chimicamente il nichel tramite il processo di *etching* o attacco chimico per ottenere una schiuma di grafene autosostenuta. Prima di procedere con l'attacco chimico è però necessario trattare opportunamente il campione per renderlo più resistente. Per cui prima di tutto il campione originario di dimensioni 3x10 cm viene tagliato opportunamente in pezzi quadrati di dimensioni 2x2 mm, 10x10 mm e 15x15 mm (che serviranno per le prove in compressione) e in pezzi rettangolari di 2x10 mm, 4x10 mm e 8x20 mm (che verranno utilizzati per le prove in trazione). Dopodichè i campioni vengono riscaldati su fornello a 110°C per 20 minuti circa. Successivamente i campioni vengono ricoperti tramite *drop coating* con una soluzione contenente il polimero PMMA (polimetilmetacrilato) che ha la funzione di rinforzare la struttura delle schiume durante la fase di *etching*, altrimenti rischiano di rompersi. Bisogna quindi nuovamente riscaldare i campioni per 20 minuti a 110°C o in alternativa a 180°C per circa 3 minuti in modo da far evaporare il solvente in cui si trova il PMMA. Quindi si passa alla fase di *etching* che avviene tramite una serie di bagni in acidi e sali:

- Il primo bagno avviene in una soluzione al 4.5% di cloruro ferrico ($FeCl_3$). I campioni vengono posti su un fornello alla temperatura di 80°C e vengono lasciati in questo stato per una notte. Questo step serve a rimuovere il nichel tramite la reazione:



- Il secondo bagno avviene in una soluzione al 10% di acido cloridrico (HCl) ed è necessario per rimuovere tracce di nichel residue e ferro. Anche in questo caso i campioni vengono riscaldati per una notte a 80°C.
- Infine i campioni vengono sottoposti a 3 bagni in acqua per rimuovere le tracce residue di acido cloridrico.

Per concludere il processo di trattamento post-crescita è necessario rimuovere anche il PMMA. Per questo motivo i campioni vengono immersi in acetone e lasciati riposare

per un paio di ore. Infine i campioni vengono pescati utilizzando un substrato di plastica. Questa fase è estremamente delicata, in quanto dopo la rimozione del PMMA i campioni sono molto fragili e tendono a spezzarsi facilmente.

Successivamente una parte dei campioni è stata ulteriormente trattata con il polimero PDMS (polidimetilsilossano, un silicone elastomero) per renderli più flessibili e resistenti allo stesso tempo. In *Figura 3.1* sono mostrati schematicamente tutti i passaggi del processo di sintesi: dalla crescita del grafene sul substrato di nichel all'infiltrazione con PDMS.

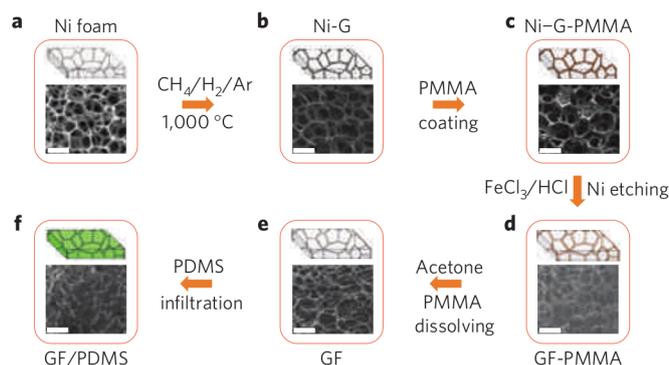


Figura 3.1 - Steps del processo di sintesi di schiume di grafene infiltrate con PDMS [44].

Per preparare il PDMS è stato utilizzato il prodotto *Sylgard 184* che ha due componenti: una base ed un *curing agent* che sono stati mescolati in proporzione rispettivamente 10:1. Tramite *drop coating* il PDMS così trattato è stato accuratamente depositato su tutta la superficie dei campioni. Dopodichè, per assicurarsi che il PDMS si infiltri interamente tra i pori della schiuma in modo tale che all'interno dei campioni non sia presente aria, i campioni vengono messi sotto vuoto per 30 minuti. I campioni preparati a partire dalla sintesi SGF16032 sono stati posti in un *vacuum dessicator*, mentre quelli ottenuti dalla sintesi SGF16035 sono stati posti all'interno del tubo di quarzo dell'apparato CVD, in cui è possibile ottenere il vuoto in quanto esso è collegato ad una pompa rotativa. Infine i campioni vengono posti in un fornello in modo tale che il PDMS si asciughi e si solidifichi. I campioni SGF16032 sono stati mantenuti in un forno a 80°C per 4 ore, mentre i campioni SGF16035 sono stati riscaldati per 45 minuti a 110°C. In generale vale la regola per cui più è alta la temperatura del forno, meno tempo il PDMS impiega a solidificare, tuttavia non si può comunque superare la temperatura di 120°C per stare sicuramente al di sotto del RTI (*relative temperature index*) rating di 150°C riportato nella scheda del prodotto *Sylgard 184*.

Per quanto riguarda i campioni ottenuti dalla sintesi SGF16036, sono stati seguiti due trattamenti diversi. Una parte dei campioni (tre per ciascuna dimensione, 8x20 mm e 15x15 mm), è stata trattata come quelli ottenuti dalla sintesi SGF16035: prima è stato

eseguito l'*etching*, poi è stato aggiunto il PDMS. I campioni restanti invece sono prima stati trattati con PDMS, poi si è eseguito l'*etching*. Per questo motivo ai campioni non è stato aggiunto PMMA per renderli più resistenti durante la fase di *etching*. In questo caso si è deciso (come riportato da [50] di mescolare i due componenti del *Sylgard 184* anche con acetato etile in proporzione 30:3:100 (base: *curing agent*: acetato etile). Questi campioni sono stati trattati diversamente rispetto ai precedenti in modo tale da poter porre i contatti elettrici su una schiuma già abbastanza resistente (vedi sezioni successive). Il composto così ottenuto risulta essere molto più liquido rispetto al solo *Sylgard*. Esso è stato quindi deposto sulla schiuma appena sintetizzata tramite *drop-coating* ed è stato posto in vuoto nella fornace CVD alla temperatura di 100°C per 30 minuti, in modo tale da far assorbire e asciugare completamente la miscela contenente PDMS. Infine è stato seguito il solito processo di *etching*: prima un bagno in una soluzione al 4.5% di FeCl_3 per 3 giorni interi, quindi un bagno in soluzione di HCl al 10%.

3.2.4 Caratterizzazione al SEM

Le schiume così cresciute sono state analizzate al microscopio a scansione elettronica per verificare la qualità del grafene cresciuto e la struttura della schiuma stessa. Le osservazioni sono state eseguite sia prima che dopo la rimozione del substrato di nichel. Da qui in avanti ci si riferirà alle schiume di grafene contenenti ancora il nichel come ai campioni *As-synth*, che sta per *As-synthesized*, mentre ai campioni senza più il nichel come a schiume *Ni-etched*. Preliminarmente sono state inoltre ottenute delle immagini SEM della sola schiuma di nichel, prima della deposizione del grafene, per avere un confronto con le schiume dopo la fase di crescita. Tutte le immagini sono state ottenute impostando il potenziale accelerante degli elettroni a 5kV, con apertura del fascio di $30\mu\text{m}$, distanza di lavoro, ovvero distanza tra il cannone elettronico e il campione, tra 3mm e 4mm e utilizzando il rivelatore *In-lens* del microscopio ZEISS LEO 1530 presente all'istituto IMM del CNR di Bologna.

Le immagini delle schiume di nichel prima della sintesi (*Figure 3.2* e *3.3*) mostrano che la struttura è estremamente porosa con pori di grandezza compresa tra $100 - 300\mu\text{m}$. I bracci della schiuma presentano alcune rugosità: probabilmente sono depositi di ossidi che vengono però rimossi durante il trattamento pre-crescita e quindi non influenzano il processo di sintesi.

Dalla *Figura 3.4*, in cui è mostrata un'immagine della schiuma *As-synth*, si nota l'estrema porosità della schiuma, con pori di grandezza compresa tra $100 - 300\mu\text{m}$. La struttura della schiuma è rimasta praticamente invariata rispetto a quella pre-sintesi: la schiuma non risulta quindi rovinata e mantiene le caratteristiche del substrato originario. In *Figura 3.5* si può vedere come il grafene ricopra quasi interamente la struttura di nichel. Le zone più scure sono quelle su cui è stato depositato un maggior numero di *layer* di grafene. Il ricoprimento è abbastanza uniforme, anche se si osserva qualche piccolo buco

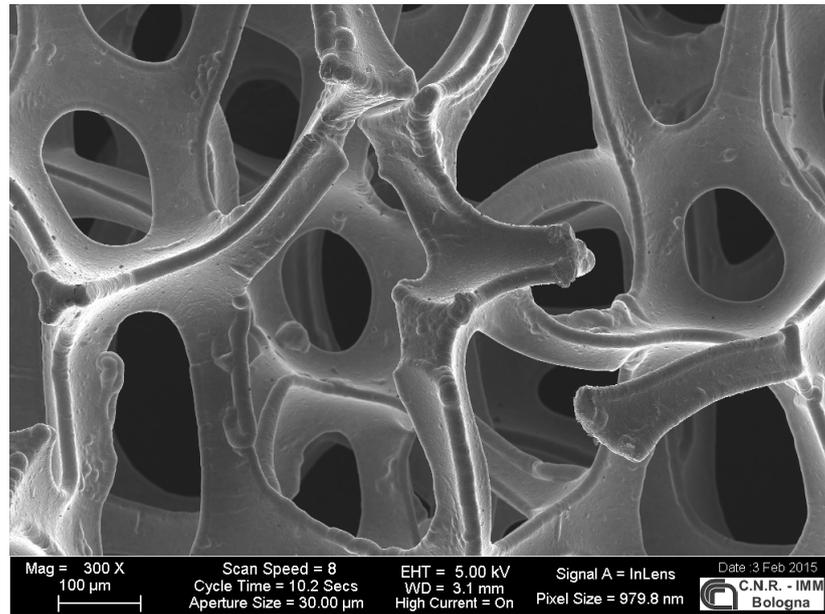


Figura 3.2 - Immagine SEM della schiuma di nichel con ingrandimento 300x.

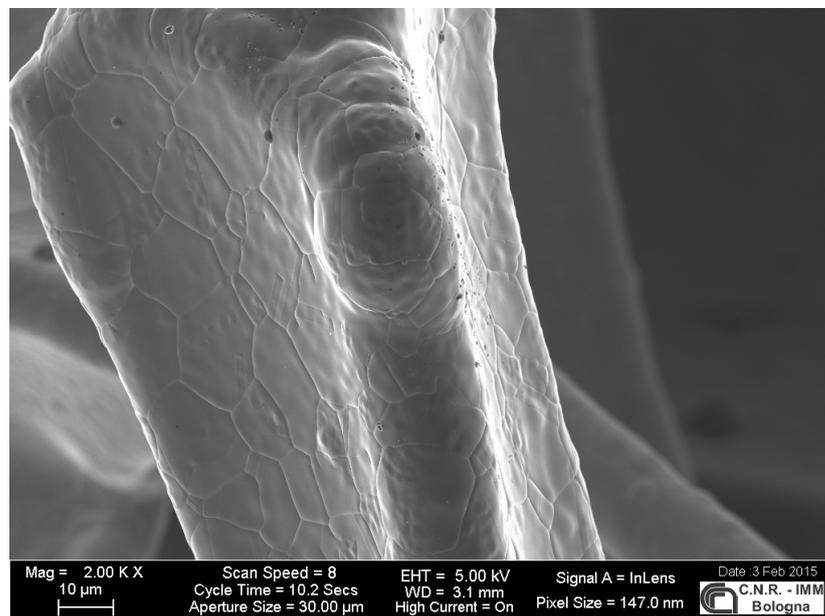


Figura 3.3 - Immagine SEM della schiuma di nichel con ingrandimento 2,000x.

in cui rimane il nichel scoperto perchè il grafene non si è depositato (zone più chiare). I rami della struttura sono dell'ordine di $60 - 70nm$.

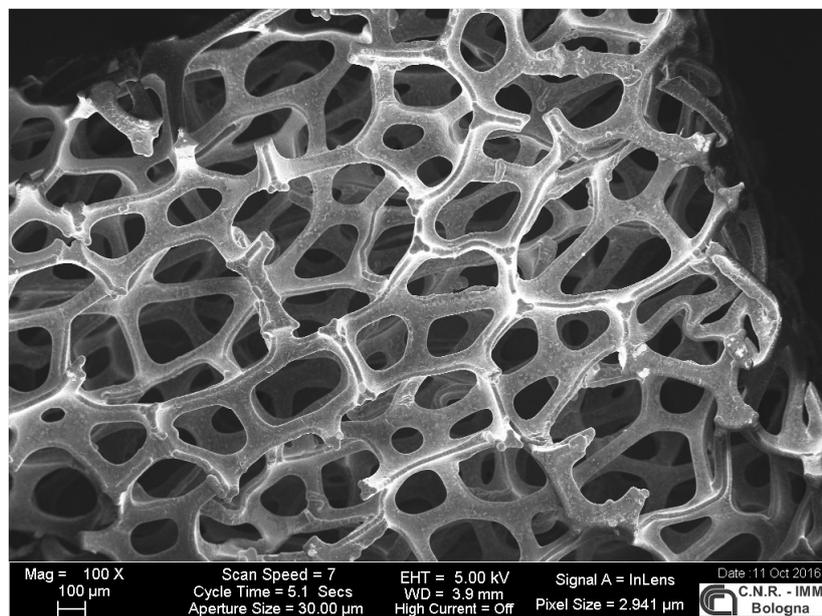


Figura 3.4 - Immagine SEM della schiuma SGF16032 *As-synth* con ingrandimento 100x.

La *Figura 3.6* rappresenta un ulteriore ingrandimento della schiuma. Si osservano dei ripiegamenti della struttura di grafene dovuti al diverso coefficiente di espansione termica tra grafene e nichel che si creano durante il processo di raffreddamento della schiuma che passa dalle alte temperature di deposizione a temperatura ambiente.

Le immagini SEM acquisite sui campioni *Ni-etched* (con riferimento in particolare alle *Figure 3.7* e *3.8*) ci mostrano che la struttura porosa della schiuma è rimasta invariata rispetto a quella presentata dalle schiume *As-synth*. Tuttavia, in particolare in *Figura 3.7* si possono notare in primo piano alcuni bracci fratturati. Queste fratture e rotture possono avere due origini: la prima è un'origine "meccanica" e avviene durante la fase di etching, dal momento che la schiuma viene ripetutamente maneggiata e, una volta rimosso il PMMA, risulta anche molto fragile; la seconda può essere dovuta al fatto che nella zona interessata era stato depositato poco grafene, per cui in quel punto la schiuma non si è autosostenuta ed è crollata. Infatti, dopo la rimozione del nichel, i bracci della schiuma sono di fatto cavi.

Tuttavia, sfruttando proprio questi piccoli difetti, è stato possibile osservare direttamente lo spessore del grafene cresciuto in alcuni punti della schiuma (*Figura 3.9*). Possiamo quindi misurare lo spessore dei layer di grafene, anche se in questo modo otteniamo solo una stima molto grossolana. Ciò che si ricava è uno spessore del grafene cresciuto compreso tra $10nm$ e $90nm$, corrispondenti a circa $30 - 270$ layer di grafene.

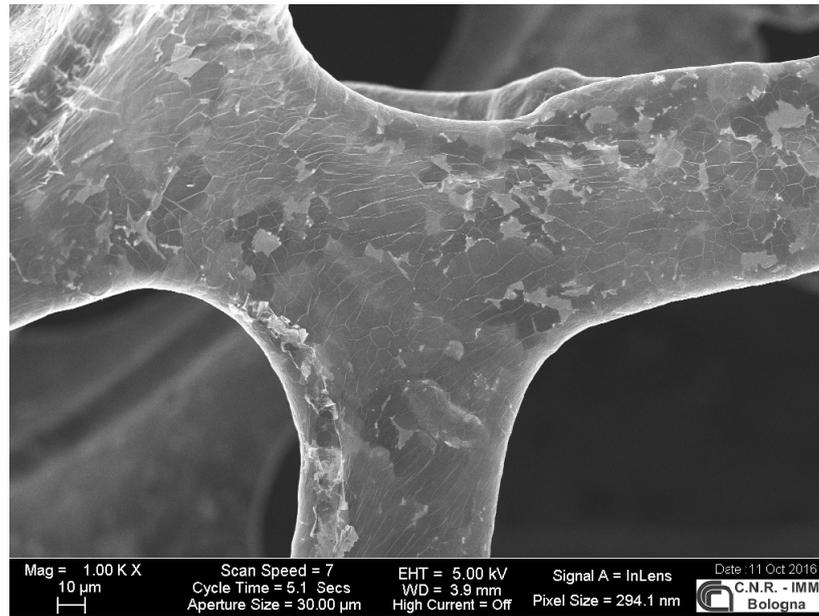


Figura 3.5 - Immagine SEM della schiuma SGF16032 As-synth con ingrandimento 1000x.

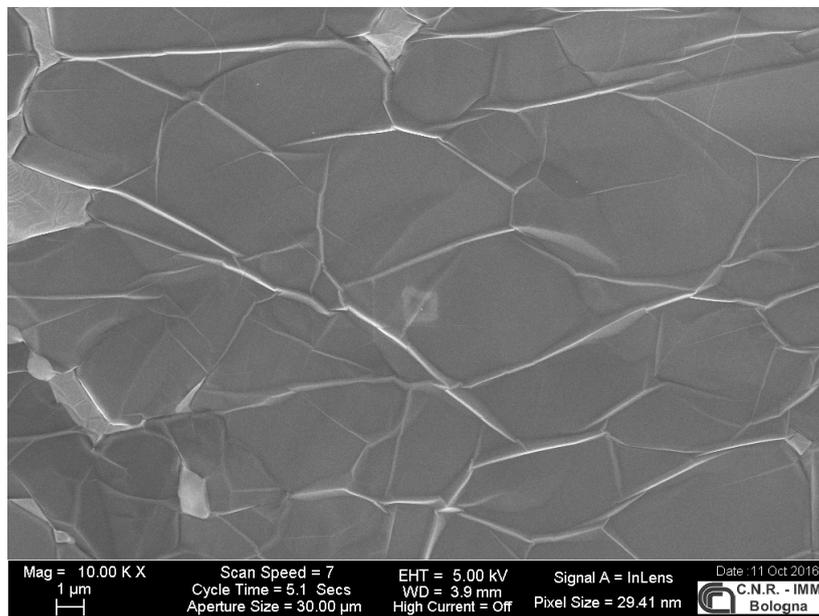


Figura 3.6 - Immagine SEM della schiuma SGF16032 As-synth con ingrandimento 10,000x.

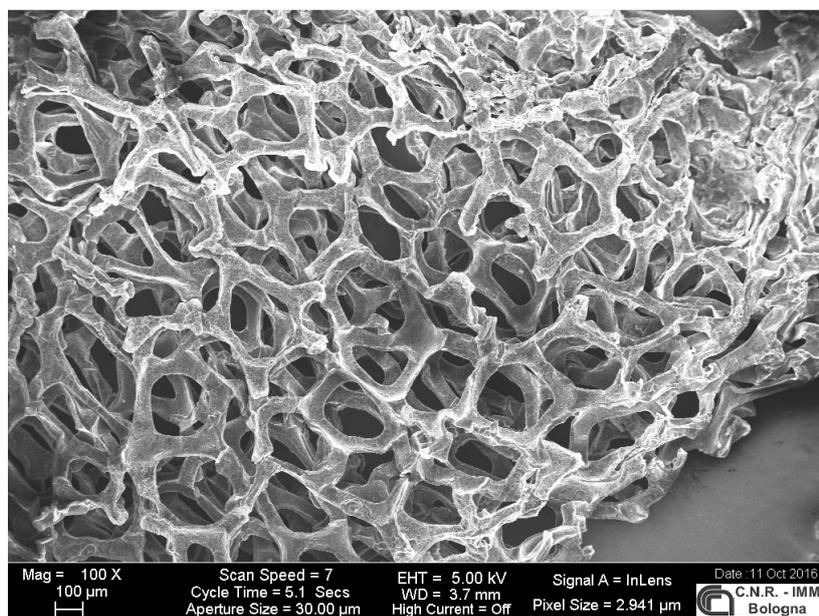


Figura 3.7 - Immagine SEM della schiuma SGF16032 Ni-etched con ingrandimento 100x.

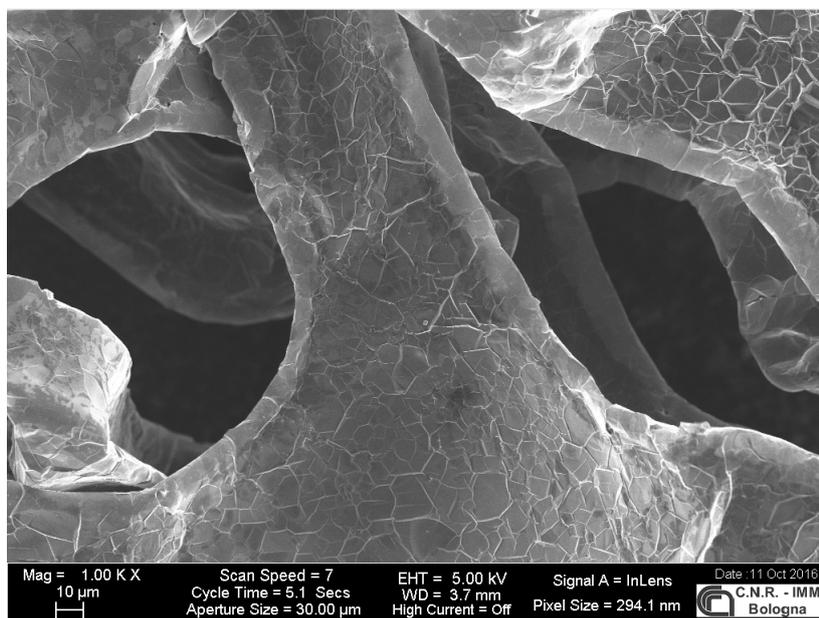


Figura 3.8 - Immagine SEM della schiuma SGF16032 Ni-etched con ingrandimento 1,000x.

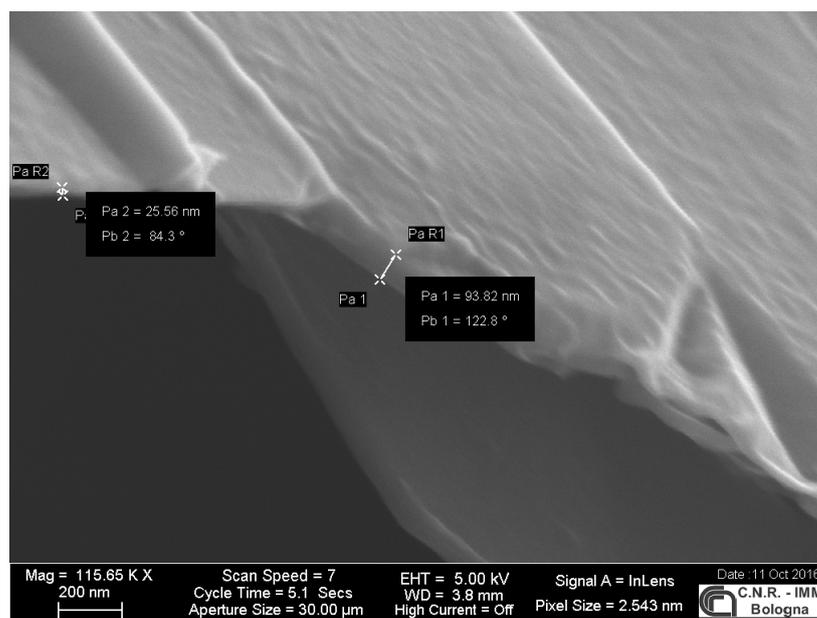


Figura 3.9 - Immagine SEM della schiuma SGF16032 Ni-etched con ingrandimento 115,000x.

Successivamente si è cercato di acquisire anche immagini SEM delle schiume infiltrate con PDMS. Per quanto riguarda quelle ottenute dalla sintesi SGF16032, il contenuto di PDMS è molto elevato, ed essendo questo un polimero non conduttore, non è possibile ottenere immagini significative della schiuma a causa del fenomeno di *charging*, per cui la superficie in esame risulta riflettente. Si è quindi deciso di utilizzare il microscopio ESEM, ottenendo risultati decisamente migliori. Tuttavia dalle immagini raccolte possiamo solo dedurre che la schiuma è quasi completamente ricoperta dal PDMS, come si nota in *Figura 3.10* in cui si osserva praticamente solo quello. Gli spettri Raman acquisiti su questi campioni confermeranno questa ipotesi.

Per quanto riguarda invece le schiume ottenute dalla sintesi SGF16036, è stato possibile acquisire delle immagini SEM, dal momento che questi campioni contengono una percentuale minore di PDMS. In *Figura 3.11* è mostrata l'intera struttura della schiuma. Le zone più chiare e quasi riflettenti sono quelle ricoperte da PDMS, mentre quelle più scure sono composte da grafene. A differenza delle schiume SGF16032, in cui il PDMS ricopre interamente la struttura di grafene coprendo anche i pori, in questo caso si può osservare che solo parte di questi è stata riempita dal PDMS, i restanti sono vuoti. La *Figura 3.12* mostra un ingrandimento di un braccio della schiuma: a sinistra si vede uno strato di grafene con le tipiche pieghe, a destra invece esso è stato ricoperto da PDMS.

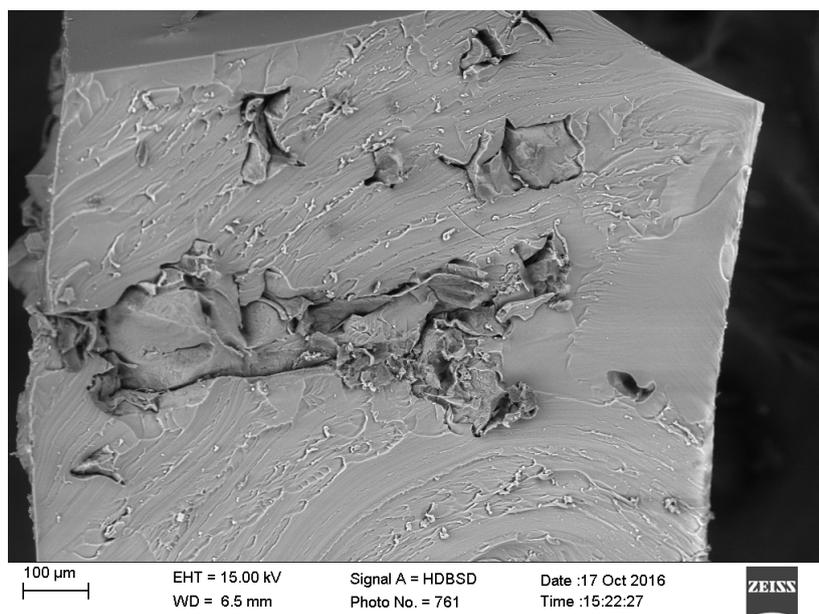


Figura 3.10 - Immagine ESEM della schiuma SGF16032 infiltrata con PDMS con ingrandimento 100x.

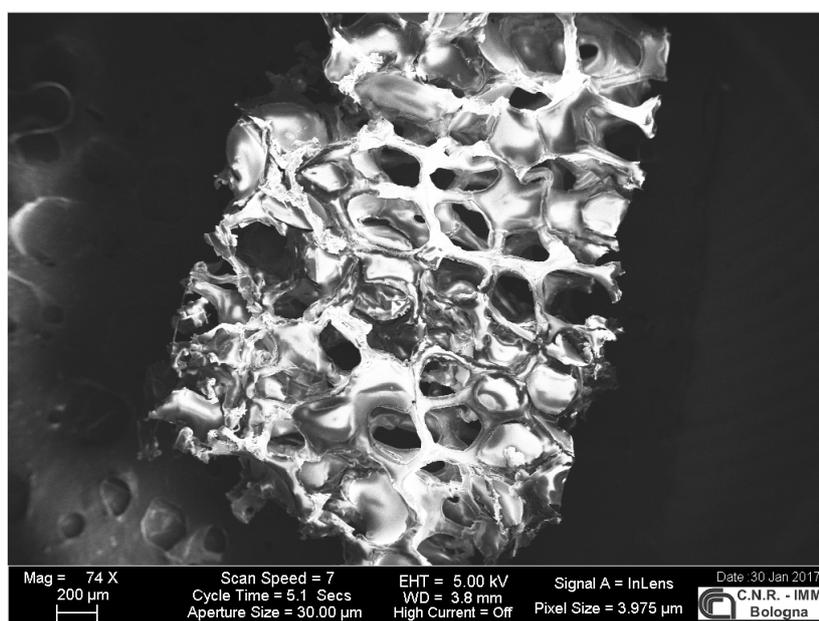


Figura 3.11 - Immagine SEM della schiuma SGF16036 infiltrata con PDMS con ingrandimento 100x.

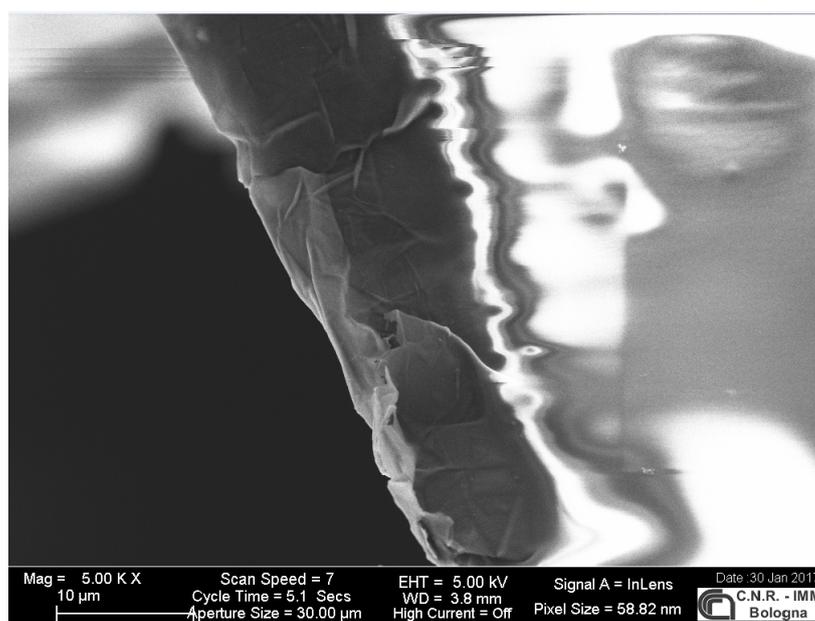


Figura 3.12 - Immagine SEM della schiuma SGF16036 infiltrata con PDMS con ingrandimento 5,000x.

3.2.5 Analisi Raman

La spettroscopia micro-Raman è stata utilizzata come ulteriore tecnica di analisi, in particolare per verificare la qualità del grafene cresciuto, ovvero la presenza o meno di difetti nella struttura, e in secondo luogo per avere ulteriori informazioni riguardo la natura *multilayered* dei campioni. Sono stati analizzati al microscopio Raman sia campioni non trattati con PDMS che campioni infiltrati con quest'ultimo. In entrambi i casi comunque si è scelto di utilizzare un laser rosso di lunghezza d'onda pari a 632.8nm con una potenza pari a 0.85mW . Gli spettri sono stati acquisiti in più punti di ogni campione: i risultati riportati si riferiscono ad uno rappresentativo. Le acquisizioni sono state effettuate nel range spettrale $1100 - 2800\text{cm}^{-1}$ con risoluzione pari a 1cm^{-1} .

Nello spettro Raman della schiuma di grafene non trattata con PDMS risultano ben visibili i picchi relativi alle bande G e 2D rispettivamente posizionati a 1579cm^{-1} e 2682cm^{-1} . Il rapporto I_{2D}/I_G tra le intensità relative dei picchi 2D e G risulta pari a 0.51. Lo spettro quindi risulta essere di tipo grafitico e il grafene cresciuto è sicuramente *multilayer*. Inoltre non si osserva il picco D (che dovrebbe essere posizionato circa a 1350cm^{-1}), ciò significa che la schiuma è priva di difetti.

In *Figura 3.14* è rappresentato lo spettro Raman della schiuma infiltrata con PDMS. Da un confronto con lo spettro del solo PDMS rappresentato in *Figura 3.15* [51], si nota come questi combacino quasi alla perfezione. Nello spettro della schiuma trattata con PDMS non sono distinguibili dal rumore di fondo né il picco G né il picco 2D, mentre

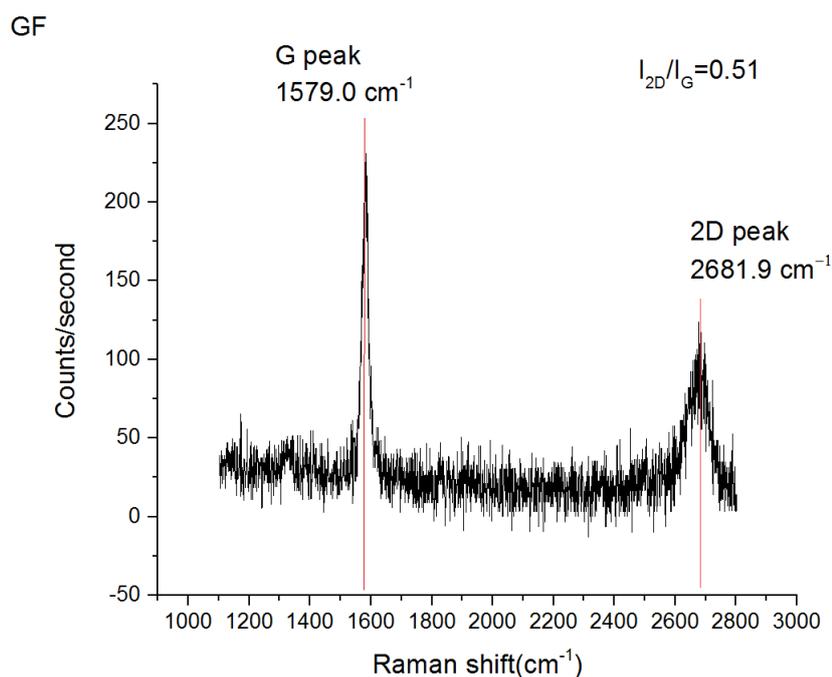


Figura 3.13 - Spettro Raman della schiuma SGF16032 Ni-etched non trattata con PDMS.

si distinguono chiaramente sei picchi corrispondenti proprio a quelli del PDMS. Questo fatto indica che la schiuma, una volta infiltrata con PDMS, è quasi interamente composta da esso. Ciò è comprensibile date le grandi dimensioni dei pori in confronto al volume occupato dal grafene: la schiuma senza PDMS è quasi vuota.

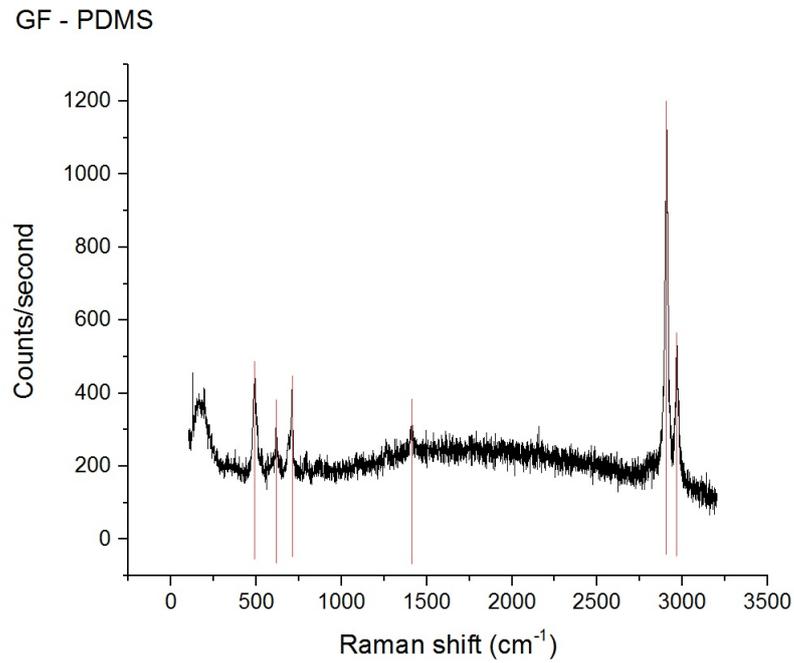


Figura 3.14 - Spettro Raman della schiuma SGF16032 Ni-etched trattata con PDMS.

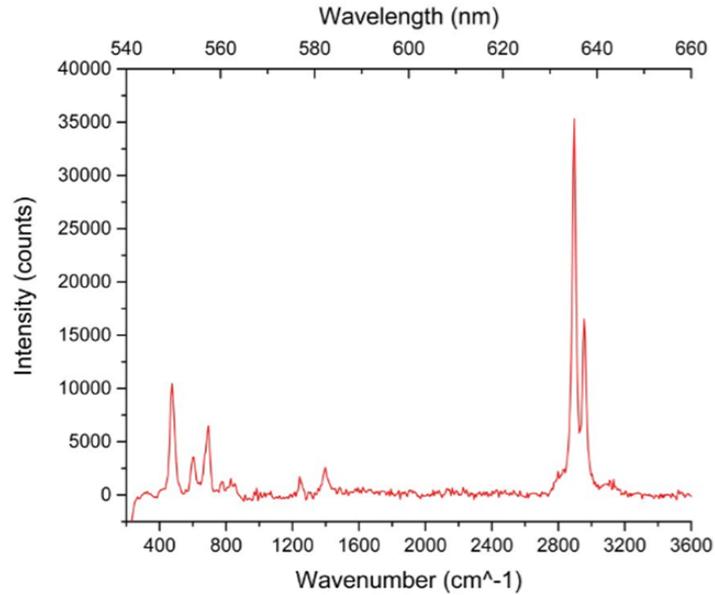


Figura 3.15 - Spettro Raman (trovato in letteratura) del solo PDMS.

3.3 Crescita di grafene su schiume di nanoparticelle di nichel

La scelta di utilizzare come substrato per la crescita di schiume di grafene non solo le schiume commerciali di nichel, ma anche schiume di nanoparticelle di nichel, deriva dalla loro struttura molto più densa rispetto alle prime. Le schiume di nanoparticelle di nichel infatti presentano pori di diametro dell'ordine di pochi micron (contro le centinaia di micron delle schiume commerciali), per cui si può sintetizzare grafene 3D con una superficie efficace molto maggiore. Il substrato viene preparato pressando meccanicamente una polvere di nichel e una polvere di ossido di nichel (NiO) in proporzione 6:1. Si è deciso di utilizzare esattamente questa proporzione tra nichel metallico e ossido di nichel perchè la composizione della schiuma di nanoparticelle può diventare critica per la qualità e la struttura della schiuma cresciuta. Infatti il nichel metallico ha scarsa capacità adesiva, per cui non sarebbe possibile realizzare per semplice compressione un pellet di solo nichel che non si frammenti; d'altro canto l'ossido di nichel si riduce durante il processo CVD rilasciando ossigeno e rimpicciolendo la struttura cresciuta. Su questo tipo di substrati è stata eseguita la sintesi SGF16034.

3.3.1 Sintesi

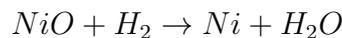
A differenza delle schiume commerciali, per le schiume cresciute su nanoparticelle di Ni e NiO non è possibile eseguire alcun trattamento di pulizia del substrato prima di deporre il grafene, perchè il substrato è una polvere piuttosto che una struttura intera, per cui si rovinerebbe se venisse messo in un acido o in un solvente. Per questo motivo i campioni vengono posti direttamente nella fornace CVD. In *Tabella 3.3* sono riassunti tutti i passaggi del processo di sintesi, del tutto analoghi a quelli seguiti per la crescita di grafene su schiume commerciali di nichel. L'unica grande differenza sta nel fatto che in questo caso vengono utilizzate due *thermal ramps* e due *annealing*.

La prima *thermal ramp* comincia a temperatura ambiente e porta la temperatura della fornace CVD a 600°C a cui avviene la prima fase di *annealing* della durata di 10 minuti. Durante questa fase del processo le nanoparticelle di nichel e ossido di nichel tendono a fondersi, formando un *network*. A pressione ambiente, la temperatura di fusione del nichel è di 1450°C , tuttavia essa varia sensibilmente per le nanoparticelle, a causa del grande rapporto superficie/volume che presentano, per cui è sufficiente una temperatura di 600°C per far avvenire la fusione. Successivamente la temperatura viene alzata fino al valore di 1000°C con una seconda *thermal ramp* della durata di 30 minuti, con seguente *annealing* della durata anch'esso di 30 minuti, in cui la temperatura viene alzata gradualmente, per gli stessi motivi già spiegati per la sintesi delle schiume di grafene su schiume commerciali di nichel. Durante questa seconda fase di *annealing* avviene un aumento delle dimensioni dei grani cristallini che compongono la schiuma e si

Step	Pressione	Temp	Durata	CH_4	H_2	Ar
	torr	° C	min	sccm	sccm	sccm
Intro	Amb	Amb	0	0	0	0
Purge	Vent	Amb	10	0	0	1000
H_2 Test	Vent	Amb	10	0	200	0
Sample insert	Vent	Amb	1	0	50	0
Thermal ramp 1	Vent	↑ 600	30	0	50	0
Annealing 1	Vent	600	10	0	50	0
Thermal ramp 2	Vent	↑ 1000	30	0	50	0
Annealing 2	Vent	1000	30	0	50	0
Deposition	Vent	1000	5	10	500	0
Rapid Extract	Vent	1000	1	5	500	0
Purge+Cool	Vent	↓ Cool	120	0	0	150

Tabella 3: Step del processo di sintesi del grafene su substrato di polvere di nanoparticelle di Ni e NiO con i relativi parametri ambientali della fornace CVD.

ha la rimozione di ossidi superficiali. Inoltre è in questa fase che si osserva la diminuzione delle dimensioni del campione, a causa della reazione che rimuove l'ossigeno dall'ossido di nichel:



La deposizione del carbonio avviene sotto un flusso di 5sccm di metano (e non 10sccm come per le schiume commerciali di nichel) in quanto si è osservato che questo valore è sufficiente a creare una struttura in grado di autosostenersi.

3.3.2 Trattamento post-crescita

Le schiume cresciute su questo tipo di substrato non necessitano di tutti i trattamenti utilizzati per le schiume commerciali. Questo perchè la notevole compattezza di questo tipo di strutture non solo rende più difficile la penetrazione da parte di altre molecole, ma fa sì che il campione sia anche meno fragile. Tuttavia, proprio per questi motivi, sono necessari maggiore cura e tempi più lunghi per completare la fase di *etching*. Quindi, in definitiva, non è necessario infiltrare i campioni con il PMMA prima di procedere con l'*etching*. Il trattamento post-crescita consiste quindi in un bagno in una soluzione di cloruro ferrico al 4.5% per 3 giorni, al termine dei quali la soluzione assume un colore verdastro, segno dell'avvenuta rimozione del nichel presente nel campione. Il campione è stato immerso in bagni acqua deionizzata per togliere eventuali tracce di sali ed è quindi stato ripescato tramite fogli di plastica per poi essere lasciato a riposo ad asciugare. Se dopo la fase di *etching* il campione era rimasto integro e compatto, una volta asciugatosi,

3.3. CRESCITA DI GRAFENE SU SCHIUME DI NANOPARTICELLE DI NICHEL81

esso si è fratturato, sbriciolato e è anche rimpicciolito. Inoltre è rimasto quasi del tutto incollato al substrato di plastica. Ciò può essere dovuto al fatto che la struttura non fosse abbastanza robusta, per cui anche l'acqua stessa contribuiva a sostenerla e una volta rimossa anche questa il campione ha ceduto.

3.3.3 Caratterizzazione al SEM

Le immagini SEM delle schiume cresciute su nanoparticelle di nichel e ossido di nichel sono mostrate nelle *Figure* 3.16, 3.17 e 3.18. Tutte le immagini sono state acquisite dopo la fase di *etching*, per cui si osserva solo il grafene. Le immagini sono state acquisite impostando il potenziale accelerante degli elettroni a $5kV$ e raccogliendo i segnali tramite il rivelatore *In-lens*.

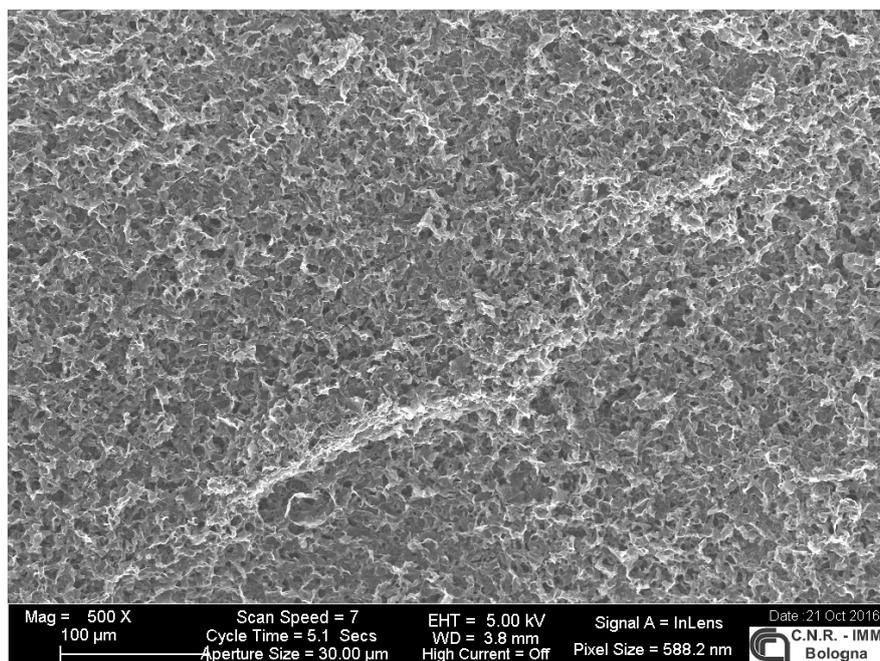


Figura 3.16 - Immagine SEM della schiuma SGF16034 con ingrandimento 500x.

In queste due immagini si nota struttura porosa della schiuma che risulta essere molto più densa delle schiume cresciute su schiume commerciali di nichel. I pori sono di diametro compreso tra 1 e 5 micron. In *Figura* 3.18 invece si può osservare che i fogli di grafene risultano quasi trasparenti al SEM, ciò indica che il grafene è poco spesso, sicuramente meno di quello presente nei campioni cresciuti su schiume commerciali.

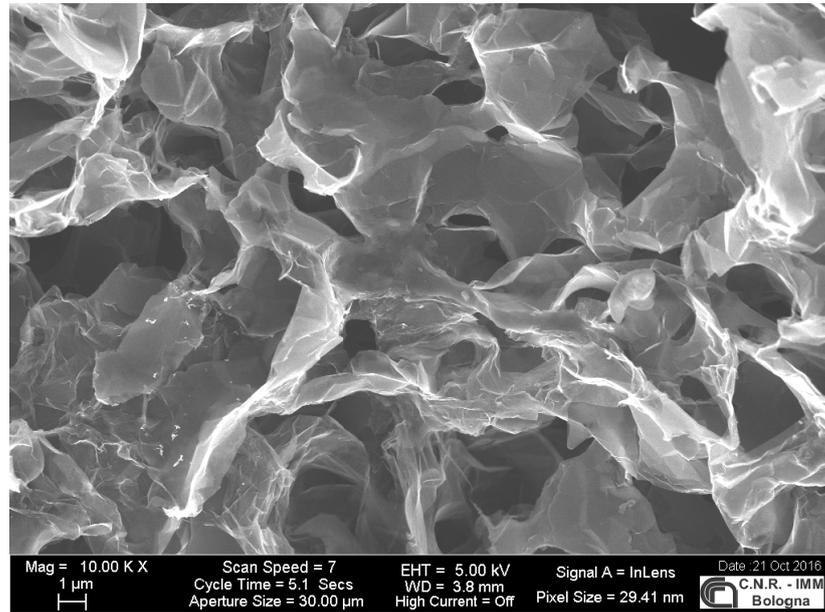


Figura 3.17 - Immagine SEM della schiuma SGF16034. Ingrandimento 10,000x.

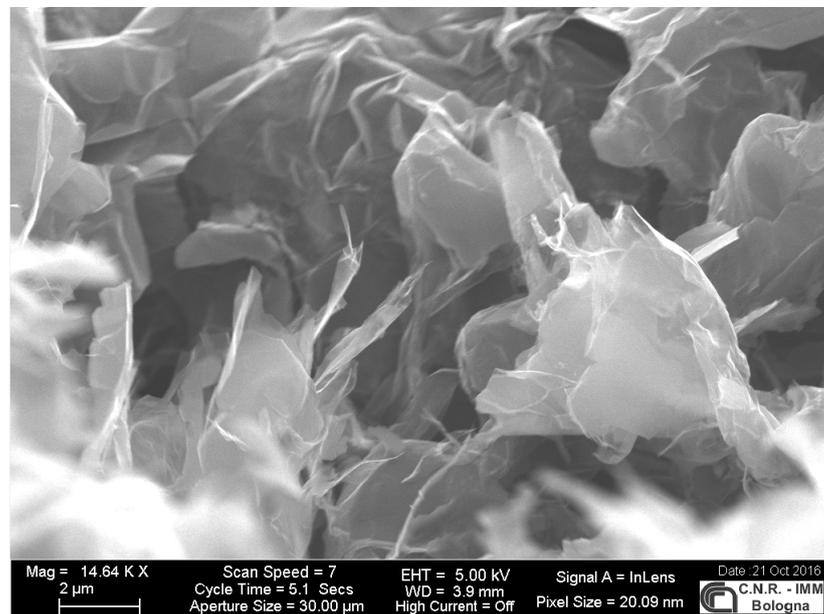


Figura 3.18 - Immagine SEM della schiuma SGF16034 con ingrandimento 15,000x.

3.3.4 Analisi Raman

Anche per i campioni cresciuti su schiume di nanoparticelle di Ni e NiO si è scelto di utilizzare la spettroscopia Raman come ulteriore tecnica di analisi. Per acquisire gli spettri è stata utilizzata come sorgente un laser rosso di lunghezza d'onda pari a $632.8nm$ con una potenza di $0.85mW$. Le acquisizioni sono state effettuate nel range spettrale $1100 - 2800cm^{-1}$ con risoluzione pari a $1cm^{-1}$. In *Figura 3.15* è riportato uno spettro rappresentativo. Il picco G si trova posizionato a $1581cm^{-1}$, mentre il picco 2D a $2664cm^{-1}$. Non si osserva il picco D, per cui il grafene cresciuto è privo di difetti. Il rapporto I_{2D}/I_G tra le intensità dei picchi 2D e G è pari a 0.83, ciò indica che la struttura cresciuta è *multilayer*, tuttavia, anche se non è possibile identificare il numero esatto di *layer* di grafene quando è superiore 4, possiamo comunque concludere che queste strutture sono composte da un numero di strati inferiore rispetto alle schiume cresciute su schiume commerciali di nichel.

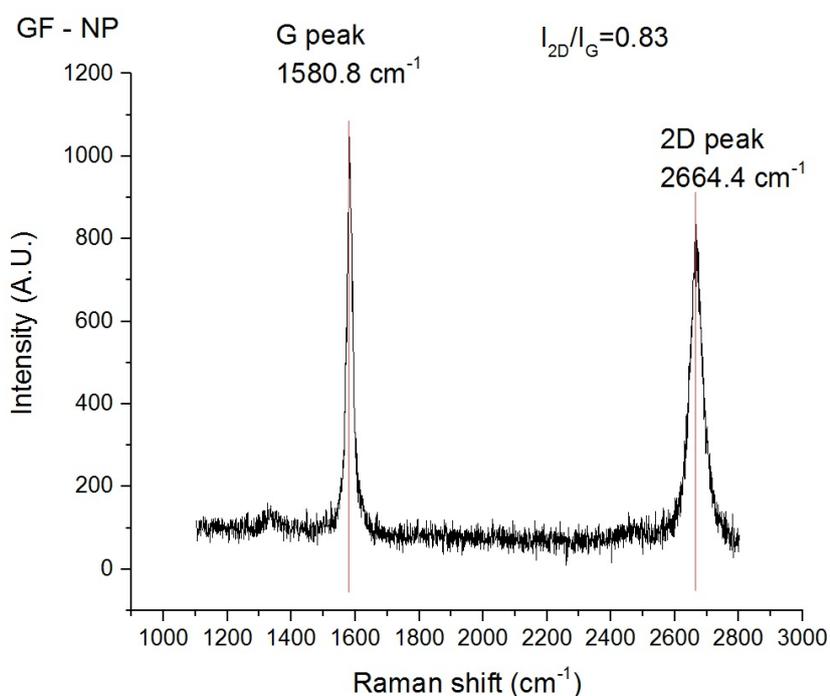


Figura 3.19 - Spettro Raman della schiuma SGF16034 Ni-etched.

Capitolo 4

Misure meccaniche ed elettriche

4.1 Misure meccaniche

Per verificare la tenuta meccanica delle schiume cresciute sia senza PDMS che con il PDMS sono state effettuate prove sia in trazione che in compressione con il DMA Q800. Per tutti i tipi di prova si è scelto di lavorare in modalità di forza controllata. Inoltre tutte le prove sono state eseguite mantenendo la temperatura all'interno della fornace dello strumento a $30^{\circ}C$.

4.1.1 Prove di trazione su schiume di grafene

Le misure in trazione riportate in questo paragrafo sono state eseguite sui campioni di lunghezza nominale di $15mm$ e larghezza nominale di $4mm$ ricavati dalla sintesi SGF16032 (sintesi su schiume commerciali di nichel) e non trattati con PDMS. I campioni vengono montati sull'apposito *clamp* fissando le estremità ai morsetti. Prima di procedere con le misure è necessario misurare con un calibro digitale sia la larghezza che lo spessore del campione, in quanto devono essere inseriti come parametri fissi nel software che poi li utilizza per calcolare lo stress applicato al campione. I risultati ottenuti sono:

- per la larghezza: $w = (3.49 \pm 0.01)mm$
- per lo spessore: $t = (0.80 \pm 0.01)mm$

Data l'estrema fragilità della schiuma senza l'aggiunta di PDMS, si è scelto di eseguire le misure con una forza massima di $0.003N$ (bisogna considerare che la forza minima impostabile dal software di controllo dello strumento è pari a $0.001N$). Tutte le misure sono state eseguite seguendo gli step illustrati in *Tabella 4.1*: sia all'inizio che alla fine della misura la temperatura sono state usate delle isoterme della durata rispettivamente di 5 minuti e 3 minuti, per mantenere la temperatura del sistema costante e durante le

quali non viene applicata nessuna forza. Questo per osservare eventuali effetti viscosi e per ridurre al minimo eventuali spostamenti del campione dovuti a oscillazioni termiche. Nel mezzo si sono utilizzate due rampe di forza, della stessa durata di 2 minuti e della stessa velocità di $0.0015N/minuto$: una di carico fino a $0.003N$ e una di scarico fino a tornare a carico nullo.

Step	Durata (min)	Forza applicata (N)
Isoterma	5	0
Rampa di forza	2	$\uparrow 0.003$
Rampa di forza	2	$\downarrow 0$
Isoterma	3	0

Tabella 4.1: Step seguiti per le misure in trazione su schiume di grafene.

Nonostante la forza molto piccola si è ottenuto un allungamento massimo del campione di circa $500\mu m$, corrispondenti al 6% di strain circa. In *Figura 4.1* sono riportati i grafici di allungamento e forza in funzione del tempo: mentre il secondo è perfettamente lineare (la forza viene controllata dallo strumento), il primo non lo è per niente, e presenta addirittura dei piccoli salti. Sia in questo grafico che in tutti i grafici seguenti non sono riportate barre d'errore in quanto la risoluzione dello strumento sia sulle misure di forza che su quelle di posizione è molto inferiore rispetto ai valori misurati, per cui non sarebbero visibili (vedi *Tabella 2.1*). Ciò significa che la deformazione del campione non è elastica, e questo fatto viene confermato dal grafico di stress-strain che non permette neanche di ricavare un modulo di Young esatto, essendo le curve totalmente non lineari e presentando anche una discreta isteresi. Le irregolarità presenti sia nel grafico allungamento-tempo che in quello stress-strain sono probabilmente dovute alla sensibilità dello strumento. In ogni caso, dopo qualche prova con carico massimo di $3mN$, è stato deciso di fare qualche misura con carico massimo pari a $4mN$. Tuttavia, dopo solamente un paio di misure, il campione si è spezzato. Dunque le schiume composte solamente da grafene sono talmente fragili da non permetterne una facile manipolazione meccanica.

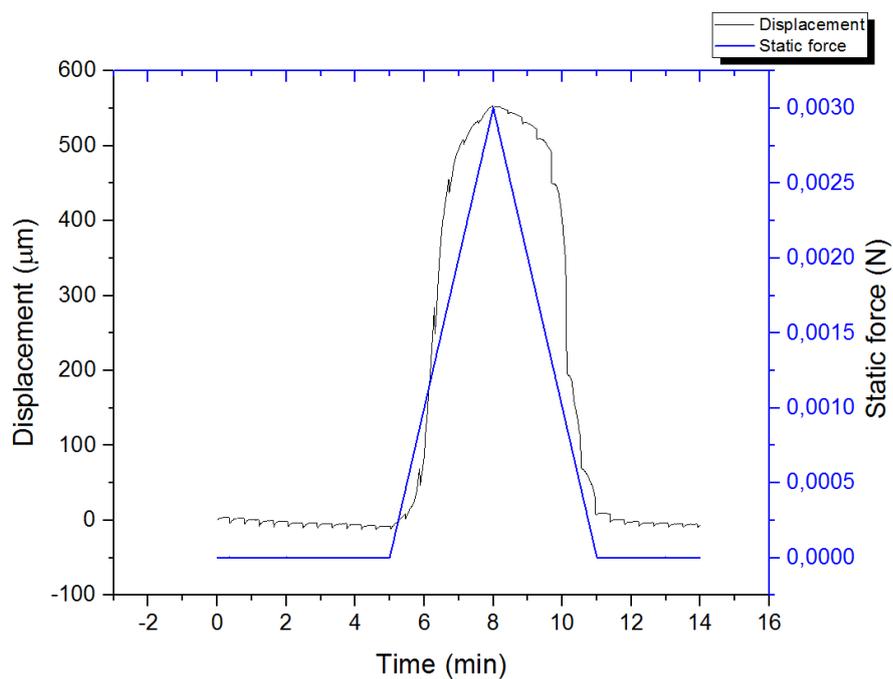


Figura 4.1: Grafico di forza (in blu) e allungamento (in nero) in funzione del tempo per le prove in trazione su schiume di grafene.

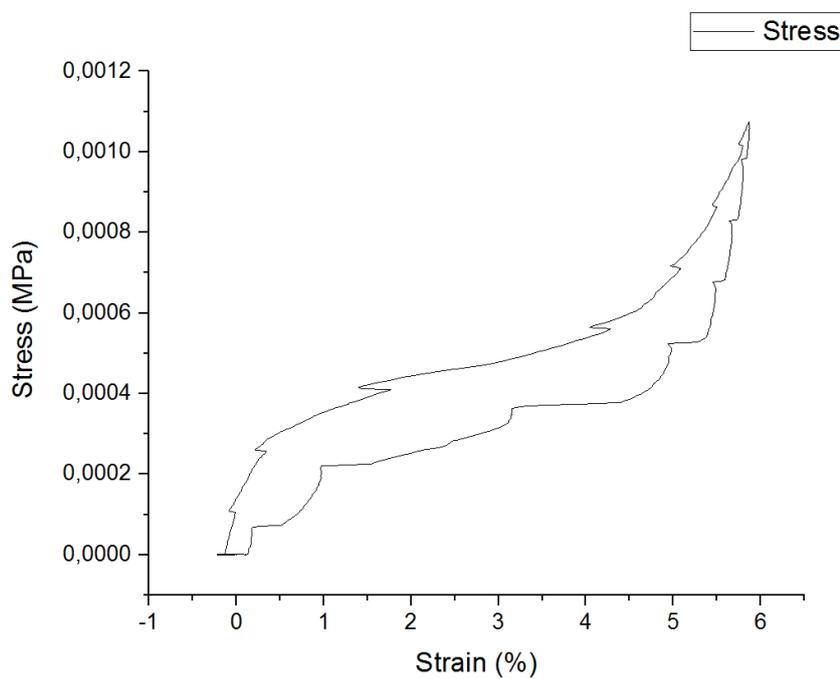


Figura 4.2: Grafico di stress-strain per prove di trazione su schiume di grafene.

4.1.2 Prove di trazione su schiume di grafene+PDMS

Le schiume infiltrate con PDMS sono risultate essere molto più resistenti rispetto alle schiume composte da solo grafene, per cui è stato possibile eseguire molte più prove e in diverse modalità: sono state utilizzate rampe di forza che rampe di allungamento. Sono state effettuate prove in trazione su campioni ottenuti sia dalla sintesi SGF16032 che dalla sintesi SGF16035 (analoga alla sintesi SGF16032, ovvero effettuata su una schiuma commerciale di nichel). Di seguito sono prima riportate in modo dettagliato le misure effettuate sui singoli campioni e sulle varie modalità utilizzate, mentre in fondo al paragrafo è riportato un grafico di stress-strain riassuntivo di tutte queste misure.

Per tutte le misure si è seguito un procedimento di applicazione della forza in funzione del tempo standard: all'inizio e alla fine della misura sono state utilizzate due isoterme di durata variabile, per mantenere la temperatura del sistema costante e durante le quali non viene applicata nessuna forza, mentre in mezzo ad esse si sono sfruttate due rampe di forza, una di salita e una di discesa. Sono stati inoltre variati alcuni parametri come il carico massimo applicato (tra $0.1N$ e $0.3N$) e la velocità di salita e discesa delle rampe.

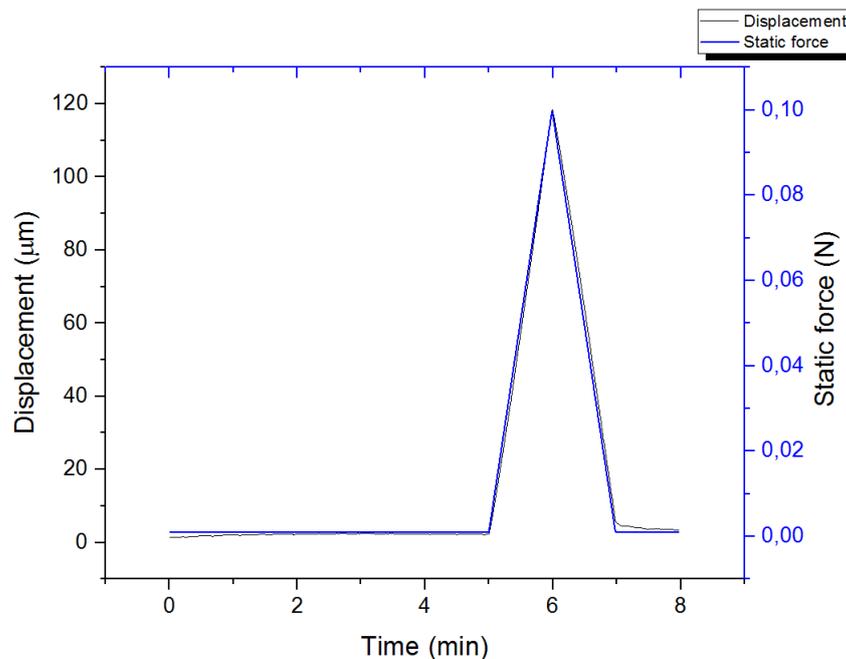


Figura 4.3: Grafico di allungamento (in nero) e carico applicato (in blu) in funzione del tempo per una prova effettuata su schiuma infiltrata con PDMS.

In *Figura 4.3* è riportato un grafico di allungamento e forza in funzione del tempo rappresentativo di tutte le misure eseguite riferito ad una prova rappresentativa con carico massimo di $0.1N$. Il fatto che la curva di allungamento sia quasi esattamente sovrapposta a quella di forza, ci indica che la deformazione del campione è, almeno in

buona approssimazione, completamente elastica. Dalla parte finale del grafico di allungamento in funzione del tempo si nota che il campione non torna subito esattamente alla posizione iniziale: serve qualche secondo di attesa affinché ciò avvenga, probabilmente dovuto ad un leggero fenomeno viscoelastico, comunque trascurabile.

Per quanto riguarda la sintesi SGF16032, sono state eseguite misure in modalità: rampa di forza, rampa di allungamento e infine il campione è stato sottoposto a 50 cicli di carico e scarico. Le prove sono state effettuate su un campione di dimensioni nominali 15x4 mm. Le dimensioni effettive sono state misurate con un calibro e risultano essere:

- Larghezza: $w = (3.68 \pm 0.01)mm$
- Spessore: $t = (0.84 \pm 0.01)mm$

I due grafici seguenti (*Figure 4.4 e 4.5*) sono relativi alla prima prova effettuata in modalità di rampa di forza in cui è stato utilizzato un carico massimo di $0.2N$ con rampe di salita e discesa di $0.1N/m$. Solo in questo caso è riportato anche il grafico di forza e spostamento in funzione del tempo (*Figura 4.4*) per enfatizzare il particolare effetto di allungamento permanente del campione dopo il primo carico applicato.

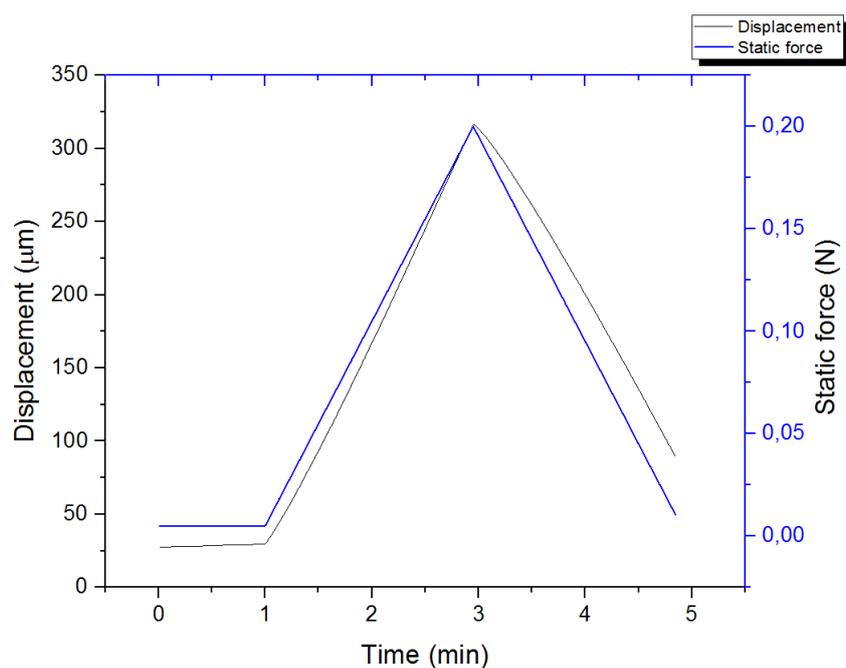


Figura 4.4: Grafico di allungamento (in nero) e carico applicato (in blu) in funzione del tempo per la prima prova effettuata su schiuma infiltrata con PDMS.

La prima cosa da notare è che, utilizzando una forza di due ordini di grandezza maggiore rispetto a quella usata per le stesse prove ma con le schiume composte da

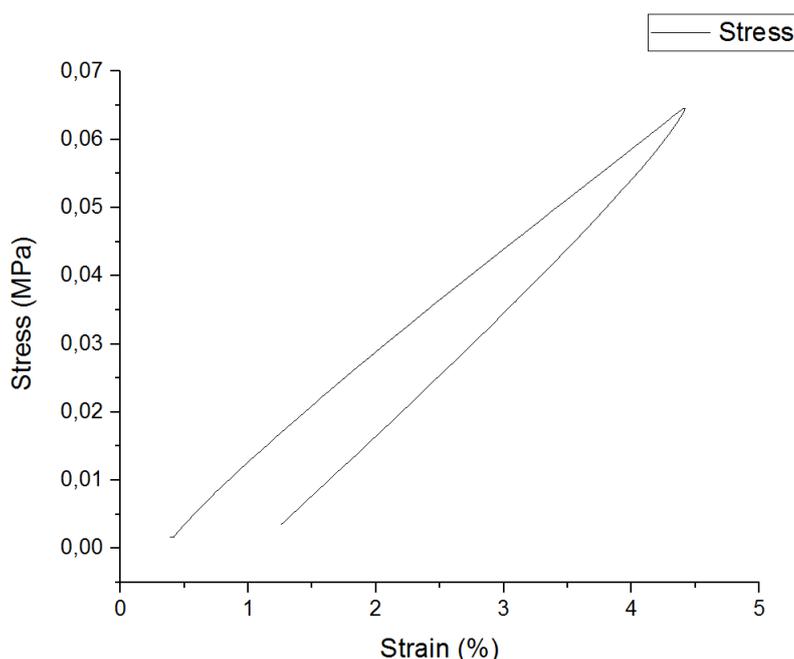


Figura 4.5: Grafico di stress-strain per la prima prova effettuata su schiuma infiltrata con PDMS.

solo grafene, lo strain risultante è circa lo stesso. Ciò significa che il modulo di Young delle schiume infiltrate con PDMS è almeno 100 volte superiore a quello delle schiume di grafene. Tuttavia, solo nella prima prova effettuata, si osserva un allungamento residuo del campione di circa $100\mu m$, corrispondente ad uno strain del 1%. Il grafico stress-strain quindi presenta una leggera isteresi che non può essere ricondotta ad incertezze strumentali, in quanto esse sono assolutamente trascurabili. Questo allungamento residuo potrebbe essere dovuto ad una modificazione o un rilassamento della struttura interna della schiuma: al primo stress meccanico che viene applicato alcuni bracci, quelli più fragili, potrebbero rompersi facendo sì che il campione rimanga allungato una volta rilasciato lo stress. Bisogna sottolineare come questo allungamento residuo non si presenti nelle successive prove effettuate con lo stesso carico massimo (di cui la *Figura 4.6* è un grafico rappresentativo): il campione dopo un primo allungamento torna sempre alla posizione originaria. Anche aumentando ulteriormente i carichi, non si osserva più un allungamento residuo così grande (ad ogni aumento di carico comunque c'è un allungamento finale di qualche decina di micron).

Confrontando il grafico di stress-strain ottenuto per questa prova (*Figura 4.6*) con quello relativo alla prima prova effettuata (*Figura 4.4*), si osserva che l'isteresi è sensibilmente diminuita. Inoltre non c'è quasi più nessuno strain residuo ($< 0.1\%$). Dalla pendenza delle curve stress-strain sono quindi stati ricavati due valori del modulo di

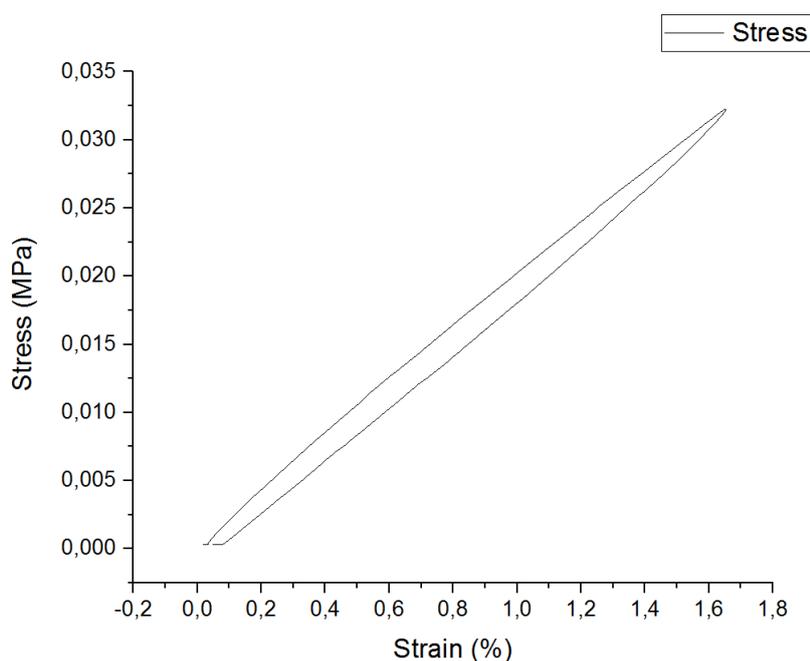


Figura 4.6: Grafico di stress-strain per una prova effettuata su schiuma infiltrata con PDMS.

Young: uno relativo alle rampe di salita e uno relativo alle rampe di discesa, essendo essi leggermente differenti ($\approx 10\%$). I risultati riportati di seguito sono le medie delle 21 prove effettuate. Le incertezze associate sono le deviazioni standard di questo campione di misure.

$$E_1 = (1.80 \pm 0.06) MPa$$

$$E_2 = (1.99 \pm 0.08) MPa$$

Sono quindi state eseguite delle misure anche in modalità di rampa di strain. In questo caso viene applicata al campione una forza in modo tale da mantenere la velocità di allungamento costante: se la deformazione è di tipo elastico, le curve di allungamento e forza in funzione del tempo dovrebbero rimanere entrambe lineari. In *Figura 4.7* è riportato un grafico di stress-strain rappresentativo dell'intero set di misure eseguite in rampa di strain.

Anche in questo caso osserviamo deformazione elastica. Inoltre il fatto che lo stress (quindi la forza) torni a zero quando l'allungamento è nullo indica che gli effetti viscosi sono trascurabili. Analogamente a prima, dalle curve di stress-strain sono stati ricavati due valori per il modulo di Young, data la leggera differenza tra le rampe di salita e quelle di discesa:

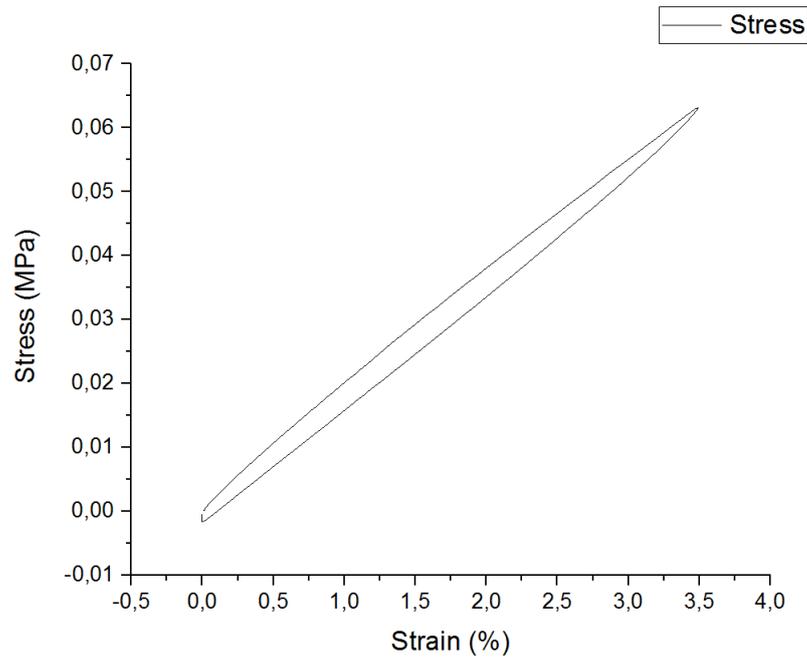


Figura 4.7: Grafico di stress-strain per una prova effettuata su schiuma infiltrata con PDMS in modalità di rampa di strain.

$$E_1 = (1.74 \pm 0.13) MPa$$

$$E_2 = (1.84 \pm 0.05) MPa$$

Infine è stata eseguita una sequenza di 50 cicli di rampa di forza sul campione per osservare se uno sforzo prolungato produce deformazioni permanenti o comunque modifica la struttura della schiuma. Si è scelto di operare con una forza massima di $0.3N$. In *Figura 4.8* sono riportate tutte le curve di stress-strain ottenute. Il fatto che non si distinguano l'una dall'altra e che siano pressochè sovrapposte, indica che il campione non si deforma ulteriormente anche se sollecitato a lungo.

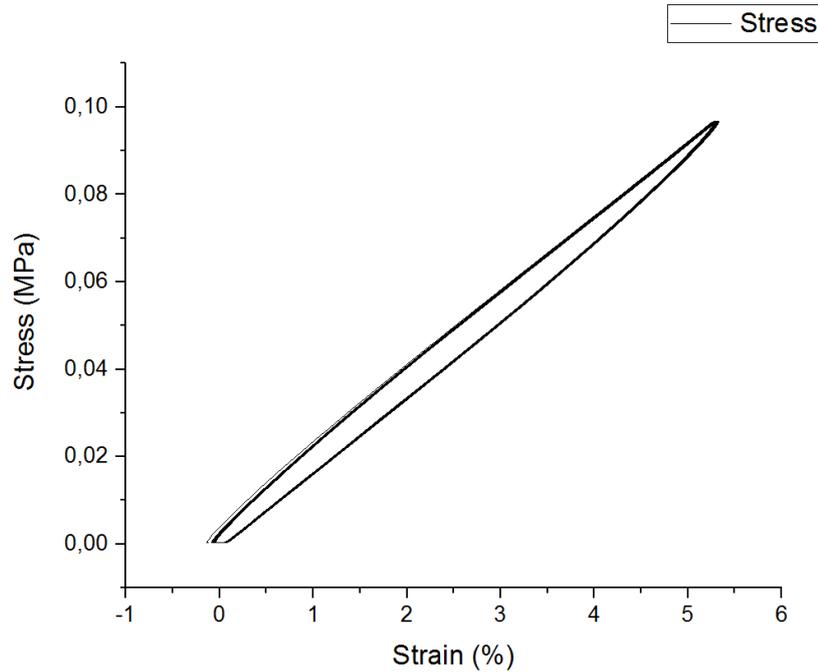


Figura 4.8: Grafico di stress-strain per 50 cicli di carico-scarico su un campione infiltrato con PDMS.

Per quanto riguarda invece la sintesi SGF16035, le misure sono state effettuate solo in modalità di rampa di forza: dopo qualche prova a bassi carichi, si è scelto di aumentare progressivamente il carico massimo applicato al campione per osservarne il comportamento elastico o eventualmente plastico sotto stress maggiori. Il campione utilizzato è di dimensioni nominali 20x8 mm (lunghezza e larghezza), e di dimensioni effettive:

- Larghezza: $w = (7.50 \pm 0.01)mm$
- Spessore: $t = (0.94 \pm 0.01)mm$

In totale sono state eseguite 15 misure con carichi compresi tra 0.1N e 0.3N. Il grafico seguente riporta una misura rappresentativa dell'intero set per un carico massimo applicato pari a 0.2N. Come per le prove effettuate in precedenza, si osserva un ritorno del campione alla posizione originaria: ciò significa che la deformazione è in buona approssimazione elastica, infatti le curve di stress-strain presentano poca isteresi.

Sono sempre stati ottenuti due valori per il modulo di Young, relativi alle rampe di salita e discesa:

$$E_3 = (1.777 \pm 0.027)MPa$$

$$E_4 = (1.86 \pm 0.04)MPa$$

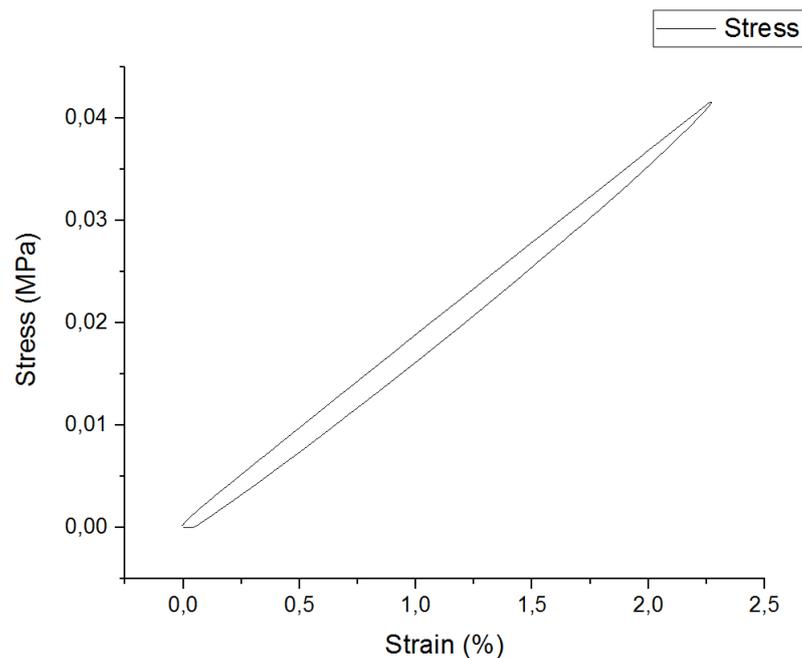


Figura 4.9: Grafico di stress-strain per un campione infiltrato con PDMS.

Sono quindi state eseguite altre misure aumentando il carico massimo fino a $2N$, corrispondenti a circa il 40% di allungamento del campione. In *Figura 4.10* sono riportati i valori del modulo di Young ottenuti in funzione stress applicato. Come si può notare, all'aumento del carico il modulo diminuisce senza raggiungere valori stabili (almeno in apparenza). Ciò può essere dovuto al fatto che maggiore è la forza applicata al campione, più bracci della schiuma vengono rotti o comunque deformati, per cui la schiuma risulta più debole. Solo i primi valori sono dotati di barre d'errore in quanto frutto di medie statistiche. Infine in *Figura 4.11* è riportato un grafico cumulativo e riassuntivo delle misure effettuate in trazione. La curva nera è riferita alla prima prova effettuata in cui si osserva un allungamento residuo, mentre quella rossa e quella blu si riferiscono rispettivamente a prove con carico massimo pari a $0.1N$ e $0.2N$.

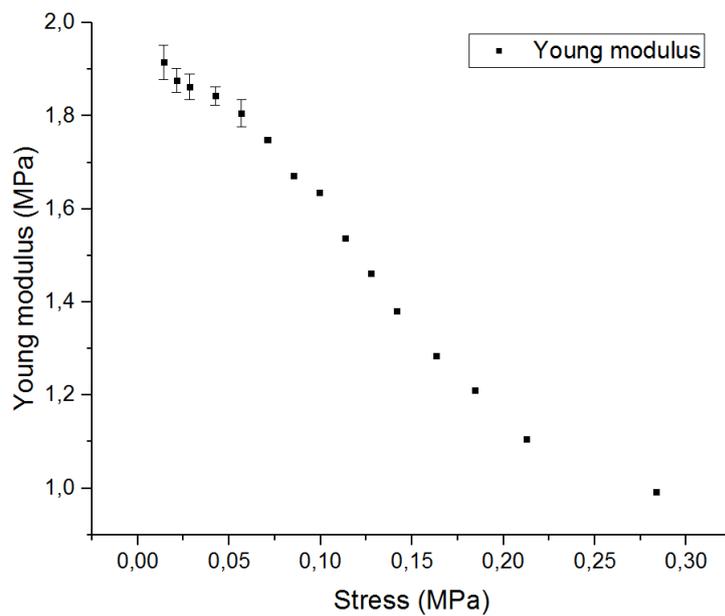


Figura 4.10: Grafico di modulo in funzione dello stress applicato per una schiuma infiltrata con PDMS.

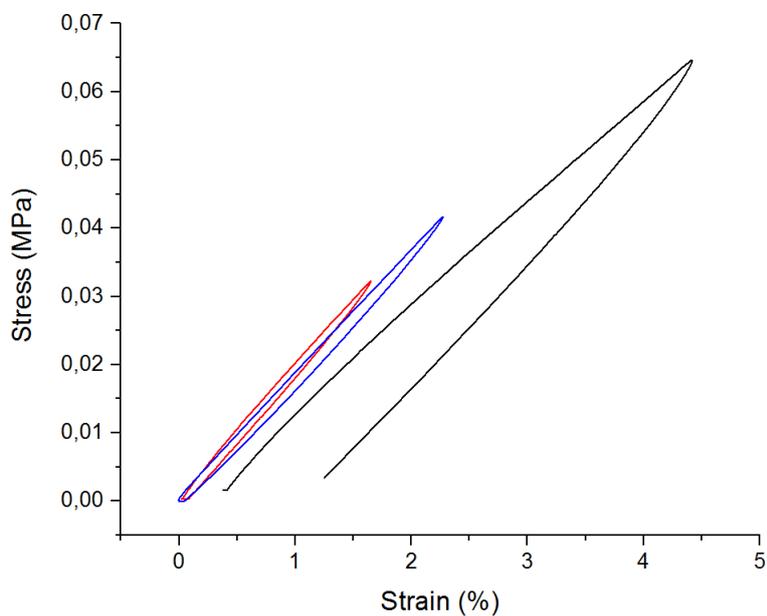


Figura 4.11: Grafico di stress-strain cumulativo.

4.1.3 Prove di compressione su schiume di grafene+PDMS

In aggiunta alle prove in trazione sulle schiume infiltrate con PDMS sono state eseguite anche delle misure in compressione. Per questo tipo di prova è stato utilizzato un campione proveniente dalla sintesi SGF16035. Abbiamo deciso di lavorare anche in questo caso in modalità di rampa di forza applicando sempre un carico massimo di $18N$ (quella massima impostabile dallo strumento di misura). Il fatto che la forza utilizzata per le prove in compressione sia circa 60 volte maggiore di quella usata per le prove in trazione si deve a due fattori: il primo è che il rischio di rompere un campione semplicemente comprimendolo è molto inferiore rispetto a quando lo stesso viene stirato; in secondo luogo - e questo è il motivo più importante - a parità di forza lo stress applicato nelle prove in compressione è molto inferiore rispetto a quello applicato nelle prove in trazione. Infatti nel primo caso il carico viene applicato su una superficie di circa $15 \times 15 = 225 \text{mm}^2$, mentre nel secondo caso l'area su cui viene applicato lo stress è di circa $8 \times 1 = 8 \text{mm}^2$. Per cui a parità di forza applicata lo stress subito da un campione in trazione è circa 30 volte superiore rispetto allo stress applicato durante prove in compressione. Detto ciò, tutte le prove sono state eseguite ponendo un'isoterma della durata di 1 minuto sia prima che dopo le rampe di forza, anch'esse della durata di 1 minuto ciascuna. Nelle *Figure 4.12* e *4.13* sono riportati i grafici ottenuti per una prova rappresentativa dell'intero set di misure.

La curva di stress-strain si può dividere sostanzialmente in due zone: la prima, a strain piccoli (a cui corrispondono piccoli carichi) non ha un vero significato fisico: probabilmente il campione inizialmente non è totalmente piatto, per cui quando lo strumento inizia a toccare il campione, non è a contatto con l'intera superficie. Per questo motivo basta anche una forza minima per produrre una compressione notevole. Una volta che la superficie del campione è uniformata e piatta, la pendenza della curva cambia radicalmente (strain superiore al 50%) e il grafico diventa lineare. Questo valore altissimo di strain si può spiegare col fatto che la schiuma è estremamente rugosa, per cui è necessaria una grande pressione per poterla appiattire completamente e ottenere misure significative. In questa zona è possibile misurare il modulo di Young. I risultati ottenuti sono:

$$E_1 = (1.26 \pm 0.05) \text{MPa}$$

$$E_2 = (1.79 \pm 0.07) \text{MPa}$$

I due valori (E_1 è relativo alle fasi di carico, mentre E_2 a quelle di scarico) differiscono tra loro in maniera significativa, inoltre il primo è ben diverso anche dai valori di modulo ottenuti per le prove in trazione, mentre il secondo risulta compatibile entro gli errori di misura.

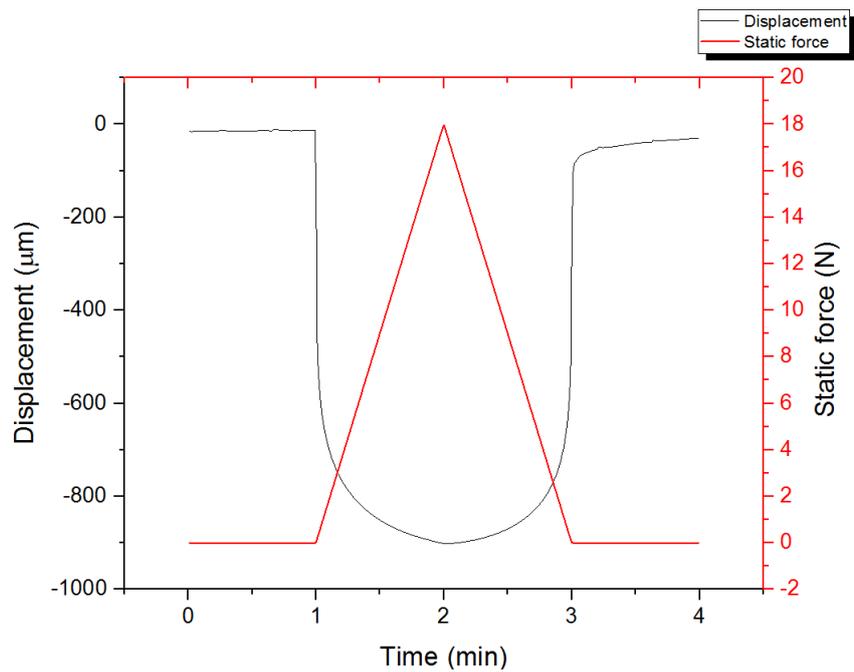


Figura 4.12: Grafico di allungamento (in nero) e carico applicato (in rosso) in funzione del tempo per un campione infiltrato con PDMS in compressione.

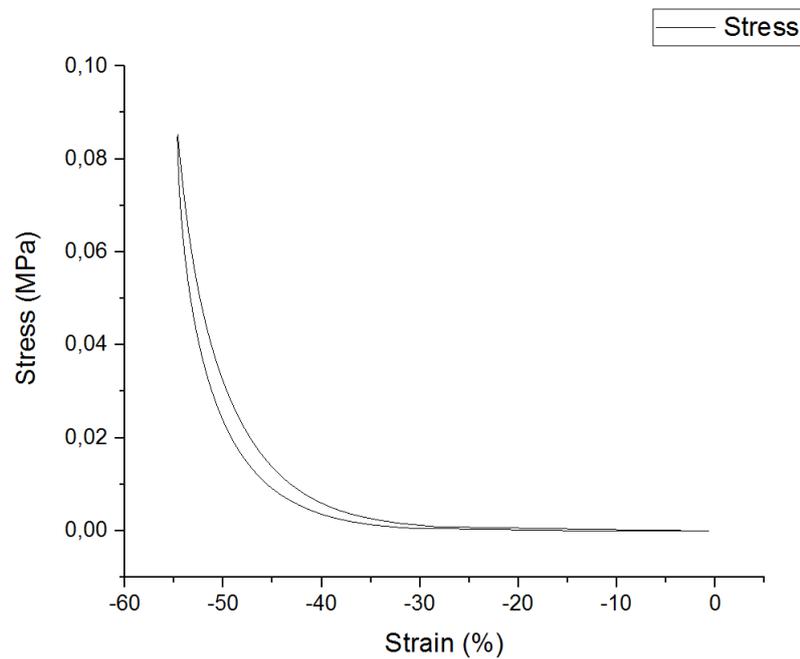


Figura 4.13: Grafico di di stress-strain per una schiuma infiltrata con PDMS in compressione.

4.1.4 Prove di trazione su PDMS

Per capire quanto contribuisce il PDMS e quanto il grafene al valore del modulo di Young delle schiume infiltrate con PDMS, si è deciso di misurare il modulo di Young anche per campioni composti solamente da PDMS della medesima composizione (*base e curing agent* in proporzione 10:1) di quello utilizzato per infiltrare le schiume di grafene. A questo scopo sono state eseguite misure in modalità di rampa di forza con carico massimo applicato al campione pari a $0.5N$.

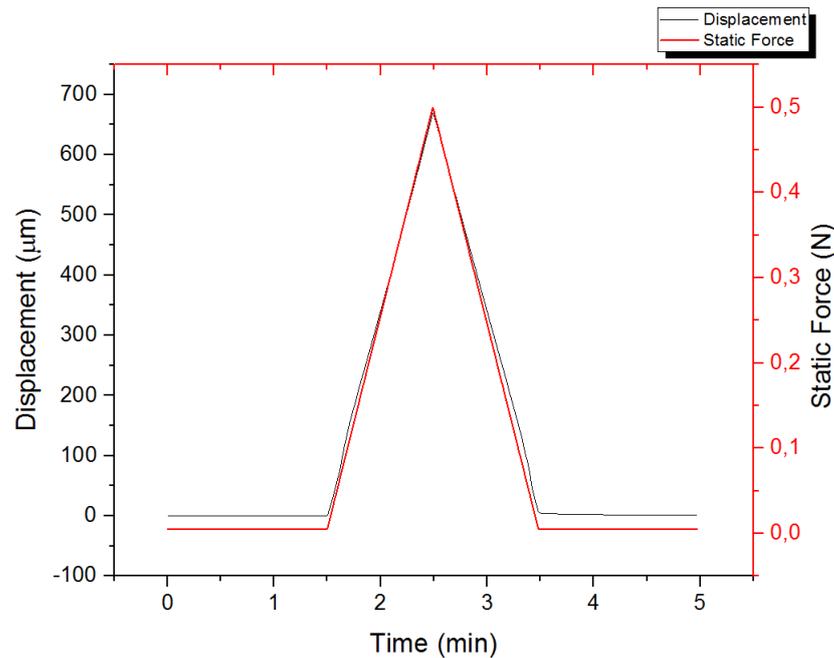


Figura 4.14: Grafico di forza (in rosso) e allungamento (in nero) in funzione del tempo per un campione di PDMS.

Sia le curve di forza e allungamento in funzione del tempo che la curva di stress-strain indicano che la deformazione è totalmente elastica. Inoltre l'isteresi è quasi del tutto assente. Un confronto tra i grafici di stress-strain della schiuma di grafene infiltrata con PDMS e il solo PDMS ci permette subito di dedurre che il modulo di Young del PDMS è inferiore rispetto a quello della schiuma. Infatti i valori misurati del modulo di Young per il PDMS risultano essere circa 2 volte inferiori rispetto a quelli misurati per le schiume:

$$E_1 = (0.990 \pm 0.026) MPa$$

$$E_2 = (0.988 \pm 0.022) MPa$$

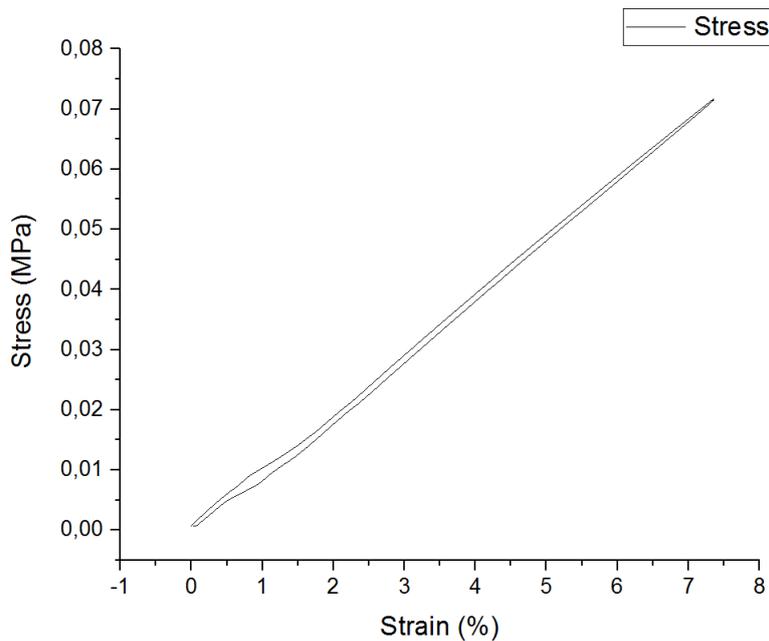


Figura 4.15: Grafico di stress-strain per un campione di PDMS.

In seguito sono state eseguite altre prove in trazione aumentando il carico massimo fino a $5N$, per osservare il comportamento del PDMS sotto deformazioni maggiori. Le seguenti figure (4.16 e 4.17) si riferiscono ad una prova con carico massimo di $3.5N$.

Dalla *Figura 4.16* si evince che a questi carichi la deformazione non è più completamente elastica, e ciò si nota in particolare nella fase iniziale della rampa di scarico in cui la curva di allungamento non è più lineare. Inoltre non c'è più un recupero totale da parte del campione, che rimane allungato di circa il 3% (corrispondenti a circa $20\mu m$) rispetto all'inizio. Per questo motivo in *Figura 4.17* si osserva un'isteresi molto maggiore. Per quanto il comportamento non sia più totalmente elastico, tuttavia si possono distinguere due zone: la prima associata a piccoli allungamenti (entro il 12% di strain circa), in cui è possibile misurare un modulo di Young ben definito, ed esso risulta assolutamente compatibile con quello ottenuto in precedenza e una seconda zona in cui il modulo di Young diminuisce passando da circa $1Mpa$ a circa $0.800MPa$ e la deformazione non è più totalmente elastica. Questo tipo di comportamento è comunque già stato riscontrato da altri gruppi di lavoro che hanno mostrato che per grandi carichi applicati il comportamento del PDMS non è del tutto elastico [52]. Il campione comunque risulta molto flessibile: per $F = 5N$ si raggiunge uno strain dell' 80% e non risulta danneggiato, tanto che ad ogni fase di carico si misura sempre lo stesso modulo di Young.

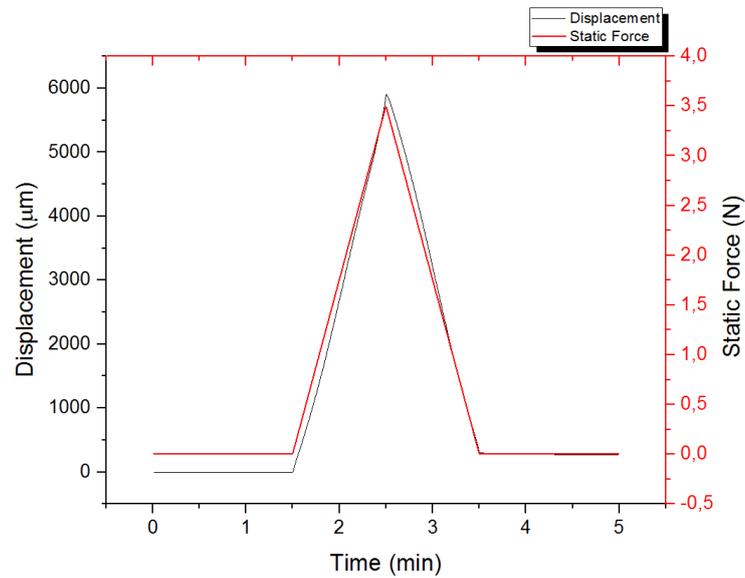


Figura 4.16: Grafico di forza (in rosso) e allungamento (in nero) per un campione di PDMS.

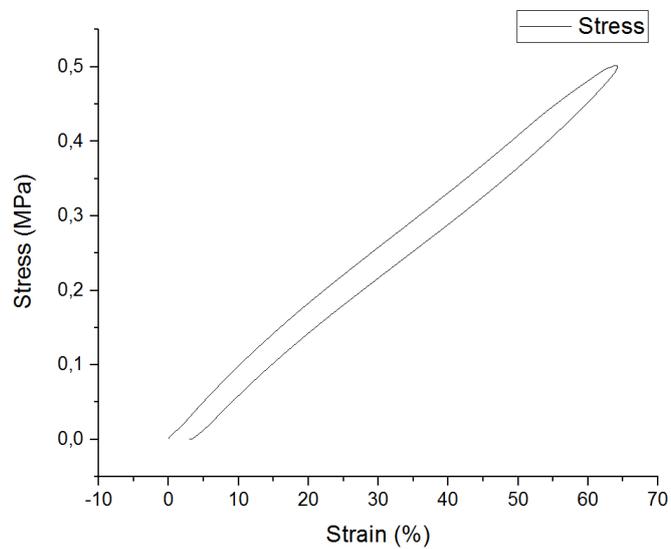


Figura 4.17: Grafico di stress-strain per un campione di PDMS. Nella prima zona (strain entro il 12% circa) si può ottenere un valore del modulo di Young ben definito, nella seconda zona (strain superiori al 12%) il modulo di Young diminuisce.

4.1.5 Prove di compressione su PDMS

Per avere ulteriori informazioni sul comportamento elastico del PDMS si è deciso di eseguire anche delle prove in compressione su alcuni campioni. Come per le prove in trazione, anche in questo caso si è deciso di operare in modalità di rampa di forza, utilizzando una forza massima di $18N$. In questo caso la forza utilizzata per le prove in compressione è circa 30 volte quella utilizzata per le prove in trazione sullo stesso tipo di campione. Detto ciò, in *Figura 4.18* e *Figura 4.19* sono riportati i grafici relativi alle prove in compressione su PDMS. La curva di stress-strain si può dividere sostanzialmente in due zone: la prima, a strain piccoli (a cui corrispondono piccoli carichi) non ha un vero significato fisico: probabilmente il campione inizialmente non è totalmente piatto, per cui quando lo strumento inizia a toccare il campione, non è a contatto con l'intera superficie. Per questo motivo basta anche una forza minima per produrre una compressione notevole. Una volta che la superficie del campione è uniformata, la pendenza della curva cambia radicalmente (strain superiore al 7.5%) e il grafico diventa lineare. In questa zona è possibile misurare il modulo di Young. I risultati ottenuti sono frutto di medie statistiche e le incertezze associate sono le deviazioni standard delle medie:

$$E_1 = (3.23 \pm 0.05)MPa$$

$$E_2 = (3.70 \pm 0.11)MPa$$

I valori misurati risultano essere circa tre volte superiori rispetto a quelli misurati durante le prove in trazione.

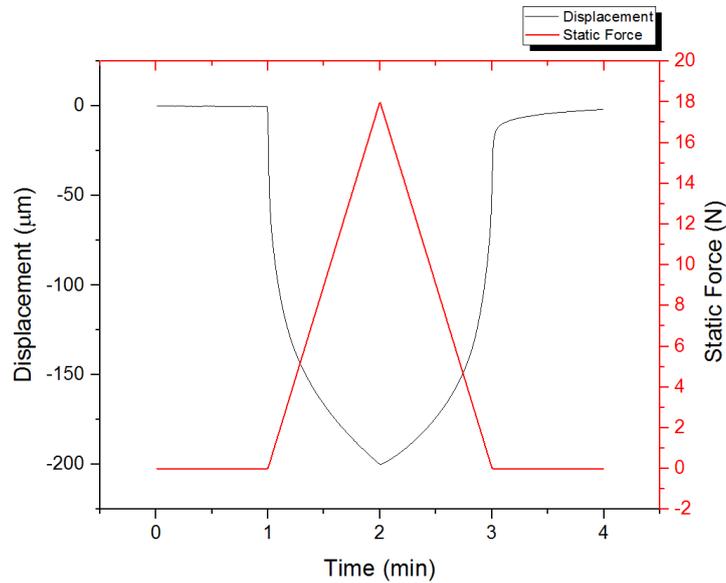


Figura 4.18: Grafico di forza (in rosso) e allungamento (in nero) in funzione del tempo per un campione di PDMS in compressione.

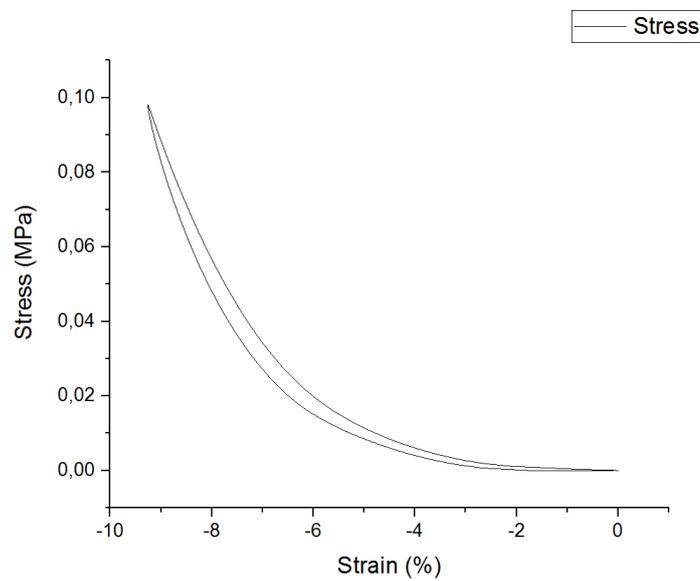


Figura 4.19: Grafico di stress-strain per un campione di PDMS in compressione. La prima zona fino al 7.5% di strain non ha un vero significato fisico, la seconda va dal 7.5% fino al suo valore massimo.

4.2 Misure elettriche

Come già accennato nella parte introduttiva a questa tesi, lo scopo di questo lavoro non è solo quello di caratterizzare meccanicamente le schiume di grafene (eventualmente infiltrate con il polimero PDMS). L'obiettivo finale è quello di realizzare sensori o dispositivi utilizzabili per elettronica flessibile, per cui risulta fondamentale indagare anche le proprietà elettriche dei campioni cresciuti, in particolare in risposta a stress meccanici. Per questo motivo è di cruciale importanza riuscire a porre sulle schiume di grafene dei buoni contatti elettrici. Con il termine 'buoni' si intende che i contatti non devono rompersi mentre le schiume sono sottoposte a stress meccanici e devono inoltre permettere di misurare in modo sufficientemente preciso la resistenza dei campioni durante le prove in trazione o in compressione.

Le misure elettriche sono state eseguite sia su campioni infiltrati con base, *curing agent* e acetato etile in proporzione 30:1:100, che su campioni infiltrati soltanto con base e *curing agent*. Di seguito sono riportati in *Tabella 4.2* i campioni contattati con relative dimensioni e tipo di trattamento polimerico subito. Con il termine 'alto' ci si riferisce a quei campioni che sono stati infiltrati con PDMS dopo la deposizione dei contatti elettrici, mentre con il termine 'basso' ci si riferisce ai campioni trattati con PDMS e acetato etile.

Sample	Dimensione (mm)	Trattamento PDMS
# 1	20x8	Alto
# 2	20x8	Basso
# 3	15x15	Basso
# 5	20x8	Alto

Tabella 4.2: Campioni su cui sono stati posti i contatti elettrici.

4.2.1 Contatti elettrici

Prima di presentare i risultati ottenuti per le misure elettromeccaniche, è necessario fare una breve premessa sul posizionamento dei contatti sulle schiume e sui relativi problemi incontrati.

Il contatto elettrico che si intende porre sulle schiume è generalmente costituito da un filo metallico che tocca direttamente la schiuma di grafene e che viene tenuto saldato ad essa tramite colle conduttive particolari. Nell'ottica di ottenere dei contatti resistenti e che permettessero una misura della resistenza dei campioni, sono state sperimentate diverse tecniche di contattatura.

Inizialmente per creare questi contatti sono stati utilizzati dei fili di rame ed una pasta conduttiva in argento. Come primo tentativo, si è tentato di porre i contatti direttamente

sulle schiume infiltrate con PDMS. Tuttavia lo spessore di quest'ultimo impedisce al filo di rame di toccare direttamente i bracci della schiuma, per cui non è possibile costruire contatti in questo modo. Per questo motivo si è pensato di mettere i contatti sulle schiume costituite soltanto da grafene, aggiungendo il PDMS solo successivamente. A questo punto sono stati riscontrati almeno tre problemi principali.

Il primo è che le schiume senza PDMS risultano talmente fragili che si spezzano o mentre si aggiunge la pasta d'argento per fissare il filo di rame o nella fase di asciugatura del PDMS. Non è possibile aggiungere i contatti prima della fase di *etching*, ovvero quando è ancora presente il nichel, poiché il cloruro ferrico scioglierebbe anche il filo composto di rame. Per questo motivo i campioni ottenuti dalla sintesi SGF16036 sono stati trattati con PDMS e acetato etile: una minor quantità del polimero nella struttura porosa della schiuma permette ai fili di rame di toccare direttamente i bracci della schiuma e al contempo esse risultano meno fragili, per cui è possibile manipolarle senza romperle per aggiungere i contatti dopo aver infiltrato le schiume con la miscela composta da base, *curing agent* e acetato etile.

Il secondo problema riguarda la pasta d'argento utilizzata: da una parte tiene ben saldati i fili ai campioni, dall'altra però è poco flessibile, per cui i contatti sottoposti a stress tendono a dissaldarsi dalla schiuma (ciò è stato osservato in particolare su alcuni campioni già contattati in precedenza). Per questo motivo si è deciso di sperimentare una particolare colla in resina (*AA-DUCT902LP*, *Atom Adhesives*) conduttiva che risulta essere anche flessibile. Tuttavia anch'essa si è rivelata poco utile: in primo luogo, essendo molto collosa, tende a rimanere attaccata al supporto su cui viene poggiata per essere depositata sulla schiuma, piuttosto che appoggiarsi su di essa, in secondo luogo non reagisce bene con l'aggiunta di PDMS. Per questo motivo si è scelto di tornare ad utilizzare la pasta d'argento, che nonostante la sua poca flessibilità, si dimostra comunque affidabile almeno per i nostri scopi.

Infine un ulteriore problema è stato riscontrato con i fili utilizzati. Infatti inizialmente sono stati usati fili di rame del diametro di $300\mu m$. Tuttavia essi risultano troppo pesanti rispetto ai campioni (che sono leggerissimi), per cui alcuni di questi (o anche solo i contatti elettrici) si sono rotti mentre venivano manipolati a causa del peso eccessivo dei fili. Per questo motivo sono stati utilizzati fili in alluminio e silicio (generalmente utilizzati in microelettronica), con una percentuale di alluminio vicina al 99% del diametro di $75\mu m$. Non è stato però possibile collegare questi ultimi direttamente ad un multimetro per due motivi: perchè sono troppo stretti, non c'è un buon contatto con le punte o i coccodrilli, in secondo luogo perchè sono stati tagliati in pezzi corti (massimo di circa $10cm$) in quanto altrimenti rischiano di spezzarsi. Per questo motivo i fili in silicio-alluminio sono poi stati saldati su delle piastre conduttive a cui sono stati saldati a loro volta i fili di rame che sono quindi stati collegati senza problemi ad un multimetro.

Come alternativa alla situazione precedentemente descritta, in cui i contatti sono stati posti sulla schiuma solo dopo l'aggiunzione di PDMS, si è pensato di contattare

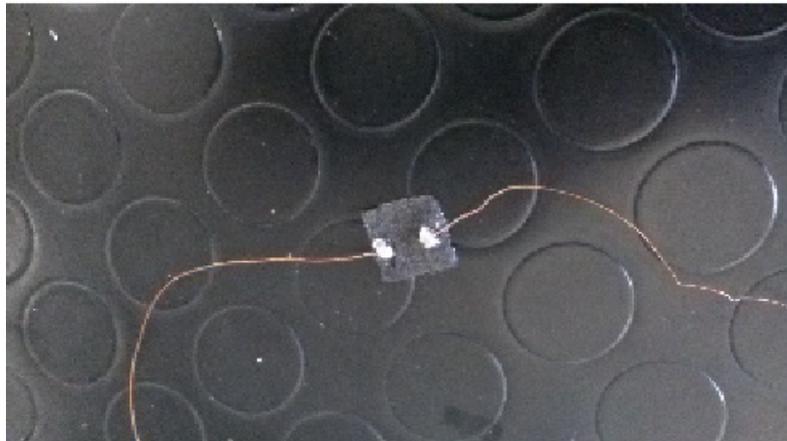


Figura 4.20: Schiuma di grafene infiltrata con PDMS con contatti elettrici in pasta d'argento e fili di rame.

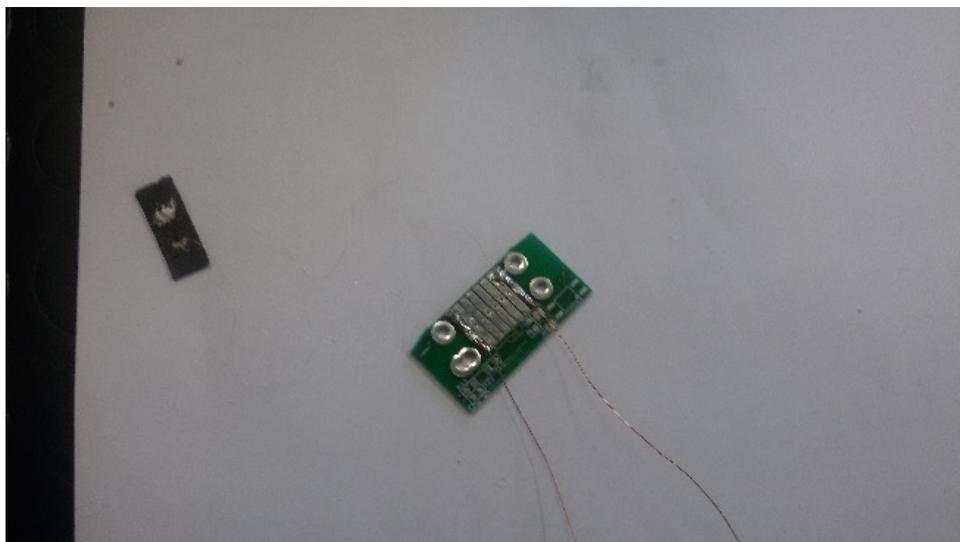


Figura 4.21: Schiuma di grafene infiltrata con PDMS con contattatura definitiva. I fili in Si-Al risultano quasi invisibili.

anche alcune schiume sintetizzate in precedenza che contengono una maggior quantità di grafene (sono state cresciute sotto un flusso di 50 sccm di metano e con un tempo di deposizione di 10 minuti anziché 5). Data la maggiore robustezza di questi campioni, in questo caso si è proceduto a mettere i contatti elettrici (in modo analogo a quanto sopra descritto) prima di aggiungere il PDMS. Una volta posti i contatti si è aggiunta una miscela di base e *curing agent* in rapporto 10:1 ponendo i campioni prima in vuoto per 30 minuti, poi nella fornace CVD a $110^{\circ}C$ per 45 minuti.

A questo punto sono state stimate le resistenze dei fili, che non sono assolutamente trascurabili. Infatti, la resistenza dei campioni misurata sui contatti elettrici con la pasta d'argento risulta essere sempre dell'ordine di qualche decina di Ohm. I fili in silicio-alluminio risultano avere una resistenza di circa 2Ω . Tale valore è così alto perchè questi fili presentano una sezione davvero piccolissima: $75\mu m$ di diametro corrispondono ad una sezione $A = \pi d^2/4 = 4417.86\mu m^2$, da cui la resistività (per una lunghezza l del filo di $10cm$) risulta essere:

$$\rho = \frac{RA}{l} = 8.84 \cdot 10^{-8}\Omega m \quad (4.1)$$

Questo valore risulta essere circa 3 volte la resistività dell'alluminio ($2.89 \cdot 10^{-8}\Omega m$).

I fili in rame contribuiscono invece con circa 0.2Ω . Infine bisogna considerare che anche le saldature in stagno e i contatti stessi in pasta d'argento hanno una loro resistenza, che non sempre risulta essere trascurabile in confronto a quelle dei fili. Ciò dipende da numerosi fattori che non possiamo controllare agevolmente. Comunque, nei casi migliori, le resistenze delle saldature valgono 0.2Ω (se si misurano valori peggiori la saldatura viene rifatta finchè non si raggiunge questo valore limite).

Riguardo questi due ultimi valori di resistenza pari a 0.2Ω , bisogna sottolineare che l'incertezza da associare a valori di resistenza inferiori a 600Ω è pari allo 0.9% del valore letto (trascurabile) a cui vanno sommate due cifre sulla cifra meno significativa, cioè proprio 0.2Ω (questo calcolo è stato eseguito seguendo le istruzioni riportate sul manuale delle specifiche dello strumento). Per questo motivo il valore da noi misurato non è affidabile, in quanto presenta un errore relativo del 100%.

Di seguito è rappresentato uno schema dei campioni con i relativi contatti elettrici e i punti rispetto a cui sono state misurate le resistenze.

4.2.2 Misure elettromeccaniche in compressione

Per le misure elettromeccaniche in compressione è stato utilizzato il campione #3. Dal momento che non si è riusciti a utilizzare il DMA-Q800 per eseguire questo tipo di misure, a causa della disposizione dei contatti e dell'impossibilità di porre il multimetro su una piattaforma stabile, le misure sono state eseguite semplicemente ponendo dei pesi di massa nota sul campione. Il procedimento utilizzato è stato il seguente: inizialmente è stata misurata la resistenza del campione con carico nullo, quindi lo si è caricato con una

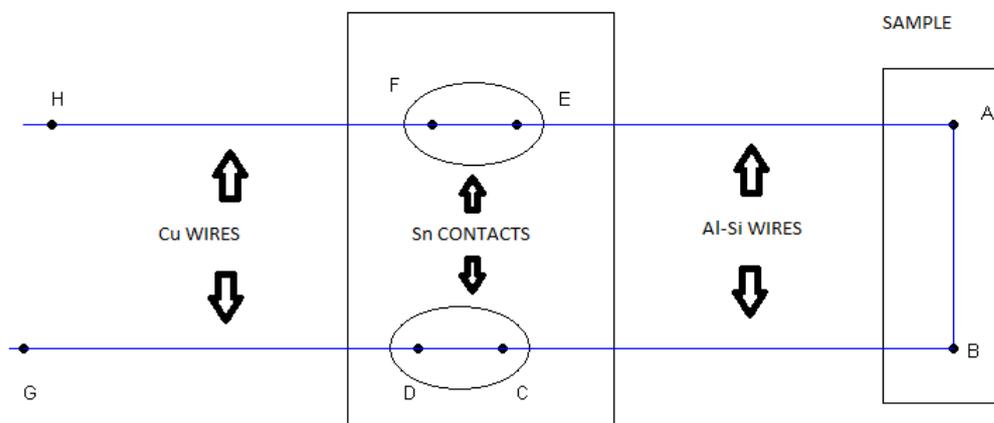


Figura 4.22: Schema dei contatti elettrici posti sui campioni. I contatti in pasta d'argento si trovano sui punti A e B.

massa nota misurando la resistenza subito e dopo un *holding period* (periodo di tempo in cui la forza è stata mantenuta costante) di 1 minuto per osservare eventuali effetti di stabilizzazione, quindi si è tornati a carico nullo anche in questo caso misurando la resistenza sia subito che dopo 1 minuto.

Sono stati effettuati tre set di misure ciascuno composto da 5 cicli di carico/scarico e con carichi differenti. seguendo le istruzioni riportate sulle specifiche del multimetro, le incertezze sulle resistenze sono state calcolate come lo 0.9% del valore letto più due digits sulla cifra meno significativa. Dal momento che i valori sono tutti molto vicini tra loro, si ottiene per tutte le resistenze misurate un'incertezza pari a 0.5Ω .

In *Tabella 4.3* e *Figura 4.23* sono riportati i risultati delle misure effettuate utilizzando un carico massimo pari a $m = (316.61 \pm 0.04)g$, corrispondenti ad una forza di $3.1N$, per cinque cicli di carico-scarico. Dai grafici si nota che ad ogni fase di scarico successiva ad un carico il valore della resistenza non ritorna a quello iniziale a carico nullo.

Ciclo	Scarico	Scarico+1min	Carico	Carico+1min
1	36.5		46.7	46.2
2	43.9	43.5	47.0	46.6
3	42.7	42.3	46.9	46.8
4	43.6	44.0	48.3	48.6
5	45.8	45.7	49.2	48.9
6	46.8	46.4		

Tabella 4.3: Resistenze misurate per una prova in compressione con carico di 316 g.

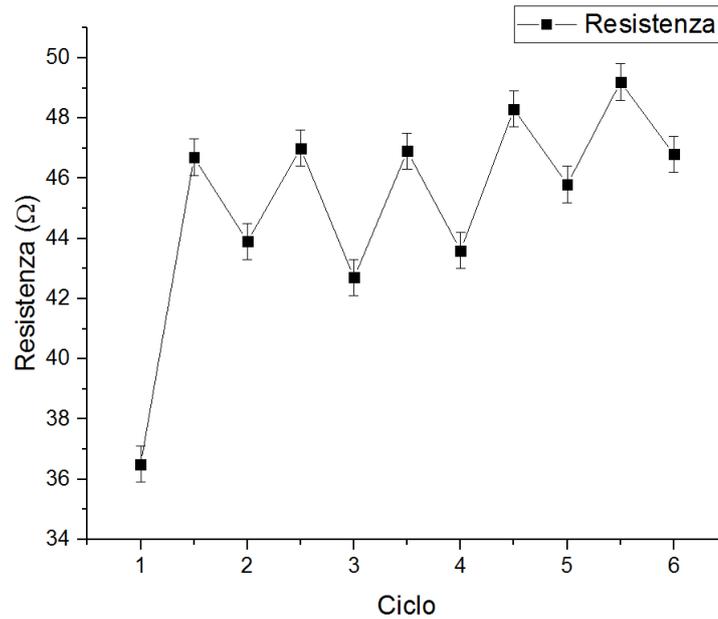


Figura 4.23: Variazione della resistenza nei cicli di carico-scarico. I valori riportati sono quelli misurati prima dell' *holding period*.

Bisogna però notare (vedi *Figura 4.23*) come applicando una forza al campione questo aumenti sempre la sua resistenza: nel primo ciclo si assiste alla variazione massima di circa il 28%, mentre negli altri casi le variazioni sono più contenute e sempre comprese tra il 7.5% e il 10.8%. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che, applicando per la prima volta una forza maggiore di quelle applicate fino a quel momento, si modifichi in qualche modo la struttura interna della schiuma, ovvero si potrebbero rompere i bracci più fragili, il che comporta un peggioramento delle proprietà conduttive della schiuma. Ciò spiegherebbe anche perchè questo effetto si osserva in misura molto minore durante i cicli successivi. Inoltre, in questo set di misure, è ben visibile il comportamento da sensore che ha la schiuma: dopo il primo ciclo in cui, come già detto, la resistenza aumenta più marcatamente a causa della modifica della struttura della schiuma e che può essere considerato sostanzialmente un primo step di calibrazione, nei restanti cicli il campione risente dell'effetto della pressione che gli viene applicata, aumentando la sua resistenza durante le fasi di carico e diminuendola durante quelle di scarico. Inoltre questo effetto sembra ben riproducibile.

Nelle tabelle e nei grafici seguenti sono invece riportati i risultati ottenuti per un carico pari a $m = (206.01 \pm 0.03)g$ (*Tabella 4.4* e in *Figura 4.24*) e per un carico di $m = (404.59 \pm 0.04)g$ (*Tabella 4.5* e in *Figura 4.25*).

Possiamo sin da subito osservare che il carico applicato provoca sicuramente un aumento di resistenza del campione. Tuttavia, ad ogni scarico, si osserva che il valore della

resistenza non torna esattamente a quello iniziale, bensì si misura un leggero aumento, e questo effetto permane anche nei cicli successivi al primo. Questi effetti sono stati riscontrati anche nel primo set di misure. Tuttavia, in entrambi i casi, l'effetto di sensore risulta essere meno marcato rispetto al primo set di misura, ovvero i valori di resistenza misurati sembrano essere meno riproducibili (ad esempio nelle prove effettuate con un carico di 200g si passa da $R = 34\Omega$ a $R = 38\Omega$ in due cicli di carico successivi).

Ciclo	Scarico	Scarico+1min	Carico	Carico+1min
1	33.1		34.2	34.1
2	33.2	33.1	34.0	34.1
3	33.9	33.8	35.0	34.9
4	34.8	34.6	38.2	37.9
5	36.6	36.3	38.4	38.2
6	36.7	36.5		

Tabella 4.4: Resistenze misurate per una prova in compressione con carico di 206 g.

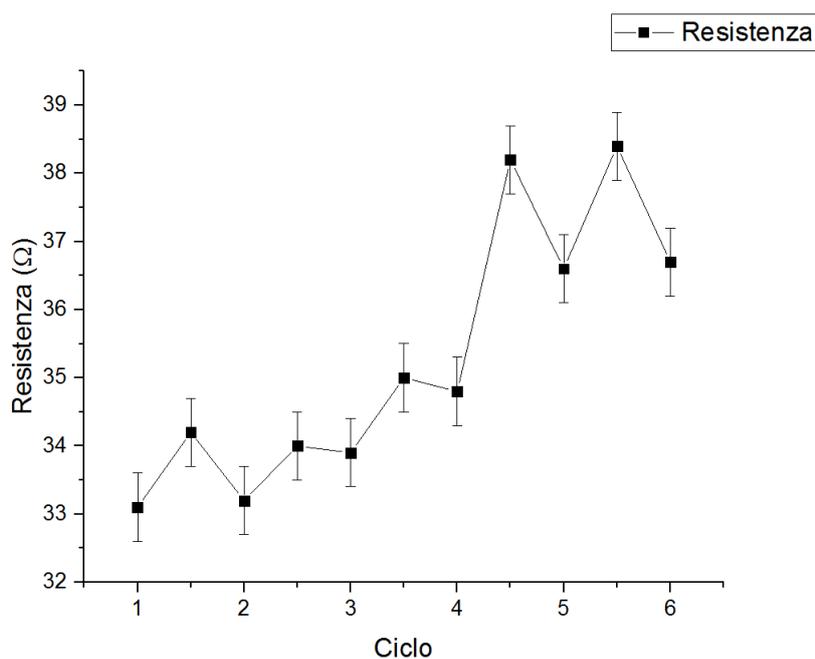


Figura 4.24: Variazione della resistenza nei cicli di carico-scarico. I valori sono stati misurati prima dell' holding period.

In conclusione bisogna notare che la resistenza del campione scarico, ovvero senza l'applicazione di alcuna forza su di esso, è aumentata del 57.7% passando da un valore

Ciclo	Scarico	Scarico+1min	Carico	Carico+1min
1	46.7		53.3	52.6
2	46.6	46.1	54.0	53.6
3	49.8	49.1	50.7	50.4
4	50.0	48.7	52.1	51.8
5	50.2	50.1	58.5	57.9
6	52.8	52.2		

Tabella 4.5: Resistenze misurate per una prova in compressione con carico di 404 g.

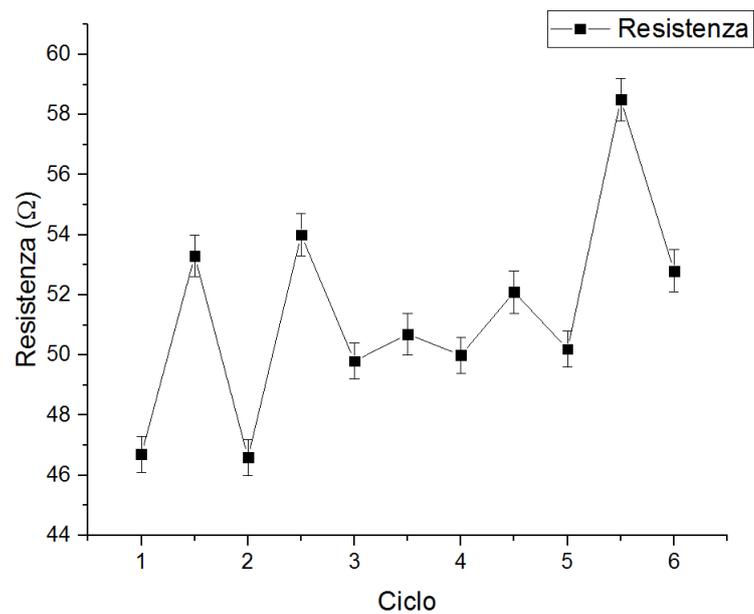


Figura 4.25: Variazione della resistenza nei cicli di carico-scarico. I valori riportati sono quelli misurati prima dell' holding period.

iniziale (misurato prima di eseguire qualsiasi misura) di 33.1Ω ad un valore finale di 52.2Ω , per cui di sicuro la struttura interna della schiuma si è dovuta in qualche modo modificare per poter dar luogo ad una variazione così marcata.

4.2.3 Misure elettromeccaniche in trazione

Per quanto riguarda le misure di resistenza durante le prove in trazione, è stato possibile utilizzare un solo campione (il #1) in quanto per gli altri è stato impossibile valutare in modo ripetibile la resistenza. Le misure sono state effettuate utilizzando il DMA-Q800 facendo attenzione a inserire il campione in modo tale che i contatti non venissero stretti tra le morse dei punti di afferraggio e che i fili non toccassero le parti metalliche dello strumento. Per tutte le prove (tre in totale) è stato seguito lo stesso schema di applicazione della forza in funzione del tempo: sono stati sfruttati degli step incrementali regolari (di intensità diversa nei diversi cicli di misura) della forza, applicata ad intervalli di tempo regolari di un minuto. In *Figura 4.26* è mostrato un grafico esemplificativo dell'andamento seguito dalla forza nel tempo. L'unica differenza tra le prove sta nella forza massima utilizzata (di $2.5N$ nella prima e di $4N$ nella seconda e nella terza) e nell'intensità dei singoli step (di $0.5N$ nella prima e nella seconda e di $1N$ nella terza).

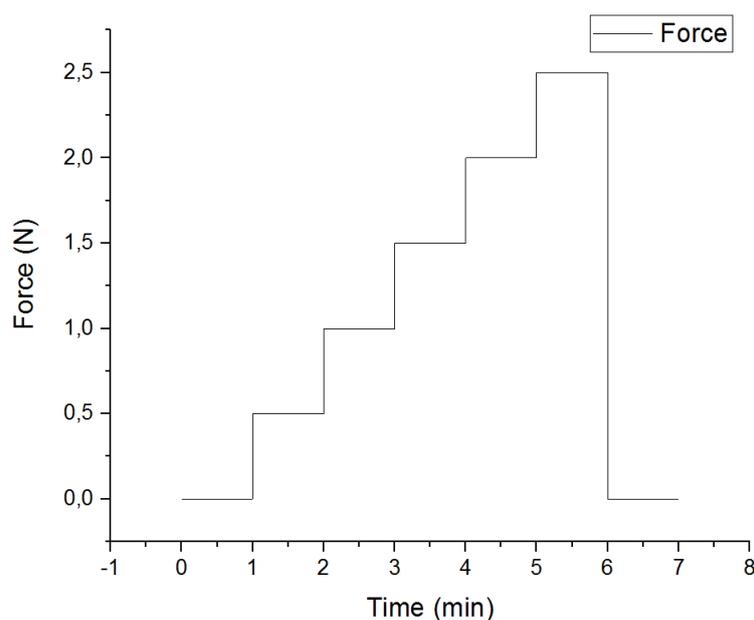


Figura 4.26: Grafico del carico applicato in funzione del tempo per la prima prova effettuata.

I dati ottenuti nelle tre prove sono quindi stati elaborati e nel seguente grafico e relativa tabella sono riportati i valori medi delle resistenze misurate in ciascuna pro-

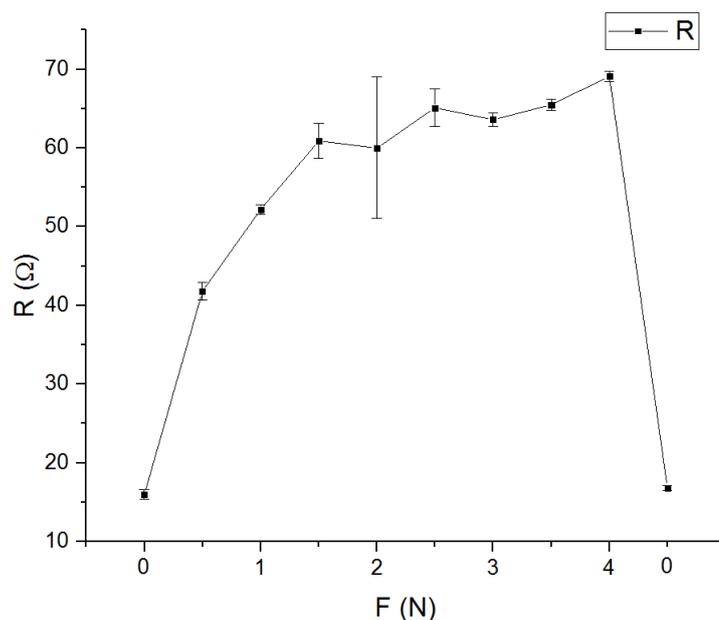


Figura 4.27: Grafico della resistenza in funzione del carico applicato per prove elettromeccaniche in trazione.

va. Gli errori associati alle resistenze sono stati calcolati come semidisposizione massima delle misure resistive. Ciò che si osserva dalla *Tabella 4.6* e dalla *Figura 4.27* è che è confermato un "effetto sensore" in quanto la resistenza del campione è sensibile alla forza applicata, aumentando sino a valori del del 400%. Tuttavia questo aumento è molto più marcato in risposta ai primi step di forza applicata, mentre successivamente l'aumento risulta percentualmente meno evidente, i dati mostrano alcune fluttuazioni e risultano non completamente riproducibili. In ogni caso si riesce comunque ad osservare un andamento definito: all'aumentare del carico la resistenza del campione tende a crescere proporzionalmente. E' da notare inoltre la completa reversibilità delle misure: riportando il campione in condizioni di carico nullo la resistenza torna, entro gli errori sperimentali, allo stesso valore che aveva prima dell'applicazione del carico.

F(N)	R(Ω)	ΔR (Ω)
0	16.0	0.6
0.5	41.8	1.1
1	52.2	0.6
1.5	60.9	2.2
2	60	9
2.5	65.1	2.4
3	63.6	0.9
3.5	65.5	0.7
4	69.1	0.7
0	16.8	0.3

Tabella 4.6: Carichi applicati con relative resistenze medie per prove elettromeccaniche in trazione.

Capitolo 5

Conclusioni

Il lavoro svolto in questa tesi si inserisce in una attività di ricerca che ha lo scopo di sviluppare nuovi materiali a base grafene - nel nostro caso in particolare materiali tridimensionali - per applicazioni energetiche e sensoristiche (nel nostro caso specifico sensori di deformazione), e può sostanzialmente essere diviso in tre parti: crescita delle schiume di grafene, caratterizzazione delle loro proprietà meccaniche e caratterizzazione delle loro proprietà elettromeccaniche, ovvero delle proprietà elettriche in risposta a stress meccanici.

Per quanto riguarda la prima parte, ovvero quella delle crescite, sono state cresciute schiume di grafene su due tipi di substrati, caratterizzati da un grado di porosità differente: uno, con pori dell'ordine delle centinaia di micron, costituito da una schiuma commerciale di nichel, e l'altro, con pori dell'ordine del micron, costituito da nanoparticelle di nichel ed ossido di nichel combinate insieme in laboratorio. Nel secondo caso, come si voleva, è stato possibile ottenere una struttura finale di grafene tridimensionale e porosa in grado di autosostenersi e che mostra la porosità prevista, come evidenziato dalle analisi SEM, ma, nonostante questo, purtroppo non è stato possibile eseguire le misure meccaniche in quanto la struttura risultava troppo fragile e tendeva frammentarsi. Al contrario, nel primo caso le schiume di grafene ottenute sono risultate sufficientemente robuste, ed è stato quindi possibile trattarle tramite il polimero PDMS, con l'obiettivo di migliorarne la rigidità strutturale, e procedere con la analisi sia delle proprietà meccaniche che di quelle elettromeccaniche.

Per quanto riguarda la caratterizzazione delle proprietà meccaniche, sono state eseguite prove sia in trazione che in compressione su schiume composte soltanto da grafene, su schiume di grafene infiltrate con PDMS e su dei campioni costituiti soltanto da PDMS per capire quanto il PDMS influisca sulle proprietà meccaniche del sistema complessivo. Le schiume composte solamente da grafene si sono dimostrate troppo fragili e durante tutti i test meccanici in trazione si sono spezzate. Per questo motivo queste schiume non sembrano al momento poter essere utilizzabili in applicazioni sensoristiche. Molto più promettenti invece risultano le schiume infiltrate con PDMS: dopo un primo allun-

gamento in cui si osserva una deformazione permanente del campione, probabilmente dovuta ad una rottura dei bracci più fragili della schiuma che è quindi causa di una modifica della struttura del campione, nelle successive prove in trazione la deformazione è totalmente elastica.

Il modulo di Young misurato per le schiume infiltrate con PDMS risulta essere: $E_1 = (1.84 \pm 0.03)MPa$. Questo risultato è il frutto di una media pesata dei sei valori di modulo di Young (tre relativi alle fasi di carico e tre relativi alle fasi di scarico) ottenuti per le prove in trazione sulle schiume di grafene infiltrate con PDMS. Questi valori sono del tutto compatibili con il valore di $E = 1.78MPa$ ottenuto dal gruppo di Zhao [53]. È stata quindi eseguita un'analisi del "bianco", ovvero di un campione composto solamente da PDMS, ottenendo per le prove in trazione: $E = (0.989 \pm 0.017)MPa$, risultato frutto di una media pesata dei due valori misurati in fase di carico e scarico. Questo risultato è compatibile con alcuni valori di letteratura che indicano per il PDMS un modulo di Young di $1MPa$ [53]. Inoltre bisogna notare che il modulo di Young in trazione del solo PDMS risulta essere circa la metà di quello di una schiuma di grafene infiltrata con PDMS. Ciò significa che, per quanto il PDMS occupi circa il 99% del volume totale della schiuma, l'effetto della struttura di grafene è comunque significativo, ed esso contribuisce ad aumentare il modulo di Young dell'intero sistema schiuma di grafene+PDMS.

Per le prove in compressione, si sono ottenuti due valori del modulo di Young: $E_1 = (1.26 \pm 0.05)MPa$ (associato alle prove in fase carico) e $E_2 = (1.79 \pm 0.07)MPa$ (relativo alle misure in fase di scarico). Essi differiscono tra loro e il primo (E_1) differisce anche dal modulo misurato in trazione. In questo comportamento si può notare l'effetto del PDMS che, come molti altri polimeri, può presentare un comportamento elastico differente se compresso piuttosto che stirato (come già spiegato nella sezione dedicata alle proprietà meccaniche dei polimeri). Anche in questo caso è stata eseguita l'analisi di un campione composto solamente da PDMS, per cui si è ottenuto che il valore del modulo di Young in compressione vale: $E_1 = (3.23 \pm 0.05)MPa$ (per la fase di carico) e $E_2 = (3.70 \pm 0.11)MPa$ (per la fase di scarico). Questa misura, confrontata con il valore del modulo di Young ottenuto per il PDMS in compressione, conferma il comportamento tipico di un polimero *cross-linked* come è il PDMS: il modulo di Young del PDMS in compressione è maggiore di quello in trazione (con una differenza di un fattore 3 circa). In quest'ottica, l'analisi del solo PDMS permette di capire qualitativamente il comportamento del sistema schiuma e PDMS in compressione, e, in definitiva, è evidente l'effetto del *network* tridimensionale di grafene nel modificare le proprietà del sistema rispetto al solo PDMS.

Infine, l'ultima parte del lavoro ha riguardato la caratterizzazione delle proprietà elettromeccaniche dei sistemi schiuma di grafene-PDMS. Il passo preliminare è stato quello della messa a punto di una procedura sperimentale per la contattatura dei campioni in grado di garantire una risposta elettrica riproducibile, affidabile e sufficientemente robusta per resistere alle sollecitazioni meccaniche. Questo passaggio, come descritto, si

è rivelato estremamente critico, e richiede pertanto ulteriore lavoro per essere completamente finalizzato. Nonostante questo, con opportuni accorgimenti, è stato possibile ultimare la caratterizzazione delle proprietà elettromeccaniche dei sistemi oggetto di studio, sia in compressione che in trazione.

Per quanto riguarda le misure in compressione, come ci si attendeva, il primo ciclo di carico è risultato critico, con una variazione significativa della resistenza del campione solo in seguito al primo stress applicato. Questo è dovuto probabilmente alla rottura dei rami più fragili della struttura della schiuma di grafene e ad un complessivo riassetamento complessivo della struttura stessa. Nei cicli successivi però il campione risulta sensibile al carico applicato, aumentando la propria resistenza ogni volta che viene applicata una forza e diminuendola quando essa viene tolta, tornando a valori prossimi (anche se non del tutto uguali) a quelli iniziali. In quest'ottica, il sistema composto dalla schiuma di grafene e dal PDMS, dopo un primo step sostanzialmente di calibrazione, mostra un promettente comportamento come sensore di pressione. Va in ogni modo evidenziato che la riproducibilità dei dati ottenuti è ancora relativa e che in alcuni casi il comportamento dei campioni è risultato meno regolare e coerente con quanto appena descritto. Questo richiede un'analisi più approfondita della microstruttura dei campioni sottoposti a compressione, per identificare nel dettaglio i parametri strutturali ed i fattori principali che governano la loro risposta elettromeccanica, fase che è attualmente in corso.

Anche per le misure elettriche in trazione si osserva il comportamento da sensore: la resistenza generalmente aumenta aumentando il carico applicato al campione, anche se non ha un andamento ben definito e presenta qualche fluttuazione, infatti dopo un iniziale aumento significativo della resistenza in risposta ai primi stress applicati, si osserva una zona in cui il trend è sempre lo stesso (ovvero aumento della resistenza all'aumentare del carico), tuttavia risulta molto meno marcato. Questo comportamento è attualmente oggetto di indagini più approfondite. D'altra parte in questo caso la reversibilità risulta ottima: riportando il campione in condizioni di carico nullo la resistenza ritorna al valore iniziale (ovvero quello che aveva prima dell'applicazione di un carico) entro gli errori sperimentali.

Riassumendo, il processo di sintesi e funzionalizzazione del sistema schiume di grafene infiltrate con PDMS ha permesso di ottenere in maniera controllate e totalmente riproducibile, un materiale ibrido che mostra un interessante comportamento elettromeccanico sia in trazione che in compressione. Nonostante ci sia ancora molto da fare per indagare a fondo il comportamento osservato, per identificare parametri strutturali fondamentali e meccanismi coinvolti, e, soprattutto, per ottimizzare reversibilità e riproducibilità, quanto ottenuto nel presente lavoro rende il sistema ottenuto estremamente promettente come materiale per sensori di deformazione innovativi, in particolare negli ambiti della sensoristica flessibile ed indossabile.

Appendice A

Per diagonalizzare l'hamiltoniana operiamo una trasformata di Fourier sugli operatori di creazione e distruzione fermionici:

$$\begin{cases} c_{1\sigma}^\dagger(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}) \\ c_{2\sigma}^\dagger(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k}) \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{cases} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{1\sigma}^\dagger(\vec{R}) \\ \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{2\sigma}^\dagger(\vec{R}) \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

In tale base l'hamiltoniana quindi diventa:

$$\begin{aligned} H = -\frac{t}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\vec{R}, \sigma} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}) \tilde{c}_{2\sigma}(\vec{k}') e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} (1 + e^{i\vec{k}'\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}'\cdot\vec{a}_2}) + \\ \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k}') \tilde{c}_{1\sigma}(\vec{k}) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} (1 + e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{a}_2}) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Sfruttando il fatto che $\vec{k} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2$ e le relazioni tra i vettori primitivi del reticolo diretto e quelli del reticolo reciproco possiamo scrivere:

$$f(\vec{k}) = 1 + e^{i\vec{k}'\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}'\cdot\vec{a}_2} = 1 + e^{2\pi i k_1} + e^{2\pi i k_2} \quad (\text{A.4})$$

Inoltre utilizzando l'ortogonalità delle onde piane:

$$\sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} = N \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$$

L'hamiltoniana assume una forma molto più semplice:

$$\begin{aligned} H = -t \sum_{\vec{k}, \sigma} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}) \tilde{c}_{2\sigma}(\vec{k}) f(\vec{k}) + \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k}) \tilde{c}_{1\sigma}(\vec{k}) f^*(\vec{k}) = \\ = (\tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}); \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k})) \begin{pmatrix} 0 & -tf(\vec{k}) \\ -tf(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{c}_{1\sigma}(\vec{k}) \\ \tilde{c}_{2\sigma}(\vec{k}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

L'hamiltoniana così scritta è separata in blocchi indipendenti per ogni \vec{k} . Si può quindi diagonalizzare e ha una base di autovettori.

Gli autovalori sono:

$$\varepsilon(\vec{k})^\pm = \pm |t| |f(\vec{k})| \quad (\text{A.6})$$

Mentre gli autovettori $(\tilde{d}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}); \tilde{d}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k}))$ e $\tilde{d}_{1\sigma}(\vec{k}); \tilde{d}_{2\sigma}(\vec{k})$ sono espressi da:

$$\begin{cases} \tilde{d}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{tf(\vec{k})}{|tf(\vec{k})|} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}) - \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k}) \\ \tilde{d}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{tf(\vec{k})}{|tf(\vec{k})|} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\vec{k}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\vec{k}) \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

I nuovi operatori $\tilde{d}_{1\sigma}^\dagger$ e $\tilde{d}_{2\sigma}^\dagger$ rappresentano la creazione di un elettrone rispettivamente nella banda inferiore (piena) e in quella superiore (vuota).

Appendice B

Nella seguente tabella sono riportati i nomi di tutte le sintesi eseguite con i relativi substrati e il numero di campioni tagliati per ogni sintesi con il relativo tipo di trattamento con PDMS. Il termine "alto" indica che è stato aggiunto solo PDMS, mentre il termine "basso" indica che i campioni sono stati infiltrati con una miscela di PDMS e acetato etile.

Nome sintesi	Tipo substrato	Numero campioni	Trattamento PDMS
SGF16032	Schiume commerciali di Ni	8	No
		8	Alto
SGF16034	Nanoparticelle di Ni	1	No
SGF16035	Schiume commerciali di Ni	16	Alto
SGF16036	Schiume commerciali di Ni	6	Alto
		7	Basso

Tabella B.1 : *Caratteristiche delle sintesi eseguite*

Bibliografia

- [1] Yarjan Abdul Samad, Yuanqing Li and Kin liao. A Novel Graphene Foam for Low and High Strains and Pressure Sensing Applications. *MRS Advances*, 1, 27-32, 2016.
- [2] Rongqing Xu, Yunqing Lu, Chunhui Jiang, Jing Chen, Peng Mao, Guanghua Gao, Labao Zhang and Shan Wu. Facile Fabrication of Three-Dimensional Graphene Foam/Poly(dimethylsiloxane) Composites and Their Potential Application as Strain Sensor. *Appl. Mater. Interfaces*, 6, 13455-13460, 2014.
- [3] K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, M.I.Katsnelson, I.V.Grigorieva, S.V.Dubonos and A.A.Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene *Nature*, 438, 197-200, 2005.
- [4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. Solid state physics. Saunders College Publishing, 1976.
- [5] M.P. Marder. Condensed matter physics. Wiley, Second Edition, 2010.
- [6] A. Altland, B. Simons. Condensed Matter Field Theory. Cambridge University Press, 2010.
- [7] F. Ortolani. Appunti di Teoria Quantistica della Materia. Dispense, 2016.
- [8] W. Greiner. Relativistic Quantum Mechanics, Wave Equations. Springer, 2000.
- [9] P.R. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* 71, 9, 1947.
- [10] J.H. Chen et al.. *Nature Nanotech*, 3, 206, 2008.
- [11] K.S. Novoselov, A.K. Geim et al. *Nature*, 438, 197-200, 2005.
- [12] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*, 315, 1379, 2007.
- [13] W. Choi, J.W. Lee. Graphene: synthesis and applications. Crc Press, cap. 1-2, 2012.

- [14] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4, 611-622, 2010.
- [15] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts and Rodney S. Ruoff. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications. *Adv. Mat.*, 22, 3906-3924, 2010.
- [16] William F. Hosford. Mechanical Behavior Of Materials. Cambridge University Press, Second Edition, 2010.
- [17] Anil K. Bhowmick. Mechanical Properties Of Polymers. EOLSS.
- [18] Kalpakjian, Schmid. Manufacturing Processes for Engineering Materials. Pearson Education, 5th edition, 2008.
- [19] J.M. Lederman. The prediction of the tensile properties of flexible foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 693-703, 1971.
- [20] K.C. Rusch. Load-compression behavior of flexible foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 2297-2311, 1969.
- [21] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jerrey W. Kysar, James Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321, 385-388, 2008.
- [22] A. Sakhaee-Pour. Elastic properties of single-layered graphene sheet. *Solid State Communications*, 149, 91-95, 2009.
- [23] O.F.M. Abdul Galib. Graphene grown by chemical vapor deposition on evaporated copper thin films. Chalmers University of Technology, 2012.
- [24] Yi Zhang, Luyao Zhang and Chongwu Zhou. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of chemical research*, 46, 2329-2339, 2013.
- [25] Van Luan Nguyen and Young Hee Lee. Towards wafer-scale monocrystalline graphene growth and characterization. *Small Journal*, 11, 3512-3528, 2015.
- [26] Genki Odahara, Shigeki Otani, Chuhei Oshima, Masahiko Suzuki, Tsuneo Yasue, Takanori Koshikawa. In-situ observation of graphene growth on Ni(111). *Surface Science*, 605, 1095-1098, 2011.
- [27] K. M. Al-Shurman, H. Naseem. CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films. Excerpt from the Proceedings of the 2014 COMSOL Conference in Boston.

- [28] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker. Fundamentals of Physics. John Wiley and sons, Ninth edition, 2011.
- [29] P. Lechner, S. Eckbauer, R. Hartmann, S. Krisch, D. Hauff, R. Richter, H. Soltau, L. StrÄ¼der, C. Fiorini, E. Gatti, A. Longoni, M. Sampietro. Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy. *Science Direct*, 377, 346-351, 1996.
- [30] J. Goldstein, H. Yakowitz. Practical Scanning Electron Microscopy. Plenum, 1975.
- [31] https://en.wikipedia.org/wiki/Environmental_scanning_electron_microscope.
- [32] C.V. Raman and K.S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 128, 501-502, 1928.
- [33] P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci. Elementi di fisica - Elettromagnetismo e onde. EdiSES, Seconda Edizione, 2008.
- [34] D.C. Harris, M.D. Bertolucci. Symmetry and spectroscopy. Oxford University Press, 1978.
- [35] D.A. Long. The Raman Effect - A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. John Wiley and Sons, 2002.
- [36] Raimund Horn. Script to Lecture Raman Spectroscopy. 2009.
- [37] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143, 47-57, 2007.
- [38] <http://www.tainstruments.com/q800>.
- [39] Congqin Miao, Churan Zheng, Owen Liang and Ya-Hong Xie. Chemical Vapor Deposition of Graphene. University of California, Los Angeles, United States, September 11, 2015.
- [40] Yu Cao, Qingmei Su, Renchao Che, Gaohui Du, Bingshe Xu. One-step chemical vapor synthesis of Ni-graphene nanocomposites with excellent electromagnetic and electrocatalytic properties. *Synthetic Metals*, 162, 2012.
- [41] Peter M. Wilson, Gilbert N. Mbah, Thomas G. Smith, Daniel Schmidt, Rebecca Y. Lai, Tino Hofmann and Alexander Sinitskii. Three-dimensional periodic graphene nanostructures. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014.
- [42] Xu Y., Sheng K., Li C., Shi G.. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano*, 4, 4324-4330, 2010.

- [43] Dikin, D.A. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448, 457-460, 2007.
- [44] Zongping Chen, Wencai Ren, Libo Gao, Bilu Liu, Songfeng Pei and Hui-Ming Cheng. Three dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nature materials*, 10, 424-428, 2011.
- [45] P. Trinsoutrot, H. Vergnes, B. Caussat. Three dimensional graphene synthesis on nickel foam by chemical vapor deposition from ethylene. *Mat. Sci. and Eng.*, 179, 12-16, 2014.
- [46] Guiqiang Chena, Yanxia Liua, Fei Liub, Xiao Zhang. Fabrication of three-dimensional graphene foam with high electrical conductivity and large adsorption capability. *Applied Surface Science*, 311, 808-815, 2014.
- [47] Fazel Yavari, Zongping Chen, Abhay V.Thomas, Wencai Ren, Hui-Ming Cheng and Nikhil Koratkar. High Sensitivity Gas Detection Using a Macroscopic Three-Dimensional Graphene Foam Network. *Scientific Reports*, 166, 1-5, 2011.
- [48] Wei Denga, Yaru Suna, Qing Sua, Erqing Xiea, Wei Lana. Porous CoO nanobundles composited with 3D graphene foams for supercapacitors electrodes. *Materials Letters*, 137, 124-127, 2014.
- [49] Bee-Min Goh, Yu Wang, M. V. Reddy, Yuan Li Ding, Li Lu, Christopher Bunker and Kian Ping Loh. Filling the Voids of Graphene Foam with Graphene "Eggshell" for Improved Lithium-Ion Storage. *Appl. Mater. Interfaces*, 6, 9835-9841, 2014.
- [50] Mengting Chen, Shasha Duan, Ling Zhang, Zhihui Wang and Chunzhong Li. Three-dimensional porous stretchable and conductive polymer composites based on graphene networks grown by chemical vapour deposition and PEDOT:PSS coating. *Chem. Commun.*, 51, 3169-3172, 2015.
- [51] <http://ibsen.com/applications/spectroscopy/raman/raman-spectra>.
- [52] Tae Kyung Kim, Jeong Koo Kim, Ok Chan Jeong. Measurement of nonlinear mechanical properties of PDMS elastomer. *Microelectronic Engineering*, 88, 1982-1985, 2011.
- [53] Yun-Hong Zhao, Ya-Fei Zhang, Shu-Lin Bai, Xiao-Wen Yuan. Carbon fibre/graphene foam/ polymer composites with enhanced mechanical and thermal properties. *Composites Part B: Engineering*, 94, 102-108, 2016.