

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

# Integrazione tecnologica di grafene cresciuto per deposizione chimica da fase vapore per applicazioni termiche e termoelettriche

Relatore:  
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:  
Andrea Pedrielli

Correlatori:  
Dott. Vittorio Morandi  
Dott. Luca Ortolani

Sessione II  
Anno Accademico 2013/2014



## Abstract

L'obiettivo del lavoro di tesi è quello di studiare l'integrazione del grafene con i processi tecnologici propri della tecnologia del silicio, per la realizzazione di dispositivi innovativi per la misura delle proprietà termiche e termoelettriche del grafene che sono tra le meno studiate ad oggi. L'attività sperimentale svolta, ha riguardato l'intero processo di produzione, processing ed integrazione tecnologica del grafene. Da una parte è stato messo a punto un processo ottimizzato, partendo da una approfondita ricerca bibliografica, per il trasferimento delle membrane dai substrati di crescita, in rame, a quelli di destinazione,  $SiO_2$  e  $Si_3N_4$ , mantenendo la completa compatibilità con i processi della microelettronica del silicio in particolare per quanto riguarda l'eliminazione dei residui metallici dalla sintesi. Dall'altra è stata sviluppata una procedura di patterning micrometrico del grafene, affidabile e riproducibile, e, soprattutto, compatibile con la microelettronica del silicio. Le membrane, cresciute tramite deposizione da fase vapore (Chemical Vapor Deposition), sono state caratterizzate tramite la microscopia elettronica, a scansione e in trasmissione, la microscopia ottica, spettroscopia Raman e microscopia a forza atomica, tecniche che sono state utilizzate per caratterizzare i campioni durante l'intero processo di patterning. Il processo di etching del grafene in ossigeno, realizzato con il plasma cleaner, strumento che nasce per la pulizia di campioni per microscopia elettronica, è stato messo a punto attraverso una estesa attività di test sia dei parametri di funzionamento dello strumento che del fotoresist da utilizzare. La procedura di patterning micrometrico vera e propria, ha comportato di affrontare diverse classi di problemi, dalla rimozione del fotoresist con soluzioni diverse (soluzione di sviluppo dedicata e/o acetone) alla rimozione dei residui presenti sulle membrane di grafene anche a valle del patterning stesso. La rimozione dei residui tramite acido cloridrico, insieme ad una procedura di annealing a 400 C in aria per la rimozione dei residui del fotoresist polimerico che erano presenti a valle dell'etching in ossigeno, ha permesso di ottenere un patterning del grafene ben definito su scala micrometrica e una ridottissima presenza di residui. Le procedure ottimizzate di trasferimento e di patterning sono il principale avanzamento rispetto allo stato dell'arte. Le metodiche messe a punto in questo lavoro, consentiranno di integrare il grafene direttamente nel processo di micro-fabbricazione di dispositivi per misure termiche e termoelettriche, per i quali quali sono in realizzazione le maschere di processo che rappresentando la naturale conclusione del lavoro di tesi.



<b>Introduzione</b>	<b>iii</b>
<b>1 Grafene: caratteristiche e proprietà</b>	<b>1</b>
1.1 Grafene materiale 2D . . . . .	1
1.2 Struttura cristallina e bande di energia . . . . .	4
1.2.1 Struttura cristallina . . . . .	4
1.2.2 Struttura a bande . . . . .	7
1.3 Proprietà fisiche . . . . .	11
1.3.1 Proprietà elettriche . . . . .	12
1.3.2 Proprietà meccaniche e ottiche . . . . .	16
1.3.3 Proprietà termiche . . . . .	18
<b>2 Produzione e caratterizzazione</b>	<b>27</b>
2.1 Produzione: metodi e strumentazione . . . . .	28
2.1.1 Metodi di produzione . . . . .	28
2.1.2 CVD apparato sperimentale . . . . .	31
2.1.3 Caratterizzazione del grafene prodotto . . . . .	33
2.2 Trasferimento: dal rame al silicio . . . . .	37
2.2.1 Metodi di trasferimento . . . . .	37
2.2.2 Caratterizzazione morfologica del grafene trasferito . . . . .	40
2.2.3 Microscopia a forza atomica . . . . .	49
2.2.4 Caratterizzazione strutturale . . . . .	51

2.3	Pulizia del grafene: solventi e trattamenti termici . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Integrazione tecnologica del grafene</b>	<b>65</b>
3.1	Integrazione con la tecnologia del silicio . . . . .	65
3.2	Fotolitografia e patterning del grafene . . . . .	68
3.2.1	Plasma cleaner, etching in ossigeno . . . . .	68
3.2.2	Procedura di patterning . . . . .	72
3.3	Dispositivi per misure termiche e termoelettriche . . . . .	101
3.3.1	Misure termoelettriche a livello macroscopico . . . . .	101
3.3.2	Maschere per misure su scala micrometrica . . . . .	105
	<b>Conclusioni</b>	<b>113</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>123</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>125</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>125</b>

---

## Introduzione

---

Il grafene rappresenta sicuramente una delle maggiori novità nel panorama recente della Fisica, della Chimica e della Scienza dei Materiali. È un materiale bidimensionale, composto da atomi di carbonio disposti a nido d'ape, una struttura che porta ad una serie di proprietà, fisiche e chimiche davvero notevoli, in alcuni casi addirittura uniche.

Il grandissimo interesse della comunità scientifica per questo materiale è legato allo stesso tempo allo studio delle proprietà fondamentali (effetto hall quantistico, semiconduttori a gap nullo, trasporto di carica ambipolare, solo per fare qualche esempio) e all'ampio spettro di possibili applicazioni che sembra essere in grado di poter offrire (elettronica flessibile, *sensing* chimico e fisico, sino all'idea che possa sostituire il silicio nella micro- e nano-elettronica del futuro). Di fatto, l'elevata conducibilità termica ed elettrica, la grande resistenza meccanica, la straordinaria resistenza ad agenti fisici e chimici, la trasparenza costante su tutto lo spettro luminoso, solo per citare alcune delle sue proprietà, ne fanno un materiale con potenziali straordinarie applicazioni in innumerevoli campi tecnologici.

Il grafene, isolato per la prima volta nel 2004, ha portato i ricercatori Andre Geim e Kostantin Novoselov dell'università di Manchester al Premio Nobel per la Fisica nel 2010. A soli due anni di distanza, nel 2012, è stato varato uno dei più ambiziosi Progetti Europei mai proposti, la Graphene Flagship (<http://graphene-flagship.eu/>), che coinvolge oltre 150 enti, tra gruppi di ricerca ed aziende, e che per i prossimi 10 anni guiderà la ricerca europea su questo materiale con l'ambizioso obiettivo di portarla dai laboratori alla società reale ed al sistema produttivo.

Esistono diversi metodi di produzione del grafene che si stanno via via consolidando, in parallelo alle tecniche di caratterizzazione per determinarne struttura e proprietà ed alle metodologie per processare il materiale e sfruttarne le proprietà in dispositivi

innovativi. Molte delle proprietà del materiale sono state studiate e lo studio estensivo e sistematico ha portato a un'ottima conoscenza del materiale. D'altra parte alcune proprietà sono rimaste ad oggi ancora poco studiate ma non sono per questo meno interessanti: la conducibilità termica e le proprietà termoelettriche rientrano tra queste. In aggiunta, gli sforzi per l'integrazione tecnologica del grafene non hanno ancora portato a dispositivi totalmente compatibili con i processi industriali su larga scala attualmente in uso e sostanzialmente legati alla microelettronica del silicio.

La tesi, svolta sotto la supervisione della Prof.ssa Daniela Cavalcoli, si va ad inserire nel contesto descritto e si propone di studiare l'integrazione del grafene in processi tecnologici consolidati per la realizzazione di dispositivi innovativi. Sono state prese in considerazione in particolare le proprietà termiche e termoelettriche ma l'attività sperimentale, svolta presso l'istituto IMM-CNR di Bologna sotto la guida del Dott. Vittorio Morandi e del Dott. Luca Ortolani, ha riguardato l'intero processo di produzione, caratterizzazione ed integrazione con i processi tecnologici consolidati. In questo senso il lavoro di tesi che viene presentato ha l'ambizione di avere un respiro più ampio rispetto alle specifiche proprietà sulle quali si è focalizzato ed una valenza metodologica e trasversale.

Nel dettaglio, oltre a fornire una panoramica sulle caratteristiche e sulle proprietà del materiale (Capitolo 1) la tesi si sofferma sui seguenti aspetti:

1. la sintesi del grafene per Deposizione Chimica da Fase Vapore (Capitolo 2)
2. il trasferimento delle membrane dal substrato di crescita (rame) a quelli di destinazione, tipicamente  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$  (Capitolo 2)
3. la definizione delle procedure di *patterning* micrometrico compatibili con i processi di micro-lavorazione del silicio (Capitolo 3)
4. la definizione delle maschere per la realizzazione di dispositivi micro-lavorati per applicazioni termiche e termoelettriche (Capitolo 3)

Per le procedure legate al trasferimento delle membrane e al *patterning* delle stesse si è fatto un ampio lavoro di ricerca bibliografica. Questa è risultata molto estesa e varia, nei metodi e nei risultati, per quanto riguarda i trasferimenti ed invece piuttosto povera per quanto riguarda le procedure di *patterning*. In particolare il passaggio del trasferimento è cruciale per l'integrazione tecnologica del materiale, poiché membrane di grafene di

ottima qualità e area di diversi centimetri quadrati vengono sintetizzate sulla superficie di metalli che non risultano substrati compatibili con la microelettronica su silicio. Partendo da questo primo lavoro sui trasferimenti si mostrerà una procedura originale di *patterning* micrometrico del materiale, compatibile con la tecnologia MOS su silicio.

L'ottimizzazione della procedura di trasferimento e la definizione di una procedura di *patterning* rappresentano in estrema sintesi i contributi originali di questo lavoro e il sostanziale avanzamento rispetto allo stato dell'arte. Queste attività sono state svolte nella camera pulita dell'IMM in stretta collaborazione con il reparto di Tecnologia dell'Istituto, avendo quindi la possibilità di interagire direttamente con i complessi processi propri della microelettronica ed allo stesso tempo di verificare realmente la compatibilità delle metodologie di trasferimento e *patterning* messe a punto. Nel corso del lavoro di tesi si è anche fatto largo uso di tecniche di caratterizzazione, soprattutto di microscopia elettronica, a scansione e in trasmissione, integrate con microscopia ottica, spettroscopia Raman e microscopia a forza atomica.



---

## Grafene: caratteristiche e proprietà

---

*In questo primo capitolo si presenta il grafene e la sua scoperta, se ne illustra la struttura cristallina e la particolare configurazione delle bande energetiche. Si procede poi con una panoramica sulle sue principali proprietà, che risultano essere intimamente legate alla sua natura bidimensionale (2D), alla struttura del reticolo cristallino e all'ibridizzazione  $sp^2$ . L'accento è posto sulle proprietà termiche ed elettriche sulle quali verte il lavoro di tesi.*

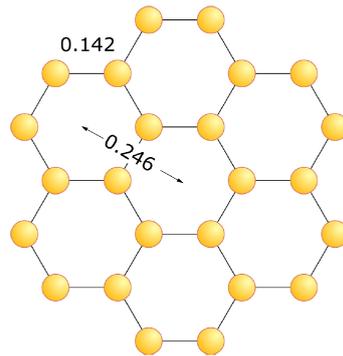
### 1.1 Grafene materiale 2D

Dalla sua scoperta nel 2004, premiata con il Nobel nel 2010, il *grafene* ha suscitato enorme interesse all'interno della comunità scientifica. La natura bidimensionale e le proprietà fisiche e chimiche fuori dal comune hanno trainato sia la ricerca di base sui materiali 2D, sia la ricerca in campo applicativo, fino all'approvazione di uno dei più grandi progetti europei mai varati, il *Graphene Flagship Project*<sup>1</sup>, che per i prossimi 10 anni guiderà la ricerca europea sul grafene, coinvolgendo più di 150 gruppi, con grande impegno di risorse (1G € complessivo) e con l'ambizione di portarla dai laboratori alle aziende e alla società.

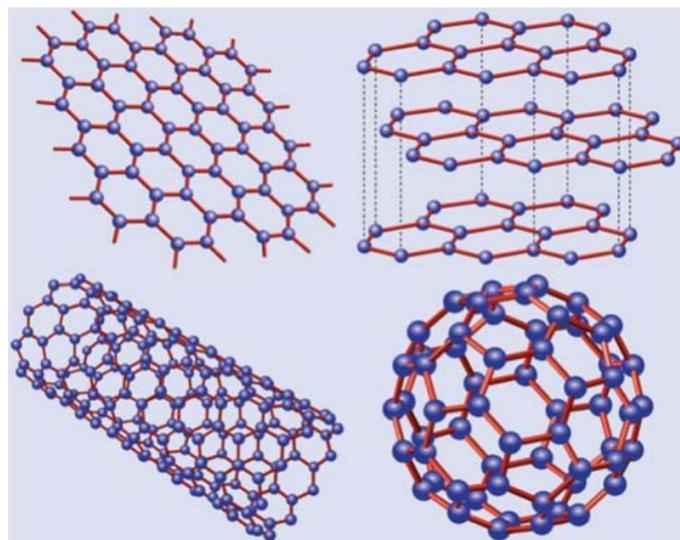
---

<sup>1</sup>Informazioni sul progetto possono essere trovate sul sito ([www.graphene.flagship.eu](http://www.graphene.flagship.eu))

Il grafene è un materiale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio, disposti secondo un reticolo esagonale a nido d'ape come mostrato in figura 1.1. Questa struttura è alla base di forme allotropiche del carbonio come i nanotubi e i fullereni: i primi possono ad esempio essere ottenuti avvolgendo uno strato di grafene a forma di cilindro mentre i secondi ripiegando il foglio di grafene su se stesso in forma sferica (figura 1.2).



**Figura 1.1:** *Struttura esagonale del grafene.*



**Figura 1.2:** *Forme allotropiche del carbonio, in alto a sinistra il grafene, in alto a destra, la grafite. In basso invece sono mostrati un nanotubo di carbonio (a sinistra) e il fullerene (a destra).*

Oltre ad essere il primo materiale strettamente 2D ad essere stato scoperto, il grafene unisce in sé proprietà che difficilmente si trovano in un solo materiale: la trasparenza uniforme su tutto lo spettro unita alla grande resistenza meccanica, l'elevata conducibilità elettrica e termica, la flessibilità, la resistenza agli agenti ambientali, solo per elencarne

quelle più note. Le possibili applicazioni vanno dall'elettronica flessibile, al fotovoltaico, alla sensoristica (fisica, chimica e biologica).

La possibilità di creare fogli di grafene di dimensioni virtualmente arbitrarie [Bae et al., 2010, Kobayashi et al., 2013] ne estende le possibilità di utilizzo anche al campo macroscopico. A dispetto del fatto che sia stato isolato soltanto nel 2004 da Andre Geim e Konstantin Novoselov (due fisici dell'Università di Manchester) [Novoselov et al., 2004], la sua esistenza era già stata teorizzata dagli anni '60 ma alcuni lavori inerenti ai sistemi bidimensionali sembravano dimostrarne l'instabilità termodinamica [Mermin, 1968, Landau et al., 1981].

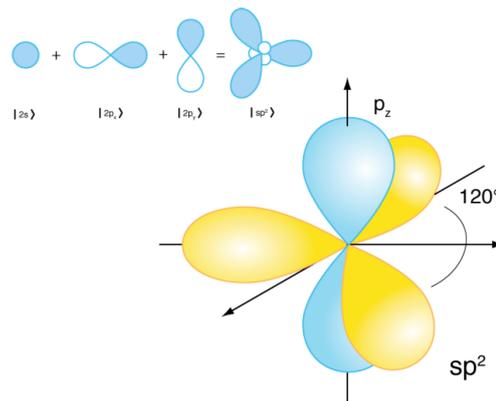
Un singolo foglio di grafene può essere pensato come uno dei tanti strati che compongono la grafite ed è proprio seguendo questa idea che Geim e Novolosev ottennero i primi campioni di grafene. La tecnica utilizzata si basa sulla separazione dei vari strati di carbonio tramite l'uso del nastro adesivo (*scotch-tape method*). La grafite viene posta tra due pezzi di scotch che vengono uniti e separati sostituendo di volta in volta uno dei due pezzi, si ottiene così una esfoliazione che in una ventina di strappi porta ad avere strati via via più sottili, fino ad ottenere qualche alcuni singoli fogli (fiocchi, *flakes*) di vero e proprio grafene.

La scoperta di Geim e Novolosev, al di là del geniale utilizzo della tecnica scotch tape, è stata possibile solo grazie alla deposizione del grafene su un wafer di silicio ricoperto da un preciso spessore ( $300\text{nm}$ ) di ossido di silicio,  $\text{SiO}_2$ , che consente di vedere i singoli flakes al microscopio ottico. Un fenomeno di interferenza costruttiva fa sì che anche un singolo strato atomico dia un contrasto bene visibile con un normale microscopio ottico [Blake et al., 2007, Geim and MacDonald, 2007, Neto et al., 2009, Geim, 2011].

Nella grafite, così come nel grafene nelle sue declinazioni a più strati (BLG *bilayer graphene*, TLG *trilayer graphene*, FLG *few layer graphene*) l'interazione principale è quella che si ha tra gli atomi dello stesso piano cristallino mentre l'interazione tra piano e piano è relativamente debole. Ciò è dovuto al modo in cui gli atomi di carbonio sono legati chimicamente tra loro. L'atomo di carbonio ha sei elettroni, nella configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Il livello  $1s$ , concentrato attorno al nucleo, è occupato da due di questi elettroni, detti di *core*, che schermano solamente il nucleo riducendone la carica effettiva e non contribuiscono ai legami. Altri quattro elettroni occupano gli orbitali  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  e sono invece disponibili per la formazione di legami.

L'ibridizzazione  $sp^2$  (figura 1.3), che porta all'unione degli orbitali  $p_x$  e  $p_y$  con un orbitale  $2s$ , è quella che consente i tre legami covalenti  $\sigma$ , molto intensi, a cui è dovuta la

struttura esagonale nel piano. L'orbitale  $p_z$  invece non è influenzato dall'ibridizzazione e, nel caso di più layer di grafene sovrapposti, si ha una delocalizzazione degli orbitali sopra e sotto il piano  $x - y$  che formano tra loro un legame detto  $\pi$  e gli elettroni sono liberi di muoversi sul piano senza particolari ostacoli. Nel caso della grafite, o di più strati di grafene sovrapposti, i vari piani atomici sono tenuti insieme da forze di Van der Waals, che sono molto deboli e danno luogo alla tipica fragilità della grafite.



**Figura 1.3:** Ibridizzazione  $sp^2$ . Essa dà luogo alla fusione tra gli orbitali  $p_x$  e  $p_y$  con un'orbitale  $2s$  e rende disponibili tre legami disposti sul piano con  $120^\circ$  tra loro.

La struttura elettronica del carbonio dà luogo anche ad altri tipi di ibridizzazione, ad esempio quella detta  $sp^3$  nella quale gli orbitali  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  si fondono con l'orbitale  $2s$  formando una struttura tetraedrica. Questa ibridizzazione è alla base, ad esempio, del diamante e conferisce ad esso la caratteristica durezza. Un altro esempio è l'ibridizzazione  $sp^1$  in cui un orbitale  $p$  si fonde con l'orbitale  $2s$  dando luogo a strutture lineari come l'anidride carbonica  $CO_2$ .

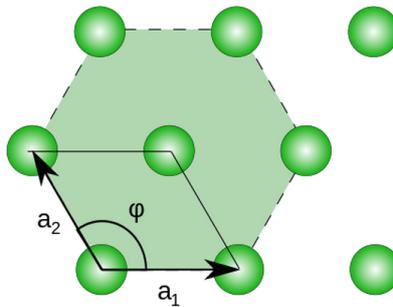
## 1.2 Struttura cristallina e bande di energia

### 1.2.1 Struttura cristallina

Un *reticolo di Bravais* [Ashcroft and Mermin, 1976] è costituito da un insieme infinito di punti che si ripetono nello spazio con una certa periodicità. Questa struttura è utile per la descrizione dei materiali solidi cristallini, categoria alla quale appartiene il grafene. Dato un reticolo di questo tipo si può individuare una serie di *vettori primitivi* che formano una base e ogni vettore del reticolo si può scrivere come combinazione lineare di questi. Si definisce una *cella primitiva* una porzione di spazio la cui ripetizione non

lascia spazi vuoti.

La struttura cristallina del grafene è descritta tramite due reticoli di Bravais esagonali (figura 1.4) compenetrati, dove la distanza interatomica tra primi vicini appartenenti a reticoli diversi è  $d = 1,42\text{\AA}$ . In figura 1.5 i due reticoli sono identificati con colori differenti, rosso e blu rispettivamente. Si noti che il reticolo di Bravais esagonale è costituito da una serie di anelli esagonali con un atomo al centro (figura 1.4) mentre nel grafene non è presente l'atomo al centro. In alternativa si può vedere come un *reticolo cristallino* esagonale con una *base* costituita da due atomi posti nell'origine del sistema di riferimento rispettivamente in  $1/3\mathbf{a}$ ,  $2/3\mathbf{b}$ , rispetto ai vettori di base  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  posti a  $120^\circ$  tra loro, con  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = \sqrt{3}d$  come mostrato in figura 1.5.

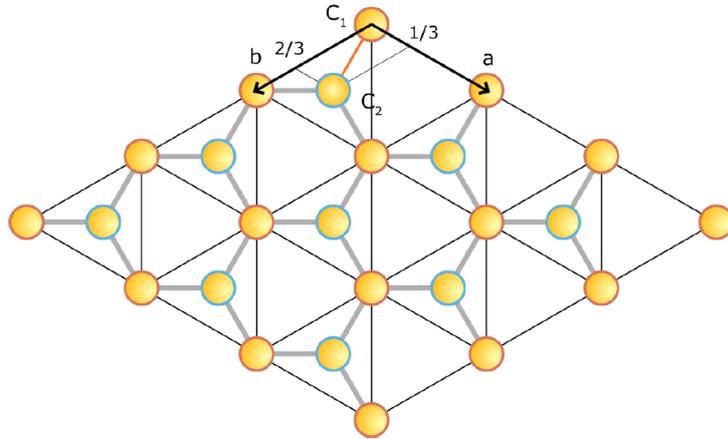


$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|, \varphi = 120^\circ$$

**Figura 1.4:** In figura è mostrato il reticolo di Bravais esagonale, esso presenta un atomo al centro di ogni esagono e non è quindi direttamente sovrapponibile al reticolo del grafene. Servono infatti due reticoli di questo tipo per ricostruirlo. (Immagine da Wikimedia Commons di Prolineserver).

Il *reticolo reciproco* [Ashcroft and Mermin, 1976] è una struttura matematica che rende conto della frequenza con cui, scelta una direzione nel reticolo diretto (cioè nel reticolo spaziale che descrive le posizioni degli atomi), si incontrano i piani cristallini. I vettori del reticolo reciproco sono quindi legati da una relazione inversa a quelli del reticolo di Bravais e sono definiti dalle relazioni

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1 \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* &= \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0 \end{aligned} \tag{1.1}$$



**Figura 1.5:** In figura è mostrata la struttura esagonale del grafene e i due vettori primitivi, che formano un angolo di  $120^\circ$  tra loro. Gli atomi  $C_1$  e  $C_2$  formano invece una base.

Per il grafene i moduli di  $\mathbf{a}^*$  e  $\mathbf{b}^*$  sono quindi legati al modulo dei vettori  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  tramite

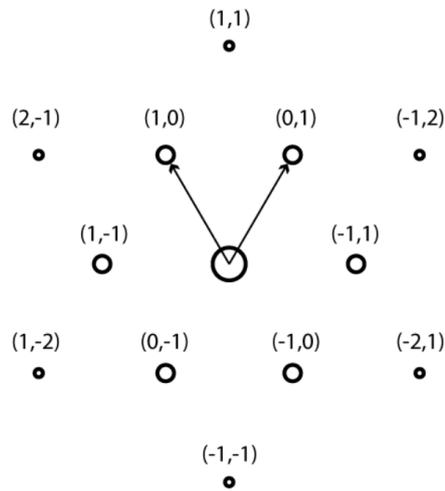
$$\begin{aligned} |\mathbf{a}^*| &= \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{a} \\ |\mathbf{b}^*| &= \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{b} \end{aligned} \tag{1.2}$$

I vettori  $\mathbf{k}$  del reticolo reciproco si possono allora scrivere come combinazioni lineari di  $\mathbf{a}^*$  e  $\mathbf{b}^*$ . In figura 1.6 sono mostrati i vettori di base del reticolo reciproco.

Può essere utile introdurre anche gli *indici di Miller* che consentono di indicizzare i vettori del reticolo reciproco e le famiglie di piani del reticolo diretto ad essi perpendicolari. Si tratta dei coefficienti della combinazione lineare dei vettori di base che genera un certo vettore  $\mathbf{k}$  nello spazio reciproco. In tre dimensioni possiamo scrivere il vettore  $\mathbf{k}$  come

$$\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \tag{1.3}$$

dove  $h, k, l$  sono gli indici di Miller. Gli indici  $(h, k, l)$  rappresentano il piano perpendicolare al vettore  $1/h\mathbf{a} + 1/k\mathbf{b} + 1/l\mathbf{c}$ . Il reticolo reciproco del grafene è, come ci si può



**Figura 1.6:** Il reticolo reciproco del grafene è anch'esso esagonale. Le coppie di valori  $(h, k)$  indicizzano i piani corrispondenti ai vettori  $\mathbf{k}$  del reticolo reciproco.

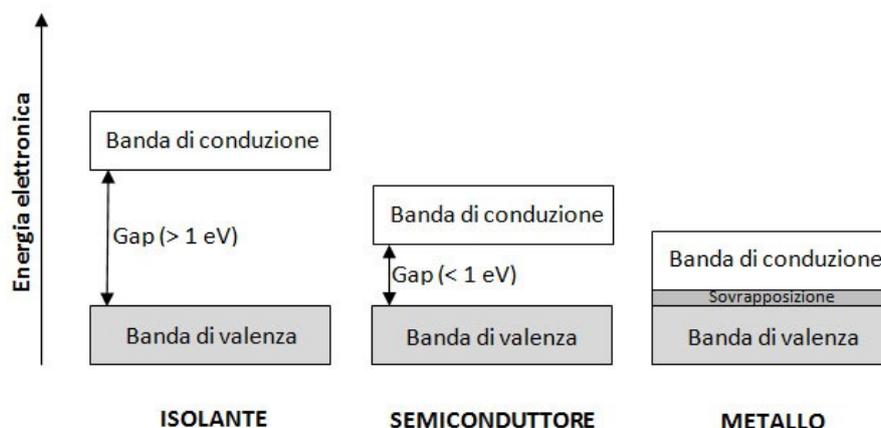
aspettare, bidimensionale e ha una struttura esagonale come il reticolo diretto.

## 1.2.2 Struttura a bande

Un singolo atomo ha una serie discreta di livelli energetici. Nei solidi invece, a causa del principio di esclusione di Pauli, i livelli energetici di due atomi adiacenti non possono avere esattamente la stessa energia. Si ha quindi la formazione di *bande energetiche* [Ashcroft and Mermin, 1976] costituite dallo spostamento dei livelli energetici dei singoli atomi che vanno a coprire un intervallo di energie continuo. Nei solidi sono presenti più bande, e intervalli di energie proibite, cioè che non possono essere assunte dagli elettroni nel materiale.

Molte proprietà dei materiali dipendono dal fatto che sia presente o meno un intervallo proibito all'energia degli *elettroni di valenza*. Gli elettroni di valenza di un atomo sono gli elettroni che occupano il livello di energia maggiore, sono quelli che partecipano alla formazione dei legami chimici e che determinano le proprietà fisiche e chimiche di un materiale. La presenza di questo intervallo di energie proibite, detto *band gap*, e la sua ampiezza sono responsabili del comportamento elettrico dei materiali e portano alle definizioni di conduttore, isolante e semiconduttore (figura 1.7).

La banda immediatamente superiore al band gap è detta *banda di conduzione* (BC), quella inferiore *banda di valenza* (BV). Se non è presente un intervallo di energie proibite si ha un conduttore, cioè un materiale che permette il passaggio di corrente elettrica quan-



**Figura 1.7:** Sono mostrate le bande di conduzione e di valenza per gli isolanti, i semiconduttori e i conduttori. Le proprietà elettriche sono legate all'ampiezza dell'intervallo di energie proibite (band gap).

do è sottoposto a una tensione elettrica. In un conduttore una parte degli elettroni non è legata ai singoli atomi e può quindi fluire sotto forma di corrente elettrica. Se è presente un intervallo di energie proibite la natura di isolante o semiconduttore è legata all'ampiezza dell'intervallo, solitamente sopra qualche elettronvolt si hanno i semiconduttori, sopra l'elettronvolt si hanno generalmente gli isolanti. Negli isolanti anche applicando una tensione elettrica non si ha passaggio di corrente poiché gli elettroni sono legati strettamente ai singoli atomi, mentre per i semiconduttori il legame è più debole e l'energia termica degli elettroni, a temperatura ambiente, consente a una parte di essi di superare l'intervallo di energie proibite e essere disponibile per la conduzione.

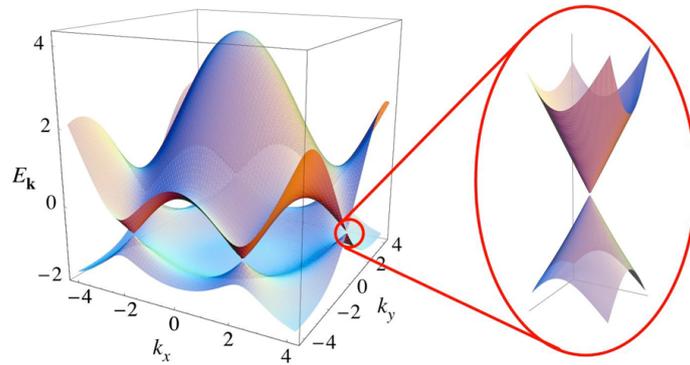
Se si immagina di riempire i livelli elettronici uno a uno si dice *livello di Fermi* il livello energetico più alto occupato dagli elettroni allo zero assoluto, quindi il livello di Fermi è il livello energetico più alto occupato dagli elettroni di valenza. Nei metalli gli elettroni di valenza occupano gli stati in modo che il livello di Fermi cada all'interno di una banda permessa quindi la banda di conduzione e quella di valenza formano un continuo. Isolanti e semiconduttori a temperatura ambiente presentano il livello di Fermi all'interno dell'intervallo proibito.

La mobilità elettronica di un materiale è legata alla curvatura del grafico dell'energia cinetica in prossimità del livello di Fermi. Un buon conduttore ha una curvatura del grafico di  $E(k)$  piccola, e quindi una relazione pressoché lineare tra energia cinetica e vettore

d'onda. Il grafene presenta una relazione di dispersione di questo tipo, in particolare la dispersione sarà conica (figura 1.8) in quanto  $\mathbf{k}$  ha i due gradi di libertà del piano. In prossimità del livello di Fermi si avrà quindi:

$$E = \pm v_f p \quad (1.4)$$

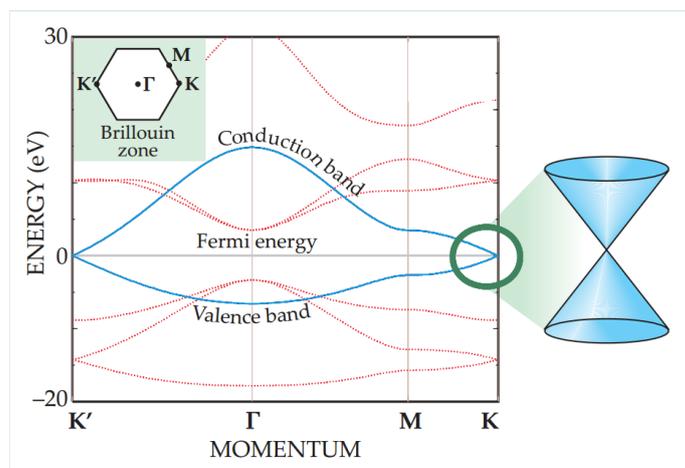
dove  $p = \hbar k$  è il momento,  $\hbar$  la costante di Planck e  $v_f$  la velocità di Fermi, circa  $10^6 m/s$ .



**Figura 1.8:** Bande di valenza e di conduzione del grafene. In prossimità del livello di Fermi le bande hanno forma conica. [Neto et al., 2009].

Le bande del grafene hanno quindi una configurazione particolare mostrata in figura 1.9 nella quale la banda di conduzione, riempita da tutti gli elettroni degli orbitali  $p_z$ , e quella di valenza si toccano solamente in alcuni punti. Il livello di Fermi coincide con l'energia alla quale le bande si toccano. I punti di contatto tra le bande sono detti a *carica neutra* (Charge Neutrality Point CNP) e sono posti ai vertici dell'esagono della zona di Brillouin (BZ). La *superficie di Fermi* è quindi ridotta a questi sei punti.

Generalmente si studiano le proprietà del sistema in due punti della zona di Brillouin, detti *punti di Dirac* ed indicati con  $K$  e  $K'$ , poiché gli altri quattro sono equivalenti a questa coppia e sono collegati a questi ultimi da vettori del reticolo reciproco. La particolare configurazione delle bande di conduzione e di valenza influenza in maniera significativa le proprietà del grafene. Esso ha un comportamento simile a un semiconduttore con un band gap zero e per questo viene detto *semiconduttore a gap nullo*. Allo stesso tempo esso si comporta come un isolante, nel senso che, allo zero assoluto, non ha elettroni disponibili alla conduzione, poiché la densità degli stati al livello di Fermi è nulla, mentre a qualunque temperatura diversa dallo zero assoluto si hanno sempre una certa quantità di elettroni con una energia termica sufficiente a portarli nella banda di conduzione.



**Figura 1.9:** Bande di valenza e di conduzione del grafene. Ci sono due punti inequivalenti  $K$  e  $K'$  gli altri quattro punti a carica nulla sono equivalenti a questa coppia. [Geim and MacDonald, 2007].

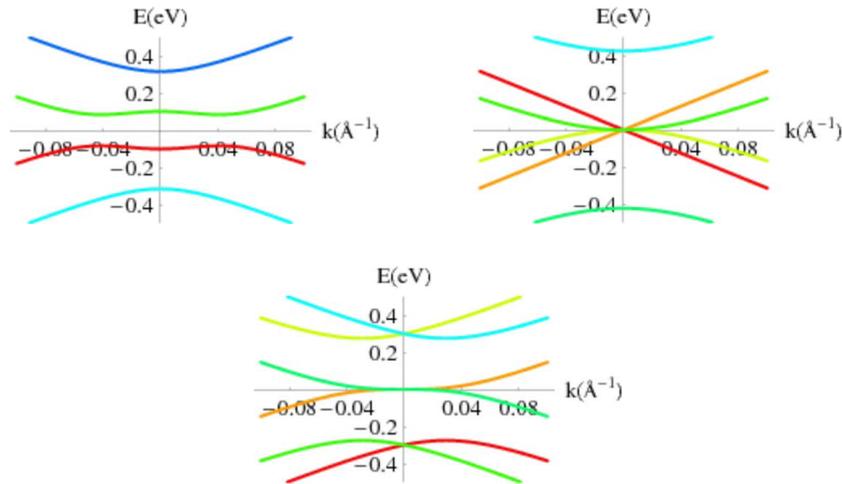
L'andamento quantitativo delle bande energetiche di conduzione e di valenza, BC e BV, in prossimità dei punti inequivalenti  $K$  e  $K'$  si può calcolare tramite l'approssimazione di "tight-binding" in base alla quale la funzione d'onda è centrata sul sito dell'atomo di carbonio e si considerano solo le interazioni tra atomi primi vicini mentre si trascurano le interazioni tra altri atomi [Zhu et al., 2010]. La relazione di dispersione dell'energia in funzione del vettore d'onda si scrive nel seguente modo

$$E_{\pi, \pi^*}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{ak_x}{2} \cos \sqrt{3} \frac{ak_y}{2} + 4 \cos^2 \frac{ak_x}{2}} \quad (1.5)$$

dove  $t = -2,7eV$ , l'integrale di trasferimento, è l'energia di hopping e deriva dalla sovrapposizione degli orbitali  $p_z$  relativi a due atomi primi vicini. Il valore di  $a$  è pari a  $\sqrt{3}a_{CC}$  dove  $a_{CC} = 0.142nm$  è la distanza tra due atomi di carbonio adiacenti. Le due bande di conduzione e di valenza sono dette  $\pi^*$  e  $\pi$  e corrispondono rispettivamente al caso in cui si prenda il segno meno e il segno più nell'equazione per l'energia.

Per il grafene a più strati (*bilayer* ecc.) si hanno configurazioni delle bande differenti a seconda dell'impilamento (*stacking*) dei vari piani cristallini (figura 1.10) e quindi proprietà anche molto diverse. Nel caso del bilayer gli atomi del secondo strato generalmente si vanno a posizionare in modo da essere al centro degli esagoni sottostanti e la distanza tra un piano e l'altro è di circa  $3,35 \text{ \AA}$ . Questo tipo di configurazione è detta AB ed è il tipo di impilamento più osservato in natura. L'altra possibilità, studiata teoricamente [Charlier

et al., 1991], per ragioni di simmetria è quella in cui gli atomi si posizionano esattamente sopra a quelli del primo reticolo ed è detta AA. Questo tipo di configurazione è stata trovata ad esempio in alcuni composti della grafite [Dresselhaus and Dresselhaus, 2002].



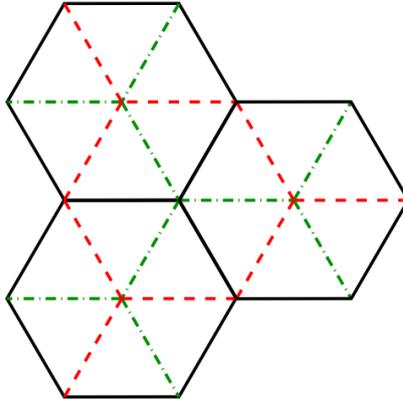
**Figura 1.10:** Bande per grafene bilayer, trilayer con impilamento Bernal e trilayer con impilamento ortorombico. [Neto et al., 2009].

Concentriamo l'attenzione quindi sul caso AB, una volta posizionati i primi due piani cristallini il terzo strato invece può essere impilato ai precedenti in varie maniere (figura 1.11) che portano ad uno *stacking* del tipo ABAB (*Bernal*) oppure ABCABC (*romboedrico*). L'impilamento di tipo Bernal prevede quindi che il terzo strato di atomi di carbonio non solo sia disposto esattamente sopra il primo ma anche che i legami, e quindi il reticolo, siano orientati allo stesso modo.

Nel caso di impilamento romboedrico il terzo strato va ad occupare posizioni sempre in linea con quelle degli atomi del primo strato ma i legami, e di conseguenza il reticolo cristallino, sono ruotati nel piano di 180 °C. Nel caso di assenza di periodicità si parla di impilamento *turbostratico*. Come mostrato in figura 1.10 il grafene bilayer non è un semiconduttore a gap nullo ma l'unione dei due fogli di grafene porta alla creazione di un piccolo intervallo di energie proibite.

### 1.3 Proprietà fisiche

Terminata la panoramica sulla struttura cristallina e sulle bande di energia si riportano in figura 1.12 alcune proprietà del grafene. Resistenza meccanica, conducibilità elet-



**Figura 1.11:** Rappresentazione delle posizioni occupate dagli atomi di carbonio nei vari tipi di impilamento. Se il primo strato di atomi costituisce il reticolo esagonale in verde (che chiamiamo A) e il secondo strato costituisce il reticolo in nero (che chiamiamo B) allora il terzo strato può essere orientato in due maniere, di nuovo come il primo (quello verde) oppure come quello in rosso, che risulta ruotato di  $180^\circ$ . [Neto et al., 2009].

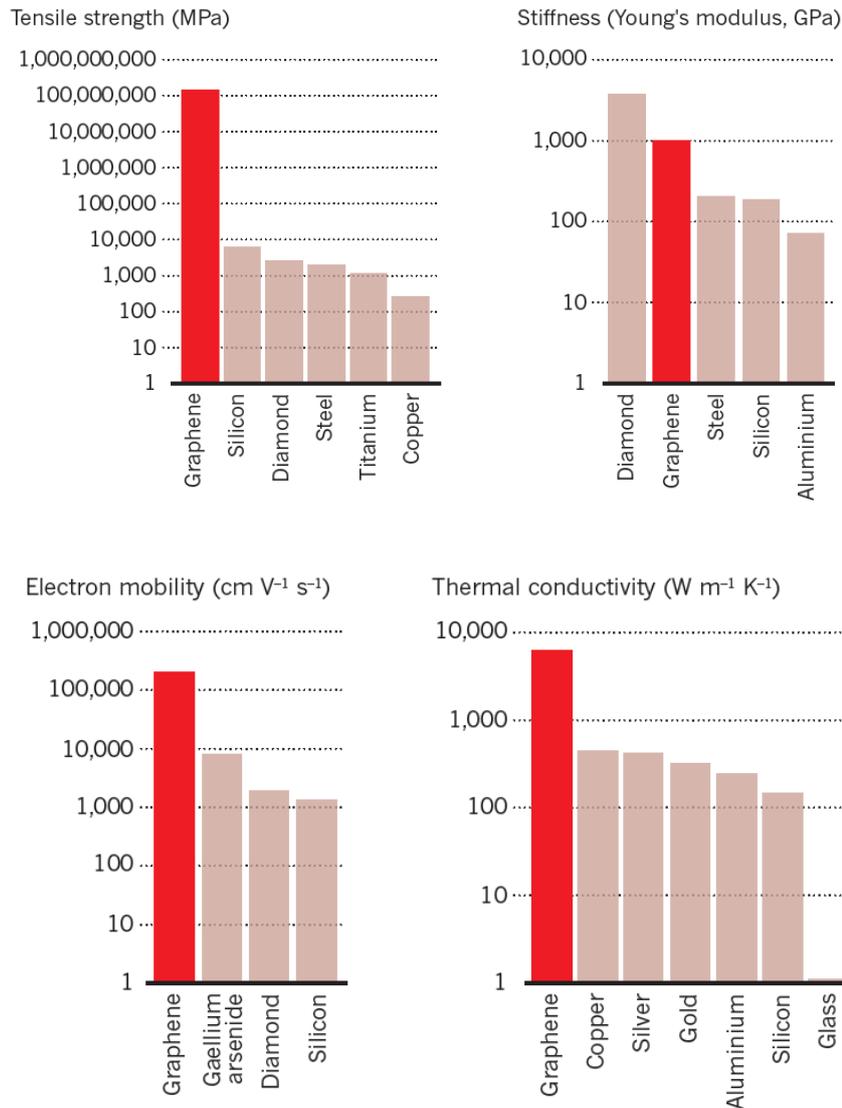
trica e termica sono estremamente buone e risultano competitive con quelle dei materiali generalmente utilizzati a livello applicativo.

In particolare possiamo vedere, sempre dalla figura 1.12, come la resistenza a trazione del grafene sia superiore di circa cinque ordini di grandezza rispetto a quella dell'acciaio mentre il suo modulo di Young sia cinque volte quello dell'acciaio. Per quanto riguarda la mobilità elettronica il riferimento classico è quella del silicio, che risulta due ordini di grandezza inferiore a quella del grafene. Eccellenti sono anche le proprietà termiche, infatti la conducibilità termica del grafene è circa un ordine di grandezza superiore rispetto a quella del rame.

Nel seguito queste proprietà verranno approfondite e si mostrerà come esse siano intimamente legate alla struttura del grafene. Si metterà in particolare l'accento sulle proprietà termiche ed elettriche, che risultano essere quelle inerenti al lavoro di tesi.

### 1.3.1 Proprietà elettriche

Come abbiamo visto nel paragrafo dedicato alle bande di energia, nel grafene, vista la relazione lineare che lega  $E(\mathbf{k})$  a  $\mathbf{k}$ , la massa efficace degli elettroni è nulla. Essi si comportano come particelle con massa nulla ed hanno quindi, in condizioni ideali, mobilità



**Figura 1.12:** Le principali proprietà elettriche e meccaniche del grafene sono riportate in istogramma insieme a quelle di alcuni materiali di confronto [Brody, 2012].

infinita. Ciò significa che nel grafene l'interazione tra gli elettroni e il reticolo cristallino è sostanzialmente trascurabile ed essi si comportano come se fossero liberi.

La fisica del grafene è descritta dall'equazione di Dirac anziché quella di Schrodinger a causa della struttura bidimensionale del grafene, e gli elettroni degli orbitali  $p_z$  si comportano come *particelle di Dirac*, ciò rende possibile lo studio di fenomeni fisici tipici

dell'elettrodinamica quantistica a basse energie.

L'hamiltoniana che descrive gli elettroni nei punto  $K'$  è

$$H = \hbar v_f = \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_f \sigma k \quad (1.6)$$

dove  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$  e  $k = (k_x, k_y)$  identificano rispettivamente la matrice di Pauli ed il momento delle quasi-particelle in due dimensioni: questa hamiltoniana coincide esattamente con l'hamiltoniana di Dirac per particelle di spin 1/2 in cui la velocità della luce è sostituita con quella di Fermi [Geim and Novoselov, 2007].

La conduzione nel grafene è di tipo *ambipolare* cioè può avvenire in maniera simmetrica ad opera degli elettroni e delle lacune [Novoselov et al., 2004, Novoselov et al., 2005]. Questa proprietà è stata verificata sperimentalmente per grafene trasferito su ossido di silicio [Novoselov et al., 2004] e la mobilità elettronica è risultata raggiungere  $40,000 \text{cm}^2/\text{Vs}$  [Chen et al., 2008]. Questo valore risulta molto elevato se viene confrontato con la mobilità, ad esempio, del silicio, che è pari a  $1,000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ .

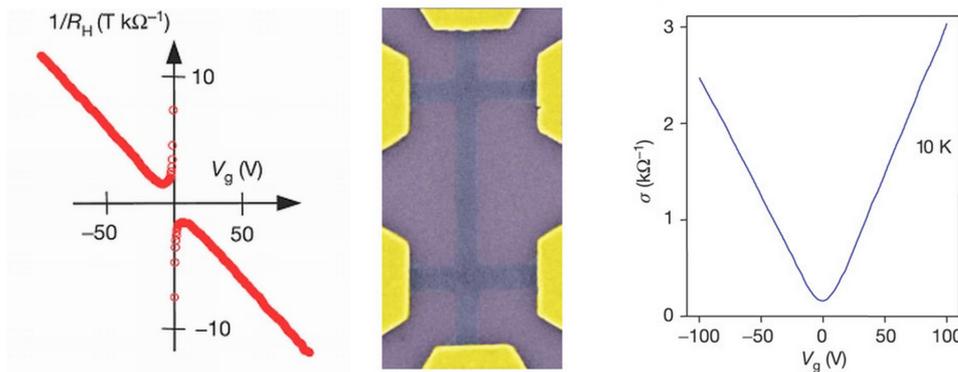
Per eliminare l'interazione con il substrato e l'influenza delle possibili contaminazioni che rimangono intrappolate tra esso e il layer di grafene, sono state realizzate misure della mobilità con geometria sospesa, nella quale il grafene è mantenuto sollevato dagli elettrodi. In questo caso, a temperatura ambiente sono stati misurati valori di mobilità vicini al limite teorico di  $200,000 \text{cm}^2/\text{Vs}$  [Novoselov et al., 2007]. Il valore della mobilità non diminuisce ad alte concentrazioni di portatori di carica ( $> 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ), e porta ad un trasporto di tipo balistico, detto così perché i portatori si muovono nel reticolo senza subire diffusione su distanze sub-micrometriche (fino a  $0,3 \text{mm}$  a  $300\text{K}$ ) [Novoselov et al., 2007].

Date la simmetria tra i portatori di carica ed il gap nullo è possibile, applicando un tensione ai capi di un singolo foglietto di grafene, ottenere una traslazione del livello di Fermi e una inversione dei portatori di carica. La conducibilità elettrica è infatti data da

$$\sigma = 1/\rho = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad (1.7)$$

dove  $n_e$  e  $n_h$  sono le concentrazione di portatori e  $\mu_e$  e  $\mu_h$  le mobilità. La variazione del livello di fermi modifica sostanzialmente i termini  $n_e$  e  $n_h$ . L'inversione dei portatori

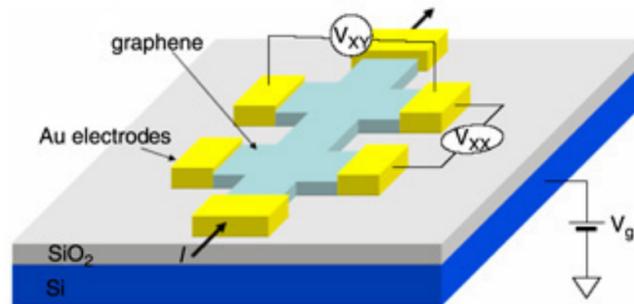
di carica è stata verificata sperimentalmente [Novoselov et al., 2005] tramite misure di effetto Hall effettuate su dispositivi costituiti da grafene a pochi strati (*few layer graphene*) trasferito su ossido di silicio e contattato come in figura 1.13 dove sono visibili i sei contatti principali. Oltre a questi contatti è presente anche un contatto di gate, in corrispondenza di fatto del substrato di silicio, che permette di utilizzarlo come un transistor di tipo FET (lo schema tridimensionale di un dispositivo analogo è riportato in figura 1.14). Il risultato, a differenza di quello che ci si potrebbe aspettare vista la densità nulla di portatori di carica al livello di Fermi, è sorprendente perché mostra come la conducibilità elettrica del grafene abbia un minimo non nullo per una tensione di gate  $V_g = 0$  e sostanzialmente indipendente dalla temperatura tra  $4K$  e  $100K$ . Inoltre è stato mostrato un andamento sostanzialmente lineare della conducibilità elettrica in funzione della tensione di gate (figura 1.13) [Novoselov et al., 2005].



**Figura 1.13:** Immagine in alto: inverso della resistenza di Hall al variare del potenziale di gate. Sotto: Schema per le misure di  $R_h$  e conducibilità elettrica al variare del potenziale di gate. [Novoselov et al., 2005]

Da questi esperimenti è stato anche possibile ricavare la misura della resistenza di Hall. L'andamento lineare di  $1/R_h$  al variare della tensione di gate e il cambio di segno, da valori positivi per tensioni negative (aumento della concentrazione di elettroni) a valori negativi per tensioni positive (aumento della concentrazione di lacune), mostrano non solo l'inversione dei portatori di carica ma anche come tutti i portatori generati dal campo elettrico siano disponibili alla conduzione e non vi siano trappole.

L'inverso della resistenza di Hall diverge per valori di  $V_g$  tendenti a zero (figura 1.13). La conducibilità di *campo nullo* è finita (figura 1.13), con valore  $\sigma_{\min} = \frac{4e^2}{h}$ , ed è la manifestazione macroscopica dell'effetto Hall quantistico (*Quantum Hall Effect QHE*) [Geim and Novoselov, 2007]. Esiste comunque una sovrastima del valore misurato sperimentalmente.



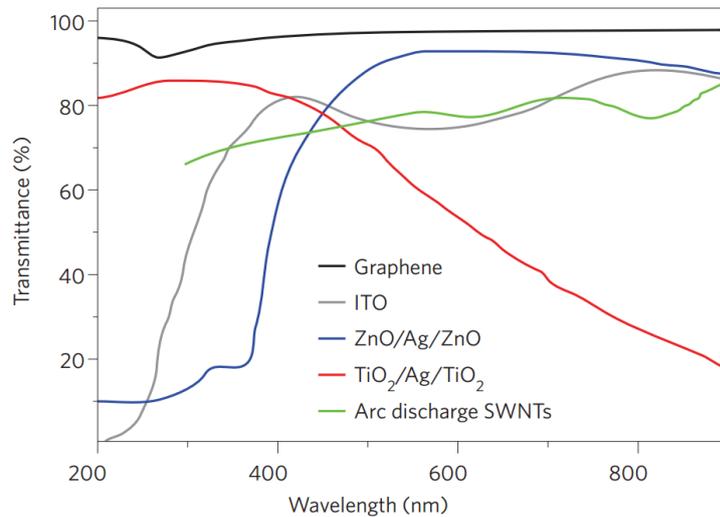
**Figura 1.14:** Schema di un dispositivo per le misure di effetto Hall analogo a quello usato dal gruppo di Novoselov. [Jiang et al., 2007]

talmente rispetto a quello teorico di un fattore  $\pi$  [Novoselov et al., 2005], per il quale non è ancora nota la causa.

### 1.3.2 Proprietà meccaniche e ottiche

Le proprietà ottiche del grafene sono legate anch'esse, come quelle elettriche, alla singolare conformazione delle bande energetiche. È di grande interesse per applicazioni ottiche il fatto che un singolo strato di grafene sia in grado di assorbire, in modo quasi costante su tutto lo spettro, circa il 2,3% della radiazione incidente [Nair et al., 2008] e risulti quindi sostanzialmente trasparente indipendentemente dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. L'intensità trasmessa è di conseguenza di circa il 98%, in figura 1.15 è mostrato un confronto tra la trasmittanza del grafene e quella di altri materiali conduttivi e trasparenti di uso comune [Bonaccorso et al., 2010]. In particolare è notevole il confronto con l'ossido di indio-stagno (*Indium Tin Oxide* ITO) che è un materiale conduttivo e trasparente largamente utilizzato nella realizzazione di schermi a cristalli liquidi e schermi tattili. Il grafene promette di raggiungere anche in questo campo ottimi risultati senza portare con sé gli svantaggi tipici dell'ITO quali il costo dell'indio, la fragilità meccanica, la bassa resistenza ad acidi e basi. Il grafene non è solamente più resistente dell'ITO ma anche flessibile e può quindi aprire il campo alla fabbricazione di schermi flessibili e trasparenti [Novoselov et al., 2012].

Passando poi alle proprietà meccaniche è utile introdurre il *modulo di Young*  $E$  o *modulo di elasticità longitudinale* che è definito come il rapporto tra lo *sforzo*  $\sigma$  (misurato in Pascal) e la *deformazione*  $\epsilon$  (adimensionale, espressa in percentuale)



**Figura 1.15:** *Trasmittanza del grafene. I materiali usati nel confronto sono presi in considerazione perché conduttivi e trasparenti. [Bonaccorso et al., 2010]*

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.8)$$

Il modulo di Young è una caratteristica che si riferisce ad un corpo in *regime elastico*, cioè il regime in cui il corpo deformato ritorna alle dimensioni originarie quando non è più sottoposto a uno sforzo.

Per il grafene esfoliato meccanicamente è stato misurato tramite nanoindentazione, effettuata per mezzo di un microscopio a forza atomica, un valore intorno ad  $1TPa$  circa cinque volte quello dell'acciaio [Lee et al., 2008], per grafene monolayer. La misura tramite spettroscopia Raman ha portato invece a valori rispettivamente di  $(2,4 \pm 0,4)TPa$  e  $(2,0 \pm 0,5)TPa$ , per il grafene a singolo e a doppio strato [Lee et al., 2012].

Oltre al modulo di Young è utile conoscere altre due quantità: la *resistenza a trazione* (tensile strength) e la *resistenza lineare*. La resistenza a trazione, o carico di rottura, è la forza per unità di superficie minima necessaria per rompere un materiale, essa si misura in Pascal poiché dimensionalmente risulta una pressione. Per il grafene il valore misurato è di  $130 \pm 10GPa$  [Lee et al., 2008] (lo spessore del grafene è stato posto pari a  $0,335nm$ ) circa cinque ordini di grandezza superiore a quello dell'acciaio. La resistenza lineare

è invece la forza per unità di lunghezza che provoca la rottura del materiale, è quindi misurata in  $N/m$ . Questa quantità è più adatta alla descrizione del grafene in quanto esso ha uno spessore atomico e ha poco senso definire grandezze legate alla sua sezione. La resistenza lineare risulta di  $42 \pm 4N/m$  [Lee et al., 2008]. In figura 1.12 sono riportate il modulo di Young e la resistenza alla trazione del grafene, rapportate a quelle dei materiali comunemente usati a livello applicativo.

### 1.3.3 Proprietà termiche

Una grandezza fondamentale per la descrizione del comportamento termico di un materiale è la *conducibilità termica*  $K$  (dimensionalmente  $Wm^{-1}K^{-1}$ ) [Ashcroft and Mermin, 1976]. Essa è il coefficiente che compare nella *legge di Fourier*

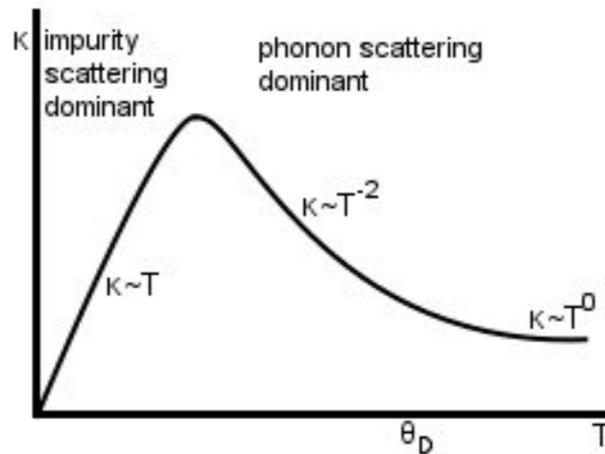
$$Q'' = -K\nabla T \quad (1.9)$$

che descrive il trasporto di energia termica per unità di area in presenza di un gradiente di temperatura. Il segno negativo indica che il flusso di calore va dalla zona a temperatura più alta a quella a temperatura più bassa. La conducibilità termica  $K$  non è costante al variare della temperatura e ha andamenti differenti per i metalli e i non metalli a causa dei differenti meccanismi di trasporto dell'energia.

I principali meccanismi di trasporto termico sono due: quello elettronico e quello *fononico*, cioè dovuto alle vibrazioni reticolari collettive dette *fononi* legate alla temperatura locale di un materiale e quindi alla sua energia termica. Nei metalli il calore è trasportato quasi esclusivamente dagli elettroni mentre nei non metalli il trasporto è dovuto ai fononi.

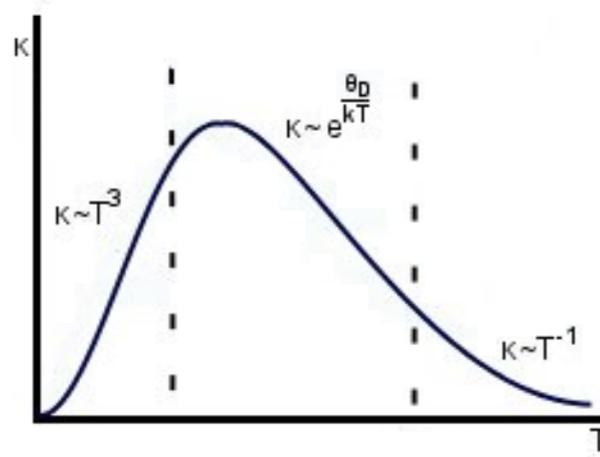
In un metallo perfettamente cristallino i meccanismi di scattering che possono contribuire a limitare il cammino libero medio degli elettroni sono sostanzialmente lo scattering da parte dei fononi reticolari e quello da parte delle impurezze residue. La conducibilità termica dei metalli a bassa temperatura è limitata sostanzialmente dalle impurezze residue e ha un andamento lineare in  $T$ , raggiunge un massimo e poi decresce rapidamente a causa dello scattering fononico fino a un valore che mantiene costante ad alte temperature (figura 1.16).

Nel caso dei non metalli la conducibilità termica a bassa temperatura cresce come  $T^3$  come il calore specifico fononico [Ashcroft and Mermin, 1976] poiché sono eccitati fononi con una grande lunghezza d'onda che non sono influenzati dalle impurezze, raggiunge



**Figura 1.16:** Andamento qualitativo della conducibilità termica di un metallo al variare della temperatura.

un massimo e poi decresce come  $T^{-1}$  ad alte temperature a causa dell'interazione fonone-fonone all'interno del materiale (figura 1.17).

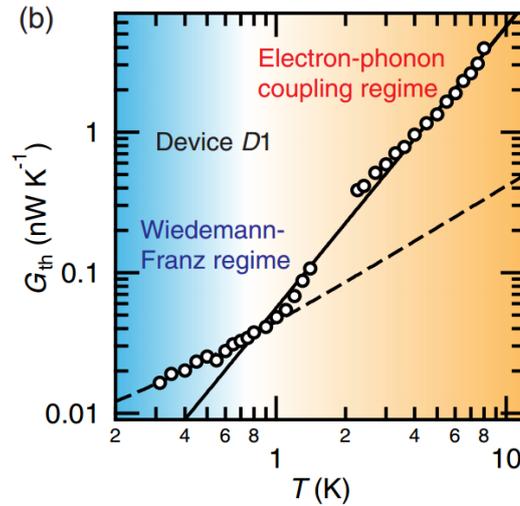


**Figura 1.17:** Andamento qualitativo della conducibilità termica di un non metallo al variare della temperatura.

Nel caso di metalli, a temperatura non troppo alta, il rapporto tra la conducibilità elettrica e quella termica è costante (legge di *Weidemann Franz*).

Nel grafene il trasporto di energia termica è dovuto sostanzialmente alla componente fononica (figura 1.18, sopra 1K il contributo elettronico è trascurabile) e il contributo dei

portatori di carica risulta trascurabile come mostrano i risultati sperimentali [Balandin et al., 2008, Fong et al., 2013] e si può dedurre utilizzando la legge di Weidemann Franz [Balandin et al., 2008].

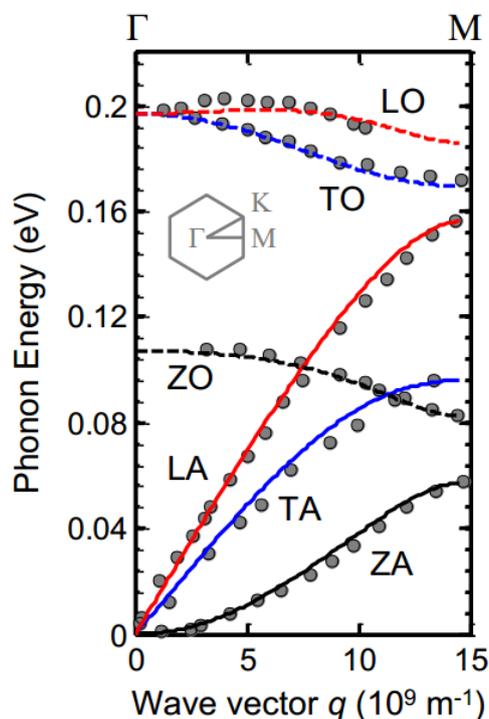


**Figura 1.18:** *Passaggio dal regime in cui la conducibilità termica è dovuta al contributo elettronico a quello in cui è dovuta al contributo fononico. [Fong et al., 2013].*

Trattiamo quindi le oscillazioni reticolari collettive nel caso specifico del grafene. La cella unitaria del grafene contiene  $N = 2$  atomi di carbonio, questo porta alla formazione di tre modi acustici ( $A$ ) e  $3N - 3 = 3$  modi ottici ( $O$ ) di vibrazione, con una dispersione mostrata in figura 1.19. La relazione di dispersione è la relazione che intercorre tra l'energia dei fononi o la loro frequenza  $\omega$  ( $E = \hbar\omega$ ) e il vettore d'onda fononico  $\mathbf{q}$ .

I modi longitudinali ( $L$ ) corrispondono allo spostamento degli atomi nella direzione di propagazione dell'onda (che è quindi di tipo compressivo), i modi trasversali ( $T$ ) corrispondono a uno spostamento, nel piano, trasversale rispetto alla direzione di propagazione dell'onda (onde di taglio). In un materiale tridimensionale i due modi trasversali sono equivalenti mentre in un materiale bidimensionale i modi nel piano non sono equivalenti a quelli perpendicolari ad esso e indicati con  $Z$ .

Per piccoli vettori d'onda  $\mathbf{q}$ , vicini al centro della zona di Brillouin, le frequenze dei modi acustici trasversali ( $TA$ ) e longitudinali ( $LA$ ) hanno una relazione di dispersione lineare con velocità di gruppo rispettivamente di  $v_{TA} = 13,5 \text{ Km/s}$  e  $v_{LA} = 21,3 \text{ Km/s}$ . Queste velocità sono elevate a causa della intensità dei legami  $\sigma$  nel piano e della piccola massa degli atomi di carbonio [Pop et al., 2012]. Per i modi  $Z$  la dispersione è di tipo



**Figura 1.19:** Relazioni di dispersione per i modi acustici e ottici del grafene. [Pop et al., 2012].

quadratico.

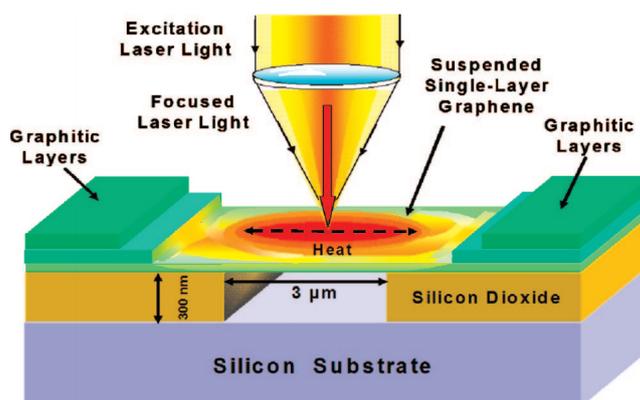
Nel caso di trasporto *diffusivo*, cioè nel regime in cui il libero cammino medio dei fononi è molto inferiore alle dimensioni del campione, la conducibilità termica è data da  $K \approx \sum C\nu\lambda$  dove  $C$  è il calore specifico del grafene,  $\nu$  è la velocità media dei fononi e  $\lambda$  è il libero cammino medio. L'estremo opposto al trasporto diffusivo è il trasporto *balistico* che si ha quando le dimensioni del campione sono inferiori al libero cammino medio fononico. A temperatura ambiente il libero cammino medio fononico risulta essere  $\lambda_0 = 600nm$  [Pop et al., 2012].

La conducibilità termica a temperatura ambiente del grafene a singolo strato è stata misurata e risulta essere tra  $(4, 84 \pm 0, 44)$  e  $(5, 30 \pm 0, 48)10^3 W/mK$  [Balandin et al., 2008]. Come è noto, il grafene ha uno spettro Raman ben definito [Ferrari et al., 2006], inoltre il picco  $G$  dello spettro Raman ha una forte dipendenza dalla temperatura [Calizo et al., 2007]. É quindi possibile correlare lo spostamento del picco  $G$  alla variazione locale di

temperatura. La conducibilità termica può essere estratta mettendo in relazione la potenza dissipata nel grafene e l'aumento locale della temperatura, deducibile a sua volta dallo spostamento del picco Raman  $G$ .

La possibilità di misurare la conducibilità termica tramite la spettroscopia Raman è legata alla natura bidimensionale del grafene, infatti per un materiale massivo (*bulk*) la misura della variazione di temperatura locale non sarebbe possibile. Il grafene utilizzato per le misure è stato esfoliato meccanicamente tramite la classica tecnica scotch tape [Novoselov et al., 2004] ed è stato depositato su una serie di solchi (larghi da 2 a  $5\mu m$  e profondi  $300nm$ ) ottenuti tramite *etching* ionico sulla superficie di alcuni wafer di  $Si/SiO_2$ . Il foglio di grafene è risultato così sospeso in alcuni punti. Il numero di layers è stato anch'esso determinato tramite Raman (si veda il capitolo 2 per i dettagli).

In figura 1.20 è mostrata la configurazione usata per le misure, che sono state effettuate tramite la spettroscopia Raman confocale che consente di restringere alla sola parte sospesa la zona studiata. In questa configurazione il laser è focalizzato al centro del ponticello sospeso con un diametro del fascio di circa  $0,5 - 1,0\mu m$  attraverso il microscopio che permette anche la visualizzazione del campione. La conducibilità termica dell'aria è trascurabile e il calore si propaga solo nel piano dove ci sono due strati di grafite alle estremità per dissipare il calore. È stata usata una lunghezza d'onda del laser di  $488nm$  e a causa della bassa potenza eccitante la posizione del picco Raman  $G$  è legata linearmente alla temperatura locale  $\omega = \omega_0 + \chi_G T$ .



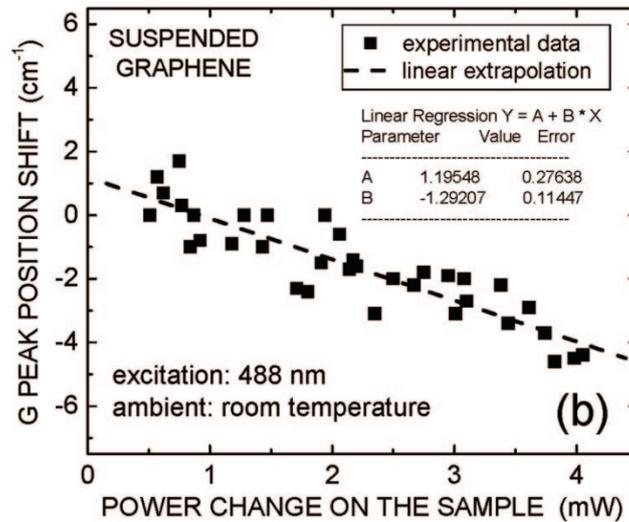
**Figura 1.20:** Apparato sperimentale usato per la misura della conducibilità termica del grafene. Il ponticello sospeso è illuminato con un laser al fine di riscaldarlo localmente e si va a misurare lo spostamento del picco Raman  $G$ . [Balandin et al., 2008].

Supponendo che si abbia una diffusione del calore in due direzioni opposte, cioè che

lo spot del laser sia largo quanto il flake di grafene e si abbia quindi un fronte di propagazione del calore lineare, si ha per la conducibilità termica  $K = (L/2S)(\Delta P/\Delta T)$ , dove  $L$  è la distanza dal centro del flakes a uno dei due dissipatori in grafite,  $S$  è la sezione del flake di grafene cioè il prodotto dello spessore della membrana per la sua larghezza,  $\Delta T$  la variazione di temperatura,  $\Delta P$  la variazione di potenza del laser. Allora si può mettere in relazione lo sfasamento del picco Raman con la conducibilità termica

$$K = \chi_G(L/2S)(\delta P/\delta T)^{-1} \quad (1.10)$$

In figura 1.21 sono raccolti i dati sperimentali dello sfasamento del picco Raman G al variare della potenza riscaldante. Si noti che come previsto l'andamento è di tipo lineare.

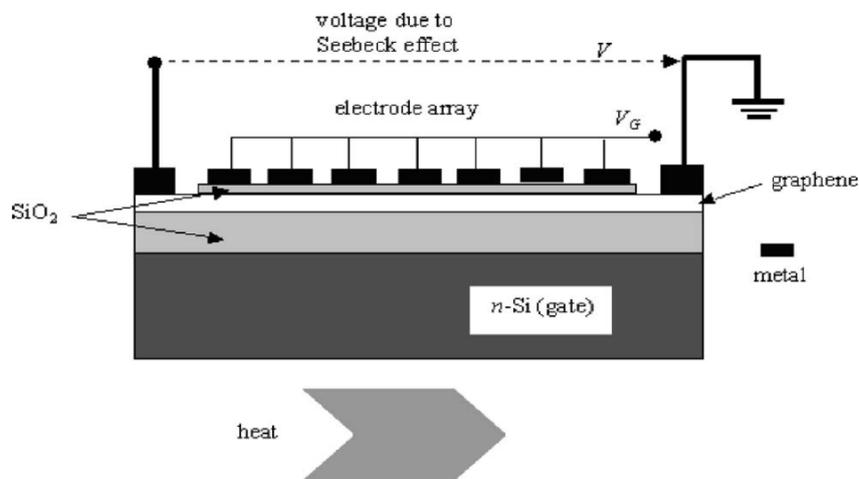


**Figura 1.21:** Spostamento del picco Raman G in funzione della potenza riscaldante del laser, la lunghezza d'onda utilizzata è 488nm. [Balandin et al., 2008].

Le proprietà termiche e quelle elettriche sono strettamente collegate tra loro. Un esempio è il cosiddetto *effetto Seebeck* che consiste nell'emergere di una tensione ai capi di un filo metallico tenuti a temperature differenti. Come si è visto in precedenza, nei metalli il meccanismo principale di trasporto termico è quello elettronico. In questo caso quando le estremità del filo sono tenute a temperature differenti si genera un gradiente di temperatura che porta ad uno spostamento di elettroni dall'estremità a temperatura maggiore a quella a temperatura minore, lo spostamento di elettroni dà quindi luogo ad

un accumulo di carica negativa sull'estremità fredda e un accumulo di carica positiva (assenza di elettroni) sull'estremità calda.

Le proprietà termoelettriche di un materiale sono descritte in termini di coefficiente di Seebeck. Esso è dato dal rapporto tra la variazione di tensione agli estremi del campione e la conseguente variazione di temperatura. Nel caso del grafene sono state studiate le proprietà termoelettriche da un punto di vista teorico per dispositivo come quello riportato in figura 1.22 [Dragoman and Dragoman, 2007].



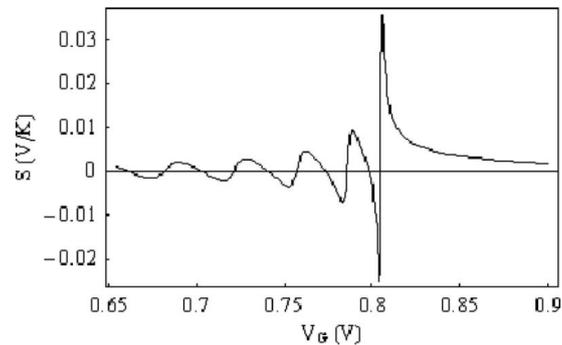
**Figura 1.22:** Schema di un dispositivo per la misura del coefficiente Seebeck del grafene. [Dragoman and Dragoman, 2007].

Per un dispositivo di questo genere il coefficiente di Seebeck dovrebbe avere un comportamento ondulatorio al variare della tensione di polarizzazione di gate (figura 1.23). Il valore massimo calcolato risulta essere  $S = 30mV/K$ , superiore ai migliori materiali usati in questo campo ad esempio il  $SrTi_2O_3$  con  $S = 850\mu V/K$ .

L'efficienza termoelettrica è descritta dalla *figura di merito*  $ZT$

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho K_t} \quad (1.11)$$

dove  $S$  è il coefficiente de Seebeck,  $T$  la temperatura,  $\rho = \rho(\epsilon_F, T)$  rappresenta la resistività elettrica della struttura,  $K_t$  è la conducibilità termica del materiale. Quando essa è 1 l'efficienza di un ciclo termodinamico per la trasformazione di energia termica in energia



**Figura 1.23:** Il coefficiente di Seebeck ha un andamento oscillatorio al variare della tensione di polarizzazione di gate e si può scegliere la tensione di gate in maniera da massimizzarne il valore [Dragoman and Dragoman, 2007].

elettrica è pari a circa il 10%.

Sul piano teorico sono stati portati avanti alcuni studi che analizzano la dipendenza della figura di merito da alcuni parametri [Kageshima, 2010], nel caso di un *flake* di grafene, per il quale è stato utilizzato un valore di  $580W/mK$  per la conducibilità termica, il modello prevede tre contributi alla resistività: fononi acustici, gli ioni di diffusione e il substrato di ossido di silicio.

Gli autori hanno studiato quattro dei casi possibili, quello in cui sono considerati tutti i contributi, quelli in cui si sono trascurate singolarmente l'influenza degli ioni e dei fononi acustici e per finire quello in cui si sono eliminate entrambe le componenti. Il risultato è che in quest'ultima approssimazione la figura di merito eccede l'unità. Questo valore rende il grafene un buon candidato per applicazioni termoelettriche in quanto ad oggi i materiali migliori non superano  $ZT = 1.2$ .

La figura di merito del grafene può essere aumentata enormemente utilizzando dispositivi particolari che ne sfruttino le proprietà quantistiche come quello riportato in figura 1.22 per il quale la figura di merito dovrebbe essere superiore a 20 [Dragoman and Dragoman, 2007]. L'integrazione del grafene in dispositivi di questo tipo aprirebbe la strada ad applicazioni di grande interesse come dispositivi auto-alimentati, che risultano fondamentali ad esempio in applicazioni spaziali. L'idea sarebbe quella di mantenere esposto alla luce solare uno dei due capi del dispositivo e mentre l'altro rimane coperto: il gradiente di temperatura che si verrebbe a creare porterebbe a una corrente continua sfruttabile per l'alimentazione [Dragoman and Dragoman, 2007].



---

### Produzione e caratterizzazione

---

*In questo secondo capitolo vengono illustrate la procedure di produzione, trasferimento e caratterizzazione del grafene. Nella prima parte viene mostrata una panoramica sui metodi chimici e fisici di produzione, scendendo poi nello specifico per quanto riguarda la crescita per deposizione da fase vapore (Chemical Vapour Deposition CVD) che è stata utilizzata durante lo svolgimento della attività di tesi presso l'IMM di Bologna.*

*Nella seconda parte vengono presentati i metodi sperimentali ed i risultati ottenuti nel trasferimento il grafene sintetizzato sui substrati di silicio adatti all'integrazione tecnologica e alle tecniche di micro-lavorazione che verranno poi descritte nel capitolo successivo. Per la caratterizzazione dei trasferimenti e della qualità dei film di grafene trasferito, durante tutto il lavoro di tesi, si è fatto largo utilizzo di tecniche di microscopiche ottiche, elettroniche e a forza atomica per la caratterizzazione della superficie delle membrane, alle quali sono state affiancate tecniche di indagine strutturale come la microscopia elettronica in trasmissione e la spettroscopia Raman.*

*Infine si presentano alcuni risultati sperimentali ottenuti con l'obiettivo di migliorare i processi di trasferimento delle membrane e migliorare la pulizia superficiale delle stesse, parametro che risulterà di grande importanza per il successo delle tecniche di micro-lavorazione per la realizzazione di dispositivi a base di grafene.*

## 2.1 Produzione: metodi e strumentazione

### 2.1.1 Metodi di produzione

Il grafene potrebbe essere considerato un materiale estremamente comune, essendo, come abbiamo visto nel capitolo precedente, il costituente della comune grafite. Il problema ad un suo utilizzo tecnologico risiede nell'isolare i singoli cristalli o nel sintetizzarlo su un substrato, quale ad esempio vetro o silicio, che possa essere utilizzato per la sua ingegnerizzazione. Dalla sua scoperta nel 2004 ad oggi, molti metodi sono stati messi a punto per la sintesi di grafene, possiamo individuare tre famiglie che differiscono per la qualità e per la quantità di materiale che può essere prodotto: *esfoliazione meccanica*, *esfoliazione chimica* e *metodologie fisiche* di sintesi.

Le prime due tecniche, che possiamo chiamare *top-down*, condividono la filosofia di partire da un cristallo macroscopico di grafite o ossido di grafite, nel quale il cristallo di grafene è sostanzialmente già formato, per arrivare ad isolare, con processi meccanici o fisici, singoli fogli di grafene. Le altre metodologie condividono tutte un approccio *bottom-up* nel quale il carbonio, proveniente solitamente da un materiale diverso dalla grafite, solitamente chiamato *precursore*, viene assemblato in un reticolo a nido d'ape attraverso opportuni processi termici ad alta temperatura.

Il metodo dell'*esfoliazione meccanica* consiste nella separazione forzata dei vari strati atomici da un cristallo di grafite. Storicamente è la tecnica utilizzata da Geim e Novoselov nel 2004 per isolare, per la prima volta, singoli cristalli di grafene [Novoselov et al., 2004], viene anche detta *scotch tape method*, e si basa sulla esfoliazione, tramite nastro adesivo, di un cristallo macroscopico di grafite pirolitica altamente orientata (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*, HOPG). La grafite viene posta tra due pezzi di nastro adesivo che sono successivamente separati. Il materiale parzialmente esfoliato che rimane sul nastro adesivo è nuovamente premuto contro del nastro adesivo, ripetendo il procedimento una ventina di volte il materiale può raggiungere spessori di pochi atomi, fino al singolo *flake* di grafene.

I vantaggi di questo metodo sono l'elevata qualità cristallina e composizionale del grafene prodotto, il quale può essere utilizzato per esperimenti e prototipi dimostrativi dai laboratori di ricerca. D'altra parte il metodo presenta anche degli svantaggi: la quantità dei *flakes* di grafene non è scalabile a volumi industriali, i cristalli vengono prodotti insieme a residui di grafite e colla e vanno isolati uno alla volta sul substrato finale.

Il metodo dell'*esfoliazione chimica* è utilizzabile per produzioni su larga scala per ottenere grandi quantità di grafene. L'*esfoliazione* viene fatta in fase liquida disperdendo la grafite in un solvente che abbia un'energia di superficie simile a quella del grafene [Loty et al., 2010]. In questo modo il solvente va a separare i piani cristallini intercalandosi tra di loro, la soluzione viene sonicata per alcune ore e poi centrifugata, in modo da far depositare i *flakes* più spessi. Se necessario la dispersione e la centrifugazione possono essere ripetute più volte. Come anticipato, il metodo è scalabile a volumi industriali ma le dimensioni dei *flakes* rimangono sostanzialmente limitate a pochi micrometri e durante la produzione vengono introdotti numerosi difetti cristallini nel materiale.

Una soluzione differente è l'*esfoliazione dell'ossido di grafite*, materiale simile alla grafite in cui alcuni atomi di carbonio sono legati all'ossigeno. Il processo avviene in acqua e si basa sull'idrofilicità dei piani cristallini che sono quindi separati dall'intercalazione delle molecole d'acqua tra di essi. Dopo la centrifugazione è necessario operare la *riduzione* dell'ossido di grafene, tramite trattamenti termici o chimici. La quantità di ossigeno rimane comunque elevata, con un rapporto  $C/O$  di circa dieci [Park and Ruoff, 2009].

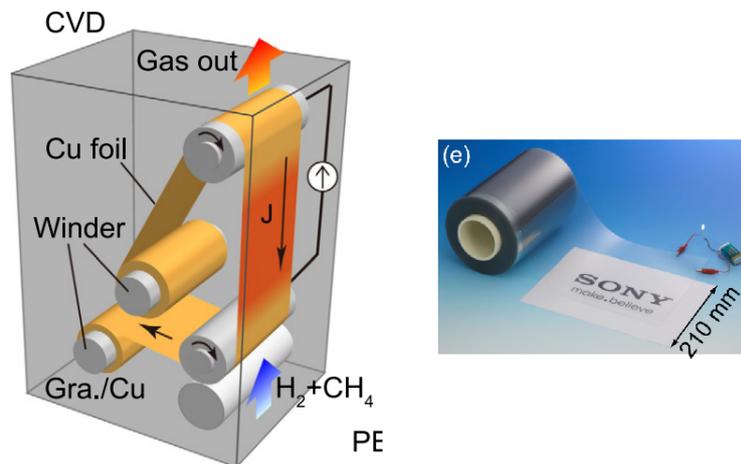
Si ricorda inoltre l'*esfoliazione chimica* tramite l'intercalazione di atomi differenti, ad esempio di metalli alcalini. Essi hanno un raggio ionico sufficientemente piccolo affinché possano inserirsi con facilità tra i piani cristallini. Uno dei possibili elementi è il potassio ( $K$ ) che se unito a polvere di grafite sotto i  $200^{\circ}C$  in atmosfera d'elio, forma composti  $KC_8$ . Quando il composto viene immerso in soluzione di acqua ed etanolo reagisce in maniera esotermica producendo idrogeno che porta a termine l'*esfoliazione* [Viculis et al., 2003]. Un'ulteriore modifica al procedimento è quella che prevede l'uso di *N-Metil-Pirrolidone (NMP)* come solvente e che consente una produzione in grande quantità di *monolayer* [Vallés et al., 2008, Catheline et al., 2011, Catheline et al., 2012]

Tra le prime tecniche di sintesi fisiche utilizzate per cercare di sintetizzare il grafene, la crescita epitassiale da carburo di silicio ( $SiC$ ) è sembrata per lungo tempo estremamente promettente. In questa metodologia, il grafene può essere ottenuto da un cristallo di carburo di silicio ( $SiC$ ) [Forbeaux et al., 1998] inducendo la sublimazione del silicio dalla sua superficie a temperature di circa  $1600^{\circ}C$  [Emtsev et al., 2009]. Sulla superficie del cristallo rimane del carbonio che si riorganizza come grafene *monolayer* e *bilayer* sul lato del silicio, o come uno strato grafitizzato di spessore maggiore sul lato del carbonio.

Nonostante la possibilità di lavorare direttamente su wafer di  $SiC$  di diversi pollici predisposti per l'industria elettronica, il principale problema di questa tecnica è che non

risulta facile distaccare il grafene dal substrato in quanto si formano legami chimici molto resistenti all'interfaccia tra *SiC* e grafene. Questo limita l'utilizzo del grafene cresciuto su *SiC* a dispositivi che lo sfruttino se integrato insieme al suo substrato.

La deposizione chimica da fase vapore (*Chemical Vapor Deposition CVD*) è una delle tecniche più utilizzate per ottenere campioni di grafene di grandi dimensioni, da alcuni centimetri o decine di centimetri per sistemi da laboratorio sino a decine di metri con sistemi di tipo industriale come quelli messi a punto da Samsung [Bae et al., 2009] e da Sony [Kobayashi et al., 2013]. Il sistema *roll to roll* utilizzato da Sony è illustrato in figura 2.1 ed è presentata una fotografia del rotolo di grafene che ha larghezza di 21cm ed è lungo un centinaio di metri [Kobayashi et al., 2013].



**Figura 2.1:** A sinistra è mostrato lo schema della tecnica di crescita *roll to roll*. A destra il rotolo di grafene su PET prodotto da Sony. [Kobayashi et al., 2013]

La buona qualità e riproducibilità delle membrane di grafene prodotte fa di questa tecnica un'ottima candidata per la produzione di *device* a base grafene su larga scala. La necessità di utilizzare membrane di grandi dimensioni (dell'ordine dei centimetri) per le procedure di *patterning* del grafene richiede l'uso di tecniche di tipo fisico come la crescita CVD. Essa, a differenza di quanto accade per la decomposizione termica su *SiC*, a fronte di una minore qualità del grafene prodotto e problematiche legate ai trasferimenti, consente una maggiore flessibilità di utilizzo e la possibilità di integrare le membrane di grafene in step intermedi dei processi tecnologici. Inoltre si ha la possibilità di separare il grafene CVD dal substrato di crescita in modo da poter realizzare dispositivi in cui il grafene risulti, ad esempio, sospeso. Questa tecnica verrà illustrata in dettaglio nella

prossima sezione, in quanto è quella che è stata utilizzata per la produzione del grafene durante l'attività sperimentale di questa tesi.

### 2.1.2 CVD apparato sperimentale

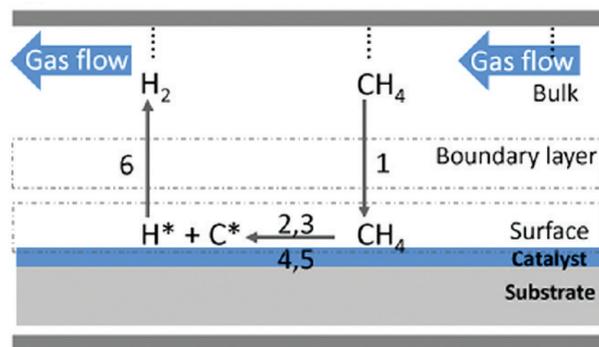
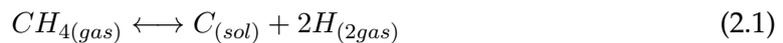
La crescita CVD del grafene si basa sulla decomposizione di idrocarburi catalizzata dalla superficie di un foglio metallico. Nei laboratori dell'IMM è tipicamente utilizzato per questo scopo un foglio rame laminato dello spessore di  $25\mu m$  ma si possono sfruttare anche film sottili di nichel e rame evaporati su  $SiO_2$ . Il grafene prodotto con questo metodo è più probabile che contenga impurità rispetto a quello esfoliato a causa dei materiali necessari per la crescita tuttavia la ricerca in questo campo ha dimostrato che tali impurità possono essere ridotte al minimo con particolari accorgimenti che consentono la crescita di solo grafene [Li et al., 2009].

La deposizione avviene all'interno di una fornace tubolare (figura 2.2) costituita da un tubo di quarzo resistente fino a temperature di  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Il substrato di rame dedicato alla crescita viene posto nel tubo, e, dopo una rampa termica che raggiunge i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , i substrati sono sottoposti ad una procedura di *annealing* in idrogeno. Questo trattamento viene effettuato per ridurre la quantità di ossido sulla superficie del rame, inoltre porta a una estensione dei grani cristallini [Bae et al., 2010] e una rimodellazione della superficie che elimina in gran parte i solchi dovuti alla laminazione.



**Figura 2.2:** Forno a pareti calde per la crescita CVD del grafene.

Andando nello specifico della reazione, si ha che il flusso di metano  $CH_4$  in ingresso interagisce con la superficie del rame e viene in parte adsorbito dalla superficie (vedi figura 2.3). Una volta a contatto con essa il metano si scinde nei suoi costituenti lasciando uno strato di atomi di carbonio sulla superficie, gran parte dell'idrogeno si organizza in molecole biatomiche  $H_2$  e viene evacuato dalla camera in forma gassosa [Kim et al., 2009].



**Figura 2.3:** Interazione dei precursori usati per la crescita del grafene con la superficie del rame, il metano si scinde in carbonio e idrogeno, il primo rimane allo stato solido sulla superficie, il secondo viene evacuato dal flusso di gas. [Bhaviripudi et al., 2010]

Ci sono molti fattori che possono influenzare la crescita del grafene sul rame. La cinetica della crescita non è ancora stata completamente chiarita, e la giusta calibrazione dei vari parametri è ancora oggetto di ricerca sperimentale. In generale possiamo affermare che la pressione parziale dei gas precursori, idrogeno e metano, è il fattore forse più rilevante, infatti una maggior quantità di metano porta a un maggior numero di centri di nucleazione, riducendo i grani cristallini del grafene prodotto, mentre un aumento della quantità di idrogeno sbilancia la reazione verso l'*etching*, riducendo la velocità della reazione ma aumentando al contempo la qualità cristallina del materiale.

La condizione ideale per la crescita di monolayer risulta quella in cui essa avviene su un foglio di rame cristallizzato in modo da mostrare verso l'alto un'unica faccia (111) su tutta la superficie [Ogawa et al., 2012, Orofeo et al., 2012, Hu et al., 2012]. Poiché in realtà quello che si ha normalmente durante la crescita è un foglio di rame con numerosi grani cristallini con orientazioni casuali, la reazione non si autolimita e si ha la crescita di ulteriori strati di grafene.

### 2.1.3 Caratterizzazione del grafene prodotto

Per fornire un *feedback* alle attività di sintesi, diventa fondamentale una approfondita caratterizzazione del grafene prodotto. Le prime informazioni morfologiche del layer di grafene sono quelle che si ottengono quando esso è ancora sul substrato di crescita, nel nostro caso il foglio di rame appena uscito dalla camera CVD di reazione. Una parte del lavoro sperimentale di questa tesi ha riguardato la caratterizzazione della morfologia superficiale del grafene cresciuto su rame tramite microscopia elettronica a scansione (SEM *Scanning Electron Microscopy*). Nella prossima sotto-sezione viene fornita una breve introduzione a questa tecnica, per guidare l'interpretazione dei risultati sperimentali mostrati.

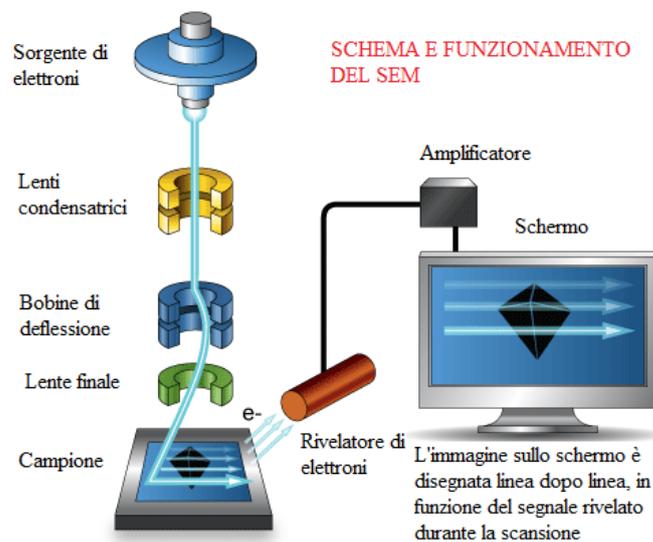
#### Caratterizzazione morfologica al SEM del grafene CVD

Il SEM è una delle principali tecniche di caratterizzazione morfologica e composizionale di campioni massivi. Il microscopio utilizzato per questo lavoro sperimentale è stato un LEO 1530 a disposizione del laboratorio IMM di Bologna. Il funzionamento di un SEM è basato sull'acquisizione, punto per punto (da cui microscopio *a scansione*), dei segnali prodotti dall'interazione di uno fascio di elettroni focalizzato (da cui microscopio *elettronico*) e lo strato superficiale del campione.

Si può suddividere il funzionamento di un microscopio elettronico a scansione (SEM) in tre blocchi: la produzione e focalizzazione del fascio elettronico, l'interazione dello stesso con il campione, la rivelazione dei segnali emessi dal campione. Si riporta in figura 2.4 una rappresentazione schematica dei blocchi costitutivi dello strumento.

Partendo dall'alto, abbiamo la sorgente costituita da un filamento che emette elettroni e un primo sistema di lenti elettromagnetiche a simmetria cilindrica che serve prima collimare la sorgente e successivamente a focalizzare il fascio. La presenza di queste lenti consente di ridurre il diametro del fascio da dimensioni dell'ordine delle decine di micrometri (all'uscita dell'*electron gun*) a dimensioni nanometriche (sonda elettronica che incide sul campione). Un sistema di bobine di scansione pilota il fascio sul campione ed in sincrono il segnale su di uno schermo e porta alla formazione dell'immagine punto per punto.

Una trattazione completa dell'interazione tra un fascio di elettroni accelerati e la materia che costituisce il campione va oltre lo scopo di questa tesi, qui basterà ricordare che nell'interazione con il fascio, la materia del campione può emettere elettroni cosiddetti



**Figura 2.4:** Schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione.

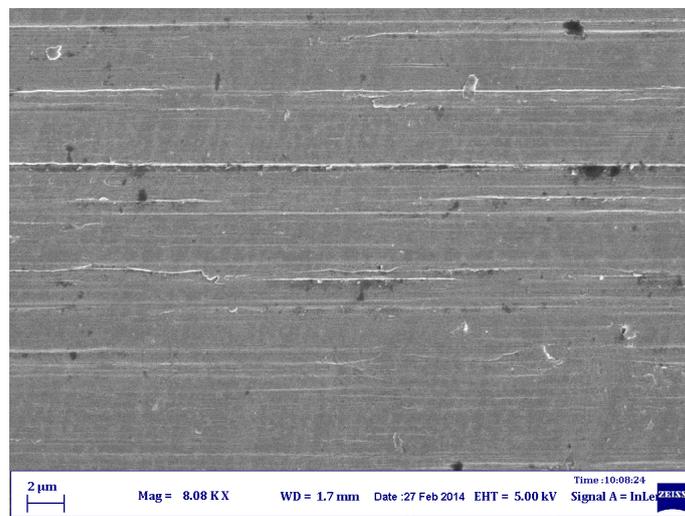
secondari, che hanno energie basse (da qualche  $eV$  a decine di  $eV$ ) e sono estratti dagli orbitali atomici tramite interazioni anelastiche. A parità di energia e quantità di elettroni incidenti sulla superficie del campione, la quantità di elettroni secondari emessi dipende dalla composizione e dalla micro-morfologia tridimensionale della superficie.

Gli elettroni secondari (*Secondary Electrons SE*) sono normalmente raccolti da uno scintillatore posto in serie a una guida di luce e a un fotocatodo-moltiplicatore. Questo tipo di rivelatore è noto come *Everhart & Thornley*, dal nome dei suoi due inventori. L'energia degli elettroni secondari è insufficiente per eccitare lo scintillatore, essi sono quindi accelerati ponendo il rivelatore a potenziale positivo rispetto al campione.

Gli elettroni secondari sono la principale fonte di segnale utilizzata comunemente nei SEM. Questi elettroni hanno energie basse (da qualche  $eV$  a decine di  $eV$ ) e sono elettroni estratti dagli orbitali atomici tramite interazioni anelastiche con il fascio. Poiché questi elettroni hanno una bassa energia riescono ad emergere dal materiale solo se sono generati in uno strato superficiale dell'ordine di pochi nanometri. La raccolta degli elettroni secondari emessi al passaggio del pennello elettronico è il segnale più comunemente utilizzato per l'analisi al SEM essendo in grado di rivelare variazioni morfologiche o composizionali sulla superficie del campione, con una risoluzione di pochi nanometri.

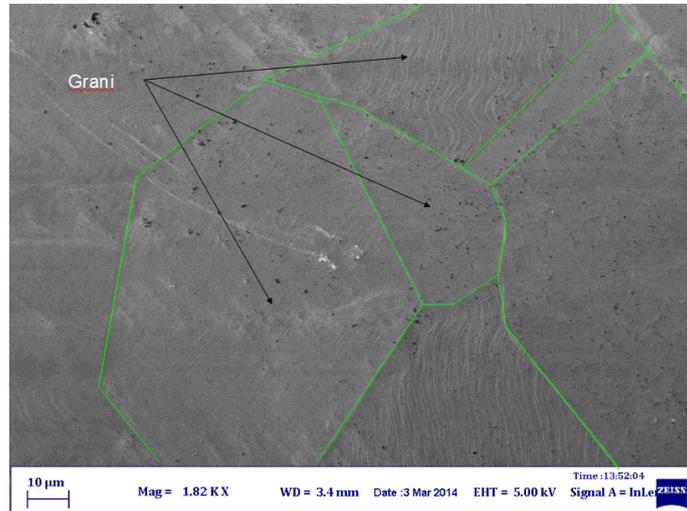
In figura 2.5 è mostrata un'immagine SEM della superficie di uno dei substrati utiliz-

zati per le crescite. La iniziale rugosità del substrato non influenza in maniera sostanziale la crescita del grafene e durante la rampa di salita della temperatura si ha un processo di *ricristallizzazione* che porta alla formazione di grani cristallini di dimensioni apprezzabili (attorno al decimo di millimetro) come mostrato in figura 2.6. Si può quindi, in prima approssimazione, trascurare l'effetto della rugosità superficiale del substrato e rivolgere la propria attenzione alle relazioni che intercorrono tra le proprietà dei grani cristallini e quelle del grafene.

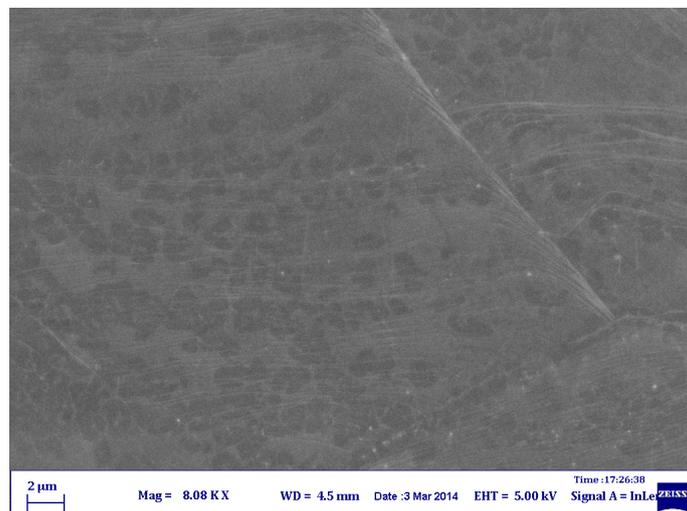


**Figura 2.5:** Immagine SEM della superficie uno dei fogli di rame usati per le crescite, si nota come il processo di laminazione del metallo lasci una superficie scabra con delle incisioni in un'unica direzione.

Vediamo in figura 2.7 una zona del substrato coperta dal grafene. Si noti come siano presenti zone più scure costituite da isole di grafene che tipicamente nucleano a partire da difetti superficiali. La presenza di sottili terrazza nella superficie cristallina che hanno orientazione variabile da un grano cristallino all'altro è dovuta al processo di ricristallizzazione. Esse giocano un ruolo non trascurabile, almeno a livello qualitativo, in quanto si possono ritrovare morfologie che ne riproducono la forma sui layer di grafene dopo il trasferimento su  $Si/SiO_2$ .



**Figura 2.6:** Immagine SEM della superficie del rame dopo il processo di crescita CVD (il grafene è stato eliminato dalla superficie per acquisire l'immagine). Il rame si è riorganizzato in grani di centinaia di micrometri facilmente riconoscibili.



**Figura 2.7:** Immagine SEM dell grafene su rame, oltre alla membrana continua si hanno delle isole (zone più scure) dovute alla nucleazione di altri strati. IMM-CNR Bologna

## 2.2 Trasferimento: dal rame al silicio

Al termine del processo di crescita si ha, come abbiamo visto, una membrana di grafene a uno o più strati, su un foglio di rame di dimensioni macroscopiche dell'ordine di qualche decina di centimetri quadrati. La presenza del rame rende praticamente inutilizzabile il grafene ottenuto e il primo passo per una integrazione tecnologica di questo materiale deve prevedere una efficace rimozione del rame, senza danneggiare il cristallo di grafene ottenuto. In questa sezione vengono descritti i passaggi utilizzati durante il lavoro di tesi per la rimozione del rame e la caratterizzazione morfologica e strutturale del grafene trasferito tramite microscopie (ottiche ed elettroniche) e spettroscopie ottiche. I metodi descritti si riferiscono nello specifico alle tecniche necessarie ad ottenere il trasferimento su di un substrato di silicio per i successivi processi di integrazione tecnologica, e la sua caratterizzazione, ma questi hanno una valenza generale anche per il trasferimento di grafene su substrati quali vetro, plastica o altri materiali.

### 2.2.1 Metodi di trasferimento

Affinché il foglio di grafene possa essere trasferito su altri substrati è necessario separare in qualche modo il grafene dal rame. Il metodo classico è la dissoluzione del rame in un acido, ad esempio l'acido nitrico  $HNO_3$  [Ambrosi and Pumera, 2014] oppure il cloruro ferrico  $FeCl_3$  [Chen et al., 2013], ma sono stati sviluppati anche metodi di tipo fisico, che mirano al distacco del grafene dal rame senza che quest'ultimo venga intaccato.

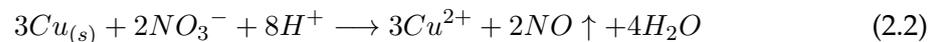
I metodi chimici hanno il vantaggio di essere consolidati ma presentano alcuni svantaggi che vanno messi in evidenza e che sono alla base delle scelte fatte nella definizione dei protocolli sperimentali. Innanzitutto, poiché la membrana di grafene ha una trasparenza elevata e una resistenza meccanica limitata, la procedura standard è la deposizione per *spin-coating* di uno strato di *PMMA* (*PolyMethyl MethAcrylate*) che da una parte preserva l'integrità del *layer* di grafene dall'altra fornisce un supporto meccanico durante la dissoluzione del rame. Il polimero a fine processo andrà però rimosso e se la rimozione non è totale si andrà incontro ad una contaminazione della membrana di grafene. Inoltre la produzione bolle di gas, con conseguenti stress meccanici sulla membrana e la presenza di residui dovuti alla dissoluzione del rame, portano, in alcuni casi, ad ulteriori contaminazioni.

Seguendo quella che è l'esperienza consolidata nel laboratorio dell'IMM Bologna, si è scelto di proseguire l'attività sperimentale legata alla rimozione del substrato utilizzando metodi chimici, detti anche *wet* in quanto vengono realizzati attacchi in fase liquida.

Una volta che il foglio di grafene è stato ricoperto dal *PMMA* per *spin-coating* è necessario eliminare il substrato di rame. Poiché il grafene cresce, anche se in maniera differente, su entrambe le superfici del foglio di rame, è necessario rimuoverlo da una delle due prima del trasferimento. Questo può essere fatto sia meccanicamente, sfregando ad esempio con della carta da filtro, oppure chimicamente con un attacco in ossigeno.

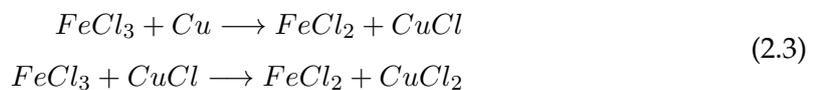
I metodi di trasferimento *wet* utilizzati in laboratorio durante l'attività sperimentale sono stati essenzialmente due: quello in l'acido nitrico  $HNO_3$  e quello in cloruro ferrico  $FeCl_3$ . Le due procedure di rimozione *etching* del substrato sono abbastanza simili tra loro ma analizziamo separatamente i due casi per mettere in evidenza le criticità specifiche dei due metodi.

L'*etching* in acido nitrico si basa sulla reazione di questo composto con il rame



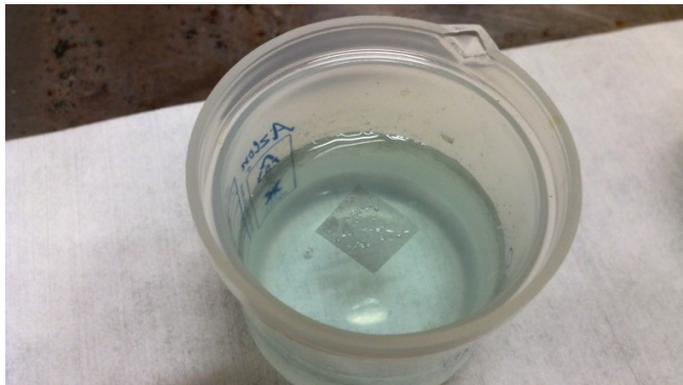
I principali stati di ossidazione sono +1 e +2 e il rame metallico è ossidato solo da ossidanti forti, come ad esempio l'acido nitrico. La criticità principale è lo sviluppo di bolle di gas, che possono danneggiare le membrane di grafene introducendo delle fratture nelle membrane.

L'*etching* in cloruro ferrico avviene secondo la seguente reazione a due step:



La criticità principale di questa reazione è la produzione di composti di ferro e rame che rimangono in soluzione e contaminano le membrane. Inoltre la presenza di metalli è sconsigliabile sia nella fase di caratterizzazione sia, soprattutto, per l'integrazione del grafene in tecnologie microelettroniche, dove questi metalli sono efficaci trappole per i portatori di carica nel silicio.

La procedura di trasferimento viene effettuata sotto cappa utilizzando alcuni *becker*. Nel primo viene posta la soluzione acida, e nei successivi dell'acqua deionizzata. Il campione di rame ricoperto da grafene e PMMA viene per prima cosa tagliato delle dimensioni desiderate, tramite l'uso delle forbici o di un bisturi. Viene poi deposto sulla superficie della soluzione acida mantenendo il substrato di rame verso il basso. Una volta che la soluzione acida ha attaccato chimicamente tutto il rame, rimane solamente la membrana di grafene ricoperta di PMMA che galleggia sul solvente, come mostrato in figura 2.8.



**Figura 2.8:** L'immagine mostra la soluzione di acido nitrico utilizzata per l'etching del rame. Si noti come il processo di etching sia sostanzialmente giunto al termine in quanto l'insieme costituito dalla membrana di grafene e da quella di PMMA sia trasparente.

Il foglietto viene quindi recuperato immergendo un vetrino da laboratorio al di sotto della superficie del solvente. Il passo successivo è la deposizione in uno dei becker contenete acqua deionizzata, nel quale il campione viene lasciato qualche minuto in modo che eventuali particelle vengano lavate via, generalmente si aggiunge un secondo passaggio in acqua deionizzata. Il recupero finale viene fatto direttamente con il substrato *target*, ciò quello su cui si vuole trasferire definitivamente il grafene.

Una volta trasferito sui vari substrati, che nel nostro caso saranno costituiti da  $Si/SiO_2$  e  $Si_3N_4$ , si lascia asciugare il campione sotto cappa in modo che il grafene aderisca in maniera ottimale sul substrato. Un rapido trattamento termico a  $100^\circ C$  fa espandere il substrato, distendendo la membrana polimerica e il grafene.

Uno dei punti salienti del trasferimento è la scelta della soluzione per la dissoluzione del rame. La scelta tra acido nitrico e cloruro ferrico risulta essere legata sia alla qualità del grafene utilizzato, sia all'ambito applicativo delle membrane. Se il grafene risulta non continuo e le applicazioni desiderate non risentono negativamente della presenza di metalli allora si può pensare di utilizzare come solvente il cloruro ferrico  $FeCl_3$ , con

un eventuale successiva pulizia delle membrane in  $HCl$  al 10% [Chen et al., 2013]. Se le membrane risultano invece continue, e non si pone il problema di rotture dovute alle bolle di gas dovute alla reazione tra acido nitrico e rame, si può sfruttare la maggiore pulizia del processo in  $HNO_3$  [Ambrosi and Pumera, 2014].

## 2.2.2 Caratterizzazione morfologica del grafene trasferito

### Caratterizzazione ottica

La *microscopia ottica* è stata la tecnica usata fin da principio per l'identificazione dei flakes di grafene. A dispetto del fatto che il grafene sia estremamente sottile, se viene trasferito su un substrato opportuno è possibile osservarlo al microscopio ottico. Il grafene viene generalmente trasferito su un *wafers* di silicio ricoperto di un sottile strato di ossido di silicio (centinaia di  $nm$ ) in modo che, a causa della variazione del cammino ottico del raggio luminoso, il grafene risulti visibile.

La teoria di Fresnel rende conto di questo fenomeno. Se teniamo conto degli indici di rifrazione del vuoto  $n_0$  del silicio  $n_2$  e dell'ossido di silicio  $n_1$  e consideriamo invece trascurabili sia l'indice di rifrazione del grafene sia il suo spessore, la riflettanza allora si calcola come:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\theta}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\theta} \quad (2.4)$$

dove:

$$r_i = \frac{n_{i-1} - n_i}{n_{i-1} + n_i} \quad (2.5)$$

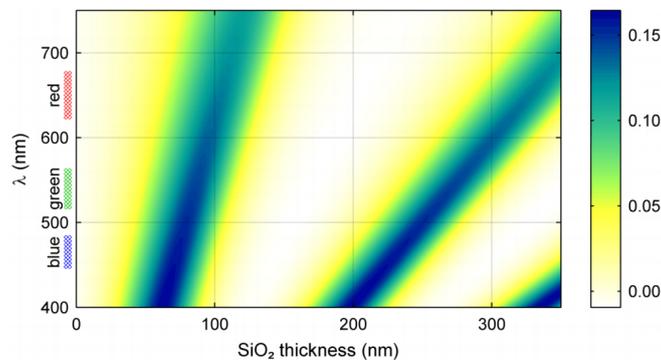
in cui  $r_1$  è la riflettanza all'interfaccia tra aria e silicio e  $r_2$  quella all'interfaccia tra ossido di silicio e silicio e  $\theta = 2\pi n_1 d/\lambda$ . Sostanzialmente l'ottimizzazione della visibilità del grafene su  $Si/SiO_2$  si basa sulla scelta dello spessore di ossido di silicio che consente un'interferenza distruttiva tra la luce riflessa dall'interfaccia  $Si/SiO_2$  e quella all'interfaccia  $Si/aria$ . La visibilità del grafene su  $Si/SiO_2$  è quindi funzione dello spessore di ossido e della lunghezza d'onda della luce incidente. Si definisce il *contrasto ottico* come:

$$C = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (2.6)$$

dove  $I_0$  è l'intensità riflessa senza grafene e  $I$  quella riflessa in presenza di grafene.

In figura 2.9 è mostrato il contrasto ottico al variare dei due parametri principali. Notiamo come il contrasto non sia costante per un certo spessore di ossido al variare della

lunghezza d'onda e quindi la visibilità ottimale si abbia per luce con un piccolo intervallo di frequenze. In particolare si ha un intervallo di spessori a massimo contrasto con luce verde attorno ai  $90\text{nm}$  e un altro intervallo attorno ai  $280 - 300\text{nm}$ . È interessante notare come per spessori attorno a  $90\text{nm}$  il contrasto sia elevato per quasi tutte le lunghezze d'onda ottiche. Per questo motivo, durante questo lavoro sono stati scelti substrati per il trasferimento con questo spessore di ossido di silicio, così da massimizzare il contrasto anche utilizzando la comune luce bianca disponibile sul microscopio utilizzato per la caratterizzazione.

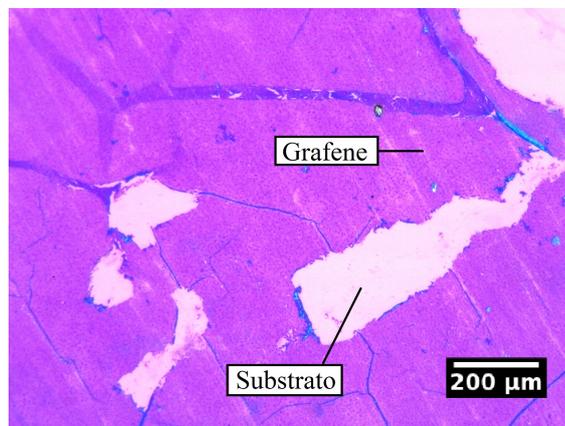


**Figura 2.9:** Contrasto ottico del grafene su  $Si/SiO_2$ , esso è funzione della lunghezza d'onda della luce incidente e dello spessore di ossido. La scala di colore mostra il contrasto aspettato. [Blake et al., 2007]

L'analisi al microscopio ottico è stata molto utilizzata durante lo svolgimento dell'attività sperimentale, in particolare per la prime prove di *etching* del grafene (vedi il terzo capitolo). In figura 2.10 è riportata un'immagine al microscopio ottico di una membrana di grafene su  $Si/SiO_2$ .

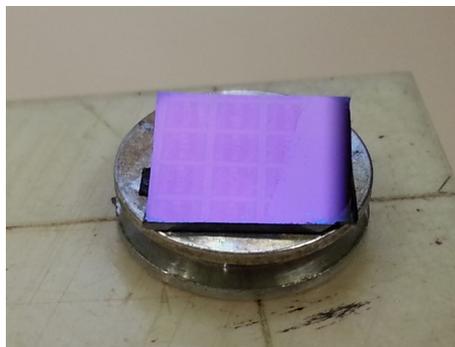
Nella luce bianca di una comune lampada alogena per microscopi, il contrasto è sufficiente a distinguere il grafene in viola dal substrato che appare rosa. La mascheratura di alcune zone del grafene e la successiva rimozione della mascheratura, seguite dall'analisi ottica sono state fondamentali per la determinazione delle tempistiche idonee per l'*etching* del grafene in ossigeno. Le procedure ed ulteriori immagini saranno presentate e commentate sempre nel terzo capitolo quando verranno illustrate nel dettaglio le prove sperimentali effettuate.

Per dare un'idea di come la scelta opportuna dello spessore  $SiO_2$  consenta di vedere



**Figura 2.10:** Immagine al microscopio ottico di una membrana di grafene su  $Si/SiO_2$ . Il contrasto è sufficiente a distinguere ad occhio nudo il grafene (in viola) dal substrato (rosa).

anche a occhio nudo una membrana di grafene su  $Si/SiO_2$  riportiamo in figura 2.11 una semplice fotografia di uno dei campioni sui quali è stato realizzato un *pattern* di grafene su  $Si/SiO_2$  dove lo strato di  $SiO_2$  è 100nm e il grafene che è composto al massimo da 4-5 layers. Il contrasto è sufficiente a distinguere il *pattern* in viola più scuro, dal resto del substrato.



**Figura 2.11:** Fotografia di uno dei campioni sui quali è stato realizzato un *pattern* di grafene su  $Si/SiO_2$ . Lo strato di  $SiO_2$  è 100nm e grafene è composto al massimo da 4-5 layers. Il contrasto è sufficiente a distinguere il *pattern* in viola più scuro, dal resto del substrato. Il campione è posto su uno supporto per le analisi SEM ed ha lato di circa un centimetro.

### Caratterizzazione SEM

Come già visto durante la caratterizzazione direttamente sul foglio di rame del grafene cresciuto, il SEM può fornire informazioni sulla morfologia tridimensionale e le variazioni composizioni delle membrane di grafene. Il fascio elettronico nel SEM ha un'ener-

gia sufficiente a penetrare lo strato costituito dalla membrana di grafene e nelle microfotografie mostrate nella sezione precedente il segnale dovuto alla morfologia del rame si sommava a quello dovuto alla membrana di grafene sovrastante.

Nel caso delle membrane di grafene trasferite su ossido di silicio, l'uniformità dello strato di ossido rende ancora più evidente la membrana di grafene, permettendo di apprezzare più facilmente le variazioni di morfologia e composizione della stessa. Durante l'attività sperimentale svolta, sia per fornire un feedback ai processi di crescita, sia per ottimizzare le procedure di trasferimento, la caratterizzazione al SEM del grafene trasferito è stata uno step essenziale.

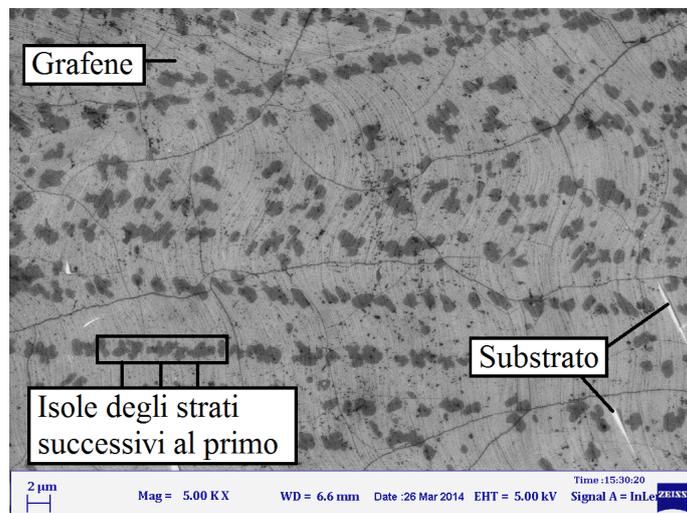
La natura bidimensionale del grafene valorizza la caratterizzazione superficiale ottenuta al SEM. Si mostrano nelle figure 2.12, 2.13 e 2.14 alcune immagini SEM, a vario ingrandimento di alcuni campioni di grafene mettendo in risalto le informazioni che un'analisi SEM dei campioni può far emergere.

Una prima analisi SEM a basso ingrandimento (sotto i  $5 \cdot 10^3$  ingrandimenti, 5KX) consente di verificare la presenza di fratture su grande scala, la continuità delle membrane di grafene, la presenza di isole costituite da ulteriori strati di carbonio cresciuti attorno ai punti di nucleazione e lo studio dei bordi di grano del grafene. Consente inoltre di verificare la presenza di residui di polimero dovuti ai trasferimenti ecc. In figura 2.12 è riportata un'immagine SEM a questo ingrandimento.

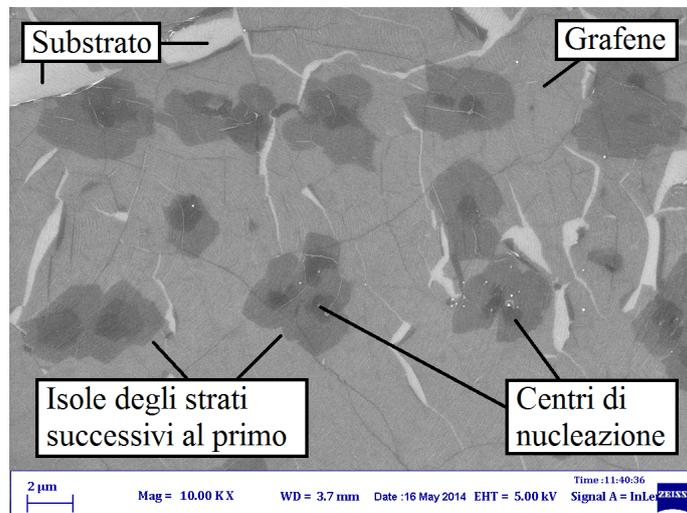
Salendo di ingrandimento (attorno ai  $10^4$  ingrandimenti, 10KX e oltre) si inizia a notare l'eventuale presenza di particelle (in figura 2.13) e si possono notare gli eventuali centri di nucleazione delle isole secondarie. In questo caso la presenza di fratture è legata alla mancata unione delle varie isole di crescita del primo strato di grafene oppure agli sforzi meccanici dovuti al trasferimento.

Ad un ingrandimento ancora superiore (oltre  $10^5$  ingrandimenti, 100KX) si vanno a studiare le pieghe del grafene sulla scala delle decine di nanometri, la presenza di residui fini di polimero e particelle di dimensioni nanometriche, un esempio è riportato in figura 2.14.

Il flusso dei gas all'interno del forno CVD idealmente dovrebbe presentare un regime laminare ma la eventuale presenza di turbolenze può influenzare in maniera sostanziale la crescita del grafene. Tra i vari fattori che influenzano la crescita del grafene un esempio è il flusso di metano che raggiunge la superficie del foglio di rame. Spesso la parte del foglio di rame vicino alla zona di ingrasso dei gas presenta una striscia scura dovuta

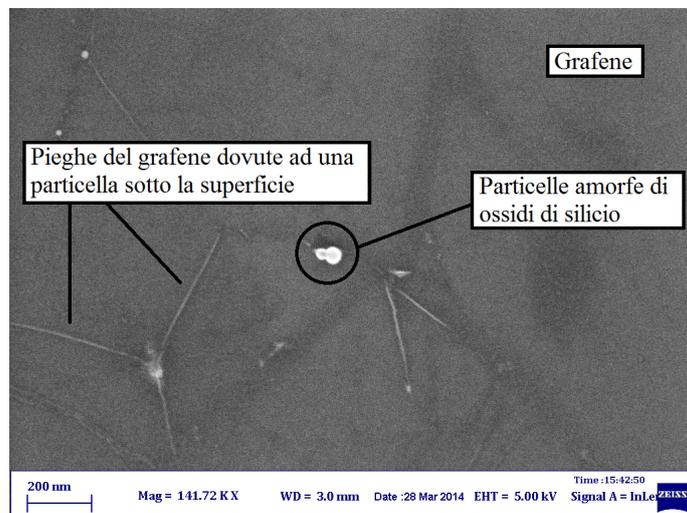


**Figura 2.12:** Immagine SEM di una membrana di grafene su  $Si/SiO_2$  ad ingrandimento 5KX. Le immagini a basso ingrandimento consentono di verificare la continuità delle membrane di grafene sulla scala delle centinaia di micrometri, la presenza di isole costituite da ulteriori strati di carbonio cresciuti attorno ai punti di nucleazione e lo studio dei bordi di grano del grafene. Consente inoltre di verificare la presenza di residui di polimero dovuti ai trasferimenti ecc.



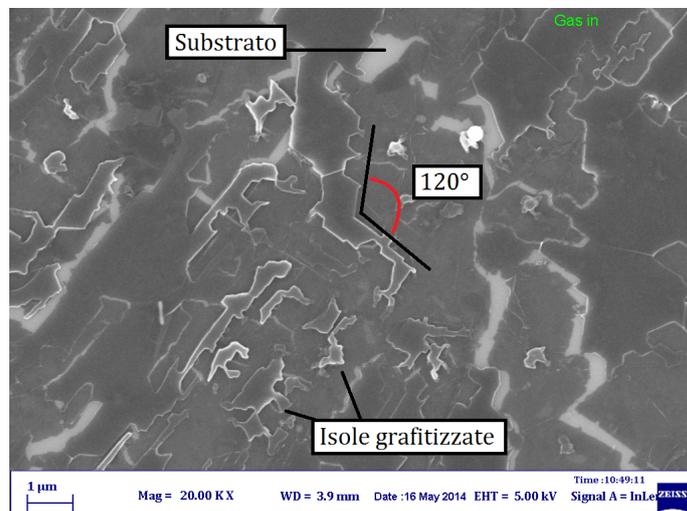
**Figura 2.13:** Immagine SEM di una membrana di grafene su  $Si/SiO_2$  ad ingrandimento 10KX. A questo ingrandimento si notano i centri di nucleazione delle isole del secondo strato e la presenza di fratture nella membrana.

probabilmente proprio ad un eccesso di metano. In figura 2.15 è riportata un'immagine SEM del materiale trasferito dalla striscia scura presente su uno dei campioni. Si tratta di isole molto spesse grafitizzate: si notino i tipici angoli a 60 e 120 gradi dovuti alla



**Figura 2.14:** Immagine SEM di una membrana di grafene su  $Si/SiO_2$  ad ingrandimento circa 140KX. Salendo di ingrandimento si possono andare ad isolare le pieghe del grafene e studiare la superficie su scale dell'ordine delle decine di nanometri.

struttura cristallina esagonale della grafite.



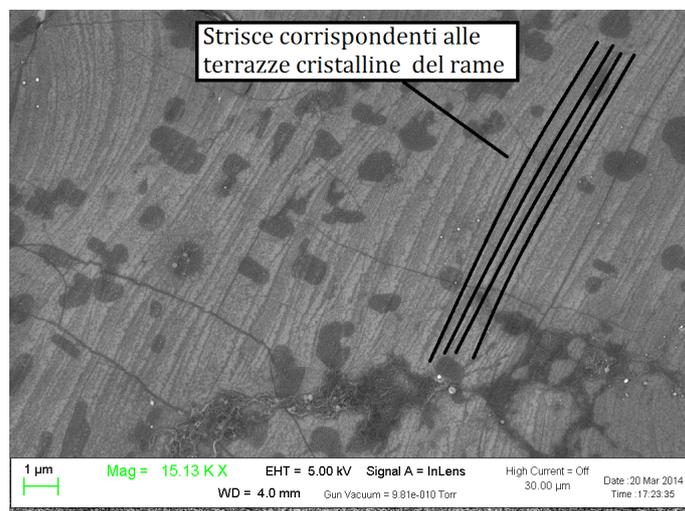
**Figura 2.15:** Immagine SEM del materiale trasferito dalla striscia scura spesso presente sul foglio di rame dopo la crescita del grafene dal lato di ingresso gas. Si tratta di isole molto spesse grafitizzate. Si notino i tipici angoli a 60 e 120 gradi dovuti alla struttura cristallina della grafite.

Una caratteristica ineliminabile del processo di crescita del grafene su foglio di rame

descritta in questo lavoro è la crescita concomitante di carbonio amorfo, sia all'interfaccia tra il rame e il grafene, sia sulla superficie esterna della membrana di grafene. Questo fenomeno, dovuto ad un eccesso locale di carbonio sulla superficie esposta e catalizzata dalla presenza di imperfezioni nella superficie del rame, genera delle contaminazioni estremamente resistenti ad ogni tentativo di pulizia.

La ri-cristallizzazione del foglio di rame, durante il processo di riscaldamento in atmosfera di idrogeno precedente la crescita di grafene, induce la formazione, su alcune facce dei grani cristallini indotti, di una serie di terrazze nanometriche che presentano spigoli vivi capaci di catalizzare la enucleazione e l'accumulo di questo carbonio amorfo. In particolare le immagini SEM della superficie del grafene trasferito mostrano come la morfologia delle terrazze cristalline sia rilevabile sulle membrane anche dopo il trasferimento su silicio, indicando che il materiale carbonioso viene trasferito tal quale durante tutto il processo fino al substrato finale.

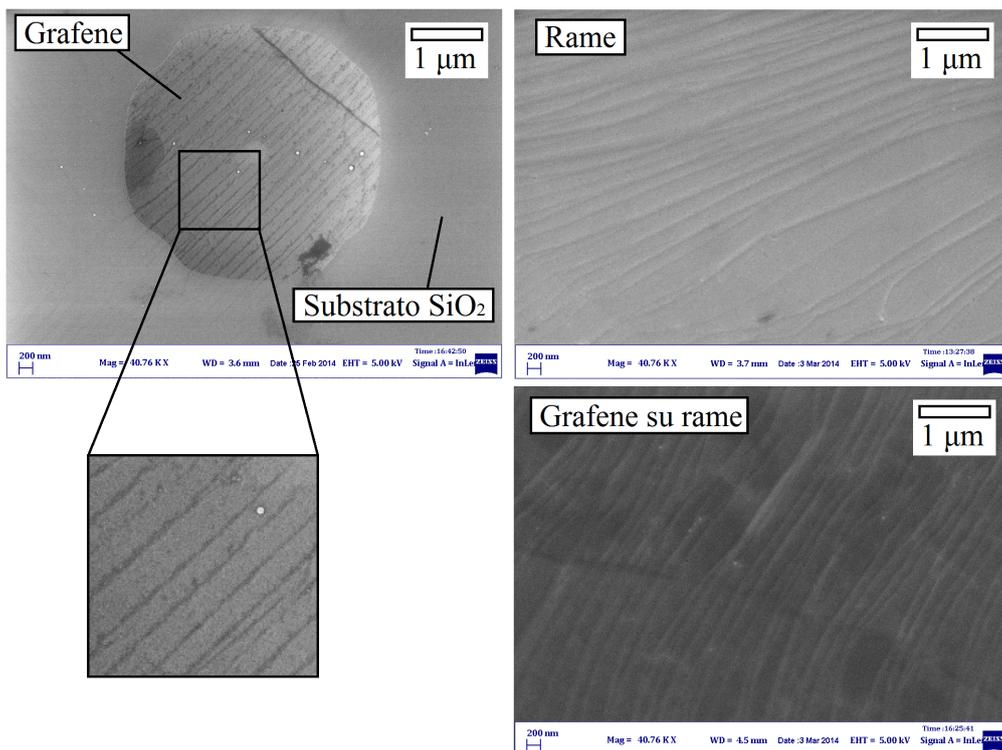
In figura 2.16 riportiamo un'immagine SEM nella quale sono visibili strisce scure riconducibili alle dette terrazze. La spaziatura tipica delle strisce è inferiore al micrometro come si vede in figura 2.16. Esse potrebbero quindi dare effetti indesiderati quando si andranno ad effettuare misure su spot e strisce di grafene di dimensione dell'ordine di alcuni micrometri (presentate nel terzo capitolo), introducendo una anisotropia del campione.



**Figura 2.16:** Immagine SEM nella quale sono visibili strisce scure riconducibili alle terrazze cristalline.

In figura 2.17 sono riportate alcune immagini SEM che identificano in maniera ine-

quivocabile le strisce sul grafene dopo il *patterning* con quelle sul grafene derivate dalle terrazze cristalline del rame.

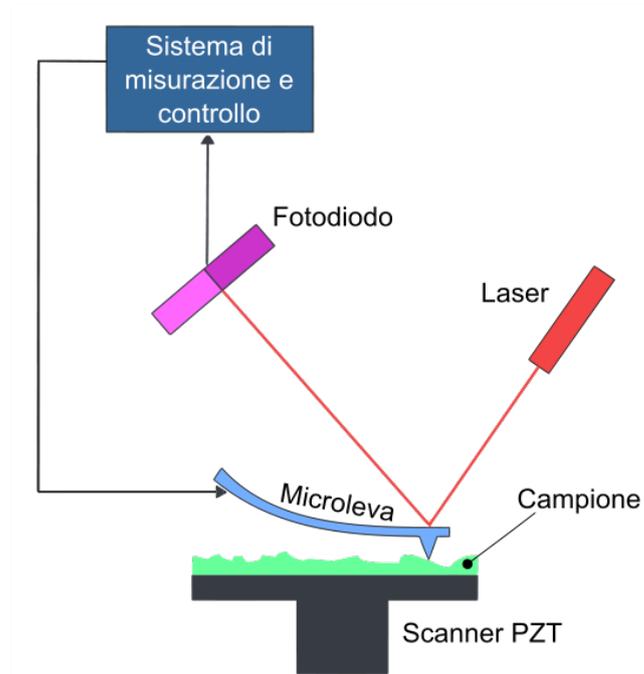


**Figura 2.17:** Immagini SEM nella quale la sono visibili strisce scure riconducibili alle terrazze cristalline in tre diversi campioni. Le immagini hanno la stessa identica scala in modo che possano essere facilmente confrontate. In alto a sinistra è mostrato uno spot di grafene su Si/SiO<sub>2</sub> che mostra alcune strisce trasversali che si vedono ingrandite nel riquadro in basso a sinistra. A destra sono mostrate una a zona di una lamina di rame a posteriori della crescita CVD dalla quale è stato tolto il grafene (in alto), una zona di un campione di grafene su rame (in basso).

### 2.2.3 Microscopia a forza atomica

La *microscopia a forza atomica* è una delle tecniche più diffuse per la caratterizzazione morfologica superficiale. Essa fa parte della famiglia delle *microscopie a scansione di sonda* in cui si ha un'interazione tra una *punta* e la superficie da analizzare. Si mostra in figura 2.18 lo schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica.

La sonda è costituita dalla parte terminale, la punta (*tip*), di una microleva flessibile detta *cantilever*. La punta è generalmente tipicamente composta di silicio o nitruro di silicio e presenta un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri.

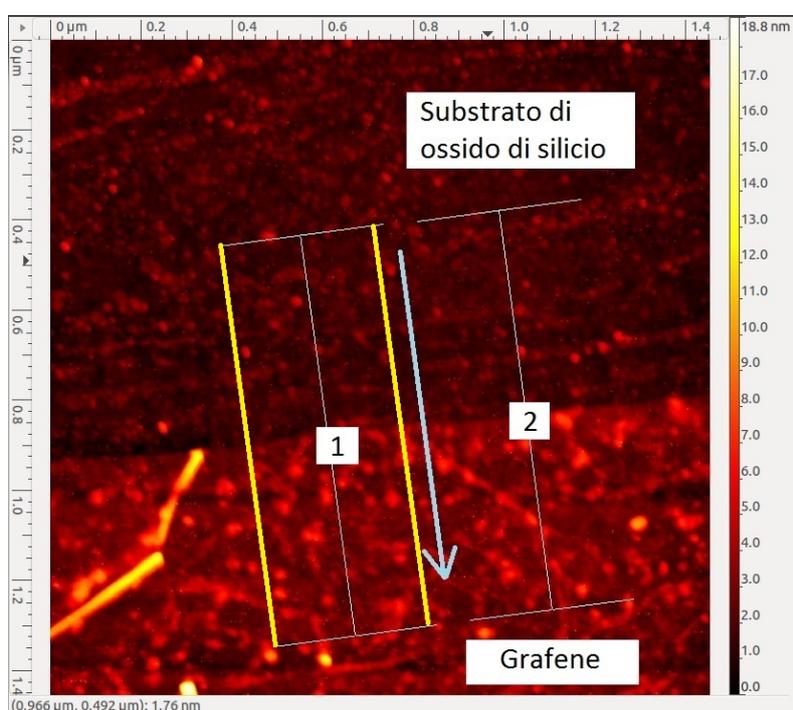


**Figura 2.18:** Schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica

Quando la punta interagisce con il campione viene deflessa e la misura della deflessione, fatta tramite un sistema ottico che sfrutta la riflessione di un laser e una matrice di fotodiodi, fornisce informazioni sul campione. Generalmente il campione è posto su un tubo piezoelettrico che consente il movimento sia in verticale (asse  $z$ ) sia nel piano orizzontale ( $x$ - $y$ ). Le immagini sono acquisite scansionando un'area del campione e digitalizzando la deflessione del cantilever oppure il movimento in direzione  $z$  del piezo, in funzione della posizione laterale  $x, y$ . In figura è mostrato anche il blocco di retroazione (*feedback*) che consente allo strumento di gestire la scansione in funzione dei dati raccolti

allo step precedente.

Nell'ambito delle attività sperimentali svolte durante la presente tesi, il microscopio a forza atomica è stato utilizzato per la caratterizzazione superficiale del grafene dopo il *patterning*. Sono state acquisite alcune mappe che verranno presentate nel terzo capitolo e sono stati estratti dei profili di altezza per la verifica dello spessore delle membrane di grafene. In figura 2.19 è mostrata un'immagine AFM di uno spot di grafene su  $SiO_2$  acquisita presso il Dipartimento di Chimica di Bologna.

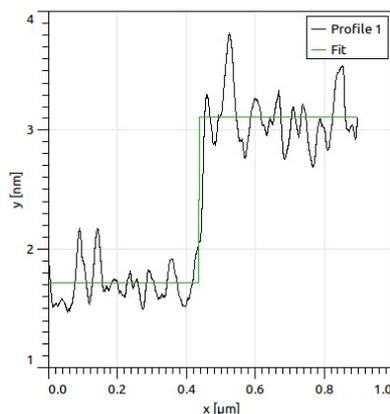


**Figura 2.19:** Immagine acquisita all'AFM del bordo di uno spot di grafene su  $SiO_2$  presso il Dipartimento di Chimica di Bologna.

L'immagine è una mappa ottenuta scansionando punto per punto una zona di circa  $1.4\mu m$  per  $1.4\mu m$  della superficie del campione ed è riportata tramite una scala di colori che indica l'altezza in  $z$  della superficie. L'immagine è stata analizzata tramite il software Gwyddion<sup>1</sup> che consente tra le varie operazioni l'estrazione di profili di altezza mediati. In figura 2.20 è riportato il profilo in altezza relativo alla zona 1 della figura 2.19, la zona che è stata considerata per il profilo è quella segnata in giallo la direzione è invece indicata

<sup>1</sup>La documentazione relativa è raggiungibile all'indirizzo <http://gwyddion.net/documentation/>

dalla freccia. In questo caso vediamo come lo spessore dello spot di grafene risulti essere circa  $1.5\text{nm}$  quindi compatibile con una membrana di grafene a circa quattro strati (la distanza tra due piani cristallini nella grafite è  $0.34\text{nm}$ ). Si rimanda al terzo capitolo per la descrizione dettagliata della tecnica della microscopia a forza atomica applicata a strutture definite tramite *patterning* in ossigeno.



**Figura 2.20:** Profilo di altezza di uno spot di grafene su  $\text{SiO}_2$  riferito alla zona 1 dell'immagine 2.19. Il profilo è stato acquisito all'AFM presso il Dipartimento di Chimica di Bologna.

#### 2.2.4 Caratterizzazione strutturale

Oltre alla necessità di studiare la forma e la struttura tridimensionale del grafene cresciuto e trasferito, una caratteristica fondamentale per comprendere la qualità del materiale sintetizzato è quella di verificare il grado di cristallinità, la presenza di difetti nel reticolo e l'estensione dei domini cristallini. Queste informazioni sono inaccessibili a tecniche di indagine superficiale come il SEM o la microscopia ottica, mentre sono facilmente ottenibili con la *microscopia elettronica in trasmissione* (TEM) o spettroscopie ottiche come le *tecniche Raman*.

Una descrizione dettagliata di queste tecniche va ben oltre lo scopo di questo manoscritto e nelle prossime pagine verranno descritte per sommi capi i principi di base dell'analisi TEM e Raman di membrane di grafene, poiché il loro utilizzo risulta fondamentale nel flusso di lavoro sperimentale che segue la produzione del materiale, prima del suo utilizzo in dispositivi elettronici.

## Microscopia elettronica in trasmissione

Il TEM utilizza come radiazione un fascio di elettroni ad alta energia, tipicamente compresa tra 80 e 300  $KeV$ , accelerato e focalizzato attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche su un campione sufficientemente sottile da garantire trasparenza agli elettroni (solitamente uno spessore tra i 50 e i 500  $nm$ ). A differenza di quanto accade in un microscopio SEM l'informazione è associata alla parte trasmessa del fascio elettronico, il quale, con una trattazione simile all'ottica ondulatoria luminosa, varia di intensità e fase interagendo con il campione.

In figura 2.21 è riportato lo schema di funzionamento di un TEM. Esso ha una struttura concettuale simile a quella di un microscopio ottico in trasmissione ed è sostanzialmente composto da una sorgente di elettroni *electron gun*, da una serie di lenti elettromagnetiche che focalizzano il fascio sul campione, da alcune lenti e.m. che formano il sistema di proiezione e infine da un sistema di visualizzazione e acquisizione delle immagini.

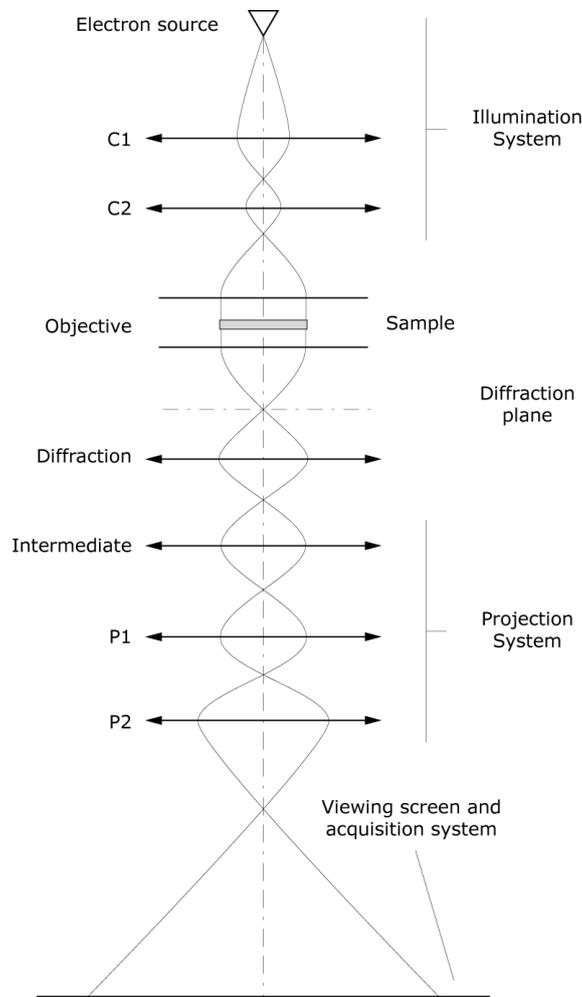
Gli elettroni sono generati da un cannone elettronico ed accelerati dalla tensione presente tra la sorgente ed un anodo anulare. Il fascio di elettroni all'uscita dall'anodo viene focalizzato sul campione da una coppia di lenti condensatrici. Il fascio elettronico viene fatto incidere sul campione e la *lente obiettivo* ha il compito di fornire un'immagine ingrandita del campione. Questa lente è di tipo *ad immersione*: il campione è posto nel campo magnetico della lente, come mostrato in figura 2.21.

L'utilizzo di elettroni al posto di fotoni nel TEM, rende possibile lavorare con una radiazione la cui lunghezza d'onda può essere portata facilmente, accelerando opportunamente le particelle del fascio, a valori che sono diversi ordini di grandezza inferiori a quelli della più piccola lunghezza d'onda visibile. Nel TEM, ad esempio, ad un elettrone accelerato a 200  $kV$  è associata una lunghezza d'onda di 2.4  $pm$ , contro qualche centinaio di  $nm$  associato ai fotoni visibili.

Il potere risolutivo  $d$  di un microscopio è legato alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata tramite la relazione di Abbe:

$$d = 1.22 \frac{\lambda}{A} \quad (2.7)$$

Dove  $A$  è un fattore, dipendente dalla geometria ottica utilizzata, chiamato *apertura numerica* della lente obiettivo utilizzata e ha un valore generalmente prossimo all'unità. In questo modo la formula sopra permette di capire immediatamente che l'utilizzo di elet-

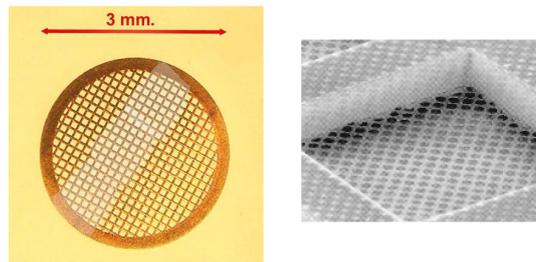


**Figura 2.21:** Schema di un microscopio elettronico in trasmissione e di alcune traiettorie elettroniche all'interno del sistema di lenti.

troni in un microscopio elettronica a trasmissione ha il vantaggio di aumentare la risoluzione a valori sufficienti a permettere di distinguere i piani atomici (distanti dell'ordine di qualche ) dei più comuni materiali cristallini.

In particolare il set-up elettro-ottico di un moderno TEM, come il Tecnai F20 utilizzato all'IMM di Bologna, permette di lavorare in condizioni per le quali l'immagine che si forma sul sensore della telecamera è una rappresentazione nello spazio del reticolo cristallino del campione illuminato. Questa modalità, detta di "alta risoluzione" (*high-resolution electron microscopy* HREM) permette quindi di visualizzare direttamente il reticolo cristallino e la sua estensione nello spazio.

Questa modalità di immagine permette di studiare in maniera locale lo spessore delle membrane di grafene cresciute con il metodo CVD precedentemente descritto. Per fare questo le membrane, seguendo un procedimento analogo a quello descritto per i trasferimenti su ossido di silicio, vengono depositate su delle *grigliette* standard di microscopia, che sostanzialmente sospendono il grafene su una sottile membrana di carbonio amorfo (vedi figura 2.22).

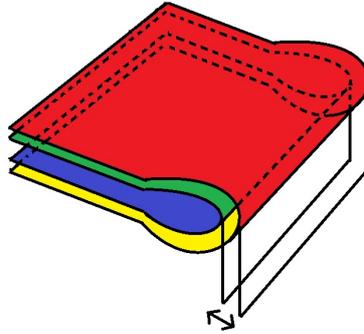


**Figura 2.22:** I campioni *tem* vengono generalmente posti sopra una *tem grid*, mostrata nell'immagine a sinistra, costituita da una griglia metallica sulla quale è presente un film di carbonio amorfo che presenta delle aperture. Nell'immagine di destra è mostrato uno dei fori quadrati della *tem grid* al microscopio SEM. Si notano i fori circolari del film di carbonio.

L'analisi dello spessore viene fatta osservando i bordi delle membrane sospese che si sono ripiegati su se stessi. In questa configurazione, come si vede dallo schema in figura 2.23, le membrane espongono paralleli al fascio elettronico i piani cristallini  $(0, 0, 2)$  che ne determinano lo spessore.

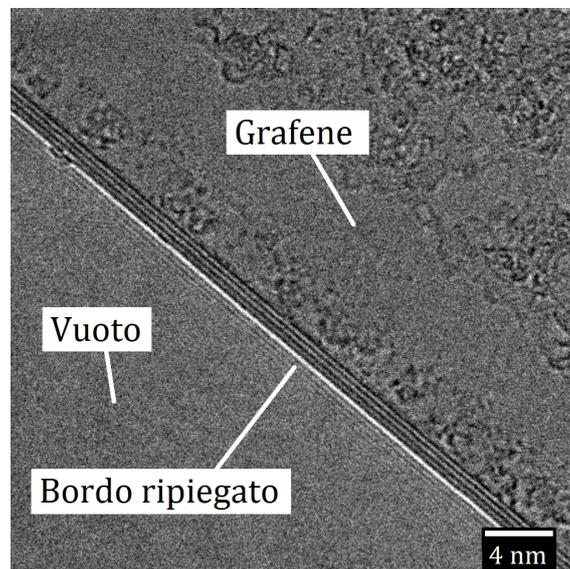
Una tipica immagine HREM di una membrana sospesa in queste condizioni è riprodotta in figura 2.24, dove i singoli piani cristallini sono visibili - e facilmente contabili - all'interfaccia tra il vuoto e il foglio di grafene. Questi piani hanno una distanza interplanare di  $0.341\text{ nm}$  direttamente misurabile sull'immagine HREM. Nel caso invece che si osservi l'estremità di un flake non ripiegata ci si aspetta di trovare un bordo non rettilineo (figura 2.25).

Ripiegamento di una membrana di grafene a due strati

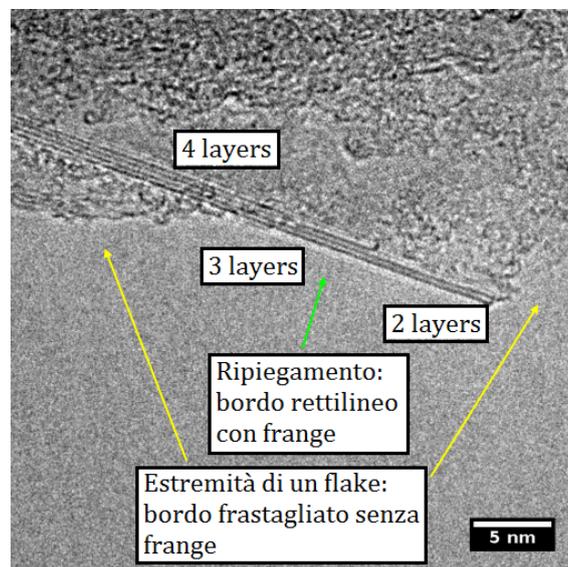


Franghe di interferenza a 0.34 nm

**Figura 2.23:** Le immagini in HREM in contrasto di fase consentono, nel caso del grafene di studiare il numero di strati delle membrane focalizzandosi sullo studio dei ripiegamenti, di cui è mostrato uno schema nella figura. La distanza tra gli strati risulta essere 3.4nm.



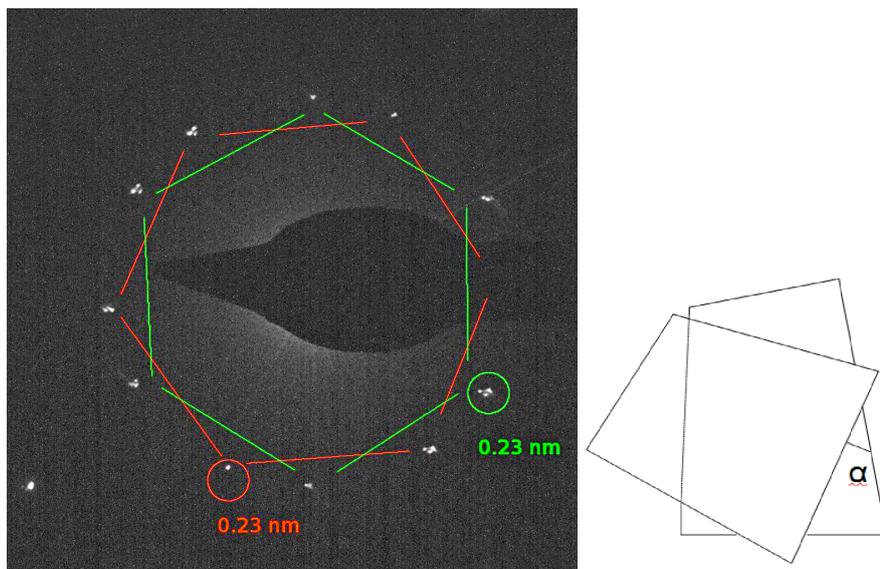
**Figura 2.24:** In questa immagine HREM è mostrato il bordo ripiegato di una membrana di grafene multilayers a sbalzo sul vuoto. Il bordo è rettilineo e mostra frange di interferenza esclusivamente quando è presente un ripiegamento.



**Figura 2.25:** L'immagine HREM mostra sia dei ripiegamenti sia dei bordi. I bordi indicati dalla frecce gialle sono estremità di un flake ed hanno quindi una forma irregolare. La freccia verde indica invece un ripiegamento del flake, infatti si notano le frange (partendo da destra 2, 3 e 4) che corrispondono al numero di layer ripiegati e il bordo rettilineo e ben definito.

La cristallinità di un materiale si verifica attraverso lo studio del *pattern* che si ottiene nella modalità di *immagine in diffrazione*. In questa modalità ottica il microscopio opera per coniugare al piano della telecamera di acquisizione il *piano focale posteriore* della lente obiettivo dove si forma la figura di diffrazione della zona illuminata del campione.

Il figura di diffrazione (*pattern di diffrazione*) ricalca il reticolo reciproco del materiale e sostanzialmente ne mostra la natura cristallina. Il *pattern* di diffrazione del grafene è a simmetria esagonale e i primi spot sono corrispondenti alle distanze interatomiche di  $0.23\text{nm}$ . Gli spot del *pattern* sono associati a una famiglia di piani cristallini e quindi alla periodicità in una certa direzione. In figura 2.26 è mostrata un'immagine di diffrazione di un bilayer di grafene, in questo caso si hanno due *pattern* di diffrazione esagonali ruotati di un angolo  $\alpha$  corrispondente all'angolo formato dai due layers nel piano perpendicolare alla direzione del fascio. Lo studio del *pattern* di diffrazione delle membrane di grafene multistrato consente quindi di verificare l'orientazione reciproca degli strati. Durante l'attività di tesi il TEM è stato utilizzato in maniera consistente per la caratterizzazione delle membrane di grafene CVD destinate all'integrazione tecnologica.



**Figura 2.26:** Il pattern di diffrazione del grafene è esagonale con spot a  $0.23\text{nm}$ . Nella SAED, sopra, sono stati individuati due di questi pattern, ruotati reciprocamente di un certo angolo. Lo stesso angolo è quello che c'è tra i layer che hanno dato luogo alla SAED. A fianco è mostrata una rappresentazione dei layer di grafene ruotati di un angolo  $\alpha$  a cui è dovuto il pattern.

## Spettroscopia Raman

Uno dei metodi per ottenere informazioni sui legami tra gli atomi di un solido è la *spettroscopia Raman*. Questa tecnica si basa sullo studio dell'interazione tra una radiazione coerente e monocromatica nel visibile e gli atomi che compongono il materiale.

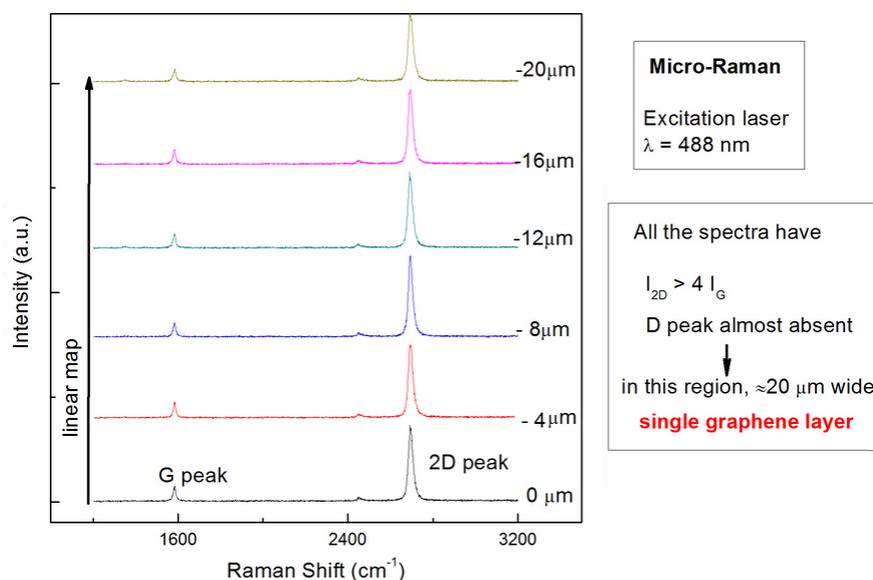
Nel corso dell'attività sperimentale di questa tesi, la spettroscopia Raman è stata utilizzata in maniera complementare al TEM per controllare la qualità del grafene prodotto e trasferito. La spettroscopia Raman permette infatti, come vedremo in queste pagine, di ottenere informazioni sulla qualità cristallina del materiale, andando ad illuminare zone micrometriche del campione con la radiazione prodotta da un laser ed analizzando lo spettro raccolto. La tecnica non risulta distruttiva e non necessita di particolare preparazione del campione, al contrario di un campione TEM che deve essere preparato ad hoc su una griglietta per microscopia, potendo quindi ottenere informazioni dal campione finale di silicio su cui si trova la membrana trasferita.

Nella spettroscopia Raman, quando un atomo del reticolo viene investito da luce proveniente dal laser si hanno principalmente tre fenomeni. Il primo è quello che vede i fotoni diffusi elasticamente, quindi senza perdita di energia, coinvolge la maggior parte della intensità incidente ed è detto diffusione elastica o di Rayleigh. Il secondo è quello in cui i fotoni sono diffusi anelasticamente cedendo energia, detto *diffusione Raman Stokes*. Il terzo consiste sempre in una diffusione anelastica ma l'energia del fotone diffuso è maggiore dell'energia dei fotoni incidenti (diffusione Raman anti-Stokes), l'energia in eccesso è quindi acquisita durante l'interazione con l'atomo.

Un tipico spettro Raman è generalmente dato dall'intensità raccolta in funzione dello spostamento in frequenza rispetto alla radiazione incidente, le linee Stokes e anti-Stokes sono disposte simmetricamente rispetto alla linea Rayleigh, e la differenza in energia rispetto a quest'ultima corrisponde all'energia acquistata o ceduta dal reticolo nel variare il livello vibrazionale iniziale.

Il grafene presenta uno spettro Raman caratteristico [Childres et al., 2013], con due picchi Stokes principali, come mostrato in figura 2.27 nella quale sono riportati alcuni spettri ottenuti per una membrana di grafene cresciuta per CVD presso l'IMM. I picchi sono detti  $G$  ( $1580\text{cm}^{-1}$  per laser a  $532\text{nm}$ ), il modo vibrazionale principale nel piano,  $2D$  ( $2690\text{cm}^{-1}$ ) la seconda armonica di un altro modo vibrazionale nel piano detto  $D$  ( $1350\text{cm}^{-1}$ ).

Il picco  $2D$  si trova anche in assenza del picco  $D$ , ed entrambi sono picchi che han-



**Figura 2.27:** Grafico degli spettri Raman (diversi colori) da grafene monolayer cresciuta per CVD presso l'IMM, acquisiti in diverse posizioni del campione. Il fatto che la membrana sia monolayer è deducibile dal rapporto tra le intensità dei picchi G e 2D, in questo caso l'intensità del picco 2D almeno quattro volte maggiore di quella del picco G.

no posizione dipendente dall'energia del laser. Dagli spettri riportati in figura 2.27 la membrana risulta a singolo strato in un'area di dimensioni micrometriche. Il fatto che la membrana sia monolayer è deducibile dal rapporto tra le intensità dei picchi G e 2D, in questo caso l'intensità del picco 2D è superiore a quattro volte quella del picco G. Il picco D è visibile solamente quando il cristallo di grafene presenta dei difetti e l'intensità di questo picco risulta quindi un'indicazione qualitativa importante sulla qualità cristallina del grafene cresciuto e trasferito.

### 2.3 Pulizia del grafene: solventi e trattamenti termici

L'ultima fase del trasferimento consiste nella rimozione dello strato di PMMA. Questo può essere fatto utilizzando solventi di varia natura, nel nostro caso si è scelto l'acetone ma è possibile utilizzare anche, ad esempio, l'acido acetico [Her et al., 2013]. L'acetone può essere usato come solvente sia caldo (attorno ai 50 °C) sia a temperatura ambiente, se ne possono inoltre usare i vapori se viene portato all'ebollizione. Si procede quindi per immersione o per esposizione ai vapori.

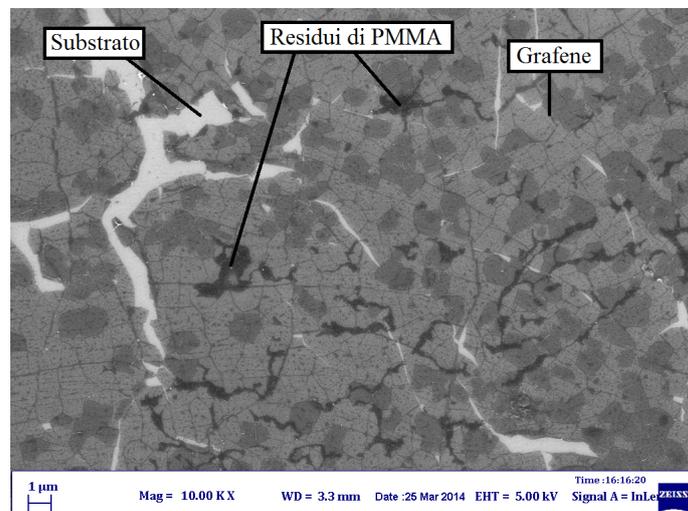
Nel caso di immersione si ha uno stress meccanico che aumenta all'aumentare della temperatura e dei conseguenti moti convettivi che si vengono a formare all'interno del solvente, c'è quindi il rischio del distacco della membrana dal substrato se essa non è continua. Nel caso di esposizione ai vapori invece si ha uno stress meccanico trascurabile, risulta però più lenta la rimozione del PMMA e, poiché si ha evaporazione del solvente, è necessario evitare che evapori completamente. L'ultimo passaggio è l'immersione o l'esposizione a vapori di alcool isopropilico, che consente la rimozione di residui di acetone.

Tra le varie procedure presenti in letteratura ne esiste anche una che prevede l'uso di acetone a temperatura ambiente per la rimozione del PMMA [Gong et al., 2013]. Per verificare l'efficacia del metodo proposto, in quanto sembrava offrire potenzialmente diversi vantaggi, è stata condotta una serie di prove sperimentali, sono stati preparati otto campioni di grafene su  $Si/SiO_2$ : due di essi sono stati immersi 5min in un bagno di acetone a una temperatura di 50 °C, gli altri sei in un bagno di acetone a temperatura ambiente.

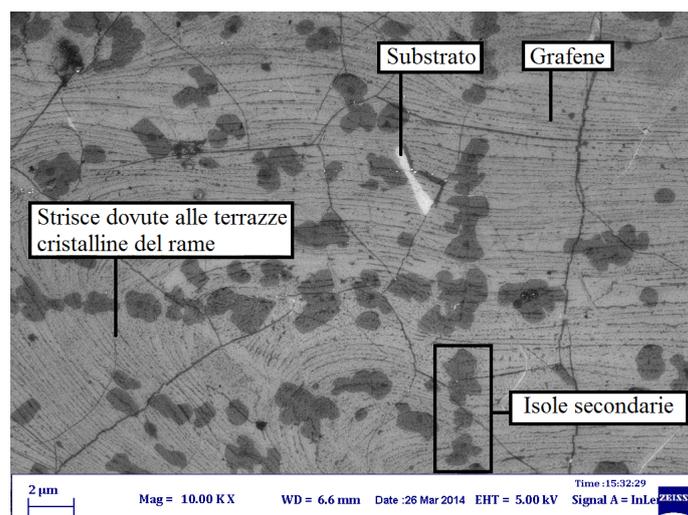
Nella figura 2.28 è mostrata un'immagine SEM della superficie di uno dei campioni che hanno subito un trattamento in acetone caldo (50 °C) di 5min. Possiamo vedere dall'immagine come vari residui di polimero siano rimasti sulla superficie. In figura 2.29 vediamo invece un'immagine SEM di una zona della superficie di uno dei campioni rimasti in immersione nell'acetone a temperatura ambiente per due ore e mezza. La superficie del grafene risulta decisamente più pulita, senza presenza di residui di polimero. Le immagini ovviamente risultano coprire zone relativamente piccole dei campioni ma sono rappresentative della differenza rilevata tra i campioni che hanno subito i due trattamenti.

L'immersione in acetone a temperatura ambiente tempo di due ore e mezza è risultato sufficiente per la rimozione del polimero ma vista la semplicità del procedimento è possibile lasciare il campione un tempo maggiore, avendo cura di cambiare il solvente dopo un certo tempo. La scelta dell'acetone a temperatura ambiente risulta quindi una scelta di comodo, che garantisce una minore danneggiamento delle membrane di grafene ed allo stesso tempo non inficia in maniera significativa la pulizia finale della superficie.

Un altro metodo che prevede l'utilizzo di vapori di acetone, che a contatto con la superficie del campione si raffreddano immediatamente, condensando. Questo metodo è efficace, ma la necessità di sostituire l'acetone ogni volta che esso evapora completamente, che d'altronde vale anche per l'immersione in acetone caldo, è limitante a livello di tempistiche.



**Figura 2.28:** Immagine delle superficie di uno dei campioni trattati in acetone caldo (50 °C).



**Figura 2.29:** Immagine delle superficie di uno dei campioni trattati in acetone a temperatura ambiente (25-30 °C).

Il tema della pulizia della superficie è uno dei temi fondamentali nel campo della produzione e integrazione tecnologica del grafene, in quanto essendo un materiale bi-dimensionale per natura, eventuali molecole adsorbite possono modificarne in maniera sostanziale le proprietà elettroniche [Pirkle et al., 2011, Chan et al., 2012].

Sono presenti in letteratura articoli che mostrano come lo scattering estrinseco, cioè quello dovuto fattori non presenti nel materiale puro, dovuto quindi a impurità, molecole

adsorbite ecc., dominano le proprietà dei dispositivi che contengono grafene CVD e sono riportati dati che presentano cicli di isteresi voltaggio corrente [Lee et al., 2011]. L'isteresi mostra come le impurità adsorbite alla superficie siano desorbite nel momento in cui il grafene è attraversato da una corrente.

La presenza di PMMA sulla superficie risulta quindi essere problematica se si vuole integrare il grafene in dispositivi che lo utilizzino come elemento fondamentale. La rimozione del PMMA non può essere completata tramite le tecniche di pulizia proprie della microtecnologia del silicio, che risultano molto aggressive per il grafene ed è quindi necessario sviluppare dei metodi alternativi di pulizia. Quelli ad oggi più efficaci risultano quelli che prevedono uno o più trattamenti termici a temperatura elevata detti *annealing*.

Gli *annealing* classici sono effettuati in ambiente riducente come ad esempio  $H_2/N_2$ ,  $H_2/Ar$  oppure in vuoto. L'idea di fondo è quella di fare desorbire le eventuali contaminazioni fornendo energia termica al campione. L'ideale è trovare un *annealing* che consenta di ottenere come prodotto finale solamente la membrana di grafene senza però modificarne la struttura tramite la creazione di difetti e senza variarne il comportamento elettrico, ad esempio introducendo un *doping* di elettroni o lacune. Un strato di 1-2 nanometri di PMMA residuo, contribuisce con un leggero doping di tipo p [Pirkle et al., 2011], e a differenza di quanto si potrebbe immaginare non è così semplice rimuoverlo.

Una delle metodologie è quella che prevede un riscaldamento in aria a 250 °C seguito da un annealing in atmosfera riducente mista  $H_2/Ar$  [Lin et al., 2011]. L'annealing in aria però, pur fornendo un buon grado di pulizia, risulta favorire la creazione di difetti reticolari. L'annealing solo in  $H_2/Ar$ , sempre proposto dagli autori, non crea difetti reticolari ma lascia una quantità di residui elevata.

Una seconda procedura è quella che prevede una atmosfera ossidante [Gong et al., 2013]. Gli autori mostrano come un annealing in anidride carbonica  $CO_2$  sia efficace nella rimozione del PMMA. L'ambiente ossidante porta alla rottura dei legami C=C nei residui deidrogenati di PMMA, che oltre i 200 °C risultano essere sostanzialmente costituiti da carbonio. La scelta della temperatura è fondamentale, infatti un'atmosfera ossidante potrebbe intaccare la struttura cristallina del grafene sottostante. La temperatura proposta dagli autori su basi sperimentali è di 500 °C. Altre possibilità sono l'annealing in vuoto, ad esempio due ore a 350 °C [Kumar et al., 2013], e l'uso di una forte corrente elettrica che attraversi la membrana di grafene [Moser et al., 2007]. Quest'ultimo metodo potrebbe essere utilizzato nel dispositivo ultimato, come ulteriore passaggio finale di pulizia.

Durante l'attività sperimentale, a valle della ricerca bibliografica sui possibili annealing per la pulizia del grafene, si è utilizzato un annealing in aria a 400 °C, con buoni risultati, che saranno presentati nel terzo capitolo, per quanto riguarda la rimozione di residui carboniosi dovuti al *fotorezist* usato nelle procedure di patterning. L'annealing risulta quindi uno strumento molto utile, se non indispensabile, per l'integrazione tecnologica del grafene.



---

### Integrazione tecnologica del grafene

---

*In questo terzo capitolo vengono presentati i risultati ottenuti durante l'attività di tesi per quanto concerne l'integrazione tecnologica del grafene. In prima battuta sarà presentato il filo logico sotteso alla scelta dei test di laboratorio e allo sviluppo delle metodologie di lavoro finalizzate all'integrazione del grafene in processi tecnologici, sarà inoltre spiegata la scelta dell'etching in ossigeno delle membrane. Successivamente si entrerà nel merito della procedura di etching e di come essa sia stata trasportata nella realtà del laboratorio dell'IMM sfruttando il plasma cleaner come strumento per l'attacco del grafene (definizione dei tempi ecc.). La parte centrale del capitolo sarà dedicata alla descrizione dell'attività sperimentale che ha portato alla realizzazione di pattern di grafene su scala micrometrica su substrati di Si/SiO<sub>2</sub>, ponendo l'accento sulle difficoltà emerse e sulle soluzioni adottate per raggiungere i risultati desiderati.*

*La definizione di una procedura efficace di patterning del grafene è stata un passaggio fondamentale in vista della creazione di dispositivi per la misura delle proprietà termiche e termoelettriche del grafene, integrato tecnologicamente su scala micrometrica. Questi dispositivi, la cui realizzazione è ancora in itinere, permetteranno lo studio del materiale grafene in condizioni di utilizzo reali, al fine di sfruttarne su grande scala le particolari proprietà.*

#### **3.1 Integrazione con la tecnologia del silicio**

Nel primo capitolo sono state illustrate la struttura cristallina ed elettronica del grafene e le particolari proprietà fisiche e chimiche che ne derivano. La conducibilità elettrica

e termica, l'elevata resistenza meccanica unite alla trasparenza e alla flessibilità ne fanno un materiale competitivo, sul piano teorico, con molti materiali che nei propri campi applicativi sono considerati eccellenti.

Il filo conduttore dell'attività di tesi è stato lo studio e l'ottimizzazione dell'integrazione del grafene nei *processi reali* propri della microelettronica del silicio, dove con *processi reali* si intendono processi e tecnologie consolidati per lo sviluppo e la realizzazione di dispositivi, e sono da intendersi in contrapposizione allo studio del grafene in condizioni specifiche, scelte in maniera opportuna in ogni esperimento, che consentono di isolare proprietà, che seppur interessanti, non risultano sfruttabili quando queste condizioni vengono a mancare.

Esempi di condizioni particolari sono quelle di vuoto spinto, bassissime temperature, oppure la scelta di *flakes* di elevata uniformità e purezza, difficilmente riproducibili su larga scala in ambito applicativo. L'uso del grafene su grande scala, nell'elettronica come nella sensoristica, richiede di mettere davanti alle proprietà sensazionali del materiale, le necessità ed i vincoli legate ai processi tecnologici consolidati per la realizzazione di dispositivi, arrivando anche, in alcuni casi, a compromessi a livello prestazionale che possono però essere più che sufficienti per avere una grande ricaduta sull'industria e sulla società.

Nel secondo capitolo sono emerse alcune tematiche interessanti riguardanti la crescita, il trasferimento e la pulizia del grafene. Se da una parte abbiamo visto che alcuni laboratori o alcune aziende sono molto avanti nella produzione del grafene CVD, sintetizzandone addirittura rotoli lunghi vari metri (Sony ad esempio [Kobayashi et al., 2013]), dall'altra il controllo dei parametri di sintesi, la facilità di caratterizzazione delle membrane e la rimozione delle contaminazioni sono tutti aspetti non ancora completamente consolidati, che rendono il grafene stesso in buona parte ancora non pronto per un passaggio a livello industriale.

L'attività sperimentale di *patterning* del grafene, presentata in questo terzo capitolo, è stata portata avanti nell'ottica dell'integrazione con i *processi reali* di cui si è detto. Nel nostro caso ciò ha significato misurarsi con la tecnologia di microlavorazione del silicio, che ha vincoli e necessità ben precise, in maniera tale da rendere possibile l'ingresso del grafene nella linea tecnologica.

I processi tecnologici avvengono generalmente in *camera pulita* (detta anche *camera bianca*), un laboratorio nel quale è presente un sistema di purificazione e circolazione for-

zata dell'aria che consente di mantenere il numero di microparticelle con dimensioni sotto i  $0.5\mu m$  sotto una soglia prestabilita. Operare camera pulita è necessario per moltissimi processi di microtecnologia che verrebbero inficiati dalla presenza di impurità nell'aria, che risulterebbero avere dimensioni superiori a quelle degli stessi dispositivi.

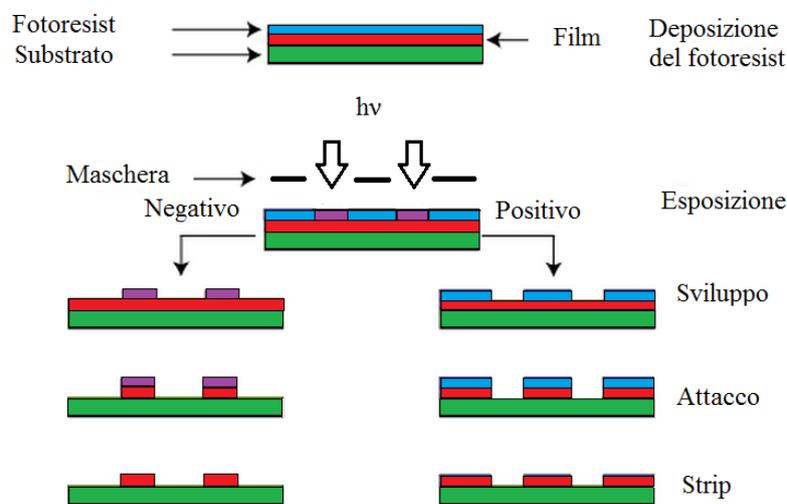
I processi legati alla microtecnologia necessitano inoltre della totale assenza di impurità metalliche, in quanto contaminazioni contenenti Fe, Cu, Ni e altri metalli che hanno una grande diffusività nel silicio, specie durante i trattamenti termici, possono contaminare inavvertitamente altri processi, in particolare quelli che richiedono la diffusione di droganti nel silicio, come le tecnologie MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) per diodi e transistors, inficiandone anche completamente il funzionamento..

Le prime prove di *patterning*, descritte all'inizio della prossima sezione, hanno rispecchiato da una parte l'esigenza di prendere confidenza con la strumentazione, in particolare il *plasma cleaner* (strumento che nasce come soluzione per la pulizia dei campioni SEM e TEM) usato per gli etching in ossigeno, dall'altra l'esigenza di preservare la linea tecnologica in camera pulita da possibili contaminazioni.

Il *patterning* del grafene è stato realizzato, al di là delle prove preliminari, affiancando all'etching in ossigeno lo strumento della *fotolitografia* (figura 3.1), una tecnica che consiste

- nella deposizione di un fotoresist, cioè di un materiale polimerico fotosensibile
- nella fotospesizione di alcune zone attraverso l'uso di una maschera che lascia esposte alcune parti della superficie del fotoresist e ne protegge altre
- nella rimozione selettiva del fotoresist tramite una soluzione di sviluppo.

Il fotoresist si distingue in *positivo* e *negativo*: nel primo caso la parte rimossa dallo sviluppo sarà quella esposta alla luce e non protetta dalla maschera, nel secondo avverrà invece il contrario, e sarà la parte non esposta e protetta dalla maschera a venire rimossa. Per i processi descritti nel seguito si farà sempre riferimento ad un fotoresist positivo. Le parti esposte sono le stesse che si vogliono attaccare successivamente. L'idea è quindi quella di creare, tramite la fotolitografia, una maschera polimerica sulla superficie di una membrana di grafene, esporre il campione ad un plasma d'ossigeno che attacchi selettivamente il grafene e infine rimuovere il polimero.



**Figura 3.1:** L'immagine mostra schematicamente processo classico di fotolitografia, distinguendo i resist positivi da quelli negativi.

## 3.2 Fotolitografia e patterning del grafene

### 3.2.1 Plasma cleaner, etching in ossigeno

Le membrane di grafene prodotte per CVD generalmente hanno dimensioni laterali di alcuni centimetri. É evidente la necessità di una procedura che modelli le membrane di grafene trasferite su  $Si/SiO_2$  secondo geometrie *ad hoc* su scala micrometrica affinché esso possa essere implementato in dispositivi di quelle dimensioni. La fotolitografia, come abbiamo visto, consente la definizione di *pattern* tramite la deposizione, l'esposizione e lo sviluppo di un fotoresist.

Le metodologie classiche di etching di un materiale si dividono in due classi: quella effettuata tramite l'utilizzo di gas reattivi, ioni accelerati ecc., detta *dry etching*, a cui appartiene l'etching in ossigeno, e quella che utilizza attacchi in fase liquida, come acidi e basi, detta *wet etching*. La scelta dell'etching in ossigeno è stata dettata dall'alta reattività del grafene con l'ossigeno, a fronte di una resistenza ad acidi e basi molto forte, e alle caratteristiche intrinseche degli etching di tipo *dry*. Un altro punto a favore dell'etching in ossigeno è stato il fallimento di alcune prove con attacchi *wet*. Nello specifico, l'adesione del grafene al substrato è un parametro fondamentale per la buona riuscita dei *pattern*, ma durante le prove etching di tipo *wet*, che non verranno riportate nella presente tesi, si è osservato come le membrane si distaccassero dalla superficie, mostrando come l'ade-

sione delle membrane non fosse sufficiente a resistere agli attacchi, e portando quindi la scelta in modo univoco su etching di tipo dry.

L'etching in ossigeno è già stato utilizzato da alcuni gruppi di ricerca per il *patterning* del grafene. Questi gruppi pur mantenendo come costante l'utilizzo dell'ossigeno come etcher hanno utilizzato strategie differenti per quanto riguarda invece il tipo maschera: metallica nel caso del gruppo di Kumar [Kumar et al., 2011], in PDMS in quello del gruppo di Liu [Liu et al., 2010]. L'approccio tramite la *soft lithography* (cioè senza l'uso di fotoresist) rappresenta una ulteriore alternativa tra quelle presenti in letteratura. [Liu et al., 2010]. Ognuno di questi metodi presenta vantaggi e svantaggi per i quali si rimanda agli articoli. Il nostro lavoro si è spinto in una direzione simile ma è risultato differente sotto molti aspetti: il processo è stato adattato per consentire l'utilizzo di un fotoresist specifico, l'HPR 504<sup>1</sup>, che è già largamente utilizzato nella linea tecnologica dell'IMM, e più in generale si è cercato di seguire completamente richieste e vincoli propri della filiera tecnologica in maniera da rendere possibile già nei prossimi mesi la produzione dei dispositivi.

L'attacco in ossigeno è stato effettuato nel *plasma cleaner* Fischione 1020<sup>2</sup>, presente in laboratorio, solitamente dedicato alla pulizia dei campioni SEM e TEM dalle contaminazioni carboniose [Isabell et al., 1999]. Esso è alimentato con una miscela fissa di argon e ossigeno, rispettivamente al 75% e al 25%. L'argon è miscelato all'ossigeno in quanto è inerte e ha una bassa energia di ionizzazione. Il plasma cleaner è mostrato in figura 3.2, mentre in figura 3.3 è mostrata una sezione longitudinale che ne illustra il funzionamento.

Lo strumento è costituito da due camere cilindriche comunicanti tra loro che svolgono funzioni differenti. La prima, realizzata in quarzo e attorno alla quale è posta un'antenna ad alta frequenza, è quella nella quale si ha la trasformazione dei gas immessi in un plasma: un campo elettromagnetico oscillante (13.56 MHz) fornisce agli elettroni esterni degli atomi di argon l'energia sufficiente per la ionizzazione, gli elettroni successivamente sono accelerati a velocità elevate e vanno a scindere i legami delle molecole di ossigeno.

Una volta prodotto il plasma i gas reattivi sono trasportati dalla prima alla seconda camera. Questa, costruita in acciaio inox, è adibita alla pulizia dei campioni, che posso-

---

<sup>1</sup>Data sheet all'indirizzo

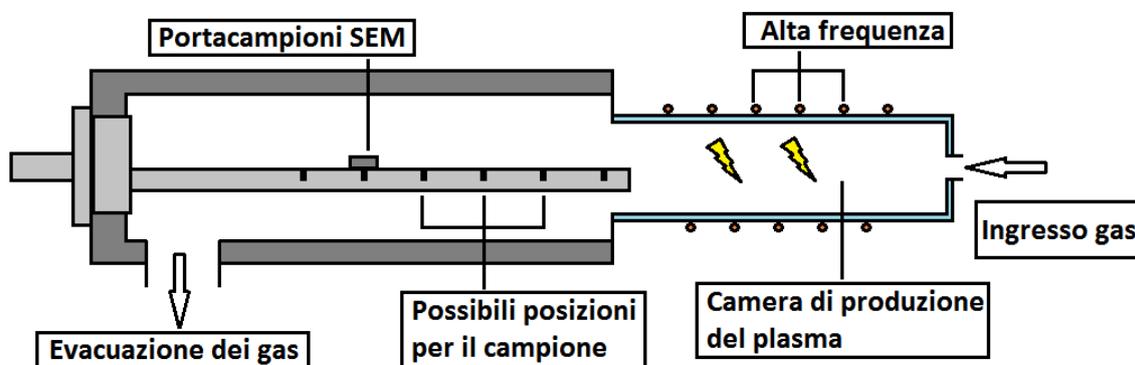
[http://people.rit.edu/deeemc/reference\\_13/fotoresists/HPR-504%20Data%20Sheet.pdf](http://people.rit.edu/deeemc/reference_13/fotoresists/HPR-504%20Data%20Sheet.pdf)

<sup>2</sup>Informazioni sul plasma cleaner Fischione 1020 all'indirizzo

<http://www.fischione.com/products/contamination-solutions/model-1020-plasma-cleaner>



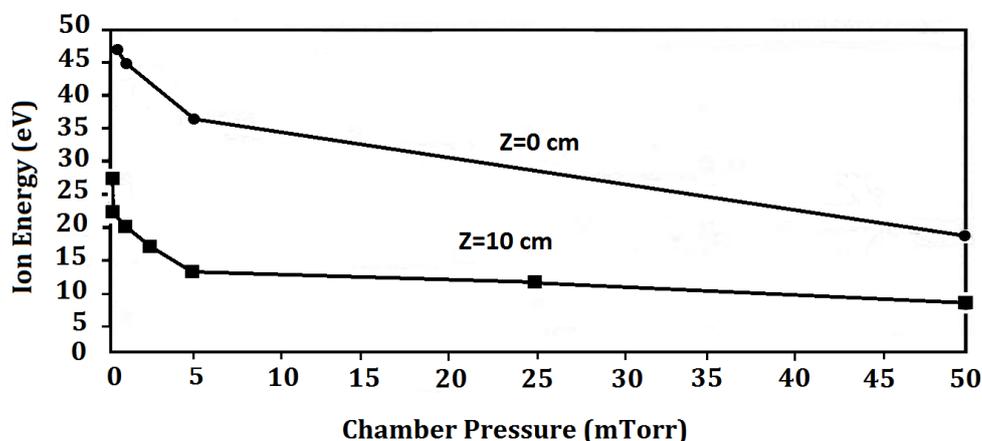
**Figura 3.2:** L'immagine mostra il plasma cleaner Fischione 1020 utilizzato per l'etching in ossigeno del grafene.



**Figura 3.3:** Sezione del plasma cleaner Fischione 1020. Partendo da destra abbiamo la camera in quarzo nella quale viene prodotto il plasma tramite l'applicazione di un campo oscillante. A sinistra è mostrata la camera dove avviene la pulizia del campione. Si notino sia la zona d'ingresso dei gas sia quella di uscita e che il campione può essere posizionato a varie distanze dalla zona di produzione del plasma.

no essere posizionati a varie distanze dalla zona di formazione dei gas reattivi tramite un apposito portacampioni su cui possono essere fissati direttamente i supporti usati al SEM.

Gli ioni del plasma incidono sulla superficie del campione con energie inferiori a  $12\text{eV}$ , che è in generale al di sotto della soglia di sputtering. In figura 3.4 sono riportati i valori dell'energia degli ioni in funzione della pressione di esercizio della camera per posizioni corrispondenti al centro dell'antenna ad alta frequenza ( $z=0$ ) e a quelle standard di utilizzo per la pulizia dei campioni ( $z=10$ ). La pressione di esercizio è generalmente  $5 - 50\text{mTorr}$ . È presente un sistema di pompaggio che ha sia il compito di portare in vuoto le camere, sia di evacuare i gas prodotti durante il processo.



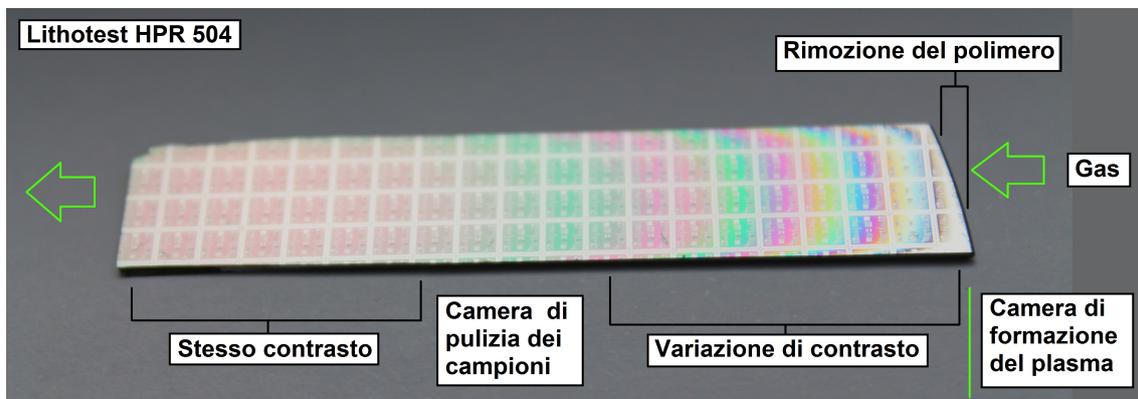
**Figura 3.4:** Energia degli ioni in funzione della pressione di esercizio della camera per posizioni corrispondenti al centro dell'antenna ad alta frequenza ( $z=0$ ) e a quelle standard di utilizzo per la pulizia dei campioni ( $z=10$ ). La pressione di esercizio è generalmente 5 – 50 mTorr. [Isabell et al., 1999]

I radicali di ossigeno che si formano all'interno del plasma cleaner sono estremamente reattivi, ossidano il grafene a partire dai difetti reticolari e dai bordi di grano e, come vedremo, consentono la rimozione del grafene esposto in tempi brevi. Se il campione viene posto al centro della camera principale i tempi di attacco sono inferiori ai 4 minuti.

Dopo che alcuni test hanno mostrato come, dopo pochi minuti di trattamento, vi fosse una totale rimozione della maschera polimerica quando il campione veniva posto in prossimità della camera di formazione del plasma, si è scelto di posizionare i campioni successivi, che andremo a descrivere nel dettaglio, al centro della camera principale. In questo caso, come vedremo nel seguito, il polimero è attaccato dall'ossigeno in maniera superficiale, permettendo quindi la definizione del *pattern* di grafene sottostante.

Mostriamo in figura 3.5 uno dei campioni che è servito a determinare la posizione più idonea al *patterning* del grafene. Il campione è costituito da un substrato di  $Si/SiO_2$  sul quale è stata litografata la stessa maschera in HPR usata durante i test di *patterning*.

Il campione, lungo circa 5 cm, è stato posto a filo con l'estremità più avanzata del portacampioni per il plasma cleaner, sostanzialmente andando dal centro della camera principale (estremità sinistra) al limite di separazione tra la camera principale e quella in cui si forma il plasma d'ossigeno e argon (estremità destra). Notiamo come il polimero sia stato rimosso totalmente dell'estremità destra e presenti una variazione netta di contrasto



**Figura 3.5:** In figura è mostrato un campione costituito da un substrato di  $Si/SiO_2$  sul quale è stata litografata la stessa maschera in HPR usata durante i test di patterning. Il campione, lungo circa 5cm, è stato posto a filo con l'estremità più avanzata del portacampioni per il plasma cleaner. L'estremità a destra del campione era quindi al limite di separazione tra la camera principale e quella in cui si forma il plasma d'ossigeno e argon. Notiamo come il polimero sia stato rimosso totalmente dell'estremità destra. Il polimero presenta una variazione netta di contrasto da destra a sinistra, cioè allontanandosi dalla zona di formazione del plasma, fino a raggiungere un contrasto sostanzialmente uniforme sulla sinistra.

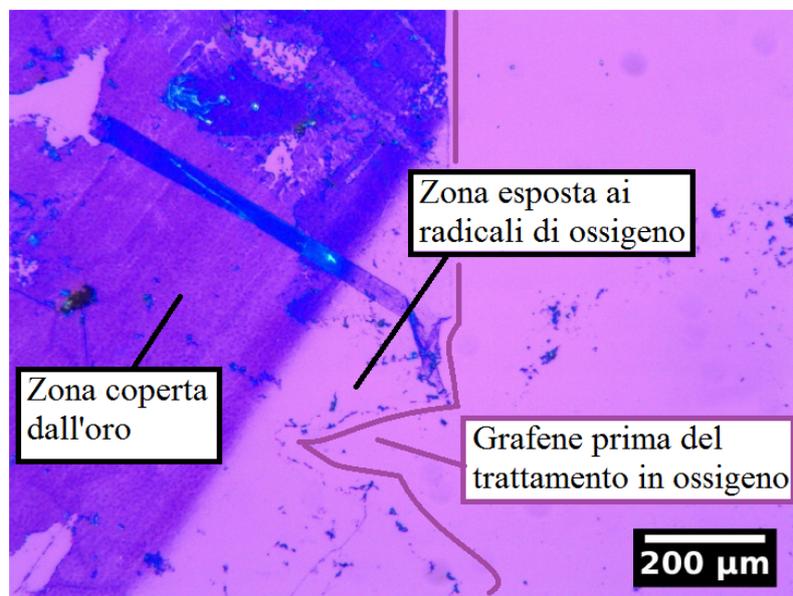
da destra a sinistra dalla zona di formazione del plasma verso il centro della camera principale, fino a raggiungere un contrasto sostanzialmente uniforme sulla sinistra.

Si è quindi scelto di operare al centro della camera principale, evitando la zona in cui si hanno effetti non uniformi su tutto il campione.

### 3.2.2 Procedura di patterning

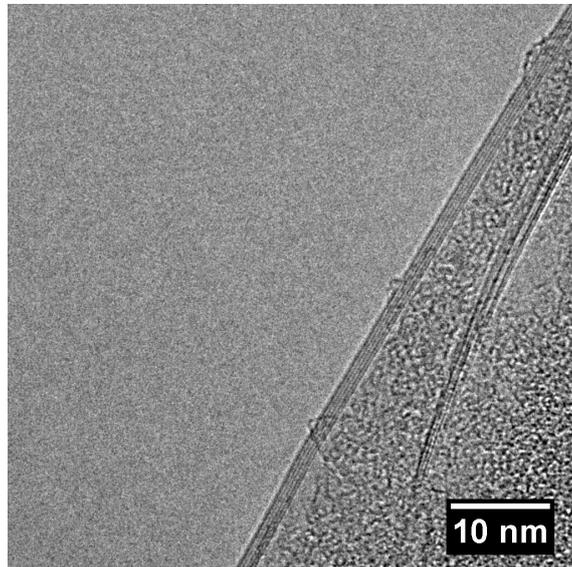
La fotolitografia consente di ottenere una mascheratura selettiva della superficie, l'attacco in ossigeno fornisce un metodo per la rimozione del grafene con prodotti residui di tipo gassoso (principalmente anidride carbonica). L'attività sperimentale è iniziata con alcune prove di *etching* del grafene nelle quali è stato possibile valutare le tempistiche di attacco. Per fare questo sono stati preparati alcuni campioni di grafene su  $Si/SiO_2$  sui quali è stato depositato uno strato d'oro tramite sputtering, in modo da mascherare una zona della membrana dall'attacco dell'ossigeno. Per avere un confronto tra la zona esposta e quella rimasta protetta si è proceduto ad eliminare, a posteriori del trattamento in ossigeno, lo strato d'oro tramite l'immersione del campione in acqua règia ( $HNO_3$  e  $3HCl$ ).

Tramite l'analisi al microscopio ottico si è quindi valutata l'efficacia dei radicali di ossigeno a tempi diversi, a partire da qualche secondo fino ad arrivare a 4 minuti (10sec, 30sec, 1min, 2min, 3min). L'etching risulta efficace già per tempi inferiori ai quattro minuti (1min). In figura 3.6 è riportata un'immagine al microscopio ottico di uno di questi campioni esposto per un tempo di 1min. Si può notare come la parte non protetta della membrana di grafene sia stata attaccata. In viola sono riportati i bordi iniziali della membrana, la linea netta di separazione tra la zona attaccata e quella non attaccata corrisponde al bordo della mascheratura d'oro. Le tempistiche migliori è stata valutata quella di 4 minuti, che consente una rimozione del grafene anche in zone in cui esso è ripiegato su sé stesso. Le tempistiche sono legate allo spessore delle membrane, che nel nostro caso sono mediamente multilayers con circa 5 strati.



**Figura 3.6:** Immagine al microscopio ottico di una membrana di grafene, della quale una parte è stata mascherata tramite la deposizione di uno strato d'oro, dopo l'esposizione ai radicali di ossigeno di 1 minuto.

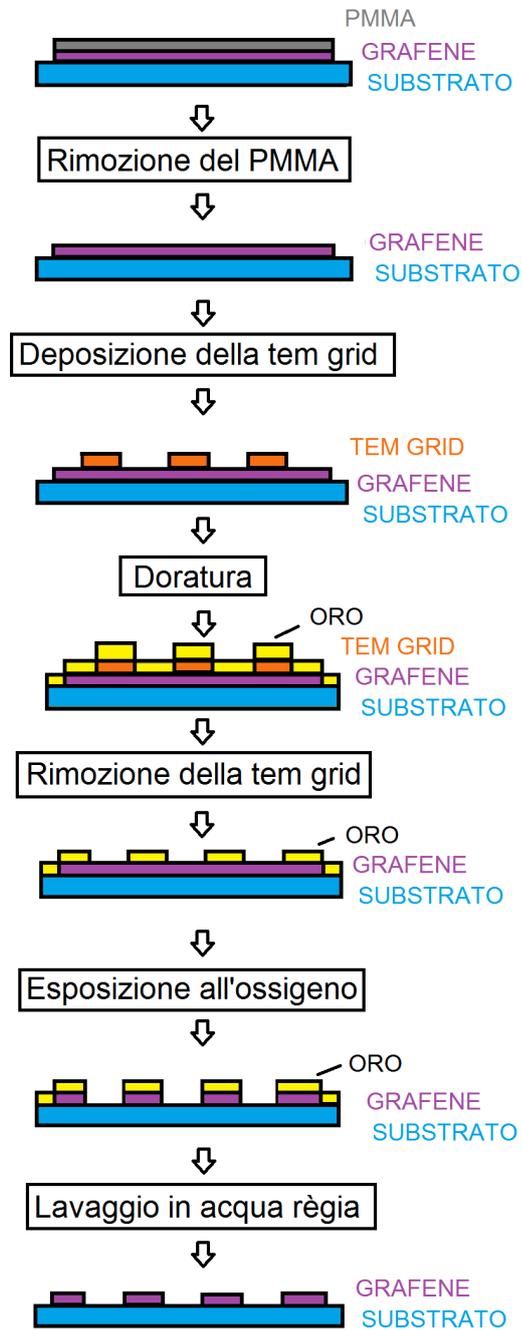
In questo caso la bontà del grafene è stata poi verificata tramite l'analisi TEM (figura 3.7) che ha mostrato un numero di medio di cinque layers.



**Figura 3.7:** *L'immagine TEM è rappresentativa della qualità media del grafene utilizzato. In particolare mostra il ripiegamento di un multilayer.*

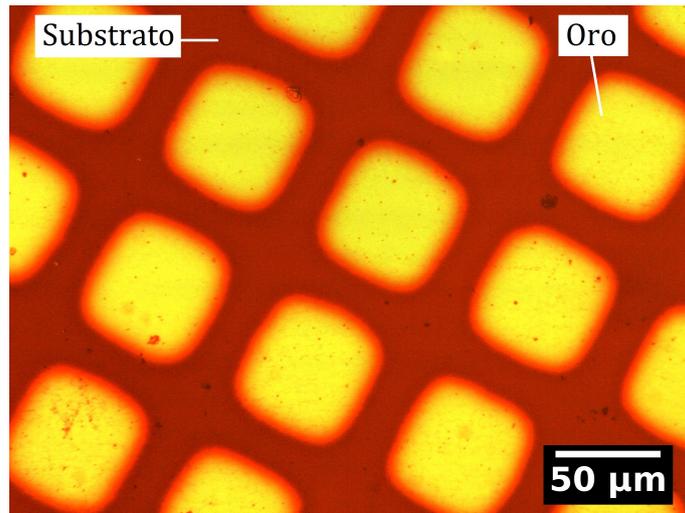
Il trasferimento ex novo di altre membrane ha consentito da una parte di verificare in maniera proficua le tempistiche di attacco del grafene, dall'altra di testare diversi altri parametri, ad esempio l'uso di una mascheratura ottenuta tramite *sputtering* di oro, che ha sfruttato i fori di alcune tem grid per definire le zone da mascherare per il *patterning* del grafene. Nello specifico i passaggi effettuati durante questi test di *patterning*, illustrati anche in figura 3.8, sono stati

- Trasferimento del grafene CVD su  $SiO_2$  e  $Si_3N_4$
- Rimozione del PMMA tramite acetone e isopropanolo
- Verifica iniziale della conducibilità del grafene
- Deposizione della maschera (tem grid senza film di carbonio a 75 e 300 fori)
- Adesione della tem grid tramite una goccia di isopropanolo
- Deposizione di un film d'oro tramite sputtering per un tempo di 4 minuti
- Rimozione meccanica della tem grid
- Trattamento in ossigeno nel plasma cleaner per un tempo di 4 minuti
- Rimozione del film d'oro tramite lavaggio in acqua règia ( $HNO_3$  e  $3HCl$ )
- Verifica finale della conducibilità del grafene

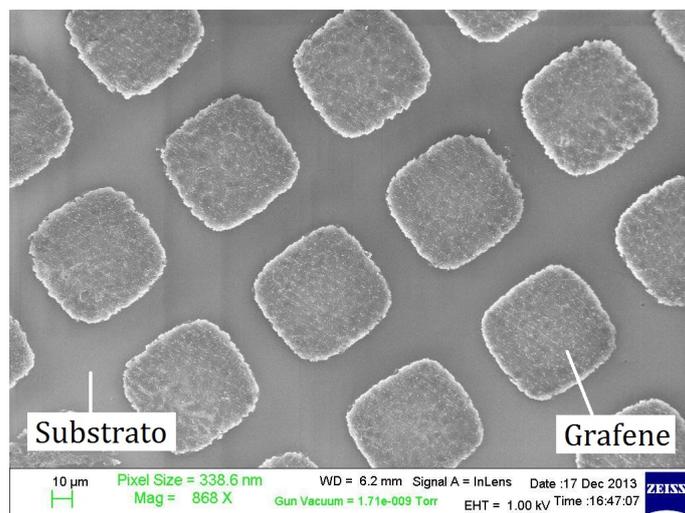


**Figura 3.8:** Procedura per le prove di patterning con mascheratura in oro.

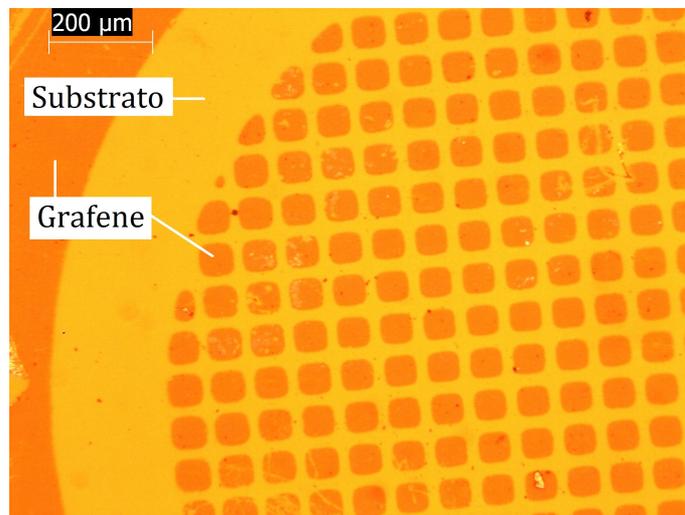
L'indicazione principale che si è ottenuta da queste prove è che l'etching avviene su scale micrometriche senza particolari problemi, con tempi inferiori ai quattro minuti. Tutto questo è ben dimostrato dalle immagini che seguono: in figura 3.9 è riportata un'immagine al microscopio ottico della mascheratura in oro, nella figura 3.10 un'immagine SEM del *pattern* in grafene mentre nella figura 3.11 è riportata un'immagine al microscopio ottico dello stesso *pattern*.



**Figura 3.9:** Immagine al microscopio ottico della maschera in oro ottenuta tramite sputtering per la verifica dell'etching del grafene.

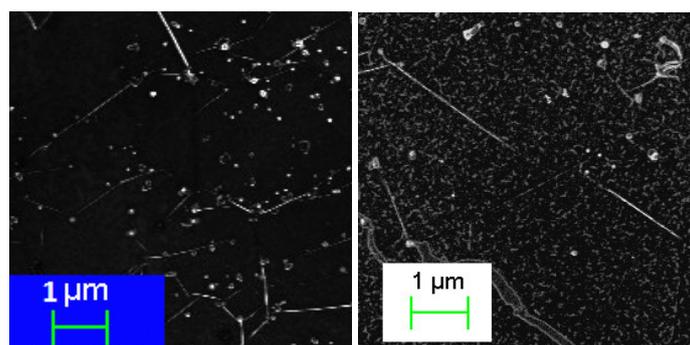


**Figura 3.10:** Immagine SEM del pattern di grafene ottenuto tramite la mascheratura in oro e l'attacco in ossigeno.



**Figura 3.11:** Immagine al microscopio ottico del pattern di grafene ottenuto tramite la mascheratura in oro e l'attacco in ossigeno.

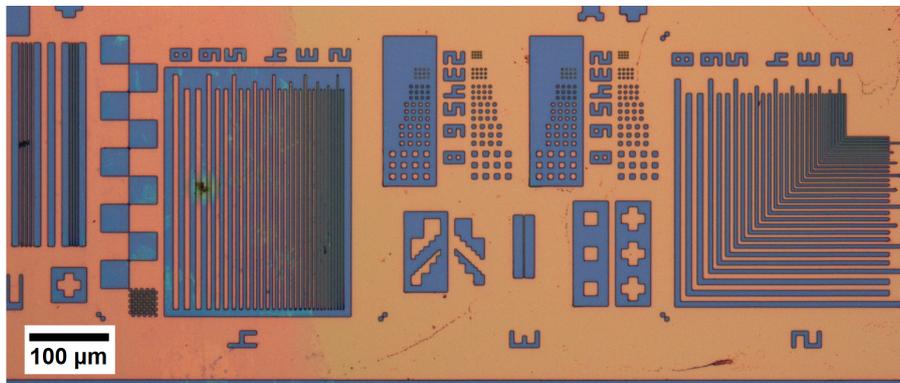
L'aumento della resistenza elettrica misurata a fine trattamento (circa due ordini di grandezza, da  $2 - 3K\Omega$  a  $200 - 500K\Omega$ , su distanze di qualche millimetro) ha dato indicazioni di come la deposizione e la successiva rimozione dell'oro non sia innocua. In aggiunta a questo, attraverso l'analisi SEM è stato possibile osservare la presenza di una grana fine sulla superficie del grafene, dovuta alla presenza di residui, come mostrato in figura 3.12. Con ogni probabilità è la presenza di questa contaminazione aggiunta la principale responsabile del significativo aumento della resistenza misurata.



**Figura 3.12:** A sinistra: immagine al microscopio ottico grafene prima a inizio processo. A destra: membrana di grafene dopo la rimozione dello strato d'oro: si notano dei residui che probabilmente sono i responsabili della variazione di resistenza rilevata.

Questi test preliminari sono stati portati avanti al di fuori della camera pulita prima di

tutto per preservare in questa prima fase la strumentazione specifica da possibili contaminazioni metalliche. I test successivi sono stati invece strutturati in modo da verificare la compatibilità dei processi con la fotolitografia. In vista dell'integrazione con dispositivi elettronici, come già evidenziato in precedenza, si è utilizzato come fotoresist l'HPR 504. Per la messa a punto del processo di fotolitografia vero e proprio si è fatto uso di una maschera di test detta *Lithotest*, già largamente utilizzata per altri processi litografici nelle linea tecnologica dell'IMM. Questa maschera, riportata in figura 3.13, è strutturata in maniera tale da produrre geometrie standard che consentono di giudicare l'efficacia della procedura di *patterning*: sono presenti linee parallele di spessori differenti, quadrati di varie dimensioni, fori di diametri variabili, etc etc.



**Figura 3.13:** Immagine al microscopio ottico grafene coperto dalla maschera di polimero (HPR 504) secondo le geometrie della *Lithotest*. Le zone in blu sono quelle dove il grafene è esposto, le altre sono coperte dal polimero.

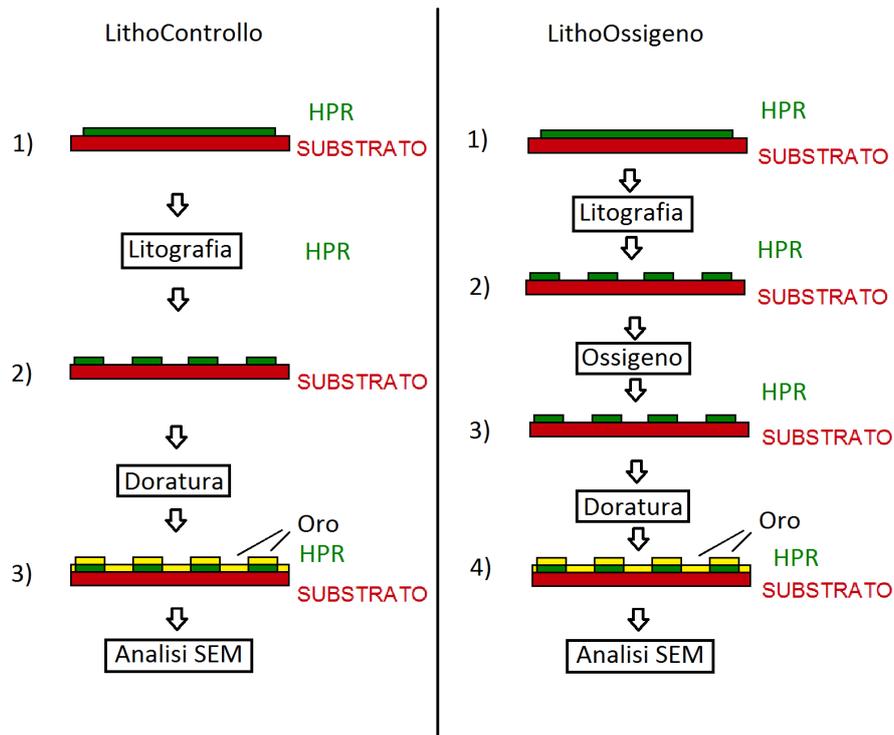
Sono state preparate due tipologie di campioni. La prima, per produrre il vero e proprio *pattern* di grafene, è costituita da substrati di  $Si/SiO_2$  su cui è stato trasferito il grafene e su cui è stata fotolitografata una maschera in HPR 504, dello spessore di  $1\mu m$ . I campioni CampioneAcetone e CampioneSviluppo, illustrati più avanti, sono di questo tipo.

La seconda tipologia di campioni è costituita da substrati sempre di  $Si/SiO_2$  sui quali è stata fotolitografata la stessa maschera dei precedenti campioni, sempre dello spessore di  $1\mu m$ , ma sui quali non è stato trasferito il grafene. Lo scopo di questi campioni era la verifica dell'effetto dei radicali d'ossigeno sul polimero. Sono quindi stati messi a confronto due campioni, uno sottoposto al trattamento nel plasma cleaner e uno di controllo, il primo sarà chiamato nel seguito LithoOssigeno il secondo LithoControllo. Quest'ultimi sono stati dorati prima dell'osservazione SEM in quanto il polimero non è di per se

conduttivo, e non può venire osservato al SEM tal quale. I campioni esposti all'ossigeno sono stati posti al centro della camera principale del plasma cleaner quindi non hanno avuto interazioni dirette con il plasma.

In tabella 3.1 sono riportati i principali trattamenti subiti dai quattro campioni principali: CampioneAcetone, CampioneSviluppo, LithoOssigeno e LithoControllo.

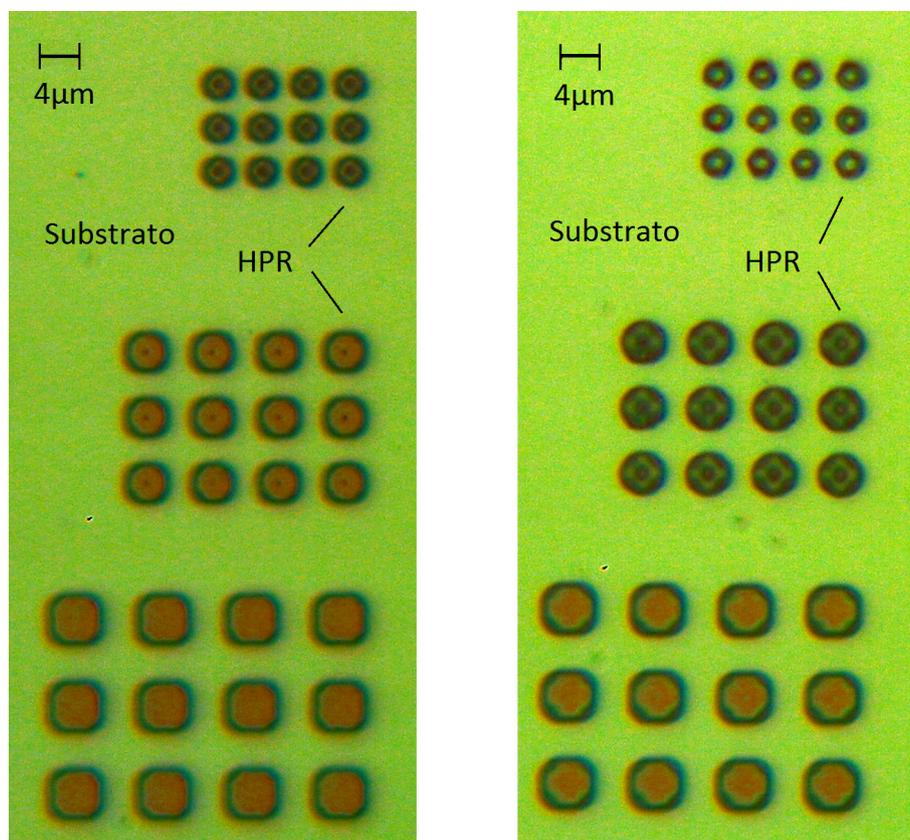
Iniziamo con l'analisi dei campioni della seconda tipologia della quale riportiamo il diagramma di flusso in figura 3.14. I campioni LithoControllo (non trattato in ossigeno) e LithoOssigeno (trattato in ossigeno per 4 min) sono stati preparati in maniera analoga a meno del trattamento nel plasma cleaner quindi le differenze morfologiche tra i due campioni si possono quindi ragionevolmente imputare solo all'effetto del plasma.



**Figura 3.14:** Diagramma di flusso dei campioni LithoControllo e LithoOssigeno, costituiti esclusivamente da uno strato di HPR su cui è stato fotolitografato il pattern Lithotest. I due campioni sono assolutamente analoghi, l'unica differenza è data dal fatto che il campione LithoOssigeno è stato trattato nel plasma cleaner per un tempo di 4 minuti.

I campioni sono stati analizzati in prima battuta al microscopio ottico. In figura 3.15 sono riportate le immagini di due zone equivalenti dei due campioni con solo l'HPR (Li-

thoOssigeno e LithoControllo), si nota come ci sia un consistente effetto dell'ossigeno sugli spot di HPR più piccoli (come indicato dalle frecce nella figura): l'ossigeno tende ad attaccare in maniera diversa gli spot a seconda della loro forma iniziale. Si nota anche come gli spot nei gruppi centrali, che hanno dimensioni di circa 4 micrometri, insieme a quelli in alto presentino una non uniformità del *pattern* nella zona centrale dovuta ad effetti di interferenza durante la litografia. Questi effetti di interferenza emergono in quanto le dimensioni caratteristiche degli spot di HPR sono confrontabili con quelle della lunghezza d'onda utilizzata per l'esposizione del polimero.



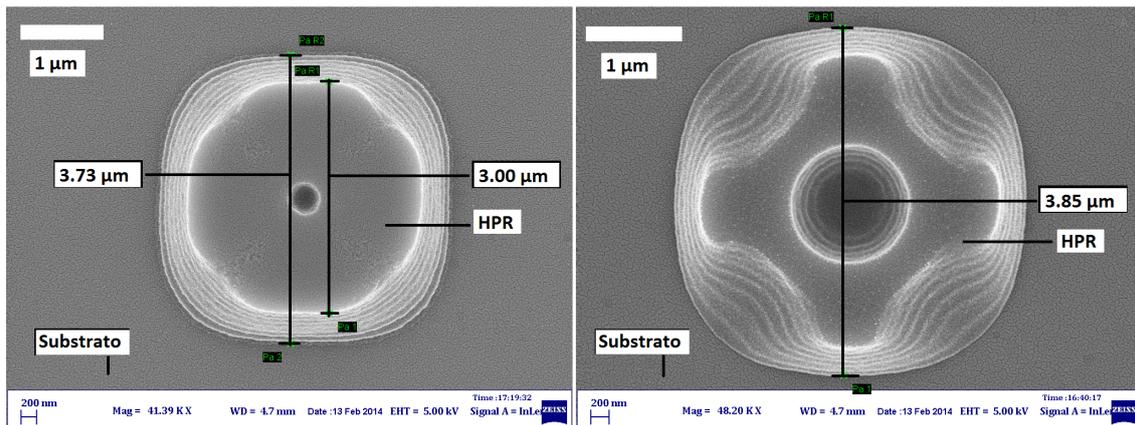
**Figura 3.15:** Immagini al microscopio ottico di due zone equivalenti dei campioni con solo l'HPR (LithoControllo a sinistra e LithoOssigeno a destra). Si nota come ci sia un consistente effetto dell'ossigeno sugli spot senza HPR più piccoli. L'ossigeno tende ad attaccare in maniera diversa a seconda della forma iniziale dello spot. Gli spot nei gruppi centrali hanno dimensioni di circa 4 micrometri, e insieme a quelli in alto, presentano una non uniformità del *pattern* nella zona centrale dovuto a effetti di interferenza durante la litografia.

Campione	Substrato	Trasferimento del grafene	Maschera in HPR	Esposizione all'ossigeno	Rimozione dell'HPR	Doratura
CampioneAcetone	$Si/SiO_2$	Sì	Sì	4 min	Acetone caldo	No
CampioneSviluppo	$Si/SiO_2$	Sì	Sì	4 min	Sviluppo	No
LithoOssigeno	$Si/SiO_2$	No	Sì	4 min	No	Sì
LithoControllo	$Si/SiO_2$	No	Sì	No	No	Sì

**Tabella 3.1:** In tabella sono riportati alcuni dei trattamenti subiti dai campioni.

Successivamente si è studiata la variazione morfologica del *pattern* di HPR tramite la microscopia SEM. Ci si è focalizzati sulla forma degli spot di HPR, su quella dei fori nell'HPR, sulla larghezza e sul profilo delle strisce presenti nella Lithotest.

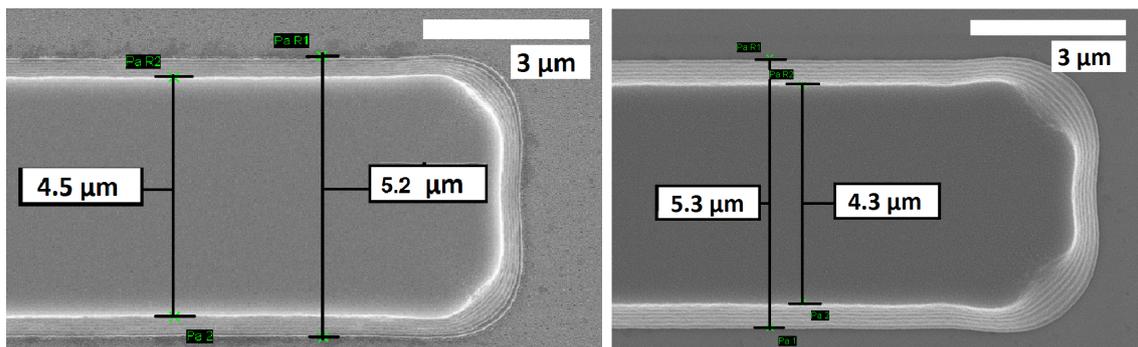
In figura 3.16 sono riportate le immagini SEM di due spot analoghi appartenenti ai campioni LithoControllo e LithoOssigeno. Notiamo come lo spot di HPR nella prima immagine abbia una forma circolare e una piccola concavità al centro. Nella seconda immagine è mostrato uno spot analogo al primo ma che ha subito il trattamento in ossigeno, in questo caso il diametro alla base dello spot resta sostanzialmente lo stesso, con una differenza dell'ordine del decimo di micron, mentre si osserva come la parte superiore ed i lati dello spot siano stati attaccati in modo non uniforme e come la forma dello spot sia cambiata in modo significativo. Questo attacco non isotropo potrebbe essere un problema nella procedura di *patterning* vero e proprio a va tenuto in qualche modo presente.



**Figura 3.16:** A sinistra: spot di HPR del campione LithoControllo, esclusivamente dorato per l'osservazione SEM. A destra: spot di HPR del campione LithoOssigeno trattato in ossigeno per un tempo di 4min. Si nota un attacco del plasma d'ossigeno in qualche modo proporzionale alla superficie esposta, quindi con un attacco preferenziale per le parti concave e convesse. Si nota in entrambi una concavità al centro dello spot dovuta a fenomeni di interferenza durante la litografia, nel campione trattato in ossigeno è enfatizzata dall'attacco. Il foro centrale che si viene a formare rappresenta un problema, in quanto limita la risoluzione del processo di etching e può rischiare di diventare passante, alterando completamente la geometria del processo di etching.

In figura 3.17 lo stesso confronto pre e post trattamento in ossigeno è fatto per una striscia di HPR. Vale, anche se in maniera meno evidente, quello che si è detto per gli spot di HPR. La superficie superiore e le zone inizialmente concave sono state attaccate in maniera più decisa dall'ossigeno. In questo caso l'effetto dell'attacco in ossigeno in-

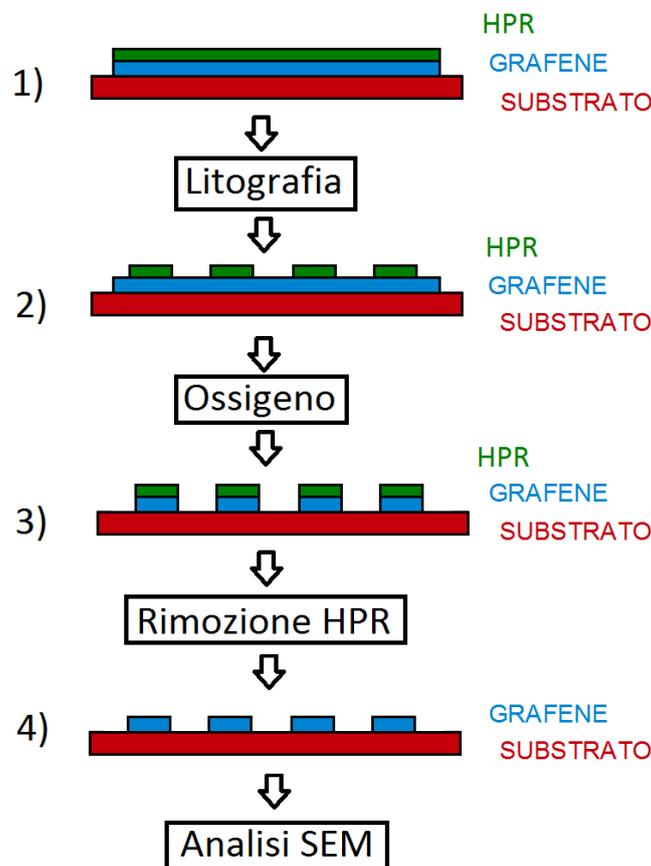
fluenza comunque poco le dimensioni della striscia, come si osserva bene dalle misure riportate in figura: la dimensione alla base e quella della parte superiore della striscia di HPR variano rispettivamente di un decimo e due decimi di micron. Si può comunque confermare in qualche modo un attacco più significativo della parte superiore delle strutture di HPR.



**Figura 3.17:** A sinistra: striscia di HPR del campione LithoControllo, esclusivamente dorato per l'osservazione SEM. A destra: striscia di HPR del campione LithoOssigeno trattato in ossigeno per un tempo di 4 min. Si nota un attacco del plasma d'ossigeno in qualche modo proporzionale alla superficie esposta, quindi con un attacco preferenziale per le parti concave e convesse. Le dimensioni trasversali alla base sono sostanzialmente le stesse: la differenza è dell'ordine del decimo di micrometro. Le dimensioni trasversali sulla superficie differiscono di due decimi di micrometro. Questa variazione è consistente con le altre osservazioni fatte.

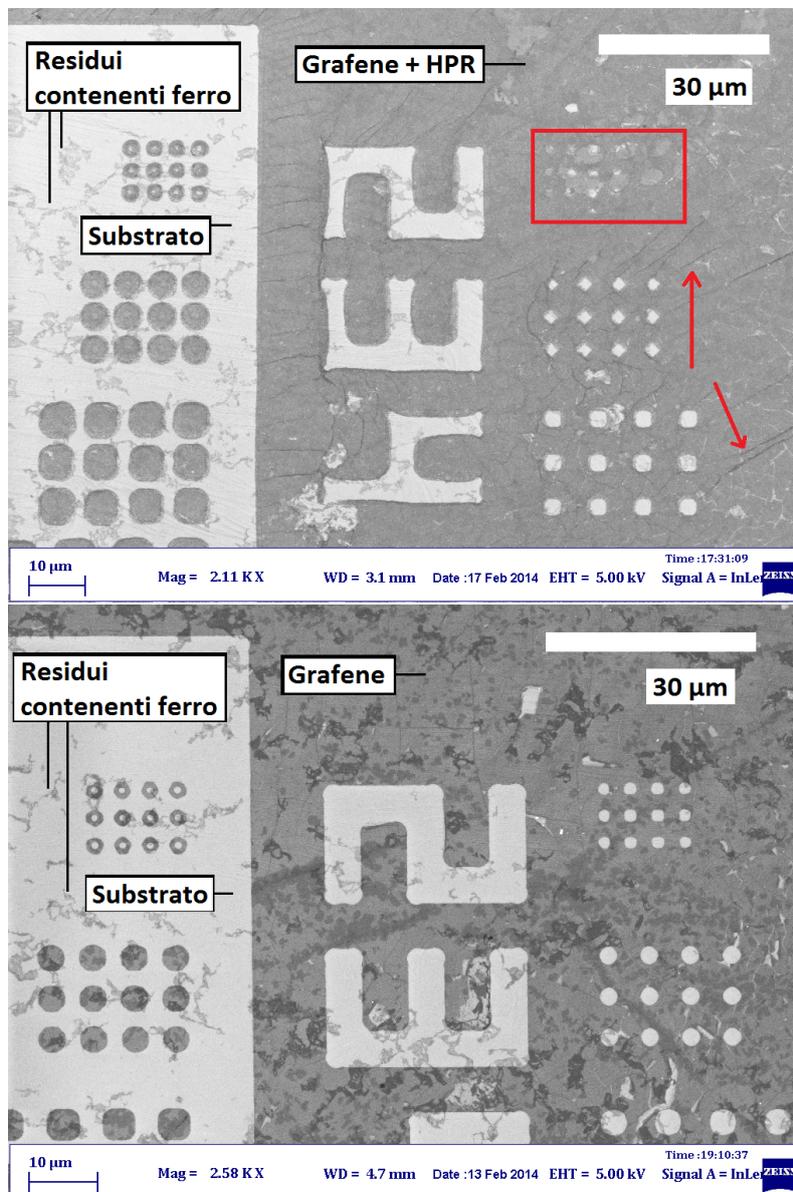
Passiamo alla presentazione dei risultati ottenuti invece per i campioni di test per il pattern del grafene. In figura 3.18 è riportato il diagramma di flusso della procedura di trattamento di questi campioni. I campioni significativi sono sostanzialmente due, che chiamiamo CampioneAcetone e CampioneSviluppo, nomi che si riferiscono chiaramente alla parte finale del trattamento, costituita dalla rimozione del polimero rispettivamente con l'acetone e con la soluzione di sviluppo in principio dedicata all'HPR. I campioni sono stati trattati nel plasma cleaner per un tempo di 4 minuti, che come si era visto nei test preliminari era sufficiente ad ottenere un etching completo del grafene esposto. I campioni sono stati posizionati al centro della camera principale del plasma cleaner, in quanto s'era stato verificato in precedenza come i campioni posti in posizione avanzata nel plasma cleaner risultassero subire un attacco eccessivo e non omogeneo a causa della troppa vicinanza alla zona di creazione del plasma.

Per la rimozione del polimero erano state individuate all'inizio tre possibili strategie.



**Figura 3.18:** Diagramma di flusso dei trattamenti subiti dai campioni *CampioneAcetone* e *CampioneSviluppo*.

Una è però risultata del tutto fallimentare. Si tratta di quella che prevedeva di utilizzare il solvente detto *microstripper*, con il quale sostanzialmente si osservava la rimozione non solo del polimero ma anche del grafene. La scoperta che la soluzione contiene NMP (N metil 2 pirrolodine) ha spiegato il fenomeno osservato, in quanto l’NMP è il solvente utilizzato per l’essfoliazione della grafite e la produzione di grafene in fase liquida. Ci si è quindi limitati agli altri due metodi, che, come già indicato, sono stati l’acetone e la soluzione di sviluppo dedicata per l’HPR. L’effetto dell’acetone sul polimero si può vedere in figura 3.19 nell’immagine in alto mentre quello dello sviluppo apposito è mostrato sempre in figura 3.19 in basso.

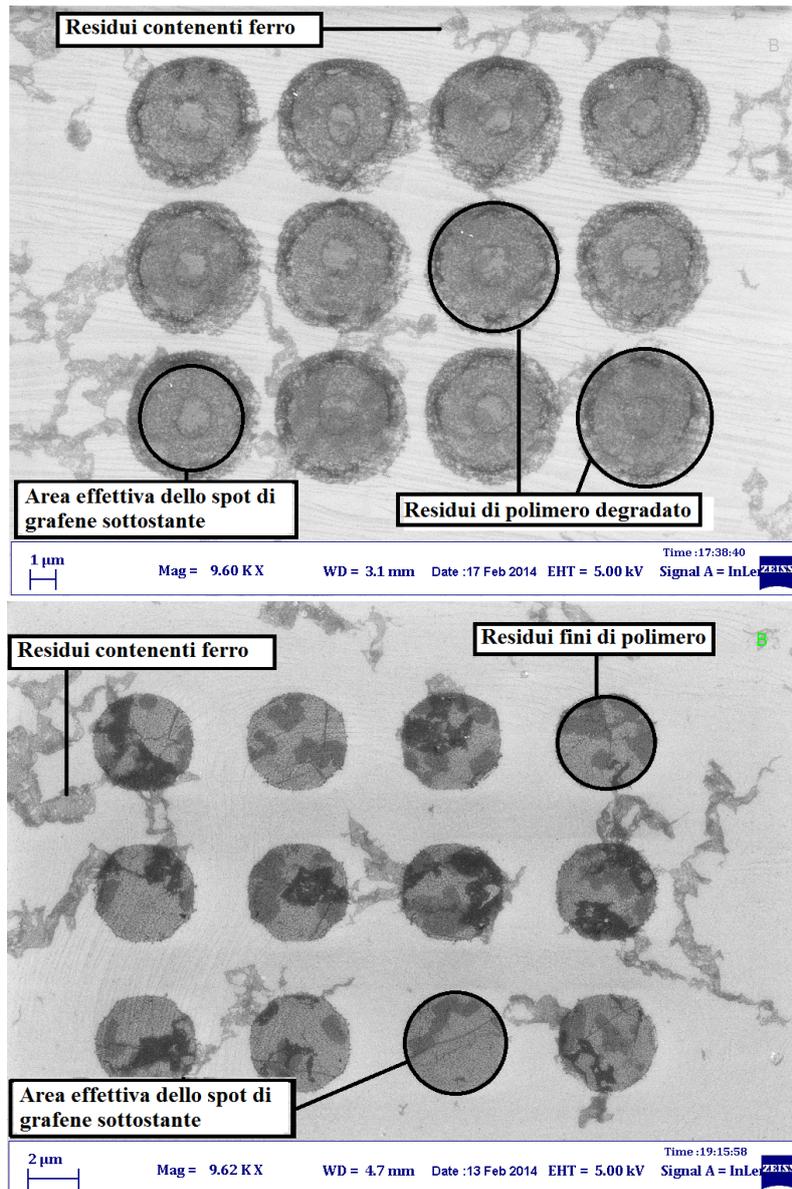


**Figura 3.19:** *Sopra: immagine SEM della superficie del campione CampioneAcetone nella quale si nota come il polimero sia in parte degradato e si sia staccato dalla superficie. Il parziale distacco dalla superficie è messo in evidenza dalla pieghe che si sono formate, indicate dalla frecce in rosso. In alcune zone il polimero si è anche deformato e/o ha subito un sorta di slittamento sulla superficie del substrato: nella zona indicata dal rettangolo rosso dovrebbero essere presenti una serie di otto fori nel grafene come nell'immagine di sotto. Il film di polimero, parzialmente staccatosi dalla superficie del substrato è ragionevolmente andato a coprire i fori. Sotto: immagine SEM della superficie del campione CampioneSviluppo in cui si nota l'assenza di polimero. Si notano residui sparsi dovuti all'utilizzo del cloruro ferrico come solvente per il rame durante il trasferimento.*

La prima immagine mostra una zona del campione CampioneAcetone della maschera Lithotest in cui sono presenti degli spot di HPR sulla sinistra e dei fori nell'HPR a destra. Si nota come l'etching del grafene sia avvenuto in maniera accettabile (cioè su scala micrometrica e con la totale rimozione del grafene lasciato esposto). Il grafene rimane però, dopo il trattamento in acetone caldo per la rimozione dell'HPR, coperto dal polimero. Il polimero risulta distaccato in alcuni punti dalla superficie del grafene ma non è stato disciolto dall'acetone. Si osserva infatti la comparsa di alcune pieghe sulla superficie del polimero stesso (indicate dalla freccia rossa) ed in alcune zone il film di polimero è andato a coprire zone dove dovrebbero essere presenti parti del *pattern* di grafene (zona indicata dal rettangolo rosso). Tutto questo indica in modo piuttosto chiaro come il film di polimero si sia distaccato dal substrato ma non sia stato rimosso come invece si sarebbe voluto. Si nota la presenza di residui sparsi che, come vedremo, sono risultati essere legati alla procedura di etching in cloruro ferrico del substrato di rame su cui viene cresciuto il grafene.

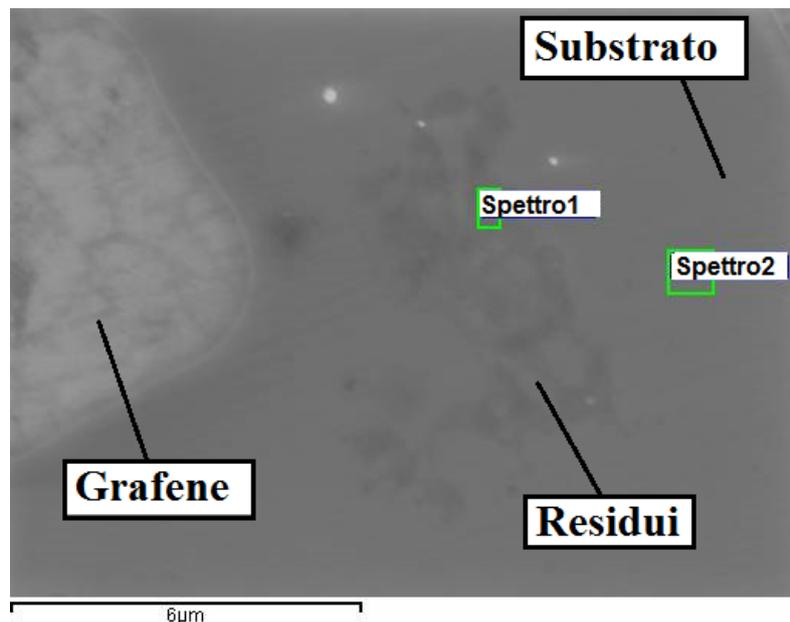
La seconda immagine mostra una zona del campione CampioneSviluppo analoga a quella dell'immagine riportata in alto. Anche in questo caso l'etching del grafene risulta riuscito e la rimozione dell'HPR da parte della soluzione di sviluppo efficace. Come vedremo, la superficie del grafene presenta comunque dei residui di polimero visibili a maggiore ingrandimento. Allo stesso modo del campione CampioneAcetone sono visibili residui sparsi dovuti all'etching del rame.

Si notano sulla superficie (figure 3.19 e 3.20) sia dove è avvenuto l'etching del grafene sia dove è rimasto il grafene coperto dall'HPR dei residui contenenti ferro. La presenza di ferro è stata verificata tramite l'analisi EDX e ha consentito di ricondurre l'origine all'etching in cloruro ferrico del rame su cui sono state cresciute le membrane.



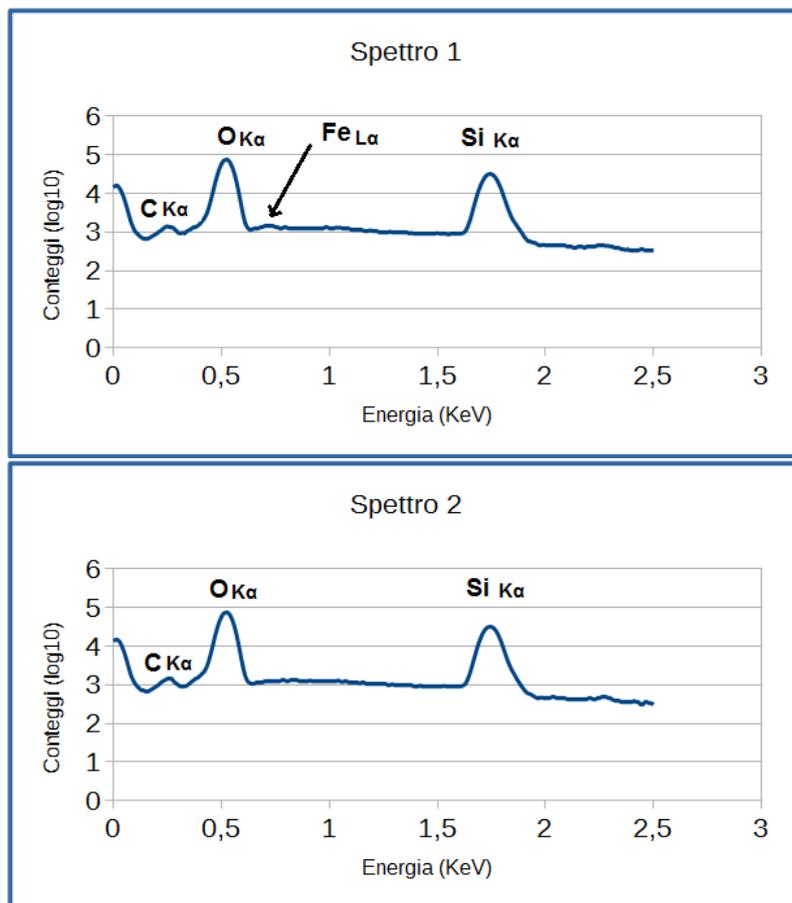
**Figura 3.20:** *Sopra: immagine SEM della superficie del campione CampioneAcetone nella quale si nota come il polimero sia in parte degradato e debordi dagli spot di grafene. Sono inoltre evidenziati i residui contenenti ferro. Sotto: immagine SEM della superficie del campione CampioneSviluppo in cui si nota l'assenza di polimero. Si notano residui sparsi costituiti da composti del ferro.*

Nelle figura 3.21 è riportata un'immagine SEM che identifica le zone del campione di cui sono stati acquisiti gli spettri. Gli spettri EDX sono invece riportati in figura 3.22. Notiamo come nel primo spettro, relativo al residuo, sia evidente un picco corrispondente a una delle energie di emissione X per il ferro. Nel secondo spettro il picco del ferro non è apprezzabile. In entrambi gli spettri invece sono presenti, come era prevedibile, i picchi del carbonio, dell'ossigeno e del silicio.

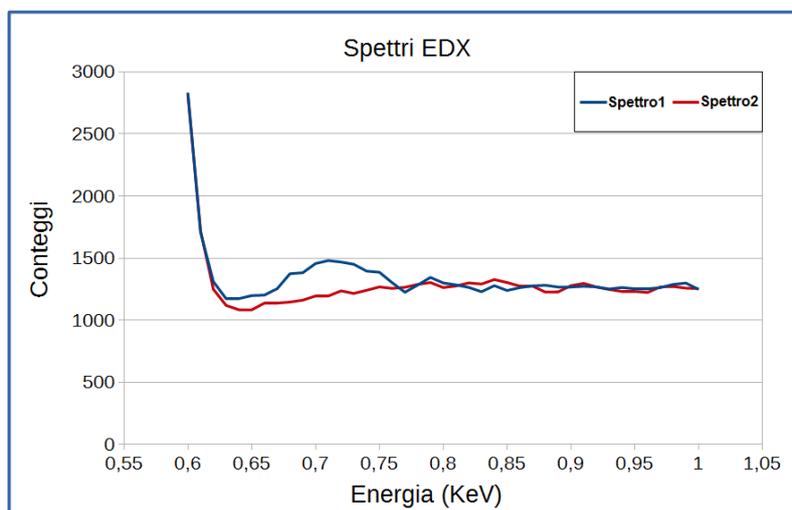


**Figura 3.21:** *Nell'immagine sono mostrate le posizioni in cui sono stati presi gli spettri EDX. Lo spettro 1 è stato preso su un residuo, mentre lo spettro 2 è riferito ad una zona del substrato senza residui.*

In figura 3.23 sono messi a confronto dei due spettri presentati in figura 3.22 attorno al picco di fluorescenza X  $L\alpha$  (a circa 0.7 KeV) del ferro. Lo spettro rappresentato in rosso è quello acquisito in una zona in cui era presente un residuo e in cui emerge il picco del ferro (1), quello in azzurro è corrisponde a una zona senza residui (2). La conferma che i residui contenevano ferro ha consentito di ricondurre, come si è detto in precedenza, i residui all'attacco del rame in cloruro ferrico durante i trasferimenti e ed ha imposto la necessità di lavorare per trovare una strategia di rimozione idonea. Questo verrà discusso nel dettaglio nel seguito del capitolo.



**Figura 3.22:** Spettri relativi alle posizioni riportate in figura 3.21. Lo spettro 1 è stato preso su un residuo, mentre lo spettro 2 è riferito ad una zona del substrato senza residui. In figura 3.21 è riportato un ingrandimento della zona attorno al picco  $L\alpha$  del ferro. Si noti che i conteggi (asse  $y$ ) sono stati posti in scala logaritmica in modo da esaltare i picchi meno intensi.



**Figura 3.23:** Confronto dei due spettri, quello acquisito in una zona in cui era presente un residuo in cui emerge il picco del ferro (1) e quello acquisito in una zona senza residui in cui non emerge (2). Gli spettri sono riferiti alle posizioni riportate in figura 3.22

Apparentemente la soluzione di sviluppo risulta più efficace nella rimozione del fotoresist ma andando a studiare la superficie del grafene a ingrandimento più elevato rispetto a quello delle immagini di figura 3.19 ci si è resi conto di come se da una parte l'acetone non sia riuscito a rimuovere il polimero dall'altra anche la superficie del grafene del campione trattato con lo sviluppo per l'HPR presenti un fitto reticolo di contaminazioni.

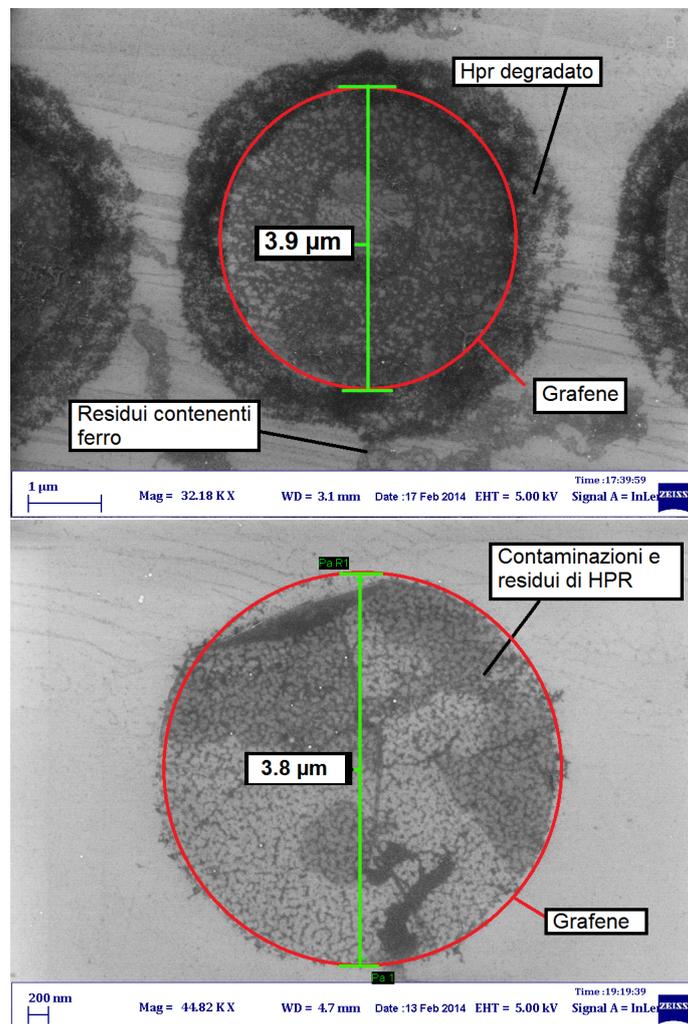
Mostriamo questo reticolo in figura 3.24 nella quale sono riportate le immagini SEM di due spot di grafene. Quello in alto appartiene al campione CampioneAcetone e mostra una corona circolare di polimero degradato di dimensioni superiori a quelle iniziali dello spot di HPR e di dimensioni superiori a quelle dello spot di grafene sottostante. Nell'immagine in basso è invece riportato uno spot di grafene del campione CampioneSviluppo. Vediamo come la dimensione dello spot sia rispettata ma allo stesso tempo come la superficie del grafene sia ancora coperta da residui di polimero, se pur in quantità decisamente inferiore rispetto al campione trattato con l'acetone.

Come abbiamo visto l'etching del grafene risulta soddisfacente in entrambi i casi, nel senso che dove è stato esposto ai radicali di ossigeno il grafene è stato completamente rimosso, inoltre il *pattern* è di dimensioni micrometriche, idonee per i nostri obiettivi. Resta invece il problema dei residui sulla superficie, che possono essere divisi in due categorie. La prima è costituita dai residui di polimero, che nel caso del campione CampioneAcetone risultano essere abbondanti e debordare dai bordi delle membrane di grafene, mentre nel caso del campione CampioneSviluppo risultano essere costituiti da una fitta rete sulla superficie del grafene. La seconda è quella dei residui sparsi costituiti da composti del ferro dovuti all'etching del rame in cloruro ferrico, come mostrato in precedenza in figura 3.20 e le seguenti. Le strategie utilizzate per l'eliminazione di questi problemi sono state sostanzialmente due: un annealing in aria per la rimozione dei residui di polimero e un bagno in acido cloridrico per la rimozione dei residui contenenti ferro.

L'annealing in aria è stato realizzato a 400 °C secondo questo schema:

- una rampa di salita di 15min per passare da temperatura ambiente a 400 °C
- mantenimento della temperatura a 400 °C per 60min
- rampa di discesa da 400 °C a temperatura ambiente lasciando raffreddare il campione lentamente

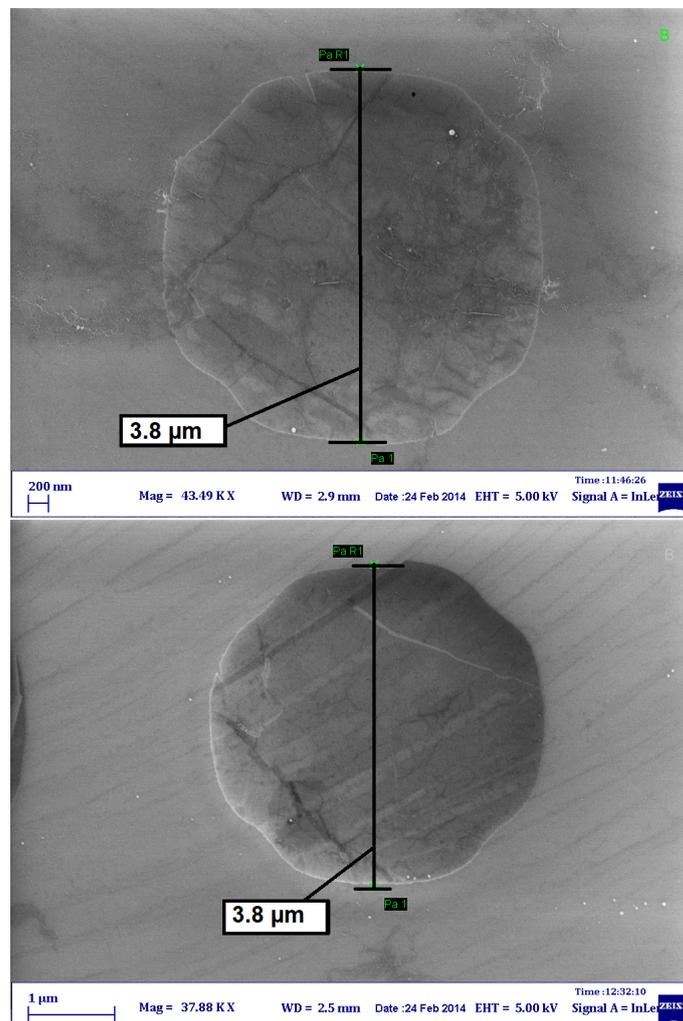
Sia per quanto riguarda il campione trattato in acetone, sia per quanto riguarda il campione trattato con lo sviluppo, l'annealing ha rimosso quasi totalmente tracce di po-



**Figura 3.24:** Confronto tra i residui di polimero lasciati sugli spot di grafene dal trattamento in acetone (in alto) e quello con la soluzione di sviluppo (in basso). Il primo mostra una corona circolare di polimero degradato di dimensioni superiori a quelle iniziali dello spot di HPR e di dimensioni superiori a quelle dello spot di grafene sottostante. L'immagine in basso mostra come la superficie del grafene sia coperta da residui di polimero, se pur in quantità decisamente inferiore rispetto al campione trattato con l'acetone.

limero. Ha invece lasciato sostanzialmente immutati i residui sparsi contenenti ferro. I risultati del processo sono mostrati in figura 3.25.

L'effetto dell'annealing è sostanzialmente quello di rimuovere le contaminazioni legate al polimero. Nella figura 3.25 sono riportati due spot di grafene dopo l'annealing per un confronto diretto con quelli riportati in figura 3.24. La differenza con una zona analoga (spot di figura 3.24) prima dell'annealing è sostanziale, nel senso che non vi è

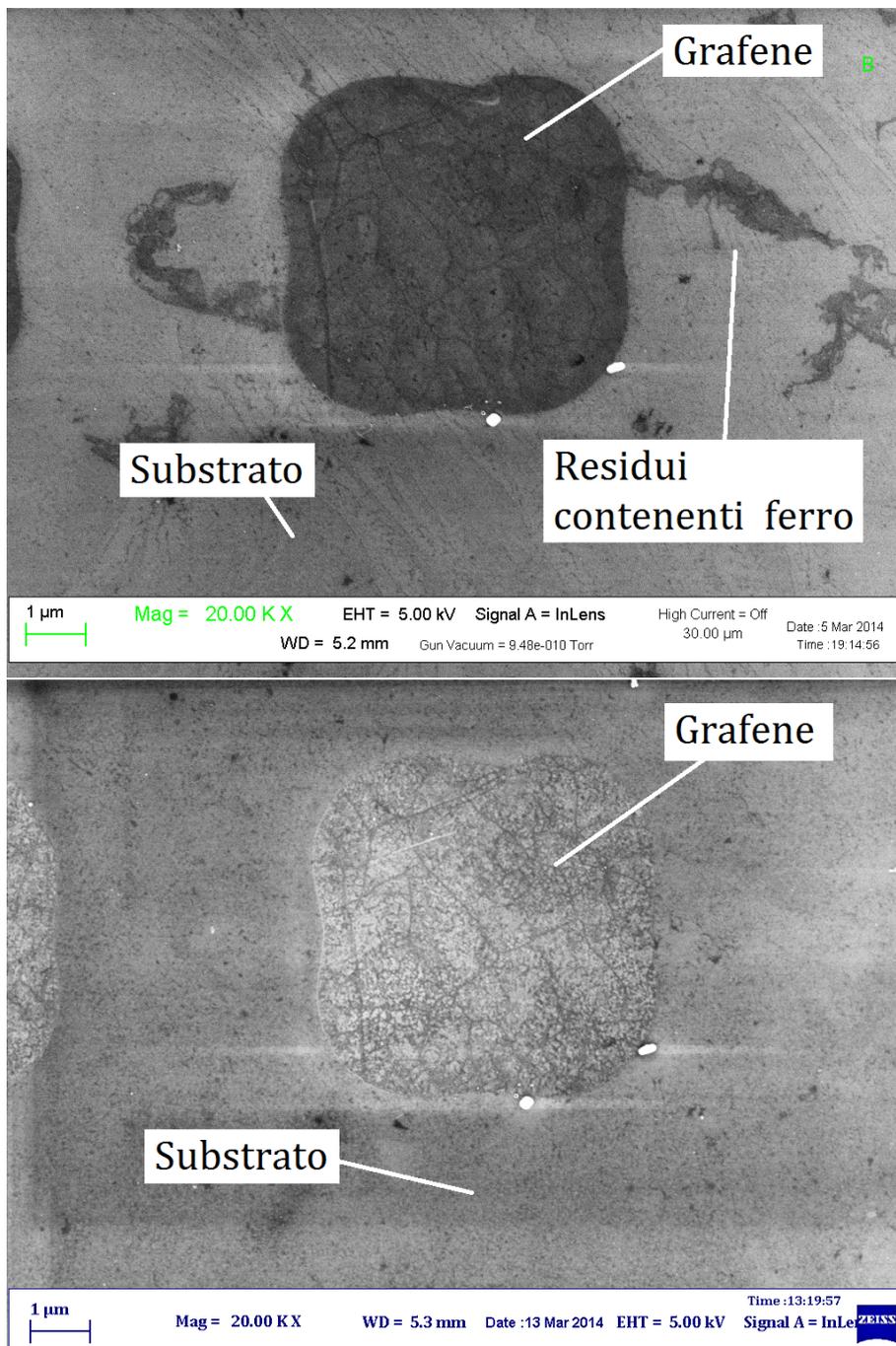


**Figura 3.25:** Le immagini SEM mostrano due spot di grafene dopo il trattamento di annealing in aria a 400 °C. L'immagine in alto è relativa a uno spot del campione CampioneAcetone, quella in basso è relativa a uno spot del campione CampioneSviluppo. La differenza con una zona analoga (spot di figura 3.24) prima dell'annealing è sostanziale, nel senso che non vi è più traccia del polimero. Rimangono invece sempre presenti residui dovuti al trasferimento.

più traccia di polimero. Rimangono invece sempre presenti residui dovuti al trasferimento. Con l'aggiunta del processo di annealing i risultati delle due soluzioni di sviluppo, che prima erano significativamente differenti, risultano ora sostanzialmente equivalenti, e entrambe soddisfacenti. Pertanto la scelta dell'uno o dell'altro passa a questo punto in secondo piano. È invece indispensabile risolvere il problema legato alla presenza di residui provenienti dal processo di trasferimento.

Come si è detto in precedenza la presenza di contaminazioni metalliche è del tutto incompatibile con la tecnologia di sviluppo di dispositivi microelettronici in silicio, in quanto può portare, ad esempio, alla formazione di trappole per i portatori di carica, inficiandone del tutto il funzionamento. L'attenzione rivolta alla pulizia dei trasferimenti è quindi fondamentale. La presenza dei residui dovuti al trasferimento delle membrane su  $Si/SiO_2$  è quindi da evitare assolutamente.

I campioni sono stati posti in un bagno di acido cloridrico diluito 1 a 10 per 10 minuti, successivamente in un bagno diluito 1 a 5 per altri 10 minuti. La procedura si è rivelata efficace, con la rimozione in alcuni casi anche totale dei residui di ferro osservati in precedenza. Nella figura 3.26 sono mostrate le immagini SEM dello stesso spot di grafene prima e dopo il trattamento in HCl completo. La elevata idrofilicità della superficie, dovuta al trattamento in ossigeno subito, fa sì che parte dei residui disciolti rimangano sulla superficie stessa. Questa è evidentemente una problematica legata esclusivamente al caso specifico della rimozione dei residui a valle della procedura di *patterning*, se questi infatti fossero stati eliminati durante la procedura di etching del rame non dovrebbero essere rimossi in questa sede ed in ogni caso la rimozione sarebbe più semplice se operata *prima* dell'esposizione all'ossigeno.



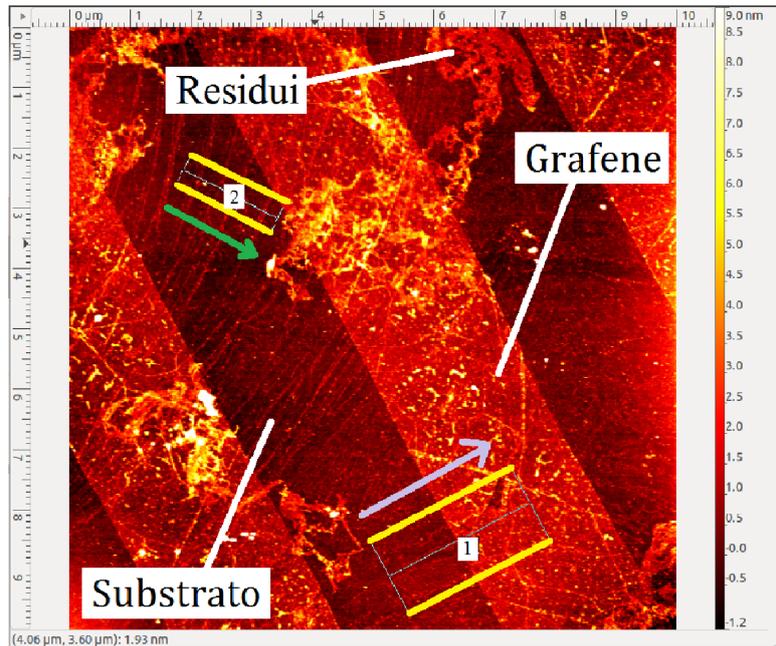
**Figura 3.26:** Sopra: immagine SEM uno spot di grafene appartenente campione CampioneSviluppo si noti come sono presenti visibili i residui dovuti all'etching del rame in cloruro ferrico. Sotto: immagine SEM dello stesso spot a valle del trattamento in acido cloridrico, si ha una netta rimozione dei residui.

Lo step finale della caratterizzazione dei risultati delle procedure di *patterning* messe a punto è stata la misura AFM di alcune regioni dei campioni processati, allo scopo di verificare lo spessore degli spot e delle strisce di grafene patternati. La caratterizzazione AFM, condotta presso il Dipartimento di Chimica G. Ciamician dell'Università di Bologna, è stata effettuata prima della rimozione dei composti di ferro residui, che, come abbiamo visto, erano in un primo momento rimasti sulla superficie dei campioni. Le immagini che presentiamo sono il risultato di queste analisi. In particolare sono state acquisite delle mappe su varie scale e da esse sono stati estratti tramite il software di analisi immagini Gwyddion alcuni profili, che mostrano uno spessore delle membrane, attorno a  $1.3nm$  compatibile con quello di membrane di grafene formate, in media, da quattro layers.

In figura 3.27 è riportata la mappa ( $10\mu m$  di lato) AFM di alcune strisce di grafene su  $Si/SiO_2$ . Sono visibili i residui amorfi contenenti ferro già discussi in precedenza. Inoltre sono visibili le strisce sottili dovute alla crescita del grafene trattate nel precedente capitolo, quando si è parlato della caratterizzazione del grafene su rame. Nell'immagine sono riportate le due zone della mappa, indicate con 1 e 2, dalle quali sono stati estratti due profili di altezza, riportati in figura 3.28.

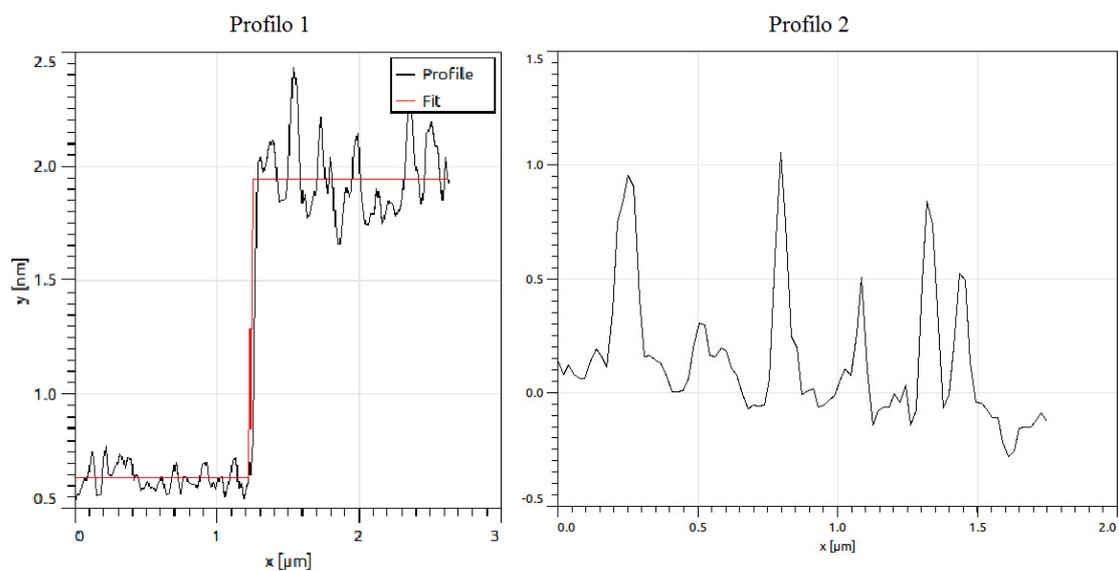
Il profilo 1 è relativo al bordo di una delle strisce nella direzione della freccia azzurra e mediato su tutta la zona compresa tra le due linee gialle. Si tenga conto che la distanza interpiano del grafene è di  $0.34nm$ , quindi l'altezza delle strisce, che dal fit della misura risulta essere di  $1.3nm$ , è compatibile con un numero medio di quattro layers. Notiamo come la superficie del grafene non risulti piana ma presenti delle variazioni di altezza. Esse potrebbero essere sia legate a residui di polimero (al momento dell'analisi AFM l'annealing non era ancora stato fatto) o, invece, a variazioni di altezza intrinseche della superficie. Da un punto di vista generale questo non rappresenta comunque un problema dal punto di vista dell'integrazione delle membrane patternate nei processi di realizzazione dei dispositivi, in quanto l'estrema planarità non è richiesta.

Il profilo 2 è relativo ad una zona del substrato senza grafene nella direzione della freccia. Notiamo come siano presenti dei picchi di altezza attorno al nanometro e larghi circa un decimo di micrometro, corrispondenti alle linee sottili nell'immagine. Queste linee sono le stesse di cui si è parlato nel capitolo dedicato alla caratterizzazione del grafene su rame e, come si era detto, esse risultano avere la stessa morfologia delle terrazze cristalline del rame usato per le crescite. Il processo di etching in ossigeno non è evidentemente sufficiente ad eliminarle, almeno non con i tempi di attacco utilizzati. Come in precedenza, questo non dovrebbe comunque influire in modo significativo nel processo



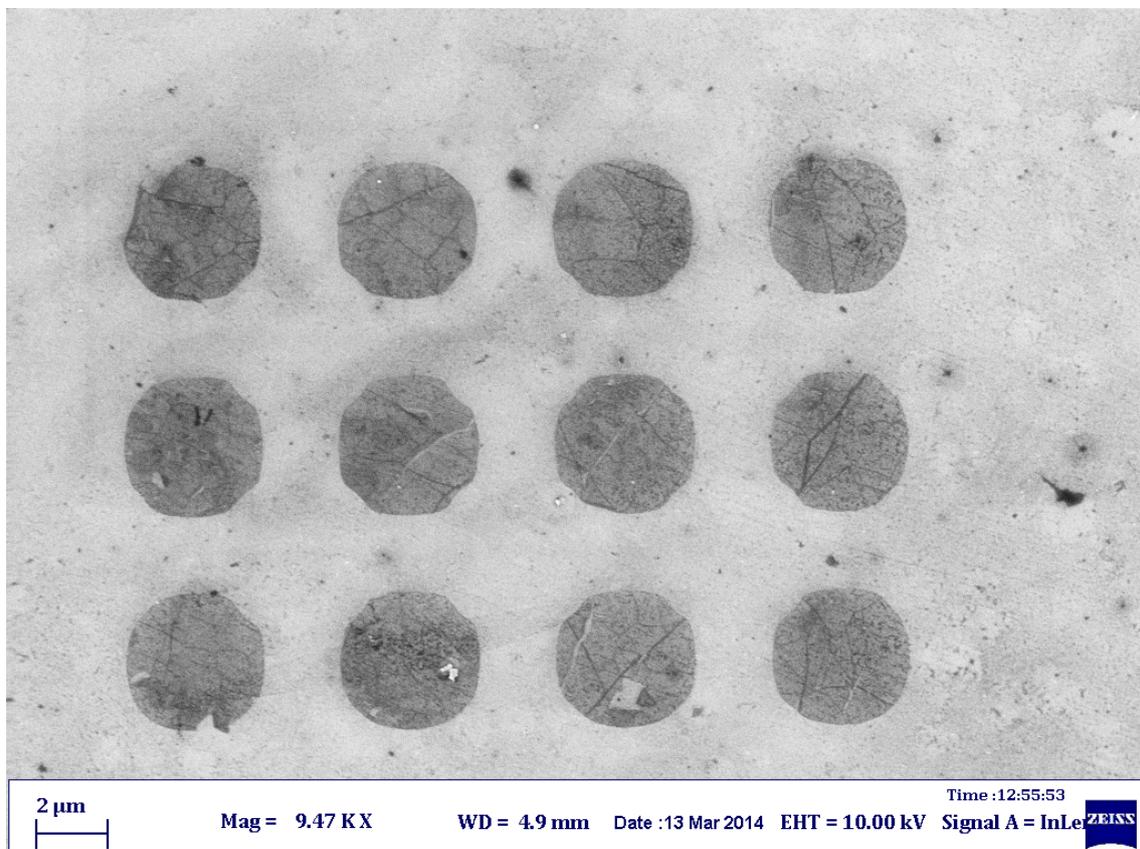
**Figura 3.27:** Immagine acquisita all'AFM di alcune strisce di grafene su  $Si/SiO_2$ . Si notano in particolare dei residui amorfi già osservati al SEM. Sono stati estratti dalla mappa AFM due profili di altezza, uno sul bordo di una delle strisce di grafene e uno sul substrato, nelle regioni indicate, rispettivamente, come 1 e 2.

di microlavorazione dei dispositivi.



**Figura 3.28:** A sinistra è riportato il profilo 1 estratto dalla mappa AFM riportata in figura 3.27. Il profilo è relativo al bordo di una delle strisce nella direzione della freccia e mediato su tutti i profili nella zona compresa tra le due linee gialle. Il fit del profilo con una funzione a scalino fornisce un valore di  $1.3\text{nm}$ . Si tenga conto che la distanza interpiano del grafene è di  $0.34\text{nm}$ , quindi l'altezza delle strisce è compatibile con un numero di layers di circa quattro. A destra è mostrato il profilo 2, estratto dalla stessa mappa, relativo ad una zona del substrato senza grafene nella direzione della freccia e mediato su tutti i profili nella zona compresa tra le due linee gialle. Notiamo come siano presenti dei picchi di altezza corrispondenti alle linee più chiare che come abbiamo visto sono legate alle strisce sottili presenti sul grafene e derivanti dalla morfologia a terrazze cristalline del substrato di crescita. Essi, risultano avere altezze dell'ordine di  $0.5 - 1\text{nm}$ .

Come nota conclusiva, abbiamo visto come le caratterizzazioni, in particolare quelle SEM ed AFM, ma anche quella TEM, siano fondamentali per il controllo delle diverse fasi di processo. La procedura di *patterning* utilizzata per i campioni CampioneAcetone e CampioneSviluppo si è dimostrata ripetibile e scalabile e ha consentito di definire *pattern* con dimensioni caratteristiche attorno al micrometro, come quello riportato in figura 3.29. La pulizia della superficie tramite l'annealing ha permesso di ottenere una superficie del grafene sostanzialmente pulita.



**Figura 3.29:** Immagine SEM di alcuni spot di grafene su  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  ottenuti tramite patterning in ossigeno.

La tecnica di *patterning* è stata replicata su alcuni campioni preparati successivamente sui quali sono ad ora in corso test che dovrebbero portare, nel giro di qualche mese, alla realizzazione dei dispositivi di misura delle proprietà termiche e termoelettriche del grafene. La parte conclusiva del capitolo verterà proprio su questo.

### 3.3 Dispositivi per misure termiche e termoelettriche

#### 3.3.1 Misure termoelettriche a livello macroscopico

Lo studio di un processo di *patterning* del grafene, come si è detto all'inizio del capitolo, ha lo scopo di consentire la realizzazione in grafene di alcuni dispositivi che consentano di misurarne le proprietà termiche e termoelettriche. Le misure che si vogliono andare ad effettuare con questi dispositivi sono misure principalmente del coefficiente termico di resistenza e del coefficiente di Seebeck. Riprendiamo brevemente il significato di queste grandezze.

Il *coefficiente termico di resistenza* (Thermal Coefficient of Resistance o TCR) è la grandezza che lega la variazione di temperatura alla variazione di resistenza di un materiale. Esso è definito come

$$TCR = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (3.1)$$

dove  $\Delta T$  è la variazione di temperatura,  $R$  e  $\Delta R$  sono rispettivamente la resistenza e la sua variazione di resistenza.

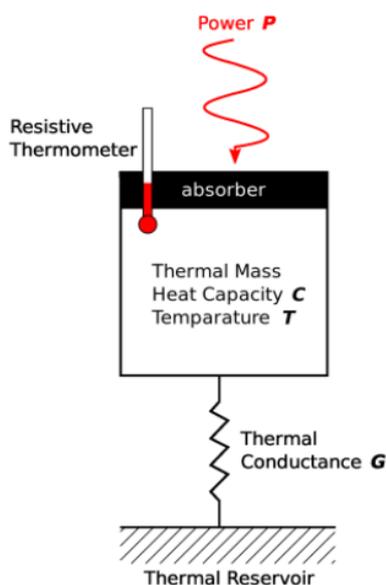
Il *coefficiente di Seebeck*  $\alpha$  descrive invece la propensione di un materiale a manifestare l'effetto Seebeck, che è un effetto termoelettrico per cui nel materiale sottoposto ad una variazione di temperatura si genera elettricità. Esso è definito come

$$\alpha = V_T / \Delta T \quad (3.2)$$

dove  $V_T$  è la tensione rilevata e  $\Delta T$  è la differenza di temperatura.

Uno dei campi applicativi di materiali con elevato TCR è, ad esempio, il campo dei rivelatori di tipo bolometrico. Nonostante il TCR del grafene non sia, come vedremo, estremamente elevato, il suo valore è paragonabile a quello dei materiali ad oggi utilizzati in campo applicativo. Il grafene però, forte della struttura bidimensionale, del suo ridottissimo spessore e della bassa resistività elettrica, potrebbe tuttavia dare vantaggi non indifferenti. Lo spessore entra infatti in due grandezze fondamentali, il *segnale termico*, cioè la risposta del dispositivo quando esso rileva un impulso di energia e il *rumore elettrico*, sempre presente quando si vanno ad effettuare misure di tensione su un resistore a temperatura diversa dallo zero assoluto.

Prendiamo nello specifico il caso di un bolometro, il cui schema è riportato in figura 3.30, per illustrare queste grandezze e come lo spessore atomico del grafene lo renda un materiale interessante a livello applicativo. Il bolometro è uno strumento che traduce un'energia totale incidente, ad esempio quella rilasciata da un flusso di fotoni che incidono su di esso, in un segnale elettrico. Il bolometro, in quanto va a misurare variazioni di temperatura, e quindi la quantità totale di energia rilasciata nel reticolo cristallino del materiale, non distingue quindi i diversi meccanismi di interazione con la materia. In un bolometro il grafene potrebbe costituire l'elemento termoresistivo ed, eventualmente, quello di raccolta dell'energia, detto elemento assorbitore.



**Figura 3.30:** Schema di funzionamento di un bolometro, una delle possibili applicazioni delle proprietà termiche del grafene. Un bolometro è costituito da un elemento assorbitore dell'energia incidente, che idealmente dovrebbe avere una piccola capacità termica, un elemento termoresistivo, che consente la misura della variazione di temperatura dell'elemento assorbitore e della massa termica, e da una riserva termica a temperatura costante connessa alla massa termica e all'assorbitore.

La potenza assorbita dal bolometro innalza la temperatura della massa termica e produce conseguentemente una variazione di resistività dell'elemento termoresistivo. In questo modo andando a misurare la variazione di resistenza si può dedurre la quantità di energia rilasciata sul bolometro. Il segnale termico è definito come

$$\Delta T = R_T \cdot P_h \quad (3.3)$$

dove  $\Delta T$  è la variazione di temperatura relativa ad una potenza incidente  $P_h$ , e  $R_T$  è la resistenza termica del materiale. Poiché la resistenza termica del materiale è

$$R_T = L/k_t t W \quad (3.4)$$

essa è inversamente proporzionale allo spessore, indicato con  $t$ , del materiale utilizzato. Nel caso del grafene esso è estremamente piccolo, sino a  $0.3nm$  nel caso di un singolo layer, per cui la risposta termica è potenzialmente elevata. La lunghezza e la larghezza della striscia di grafene sono indicate con  $L$  e  $W$ ,  $k_t$  è invece la conducibilità termica.

Il rumore termico è invece legato alle variazioni locali di carica dovute al fatto che si effettuano misure su un resistore a temperatura diversa dallo zero assoluto ed è definito come

$$V_n = \sqrt{4k_B T R_e \Delta f} \quad (3.5)$$

dove  $k_B$  è la costante di Boltzman,  $T$  la temperatura e  $\Delta f$  è la banda di frequenza di osservazione. Nell'equazione entra anche la resistenza elettrica  $R_e$  del materiale che è anch'essa, come la resistenza termica, legata in maniera inversamente proporzionale allo spessore del materiale. La resistenza  $R_e$  è infatti data da

$$R_e = \rho L/tW \quad (3.6)$$

dove  $\rho$  è la resistività elettrica del materiale, e, come prima,  $L$  e  $W$  la lunghezza e la larghezza della striscia di grafene. Lo spessore  $t$  come nel caso precedente risulta al denominatore ma in questo caso l'ideale sarebbe avere una  $R_e$  piccola. Notiamo che in realtà l'effetto del piccolo spessore è compensato, almeno in parte dalla bassa resistività del grafene, circa  $10^{-6}\Omega cm$ .

I materiali termoelettrici sono utilizzati sostanzialmente per generare corrente in presenza di un gradiente di temperatura oppure per scaldare e raffreddare. Il parametro fondamentale che descrive l'efficienza termoelettrica di un materiale è la *figura di merito*

$$ZT = T\alpha^2/\rho k_T \quad (3.7)$$

dove  $T$  è la differenza di temperatura tra i due capi estremi del materiale,  $\rho$  è la resistività elettrica e  $k_T$  la conducibilità termica. La figura di merito è quindi la quantità da massimizzare. I materiali comunemente utilizzati in questo campo, ad oggi, difficilmente superano  $ZT = 1$ . Come riportato nel primo capitolo, il grafene dovrebbe poter raggiungere almeno questo valore in condizioni di basso scattering a temperatura ambiente [Kageshima et al., 2011].

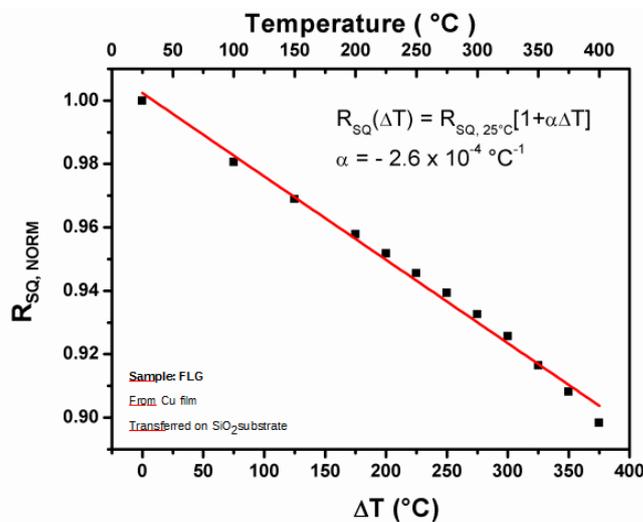
La figura di merito dipende non solo dal coefficiente di Seebeck, che per il grafene, come vedremo, è simile a quello della grafite, ma anche dalla resistività elettrica che risulta invece estremamente piccola (circa  $10^{-6}\Omega cm$ ). Come trattato nel primo capitolo, da un punto di vista teorico sembra possibile poter raggiungere valori eccezionali per la figura di merito, superiori a 20 [Dragoman and Dragoman, 2007]. È però utile ricordare che questo è possibile solo con un dispositivo *ad hoc*, molto lontano da quello che verrà descritto in questa parte conclusiva del lavoro di tesi, e che al momento questi risultati non sono ancora stati nemmeno avvicinati dal punto di vista sperimentale.

Queste grandezze, TCR e coefficiente di Seebeck, sono state misurate a livello macroscopico ed hanno dato risultati interessanti. Il valore del TCR per il grafene è stato misurato durante l'attività di tesi presso l'IMM di Bologna da Marco Mita, laureando di ingegneria elettronica dell'Università di Parma<sup>3</sup>, ottenendo un valore pari a  $-2.6 \cdot 10^{-4} 1/^\circ C$ , estraendo il coefficiente angolare della retta di regressione lineare (figura 3.31). Le misure sono state effettuate sulla scala del millimetro in un intervallo di temperature che va da 300 a 675K in medio vuoto ( $10^{-2} Torr$ ), sono inoltre successive ad un annealing a 400 °C che ha consentito il desorbimento di impurità, come idrocarburi dell'atmosfera e umidità. Il valore TCR trovato durante queste misure è confrontabile con quello riportato in letteratura per la grafite  $-(2 - 5) \cdot 10^{-4} 1/^\circ C$ . Si consideri che il TCR del silicio vale  $-2 \cdot 10^{-2} 1/^\circ C$ , mentre quello dei metalli come rame, nichel o alluminio, è una grandezza positiva compresa nell'intervallo  $(3 - 6) \cdot 10^{-3} 1/^\circ C$ .

Sempre nell'ambito del già citato lavoro di tesi di M. Mita, è stato inoltre misurato il valore del coefficiente di Seebeck, in aria, per membrane FLG (few layer graphene) trasferite su  $Si/SiO_2$ . Questo valore, pari a  $65\mu V/^\circ C$ , risulta vicino a quelli riportati in

---

<sup>3</sup>Studio delle proprietà di trasporto termico e di piezoresistenza di membrane di grafene depositato mediante CVD per applicazioni sensoristiche, AA 2011/2012, Relatore: Prof.ssa I. De Munari, Correlatori: Dott. V. Morandi, Dott. G.P. Veronese



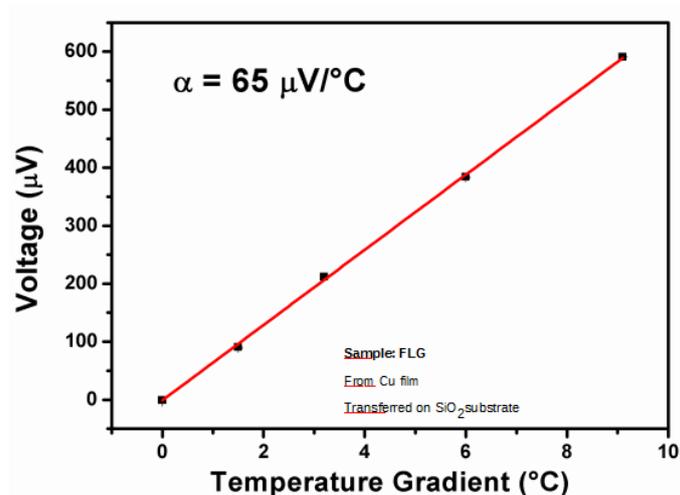
**Figura 3.31:** Misure della variazione di resistenza quadra al variare della temperatura, per grafene ad alcuni strati (few layers graphene) depositato su  $Si/SiO_2$ . Le misure si riferiscono a condizioni di vuoto ( $10^{-2}$  Torr) e sono successive ad un annealing a 400 °C che ha consentito il desorbimento di impurità, come idrocarburi dell'atmosfera e umidità. Le misure sono state effettuate con il metodo di Van Der Pauw in maniera tale da minimizzare l'effetto delle resistenze di contatto.

letteratura [Xiao et al., 2011, Sim et al., 2011]. In figura 3.32 è riportata la retta di regressione, il cui coefficiente angolare è appunto il coefficiente di Seebeck. Il valore di  $\alpha$  di per sé non è elevato (paragonabile a quello di metalli) ma poiché come abbiamo detto l'interesse principale è quello di ottenere una figura di merito attorno ad 1 o superiore, nella valutazione del grafene come materiale termoelettrico bisogna tenere conto del fatto che  $ZT$  dipende anche dalla resistività elettrica del materiale, che per il grafene è dell'ordine di  $10^{-6} \Omega cm$ .

### 3.3.2 Maschere per misure su scala micrometrica

Risulta pertanto di primario interesse effettuare la misura del TCR e del coefficiente di Seebeck per il grafene sulla scala del dispositivo. I dispositivi progettati sono concettualmente simili agli apparati usati per le misure macroscopiche ma necessitano di accortezze tipiche della scala micrometrica, inoltre alcune parti saranno sospese, affinché le misure possano essere effettuate su grafene non influenzato dal substrato.

Tutta la prima parte del capitolo, e più in generale del presente lavoro di tesi, è stata dedicata alla definizione di una procedura di *patterning* del grafene ripetibile e scalabile



**Figura 3.32:** Misure della variazione di tensione al variare della temperatura per grafene ad alcuni strati (*few layers graphene*). I dati sperimentali presentano un andamento lineare e il coefficiente angolare della retta di regressione, pari a  $65\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  corrisponde al coefficiente di Seebeck.

per l'implementazione nei dispositivi per le misure termiche e termoelettriche.

Il ruolo fondamentale che gioca la definizione di una procedura di *patterning* ripetibile e compatibile è insita nella natura stessa dei processi tecnologici consolidati per la microlavorazione del silicio, dove la parte relativa alla definizione e localizzazione delle strutture e dei materiali (il grafene nel nostro caso) rappresenta uno step intermedio all'interno del flusso di processo. In figura 3.33 sono riportati tre degli step di processo che si andranno a realizzare.

È al di là degli scopi della presente tesi quello di entrare nel dettaglio di questi processi, ma dagli schemi riportati si evince come la deposizione e il *patterning* del grafene avvenga dopo che i substrati sono già stati in parte microlavorati e prima che si realizzino successivi step di processo che possono prevedere la deposizione, localizzata a livello micrometrico, di contatti, o l'etching localizzato per liberare parti sospese dei dispositivi.

In questo senso, tutto il processo deve avvenire con maschere allineate a livello micrometrico le une con e altre, pena il fallimento del processo complessivo. A questo stadio può essere utile mettere in evidenza che quella proposta non è chiaramente l'unica metodologia possibile per la realizzazione di dispositivi innovativi basati su grafene. Come si ricava facilmente dalla letteratura, e come è già stato evidenziato in parte nei capitoli precedenti, è chiaramente possibile realizzare interi dispositivi partendo da un singolo flake di grafene depositato su un substrato, ad esempio per esfoliazione meccanica, così come si può immaginare al limite di manipolare e localizzare singole membrane di grafene micro-



**Figura 3.33:** Flusso di processo indicativo, per la realizzazione dei dispositivi. Notiamo come sia previsto uno passo nel quale si va a realizzare un pattern di grafene sulla superficie del substrato, in modo da posizionare le strisce di grafene micrometriche nelle posizioni corrette.

o nano-strutturato direttamente su dispositivi realizzati in precedenza. Quello che non è possibile fare con questi tipi di approcci *ad hoc* alla realizzazione di dispositivi è però la produzione su larga scala ed in qualche modo automatica. Questo risulta possibile solo integrando le membrane di grafene in processi tecnologici consolidati, nei quali il grafene si deve poter trattare come altri materiali, con opportuni processi dedicati chiaramente, e deve poter essere inserito in step intermedi di processo come appena descritto. Questo è di fatto il valore aggiunto della metodologia descritta nel presente lavoro di tesi.

Introduciamo ora brevemente le misure di resistività a quattro punte, che consentono di effettuare misure non influenzate dalle resistenze di contatto. Successivamente entreremo nel dettaglio delle maschere, già progettate, che saranno usate per la realizzazione dei dispositivi.

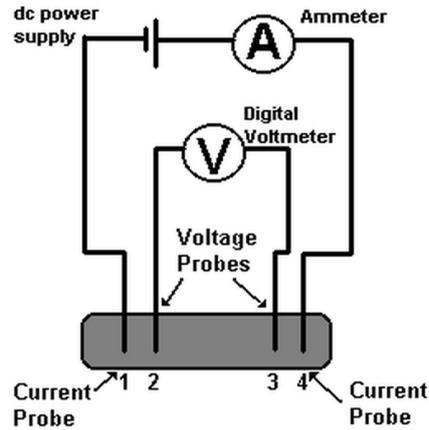
È facile verificare che la misura di resistenza a due terminali approssima sempre in eccesso il valore reale della resistenza elettrica di un materiale, in quanto include la resistenza dei fili e la resistenza di contatto. La resistenza misurata è quindi in generale la somma di tre contributi: la resistenza del materiale sotto indagine  $R_M$  e le resistenze di contatto (e dei fili)  $R_{C1}$  e  $R_{C2}$ . Si può quindi scrivere come

$$R = R_{C1} + R_{C2} + R_M \quad (3.8)$$

Gli effetti della resistenza di contatto possono essere eliminati con l'uso di una sonda a quattro terminali. Una schema di una sonda a quattro terminali è illustrato nella figura 3.34. In questa configurazione, quattro contatti allineati sono fissati al campione.

Una corrente costante viene fatta fluire attraverso il campione tramite i terminali 1 e 4. Se il campione oppone resistenza al flusso di corrente elettrica, allora ci sarà una caduta di potenziale, ad esempio, tra i terminali 2 e 3. Questa caduta di tensione, che può

essere facilmente misurata con un voltmetro, è data dal rapporto tra la tensione misurata e il valore della corrente di uscita dell'alimentatore. L'elevata impedenza del voltmetro minimizza il flusso di corrente attraverso parte di circuito comprendente il voltmetro, pertanto, poiché non vi è alcuna caduta di tensione attraverso la resistenza di contatto associata alle sonde 2 e 3, viene misurata esclusivamente la resistenza del materiale  $R_M$ .



**Figura 3.34:** Schema descrittivo di una misura di resistenza elettrica a quattro terminali.

Un caso particolarmente semplice è quello di campione infinito nel piano, ma di spessore  $t_0$  piccolo rispetto alla distanza tra le punte, caso nel quale rientra il grafene. Considerando uguali le resistenze di contatto si ha la seguente relazione per la resistenza

$$R = 2R_C + \frac{L}{W} R_{\square} \quad (3.9)$$

dove  $R_C$  è la resistenza di contatto tra il grafene e le punte metalliche del sistema, mentre  $L$  e  $W$  sono rispettivamente lunghezza e larghezza del film, e sono quindi relativi alla geometria del campione,  $R_{\square}$  è la *resistenza di strato* pari alla resistività del film divisa per lo spessore dello stesso.

$$R_{\square} = \frac{\rho}{t_0} \quad (3.10)$$

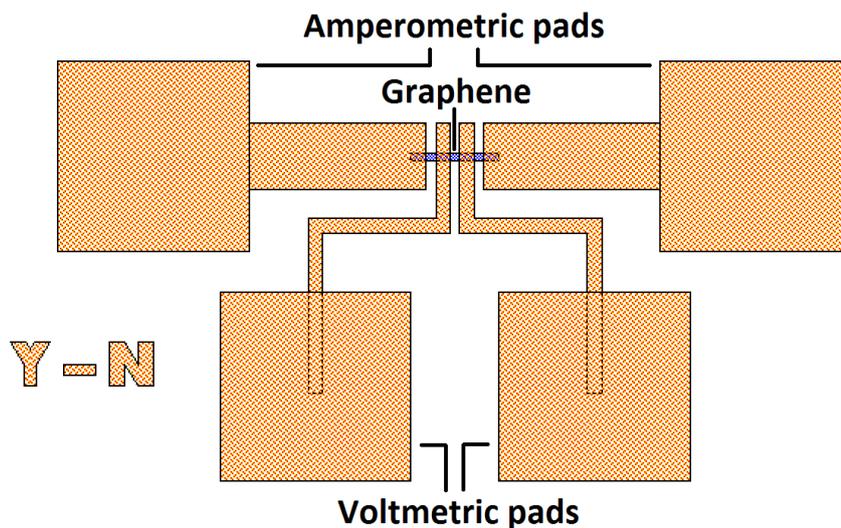
La resistenza di strato è legata alla tensione tra i terminali 2 e 3 ( $V_{23}$ ) e alla corrente erogata dall'alimentatore  $I_{14}$  tramite la seguente relazione

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (3.11)$$

La resistenza di strato ha le dimensioni di una resistenza, e dunque si misura in  $\Omega$ . È agevole verificare che la resistenza di strato definita in questo modo coincide anche con la resistenza di una resistore quadrato dello stesso materiale e spessore, la cosiddetta *resistenza quadro*.

La tecnica di misura della resistenza a 4 terminali può essere estesa al caso di campioni per i quali sia difficoltoso disporre di quattro contatti allineati e per campioni di forma arbitraria, questa estensione è nota come *metodo di Van Der Pauw* [Van der Pauw, 1958].

Nel nostro caso le misure di resistenza del grafene saranno effettuate, direttamente sulla scala del dispositivo, con un dispositivo con contatti in linea. La figura 3.35 mostra il layout del dispositivo che si andrà a realizzare per le misure di TCR e di  $k_t$ .



**Figura 3.35:** Layout per la realizzazione di un dispositivo per la misura della resistività del grafene. Dispositivi questo tipo saranno integrati con strisce di grafene di varie larghezze e lunghezze in modo da rilevare effetti di bordo ecc.

Sono presenti due contatti dai quali si andrà a fornire corrente (amperometric pads) ad una striscia di grafene e due contatti destinati alla misura della tensione a distanza fissata (voltmetric pads). Sarà quindi possibile, utilizzando piccole correnti in maniera tale da rendere trascurabile il riscaldamento per effetto Joule delle membrane, la misura di TCR. Dispositivi di questo tipo saranno integrati con strisce di grafene di varie larghezze e lunghezze in modo da rilevare effetti dovuti, ad esempio, alle dimensioni in se e per se, all'influenza dei bordi rispetto alle dimensioni, e più in generale alla geometria delle

membrane.

Sempre con lo stesso tipo di dispositivo saranno effettuate in vuoto misure di resistenza al variare della temperatura per ricavare, in modo indiretto, ma sulla scala del dispositivo, il valore della conducibilità termica  $k_t$ . Utilizzando correnti elevate, per effetto Joule, si otterrà un innalzamento della temperatura del grafene. Attraverso la modellizzazione della conduzione del calore sullo stesso dispositivo, una volta noto il valore di TCR, sarà possibile estrarre il valore simulato della variazione di resistenza ai capi del sistema. Questo valore andrà confrontato con il valore sperimentale, e da questo confronto sarà possibile estrapolare il valore di  $k_t$ . Entrando un po' più nel dettaglio, il modello utilizzato si basa sulle seguenti equazioni

$$-k_t \nabla^2 T = \rho_e(T) j_e^2 \quad (3.12)$$

$$\nabla^2 V = 0 \quad (3.13)$$

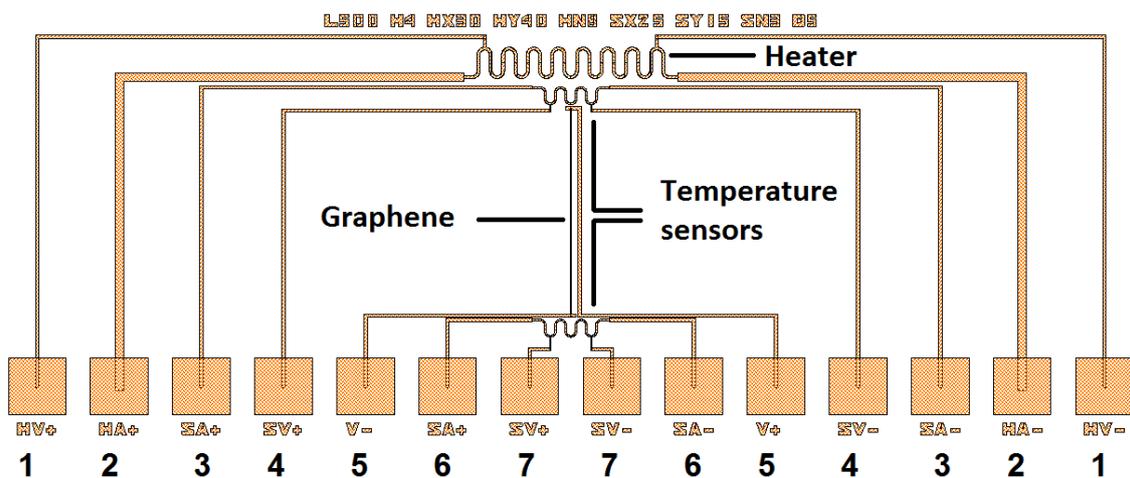
$$j_e = -\nabla V / \rho_e(T) \quad (3.14)$$

$$\rho_e(T) = \rho_{e0}(T) [1 + TCR(T - T_e)] \quad (3.15)$$

La prima equazione descrive la propagazione del calore lungo la membrana ed è quella che fornisce il valore per  $k_t$ . La seconda equazione è l'equazione di Laplace e descrive il problema generale dell'elettrostatica in assenza di sorgenti del campo. La terza equazione lega la resistività elettrica alla densità di corrente, mentre l'ultima equazione descrive tramite il coefficiente TCR la variazione di resistività di un materiale al variare della temperatura. Noto il TCR sarà possibile dalla (3.15) ricavare il valore della resistività. Con questo valore, e con la misura della differenza di potenziale ai capi del dispositivo sarà poi possibile, attraverso la (3.14) ricavare il valore di densità di corrente, ed, infine, con la (3.12) il valore della conducibilità termica del materiale.

Come per le misure di TCR e di  $k_t$ , anche nel caso dell'effetto Seebeck, le misure verranno effettuate sulla scala del dispositivo. In figura 3.36 è riportata la maschera definitiva di layout del dispositivo che si andrà a realizzare per questo tipo di misura. Poiché lo scopo della misura è rilevare una differenza di potenziale a fronte di un gradiente di temperatura è presente un microriscaldatore (heater), in alto nella figura, che provvede

al riscaldamento della striscia di grafene, che è al centro del dispositivo. Esso è provvisto di quattro contatti due per fornire corrente (2) e due per leggere la tensione (1), e quindi la temperatura del riscaldatore. Sono poi presenti due sensori termici (temperature sensors), che serviranno per misurare la temperatura il più vicino possibile all'interfaccia grafene metallo (3,4 e 6,7). Gli ultimi due contatti (5), posti alle estremità della striscia di grafene, saranno dedicati alla rilevazione della tensione termoelettrica.



**Figura 3.36:** Layout per la realizzazione di un dispositivo per la misura del coefficiente termoelettico di Seebeck.

Una volta misurati i valori del coefficiente termoelettico, della conducibilità elettrica e ottenuto dal confronto con il modello teorico un valore per  $k_t$  sarà possibile calcolare il valore della figura di merito.

Quelli riportati sono solo due esempi dei dispositivi che si stanno attualmente realizzando, e che rappresentano la naturale conclusione del lavoro presentato nella presente tesi. Come più volte evidenziato, l'obiettivo, ambizioso, è quello di colmare il gap che attualmente c'è tra la ricerca sulle proprietà del grafene - che risultano spesso assolutamente straordinarie - e la sua reale integrazione con le tecnologia consolidata, con la quale risulta ancora largamente non, o non del tutto compatibile.

La realizzazione di sistemi nei quali il grafene sia integralmente inserito nei processi tecnologici di fabbricazione, e che permettano allo stesso tempo la caratterizzazione delle sue proprietà sulla scala del dispositivo stesso ed il suo utilizzo funzionale, può rappresentare un primo step in questa direzione. In questo senso, il valore dell'attività svolta nel corso della tesi e dei risultati raggiunti, può poi essere in qualche modo considera-

to trasversale alla realizzazione dei dispositivi presentati. Le metodologie di *patterning* messe a punto possono infatti risultare utili, al di là delle specifiche misure termiche e termoelettriche, per la realizzazione di una classe molto più ampia di dispositivi microlavorati su base silicio che sfruttino come elemento sensibile e/o trasduttore il grafene.

---

## Conclusioni

---

L'obiettivo del lavoro di tesi è quello di studiare l'integrazione del grafene con i processi tecnologici propri della tecnologia del silicio, per la realizzazione di dispositivi innovativi. Sono state prese in considerazione le proprietà termiche e termoelettriche, che risultano tra le meno studiate ad oggi, ma il lavoro svolto aveva l'ambizione di avere valenza metodologica e trasversale ed un respiro più ampio rispetto alla realizzazione dei dispositivi per *sensing* termico e termoelettrico descritti.

L'attività sperimentale svolta, ha riguardato l'intero processo di produzione, *processing* ed integrazione tecnologica del grafene. In particolare, da una parte è stato messo a punto un processo ottimizzato di trasferimento delle membrane dai substrati di crescita a quelli di destinazione. Questo passaggio risulta essenziale per l'integrazione tecnologica del materiale, poiché membrane di grafene di ottima qualità e area di diversi centimetri quadrati vengono sintetizzate sulla superficie di metalli (rame nel caso di questa tesi) che non risultano substrati compatibili con la tecnologia microelettronica. Partendo da questo primo risultato originale è stata sviluppata una procedura di *patterning* micrometrico del materiale, affidabile e riproducibile, e, soprattutto, compatibile con la microelettronica del silicio.

Entrando più in dettaglio il lavoro di tesi si è soffermato sulla sintesi del grafene per Deposizione da Fase Vapore su substrati di rame. Per la caratterizzazione del materiale si è fatto largo uso di tecniche di microscopia elettronica, a scansione e in trasmissione, integrate con microscopia ottica, spettroscopia Raman e microscopia a forza atomica, tanto in questa prima fase quanto in quelle che seguono. Si è poi passati al trasferimento delle membrane di grafene dai substrati di crescita a quelli di processo, tipicamente  $SiO_2$  e  $Si_3N_4$ . Sulla base di una approfondita ricerca bibliografica è stato possibile ottimizzare questo step di processo dal punto di vista della riproducibilità e della pulizia, garantendo

do allo stesso tempo la completa compatibilità con i processi della microelettronica del silicio, in particolare per quanto riguarda l'eliminazione di ogni possibile residuo metallico. Questo ha rappresentato il primo risultato originale ottenuto nell'ambito di questo lavoro.

Il corpo centrale della tesi è poi stato focalizzato sulla definizione di procedure di *patterning* micrometrico che risultino del tutto compatibili con i processi di microlavorazione del silicio. In primo luogo è stato messo a punto il processo di *etching* in ossigeno, realizzato con il *plasma cleaner*, strumento che nasce per la pulizia di campioni per microscopia elettronica, e che è passato attraverso una estesa attività di test sia dei parametri di funzionamento dello strumento che del fotoresist da utilizzare. Una volta definito il processo di *etching* si è poi passati alla procedura di *patterning* micrometrico vera e propria, che ha portato a dover affrontare diversi problemi, dalla rimozione del fotoresist con soluzioni diverse (soluzione di sviluppo dedicata e/o acetone) alla rimozione dei residui presenti sulle membrane di grafene anche a valle del *patterning* stesso. Quest'ultima parte ha imposto di rivedere lo step di processo precedente, quello del trasferimento, in quanto parte dei residui osservati si sono rivelati essere soprattutto legate all'uso del cloruro ferrico per liberare il grafene dal substrato di crescita. La rimozione dei residui tramite acido cloridrico, insieme ad una procedura di *annealing* a 400 °C in aria per la rimozione dei residui del fotoresist polimerico che erano presenti a valle dell'*etching* in ossigeno, ha permesso di ottenere un *pattern* di grafene ben definito su scala micrometrica e con una ridottissima presenza di residui. Questo ha rappresentato il secondo risultato originale del presente lavoro e, di fatto, il principale avanzamento rispetto allo stato dell'arte.

La procedura di *patterning* messa a punto consentirà di integrare il grafene direttamente nel processo di micro-fabbricazione di dispositivi per misure termiche e termoelettriche, dispositivi dei quali sono state presentate le maschere che al momento sono in via di realizzazione. I dispositivi verranno realizzati materialmente nei prossimi mesi e rappresenteranno la naturale conclusione del lavoro che qui è stato presentato.

Partendo dai risultati ottenuti, oltre alla già citata realizzazione dei dispositivi descritti nella parte finale della tesi - così come di molte altre classi di dispositivi che comportino processi simili a quelli illustrati - davvero numerose sono le possibilità di sviluppi futuri che si possono aprire. Uno di quelli forse più interessanti è legato a una delle sfide più importanti nell'ambito della ricerca sul grafene e sui materiali a base grafene, quella di colmare il gap esistente tra la fisica di base a livello micro e nanoscopico e la fabbricazione

di micro- e nanodispositivi in cui realmente emergano le straordinarie proprietà di questi nuovi materiali. Questo potrà essere realizzato attraverso una metodologia di microscopia elettronica *in situ* che prevede l'integrazione dei materiali a base grafene in strutture MEMS (Micro Electro Mechanical System) che permettano di indurre stimoli di varia natura al materiale (corrente, tensione, stress termici e meccanici) e contemporaneamente misurarne le proprietà composizionali e strutturali su scala nanometrica. La possibilità di integrare il grafene in strutture MEMS dipende interamente dalle procedure di processo messe a punto nel presente lavoro di tesi, che acquista pertanto quella valenza più generale e metodologica che era uno degli obiettivi fondamentali del lavoro di tesi.



---

## Bibliografia

---

- [Ambrosi and Pumera, 2014] Ambrosi, A. and Pumera, M. (2014). The cvd graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties. *Nanoscale*, 6(1):472–476.
- [Ashcroft and Mermin, 1976] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Sanders.
- [Bae et al., 2010] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. I., et al. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8):574–578.
- [Bae et al., 2009] Bae, S., Kim, H. K., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Im, D., Lei, T., Song, Y. I., et al. (2009). 30 inch roll-based production of high-quality graphene films for flexible transparent electrodes. *arXiv preprint arXiv:0912.5485*.
- [Balandin et al., 2008] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., and Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3):902–907.
- [Bhviripudi et al., 2010] Bhviripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M. S., and Kong, J. (2010). Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. *Nano letters*, 10(10):4128–4133.
- [Blake et al., 2007] Blake, P., Hill, E., Castro Neto, A., Novoselov, K., Jiang, D., Yang, R., Booth, T., and Geim, A. (2007). Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6):063124–063124.

- [Bonaccorso et al., 2010] Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., and Ferrari, A. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4(9):611–622.
- [Brody, 2012] Brody, H. (2012). Graphene. *Nature Outlook*, 483(S29).
- [Calizo et al., 2007] Calizo, I., Balandin, A., Bao, W., Miao, F., and Lau, C. (2007). Temperature dependence of the raman spectra of graphene and graphene multilayers. *Nano letters*, 7(9):2645–2649.
- [Catheline et al., 2012] Catheline, A., Ortolani, L., Morandi, V., Melle-Franco, M., Drummond, C., Zakri, C., and Pénicaud, A. (2012). Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents. *Soft Matter*, 8(30):7882–7887.
- [Catheline et al., 2011] Catheline, A., Vallés, C., Drummond, C., Ortolani, L., Morandi, V., Marcaccio, M., Iurlo, M., Paolucci, F., and Pénicaud, A. (2011). Graphene solutions. *Chemical Communications*, 47(19):5470–5472.
- [Chan et al., 2012] Chan, J., Venugopal, A., Pirkle, A., McDonnell, S., Hinojos, D., Magnuson, C. W., Ruoff, R. S., Colombo, L., Wallace, R. M., and Vogel, E. M. (2012). Reducing extrinsic performance-limiting factors in graphene grown by chemical vapor deposition. *ACS nano*, 6(4):3224–3229.
- [Charlier et al., 1991] Charlier, J.-C., Michenaud, J.-P., Gonze, X., and Vigneron, J.-P. (1991). Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite. *Physical Review B*, 44(24):13237.
- [Chen et al., 2008] Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., and Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on sio<sub>2</sub>. *Nature nanotechnology*, 3(4):206–209.
- [Chen et al., 2013] Chen, X.-D., Liu, Z.-B., Zheng, C.-Y., Xing, F., Yan, X.-Q., Chen, Y., and Tian, J.-G. (2013). High-quality and efficient transfer of large-area graphene films onto different substrates. *Carbon*, 56:271–278.
- [Childres et al., 2013] Childres, I., Jauregui, L. A., Park, W., Cao, H., and Chen, Y. P. (2013). *New Developments in Photon and Materials Research*, chapter RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS. Nova.
- [Dragoman and Dragoman, 2007] Dragoman, D. and Dragoman, M. (2007). Giant thermoelectric effect in graphene. *Applied Physics Letters*, 91(20):203116.

- [Dresselhaus and Dresselhaus, 2002] Dresselhaus, M. S. and Dresselhaus, G. (2002). Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51(1):1–186.
- [Emtsev et al., 2009] Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney, J. L., Ohta, T., Reshanov, S. A., Röhrl, J., et al. (2009). Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*, 8(3):203–207.
- [Ferrari et al., 2006] Ferrari, A., Meyer, J., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K., Roth, S., et al. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18):187401.
- [Fong et al., 2013] Fong, K. C., Wollman, E. E., Ravi, H., Chen, W., Clerk, A. A., Shaw, M., Leduc, H., and Schwab, K. (2013). Measurement of the electronic thermal conductance channels and heat capacity of graphene at low temperature. *Physical Review X*, 3(4):041008.
- [Forbeaux et al., 1998] Forbeaux, I., Themlin, J.-M., and Debever, J.-M. (1998). Heteroepitaxial graphite on 6 h-sic (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Physical Review B*, 58(24):16396.
- [Geim, 2011] Geim, A. K. (2011). Random walk to graphene. *International Journal of Modern Physics B*, 25(30):4055–4080.
- [Geim and MacDonald, 2007] Geim, A. K. and MacDonald, A. H. (2007). Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today*, 60.
- [Geim and Novoselov, 2007] Geim, A. K. and Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191.
- [Gong et al., 2013] Gong, C., Floresca, H. C., Hinojos, D., McDonnell, S., Qin, X., Hao, Y., Jandhyala, S., Mordi, G., Kim, J., Colombo, L., et al. (2013). Rapid selective etching of pmma residues from transferred graphene by carbon dioxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(44):23000–23008.
- [Her et al., 2013] Her, M., Beams, R., and Novotny, L. (2013). Graphene transfer with reduced residue. *Physics Letters A*, 377(21):1455–1458.
- [Hu et al., 2012] Hu, B., Ago, H., Ito, Y., Kawahara, K., Tsuji, M., Magome, E., Sumitani, K., Mizuta, N., Ikeda, K.-i., and Mizuno, S. (2012). Epitaxial growth of large-area

- single-layer graphene over cu (111)/sapphire by atmospheric pressure cvd. *Carbon*, 50(1):57–65.
- [Isabell et al., 1999] Isabell, T. C., Fischione, P. E., O’Keefe, C., Guruz, M. U., and Dravid, V. P. (1999). Plasma cleaning and its applications for electron microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 5(02):126–135.
- [Jiang et al., 2007] Jiang, Z., Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H., and Kim, P. (2007). Quantum hall effect in graphene. *Solid state communications*, 143(1):14–19.
- [Kageshima, 2010] Kageshima, H. (2010). Study on thermoelectric properties of graphene. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(10R):100207.
- [Kageshima et al., 2011] Kageshima, H., Hibino, H., Nagase, M., Sekine, Y., and Yamaguchi, H. (2011). Theoretical study on magnetoelectric and thermoelectric properties for graphene devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(7):0115.
- [Kim et al., 2009] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y., and Hong, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230):706–710.
- [Kobayashi et al., 2013] Kobayashi, T., Bando, M., Kimura, N., Shimizu, K., Kadono, K., Umezu, N., Miyahara, K., Hayazaki, S., Nagai, S., Mizuguchi, Y., et al. (2013). Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Applied Physics Letters*, 102(2):023112.
- [Kumar et al., 2013] Kumar, K., Kim, Y.-S., and Yang, E.-H. (2013). The influence of thermal annealing to remove polymeric residue on the electronic doping and morphological characteristics of graphene. *Carbon*, 65:35–45.
- [Kumar et al., 2011] Kumar, S., Peltekis, N., Lee, K., Kim, H.-Y., and Duesberg, G. S. (2011). Reliable processing of graphene using metal etchmasks. *Nanoscale research letters*, 6(1):1–4.
- [Landau et al., 1981] Landau, L., Lifshitz, E., and Reichl, L. E. (1981). Statistical physics, part 1. *Physics Today*, 34:74.
- [Lee et al., 2008] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887):385–388.

- [Lee et al., 2012] Lee, J.-U., Yoon, D., and Cheong, H. (2012). Estimation of young's modulus of graphene by raman spectroscopy. *Nano letters*, 12(9):4444–4448.
- [Lee et al., 2011] Lee, Y. G., Kang, C. G., Jung, U. J., Kim, J. J., Hwang, H. J., Chung, H.-J., Seo, S., Choi, R., and Lee, B. H. (2011). Fast transient charging at the graphene/sio 2 interface causing hysteretic device characteristics. *Applied Physics Letters*, 98(18):183508–183508.
- [Li et al., 2009] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., et al. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314.
- [Lin et al., 2011] Lin, Y.-C., Lu, C.-C., Yeh, C.-H., Jin, C., Suenaga, K., and Chiu, P.-W. (2011). Graphene annealing: how clean can it be? *Nano letters*, 12(1):414–419.
- [Liu et al., 2010] Liu, W., Jackson, B. L., Zhu, J., Miao, C.-Q., Chung, C.-H., Park, Y.-J., Sun, K., Woo, J., and Xie, Y.-H. (2010). Large scale pattern graphene electrode for high performance in transparent organic single crystal field-effect transistors. *ACS nano*, 4(7):3927–3932.
- [Lotya et al., 2010] Lotya, M., King, P. J., Khan, U., De, S., and Coleman, J. N. (2010). High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS nano*, 4(6):3155–3162.
- [Mermin, 1968] Mermin, N. D. (1968). Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, 176(1):250.
- [Moser et al., 2007] Moser, J., Barreiro, A., and Bachtold, A. (2007). Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*, 91(16):163513.
- [Nair et al., 2008] Nair, R., Blake, P., Grigorenko, A., Novoselov, K., Booth, T., Stauber, T., Peres, N., and Geim, A. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308.
- [Neto et al., 2009] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109.
- [Novoselov et al., 2005] Novoselov, K., Geim, A. K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., Dubonos, S., and Firsov, A. (2005). Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065):197–200.

- [Novoselov et al., 2007] Novoselov, K., Morozov, S., Mohinddin, T., Ponomarenko, L., Elias, D., Yang, R., Barbolina, I., Blake, P., Booth, T., Jiang, D., et al. (2007). Electronic properties of graphene. *physica status solidi (b)*, 244(11):4106–4111.
- [Novoselov et al., 2012] Novoselov, K. S., Fal, V., Colombo, L., Gellert, P., Schwab, M., Kim, K., et al. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419):192–200.
- [Novoselov et al., 2004] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., Grigorieva, I., and Firsov, A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669.
- [Ogawa et al., 2012] Ogawa, Y., Hu, B., Orofeo, C. M., Tsuji, M., Ikeda, K.-i., Mizuno, S., Hibino, H., and Ago, H. (2012). Domain structure and boundary in single-layer graphene grown on cu (111) and cu (100) films. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(2):219–226.
- [Orofeo et al., 2012] Orofeo, C. M., Hibino, H., Kawahara, K., Ogawa, Y., Tsuji, M., Ikeda, K.-i., Mizuno, S., and Ago, H. (2012). Influence of cu metal on the domain structure and carrier mobility in single-layer graphene. *Carbon*, 50(6):2189–2196.
- [Park and Ruoff, 2009] Park, S. and Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4(4):217–224.
- [Pirkle et al., 2011] Pirkle, A., Chan, J., Venugopal, A., Hinojos, D., Magnuson, C., McDonnell, S., Colombo, L., Vogel, E., Ruoff, R., and Wallace, R. (2011). The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to sio<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 99(12):122108.
- [Pop et al., 2012] Pop, E., Varshney, V., and Roy, A. K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS bulletin*, 37(12):1273–1281.
- [Sim et al., 2011] Sim, D., Liu, D., Dong, X., Xiao, N., Li, S., Zhao, Y., Li, L.-J., Yan, Q., and Hng, H. H. (2011). Power factor enhancement for few-layered graphene films by molecular attachments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5):1780–1785.
- [Vallés et al., 2008] Vallés, C., Drummond, C., Saadaoui, H., Furtado, C. A., He, M., Roubeau, O., Ortolani, L., Monthieux, M., and Pénicaud, A. (2008). Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 130(47):15802–15804.

- [Van der Pauw, 1958] Van der Pauw, L. (1958). A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips technical review*, 20(8):220–224.
- [Viculis et al., 2003] Viculis, L. M., Mack, J. J., and Kaner, R. B. (2003). A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299(5611):1361–1361.
- [Xiao et al., 2011] Xiao, N., Dong, X., Song, L., Liu, D., Tay, Y., Wu, S., Li, L.-J., Zhao, Y., Yu, T., Zhang, H., et al. (2011). Enhanced thermopower of graphene films with oxygen plasma treatment. *Acs Nano*, 5(4):2749–2755.
- [Zhu et al., 2010] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., and Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35):3906–3924.



---

## Ringraziamenti

---

Desidero ringraziare tutti coloro che, in un modo o nell'altro, hanno reso possibile la stesura di questa tesi. In primo luogo la mia relatrice, la Prof.ssa Daniela Cavalcoli, per la disponibilità e la competenza con cui mi ha guidato in questo percorso, aiutandomi a far emergere quanto ci fosse di originale nel lavoro che stavo facendo. Desidero inoltre ringraziare Dott. Vittorio Morandi e il Dott. Luca Ortolani che mi hanno seguito in tutta l'attività sperimentale, dandomi sempre nuovi spunti e mostrandomi cosa significa fare ricerca. Mi hanno soprattutto insegnato quanto sia importante, a volte, fermarsi a riflettere, dare una direzione agli esperimenti in modo che diano risposte e *non altre domande*. Ringrazio Raffaello Mazzaro, che mi ha accompagnato fin dai primi giorni all'IMM, iniziandomi alla microscopia, ai trasferimenti del grafene, facendomi vedere il lato *chimico* delle cose. Sono grato a Franco Corticelli, per la sua pazienza e i suoi attenti consigli che mi hanno garantito una serena attività in laboratorio.

Vorrei ringraziare inoltre tutti coloro che mi hanno supportato e consigliato e in questi mesi, e coloro che, anche se di passaggio, hanno contribuito a farmi trovare un ottimo ambiente di lavoro. Tutti i ricercatori del Gruppo Grafene e di Tecnologia, in particolare Rita Rizzoli, Piera Maccagnani e Alberto Roncaglia. I ragazzi con cui ho condiviso i mesi passati all'IMM: Alessandro Pezza, Dimitri Reali, Lorenzo Calvara, Martina Pittori. I compagni di corso di laurea, in particolare Marco e Silvia, che hanno reso migliore la mia permanenza all'università. La mia famiglia, che mi ha dato la possibilità di studiare Fisica. La mia ragazza, Chiara, che mi ha supportato in tutto il percorso universitario, e in particolare in questo ultimo periodo di scrittura, e a cui dedico questa tesi.